

# Absorption et désorption du dioxyde de soufre par des gouttes d'eau de fort diamètre en chute

Sulfur dioxide absorption and desorption by large free falling water droplets

E. LÉPINASSE<sup>1</sup>, M. MARION<sup>1</sup>, S. GUELLA<sup>1</sup>, S. ALEXANDROVA<sup>2</sup>, A. SABONI<sup>1,3\*</sup>

Reçu le 12 novembre 2002, accepté le 29 septembre 2004\*\*.

## SUMMARY

Mass transfer in dispersed media is of interest to fields such as nuclear engineering, process engineering and environmental engineering. It occurs when two phases, not under chemical equilibrium, are in contact. Knowledge of mass transfer mechanisms in the case of gas absorption from and/or into droplets is necessary to understand the scavenging of trace gases in clouds, rain and wet scrubbers. Our studies focus on absorption and desorption phenomena involving free falling water droplets in a mixture of air and gas. For example, acid rain is formed when a drop of rain falls through an atmosphere contaminated with gaseous acid precursors. A similar phenomenon occurs in specific atmospheric scrubbers, where pollution is trapped at the source. In all cases, the transfer of trace gases from the air into the falling droplets is controlled by molecular diffusion and by convection outside and inside the drops.

For droplets, falling inside a soluble gas medium, the main transfer resistance is located in the gas phase. A survey of published studies shows that a number of good numerical models exist, as well as experimental correlations for predictions of the mass transfer coefficient in the gas film. For the liquid phase controlled resistance, SABONI (1991) proposed a model based on local scales, interfacial liquid friction velocity and drop diameter. The model was validated experimentally by AMOKRANE *et al.* (1994). The experimental study and model validation in the case of sulfur dioxide absorption by water droplets falling through air with a high gas concentration (few %) has been described previously in detail by AMOKRANE *et al.* (1994).

The purpose of the present article was to extend our previous model to predict SO<sub>2</sub> absorption and desorption by droplets (1-5 mm) falling in air with a low gas concentration. In the liquid phase, a model based on local scales,

1. LTP, Université de Caen, IUT de Cherbourg, Manche, Dépt GTE, 120, rue de l'Exode, 5000 Saint-Lô, France.

2. LTP, Université de Caen, Dépt Génie Chimique, IUT de Caen, bd Maréchal-Juin, 14032 Caen, France.

3. LRCP, INSA de Rouen, BP 08, Pl. E.-Blondel, 76131 Mont-Saint-Aignan, France.

\* Correspondance : Tél. : 02 35 52 84 50 - Fax : 02 35 52 84 52 - Email : saboni@insa-rouen.fr

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 28 février 2006.

interfacial liquid friction velocity and droplet size diameter was used. In the continuous gas phase a more classical model was applied. To support the model, two types of experiments were carried out. The first type was adapted to measure the absorption of gas by droplets of known diameter. A second set of experiments gave the desorption rate from droplets with an initial concentration of sulfur dioxide falling through SO<sub>2</sub>-free air. Absorption occurred during the fall through a 2.3 m long column for various gas concentrations and for various droplet diameters. A sketch of the experimental equipment is presented schematically in figure 1. It consists of a cylindrical column 2.3 m in height and 0.104 m in diameter. Before each experiment, a gas mixture with the desired SO<sub>2</sub> concentration in air, ranging between 100 and 2000 ppm, was introduced into the column. The SO<sub>2</sub> concentration was set at the desired value by regulating the volumetric flow rates of sulfur dioxide and air with calibrated rotameters. The gas concentration in the column was measured continuously by a chemical cell analyzer. The air temperature and humidity were continually measured at the top, in the middle and at the bottom of the column. They ranged from 18°C to 20°C and from 40% to 50%, respectively. Droplets were generated using a specific injector consisting of a demineralized water tank at the base of which identical thin needles were placed. In the case of the smallest droplets, seven needles, 300 μm in diameter, were used. For the largest droplets, one needle of about 1 mm was used. The artificial rain was started by exerting an overpressure in the tank and it was stopped by exerting a depression. This device allowed the generation of almost identical water drops at a controlled rate. Droplets fell with zero initial velocity. Their diameters were determined by collecting a known number of droplets and weighing them on a precision balance. The droplets were collected in a special glass cup placed at the bottom of the rain shaft. This collector initially contained a known volume of kerosene. The presence of this organic compound allowed the creation of a film to prevent additional absorption of SO<sub>2</sub> during the experiment and natural desorption of sulfur after the experiment. An experiment consisted of dropping 10 to 20 ml of rain. This amount is enough to precisely measure the sulfur concentration.

For reversible desorption, experimentation was undertaken directly in a lab atmosphere. For these experiments, the 4.31 mm diameter droplets free fall occurred over 16.3 m. Three intermediate levels were also examined with falling times varying from 0.7 to 2.4 s. The ambient temperature was measured in the surrounding area of both the injector and the collector and the maximum variation was 2°C. Various initial sulfurous acid concentrations were obtained as a result of various contact times of demineralized water with air-SO<sub>2</sub> mixtures. Initial concentrations ranged from 0.5 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> to 1.8 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>. In this case, the collector initially contained a known volume of hydrogen peroxide to immediately convert sulfurous acid into sulfuric acid. This avoided additional desorption of sulfurous acid during and after the experiments. In this case, the presence of the organic film was not necessary.

The results achieved with the theoretical model were compared to the experimental results. The present model was successful in correlating the experimental results carried out for various droplet diameters ranging between 2.04 and 4.31 mm, and gas concentrations ranging between 100 and 2 000 ppm. The model also compared successfully with experimental results from the literature in the case of much longer contact times. The applicability of the model thus covers the absorption and desorption of SO<sub>2</sub> for concentrations ranging between ppm to a few %.

**Keywords:** *absorption, sulfur dioxide, modeling, large drops.*

## RÉSUMÉ

Cet article concerne l'absorption et la désorption du  $\text{SO}_2$  par des gouttes d'eau de diamètre supérieur à 1 mm en chute libre dans un mélange air- $\text{SO}_2$  à faible et moyenne concentrations. Dans ce cas, le transfert résulte du couplage des résistances interne et externe à la goutte. Dans la phase liquide, un modèle local basé sur la vitesse de frottement inter faciale et le diamètre de la goutte permet le calcul du coefficient de transfert interne  $k_l$ . Le coefficient de transfert externe  $k_g$  dans la phase gazeuse est déterminé à l'aide d'une expression plus classique.

Afin de valider le modèle, des investigations expérimentales sont menées en absorption et en désorption sur une colonne de 2,3 m de hauteur dans laquelle le temps de séjour des gouttes est de l'ordre de la seconde. Le présent modèle simule fort bien l'ensemble de ces expériences réalisées pour différents diamètres de goutte [2.04 ; 4.31] mm et différentes concentrations [100 ; 2000] ppm. Le modèle proposé est aussi comparé avec succès à des résultats expérimentaux de la littérature à faible et moyenne concentrations pour des temps de contact beaucoup plus grands.

Son domaine d'application couvre donc désormais l'absorption et la désorption du  $\text{SO}_2$  pour des concentrations comprises entre quelques ppm et quelque %.

**Mots clés :** absorption, dioxyde de soufre, modélisation, grosses gouttes.

## 1 - INTRODUCTION

Au cours des deux dernières décennies, la pollution par les pluies acides a concerné de nombreux programmes d'activités de recherche sur la qualité de l'air et des milieux aquatiques. Ainsi, l'étude du pH des eaux de pluie en Europe du Nord et occidentale a révélé une forte augmentation de l'acidité des précipitations. Cette augmentation est due principalement aux activités humaines et industrielles à l'origine d'importants rejets en gaz polluants. Certains de ces gaz, tels que le dioxyde de soufre, ont un temps de séjour particulièrement court dans l'atmosphère : ils sont préférentiellement absorbés par les nuages et les petites gouttes de pluies puis quittent rapidement le milieu atmosphérique pour rejoindre le sol sous forme de précipitations acides. Ces précipitations ont des effets nuisibles et durables sur l'écosystème aquatique, le patrimoine, la production agricole, la croissance des forêts, la santé des populations, etc. Leur impact sur l'environnement est particulièrement fort en mer du Nord, dans de nombreux lacs en Suède mais également sur de grandes étendues forestières d'Europe centrale.

Des systèmes de laveurs, appelés « tour à pulvérisation-absorption » ont été mis au point pour diminuer ces rejets à la source. Mais leur dimensionnement demeure délicat par manque de maîtrise des phénomènes d'absorption et de désorption en milieu dispersé. Par conséquent, une meilleure connaissance des mécanismes de transferts, et particulièrement entre une phase gazeuse et une goutte d'eau en chute libre est nécessaire.

Le coefficient de transfert de masse à l'interface gaz-liquide est un paramètre essentiel: il caractérise le contexte hydrodynamique et physico-chimique dans lequel se produit l'absorption. Pour les gouttes de diamètre supérieur à 1 mm, différents modèles proposent sa détermination. Leur pertinence est liée à la solubilité du milieu gazeux dans lequel évolue la goutte d'eau en chute libre.

Lorsque la résistance au transfert de masse se situe principalement dans la phase gazeuse, l'étude de travaux antérieurs (BARRIE (1978); MITRA *et al.* (1993)) montre qu'un certain nombre de modèles et de corrélations expérimentales permettent de déterminer de façon satisfaisante le coefficient de transfert de masse  $k_g$  dans le film gazeux, à l'interface.

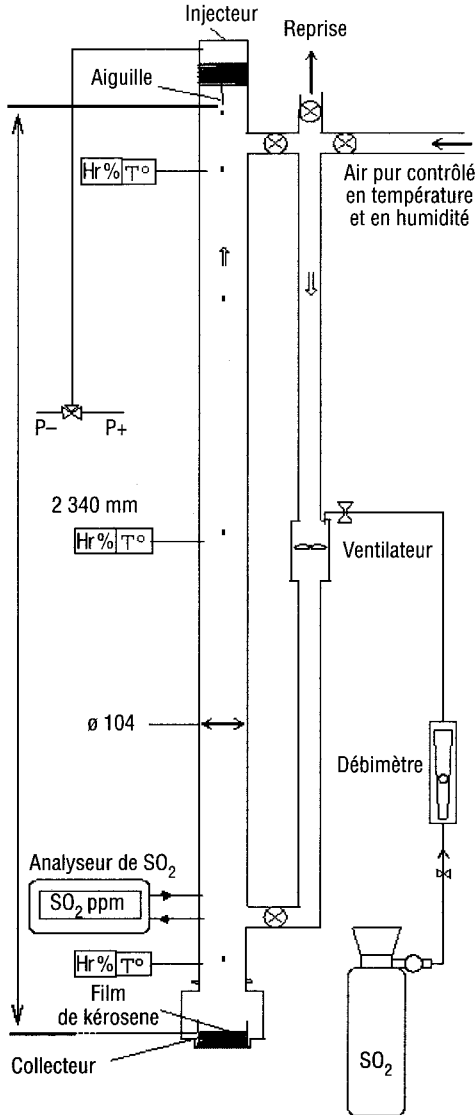
Par contre, lorsque la résistance au transfert se situe essentiellement dans la phase liquide, AMOKRANE *et al.* (1994) concluent qu'aucun des principaux modèles ne simule correctement les résultats expérimentaux publiés par ALTWICKER et LINDHJEM (1988), GARNER et LANE (1959), KAJI *et al.* (1985) et WALCEK *et al.* (1984). La plupart de ces modèles, utilisés en Génie Chimique et en Physique de l'Atmosphère, sont basés sur une approche globale des phénomènes; ils utilisent comme échelles caractéristiques la vitesse terminale de chute et le diamètre de la goutte. Or, de nombreuses expériences telles que celles menées par PRUPPACHER et KLETT (1978) sur des gouttes de diamètre supérieur à 1 mm, ont permis de mettre en évidence l'agitation de la phase liquide à l'interface. Il paraît donc établi que ce n'est pas l'épaisseur du film qui contrôle le transfert de masse mais son taux de renouvellement provoqué par la turbulence inter faciale. En s'inspirant des modèles d'absorption appliqués aux écoulements gaz-liquide stratifiés (AISA *et al.* (1981); CAUSSADE *et al.* (1990)), SABONI (1991) souligne l'analogie des phénomènes rencontrés. Il propose alors un modèle local plus réaliste construit sur la vitesse de frottement inter faciale et sur le diamètre de la goutte comme échelles de grandeur caractéristiques. Le modèle de SABONI (1991) a été confronté avec succès à de nombreux résultats expérimentaux (AMOKRANE *et al.* (1994)) relatifs à l'absorption du  $SO_2$  à fortes concentrations (quelques %).

L'objectif de cet article est d'étendre les études précédentes à l'absorption et à la désorption du  $SO_2$  à faible et moyenne concentrations (< 2 000 ppm), lorsque des gouttes d'eau de diamètre supérieur à 1 mm sont en chute libre dans une phase gazeuse continue. Dans ce cas, le transfert résulte du couplage des résistances interne et externe à la goutte. Dans la phase liquide, un modèle local basé sur la vitesse de frottement interfacial et le diamètre de la goutte permet le calcul du coefficient de transfert interne  $k_l$ . Le coefficient de transfert externe  $k_g$  dans la phase gazeuse est déterminé à l'aide d'une expression donnée par PRUPPACHER et RASMUSSEN (1979).

Afin de valider le modèle, des investigations expérimentales sont menées en absorption et en désorption dans une colonne de 2,3 m de hauteur dans laquelle le temps de séjour des gouttes est de l'ordre de la seconde. Le présent modèle sera comparé à nos résultats expérimentaux puis à ceux publiés par MITRA *et al.* (1992) et MITRA et HANNEMANN (1993) pour des temps de séjour beaucoup plus grands.

## 2 – EXPÉRIENCES : DISPOSITIF ET PROCÉDURE

En absorption, le montage expérimental, présenté sur la figure 1, est constitué d'une colonne en plexiglas de 2,3 m de hauteur et de 0,104 m de diamètre. Il permet de travailler avec différents diamètres de gouttes [2 ; 4.3] mm et différentes concentrations en dioxyde de soufre [0 ; 2000] ppm. Avant chaque expérience, l'air est porté à la température et à l'hygrométrie souhaitées.



**Figure 1** Montage expérimental en absorption.  
*Experimental set-up for absorption experiments.*

Ensuite, la quantité de  $\text{SO}_2$  injectée dans la colonne est mesurée avec précision à l'aide d'un débitmètre calibré. L'homogénéisation du mélange air- $\text{SO}_2$  s'obtient avant et pendant l'expérience en utilisant un circuit de recyclage équipé d'un ventilateur. La vitesse de circulation du mélange dans la colonne est très faible ( $0,14 \text{ m.s}^{-1}$ ) et ne perturbe pas la chute des gouttes. Au cours de l'expérience, la concentration gazeuse dans la colonne est mesurée en continu à l'aide d'un analyseur à cellule chimique. De même, températures et hygrométries sont mesurées au sommet, au milieu et en bas de la colonne. Elles varient de 18 à 20 °C et de 40 à 50 % au cours de l'expérience.

Les gouttes d'eau sont générées à l'aide d'un injecteur spécifique composé d'un réservoir d'eau déminéralisée et de quelques aiguilles hypodermiques identiques fixées à sa base (1 à 7 selon le diamètre). Le contrôle de la pression dans ce réservoir permet de piloter le démarrage et l'arrêt de la pluie artificielle par surpression ou dépression. Ce dispositif permet donc de générer des gouttes quasi identiques sans vitesse initiale de chute. Leur diamètre est déterminé en collectant un nombre connu de gouttes qui sont ensuite pesées avec précision. Après leur chute libre, les gouttes d'eau sont collectées dans un récipient placé à la base de la colonne. Ce collecteur contient initialement du kérosène, composé organique chimiquement neutre qui crée un film protecteur et évite que le  $\text{SO}_2$  présent dans la colonne ne continue de contaminer les gouttes collectées (10 à 20 ml). Cette quantité est suffisante pour permettre une mesure précise de la concentration moyenne de soufre total dissous.

En désorption, les expérimentations sont réalisées directement dans l'atmosphère du laboratoire. Son architecture permet quatre hauteurs de chute [3,98 ; 8,03 ; 12,93 ; 16,30] m ce qui correspond à quatre temps de séjour [0,97 ; 1,48 ; 2,05 ; 2,43] s pour des gouttes de 4,57 mm de diamètre. À chaque expérience, la température et l'humidité relative sont mesurées à proximité de l'injecteur et du collecteur. Les variations maximums sont de 2 °C et de 5 %. Les concentrations initiales en soufre IV varient de  $0,5 \cdot 10^{-3}$  à  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Cette eau sulfureuse est simplement obtenue en exposant de l'eau déminéralisée à un mélange air- $\text{SO}_2$ . Au terme de leur chute, les gouttes d'eau sont collectées dans un récipient en verre contenant 10 ml de peroxyde d'hydrogène. Cette eau oxygénée transforme rapidement le soufre IV en acide sulfurique ce qui évite toute désorption parasite pendant et après l'expérience. La concentration finale en soufre dans la phase liquide est déterminée par mesure de turbidité à l'aide d'un spectrophotomètre Elios opérant à 605 nm. La calibration a été réalisée préalablement à l'aide de solutions étalons.

Les temps de séjour en absorption et en désorption sont calculés en intégrant l'équation du mouvement d'une particule en chute libre dans l'air. Ils sont indiqués dans le tableau 1.

**Tableau 1** Temps de séjour en absorption et en désorption.

**Table 1** Contact time in absorption and desorption.

	Absorption				Désorption			
<b>Diamètre de goutte (mm)</b>	2,04	3,09	4,31	4,57	4,57	4,57	4,57	4,57
<b>Hauteur de chute (m)</b>	2,3	2,3	2,3	2,3	3,98	8,03	12,93	16,3
<b>Temps de séjour (s)</b>	0,76	0,73	0,72	0,71	0,97	1,48	2,05	2,43

### 3 – MODÉLISATION

#### 3.1 Coefficient $k_l$ de transfert de masse en phase liquide

Le coefficient  $k_l$  de transfert de masse dans la phase liquide est dépendant des phénomènes d'agitation à l'interface essentiellement provoqués par la turbulence dans la goutte. Ce coefficient a été étudié dans des configurations variées : écoulements de jets, écoulements de bulles, film tombant, cuves agitées, écoulements en canal (THEOFANOUS (1976)). Dans ces conditions, les modèles locaux d'absorption (AISA *et al.* (1981); CAUSSADE *et al.* (1990)) expriment le coefficient de transfert  $k_l$  en fonction des paramètres suivants :

$$k_l = f(U_s, l_s, D_l, \nu_l, \sigma) \quad (1)$$

où  $D_l$  est la diffusivité moléculaire du gaz dans le liquide,  $\nu_l$  est la viscosité cinématique du liquide,  $\sigma$  est la tension superficielle,  $U_s$  et  $l_s$  sont des échelles de vitesse et de longueur caractéristiques de la turbulence inter faciale dans la phase liquide.

Sous une forme adimensionnelle, ces modèles s'écrivent de la façon suivante :

$$\frac{k_l}{U_s} = Re_l^\alpha Sc_l^\beta We_l^\gamma \quad (2)$$

où

$Re_l = \frac{U_s l_s}{\nu_l}$  est le nombre de Reynolds calculé dans la phase liquide,

$Sc_l = \frac{\nu_l}{D_l}$  est le nombre de Schmidt calculé dans la phase liquide,

$We_l = \frac{\rho_l U_s^2 l_s}{\sigma}$  est le nombre de Weber local calculé dans la phase liquide.

Une étude approfondie des différents modèles existants conduit SABONI (1991) et AMOKRANE *et al.* (1994) à choisir les exposants suivants :  $\alpha = -0,5$  ;  $\beta = -0,5$  et  $\gamma = 0$ . De même, certains auteurs tels que CAUSSADE *et al.* (1990) ont montré que la vitesse de frottement inter faciale  $U_*$  est corrélée au coefficient de transfert. Cette grandeur est donc utilisée comme échelle de vitesse caractéristique.

$$U_* = \sqrt{\frac{\tau_s}{\rho_l}} \quad (3)$$

où  $\tau_s$  représente la contrainte de cisaillement à l'interface et  $\rho_l$  la masse volumique du liquide.

En l'état actuel des connaissances, le diamètre  $d$  de la goutte s'impose comme la meilleure échelle de longueur caractéristique.

Compte tenu de ces choix, l'expression (2) s'écrit :

$$\frac{k_l}{U_*} = \omega Re_*^{-0.5} Sc_l^{-0.5} \quad (4)$$

où  $\omega$  est un paramètre d'ajustement expérimental compris entre 0,8 et 1,2.

$Re_* = \frac{U \cdot d}{\nu_l}$  est le nombre de Reynolds inter facial calculé dans la phase liquide.

En introduisant le nombre de Sherwood  $Sh_l = \frac{k_l d}{D_l}$  calculé dans la phase liquide, cette expression devient :

$$Sh_l = \omega Re_*^{0.5} Sc_l^{0.5} \quad (5)$$

L'expression (3) permet le calcul de la vitesse de frottement inter faciale  $U_s$  lorsqu'on connaît la contrainte de cisaillement à l'interface  $\tau_s$  :

$$\tau_s = \frac{1}{2} \rho_g U_\infty^2 C_D \quad (6)$$

$U_\infty$  représente la vitesse terminale de chute est et calculée à partir de l'intégration de l'équation de la particule. Les forces agissant sur la goutte en chute libre dans l'air sont : la force de gravité, la poussée d'Archimède et la force de traînée. L'équation de la particule s'écrit donc de la manière suivante :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l \frac{du}{dt} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l g - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_g g - \frac{1}{2} \pi r^2 \rho_g C_D u^2 \quad (7)$$

Où  $u$  désigne la vitesse instantanée de la goutte,  $r$  le rayon de la particule,  $g$  l'accélération de pesanteur,  $\rho_l$  et  $\rho_g$  les masses volumiques respectivement du liquide et de l'air et  $t$  le temps de séjour.

$C_D$  représente le coefficient de traînée de la goutte. Pour son calcul, BERRY et PRANGER (1974) proposent la relation suivante lorsque le nombre de Reynolds est compris entre 1 et 3 350 et le terme  $C_D Re_g^2$  entre 2,4 et  $10^7$  :

$$\ln(Re_g) = -3,126 + 1,013 \ln(C_D Re_g^2) - 0,01912 [\ln(C_D Re_g^2)]^2 \quad (8)$$

$Re_g = \frac{U_* d}{\nu_g}$  est le nombre de Reynolds calculé dans la phase gazeuse.

Par conséquent, en accord avec les travaux de SABONI (1991) et AMOKRANE *et al.* (1994), le coefficient  $k_l$  de transfert de masse dans la phase liquide s'écrit :

$$k_l = \omega \sqrt{\frac{D_l U_*}{d}} \quad (9)$$

$$\text{avec : } U_* = U_\infty \sqrt{\frac{C_D \rho_g}{2 \rho_l}} \quad (10)$$

### 3.2 Coefficient $k_g$ de transfert de masse en phase gazeuse

Le coefficient  $k_g$  de transfert de masse dans la phase gazeuse s'obtient plus simplement car plusieurs modèles relatifs à l'évaporation des gouttes d'eau permettent son calcul de façon satisfaisante. Ainsi, PRUPPACHER et RASMUSSEN (1979) ont proposé la relation suivante pour des diamètres de goutte inférieurs à 5 mm :

$$Sh_g = 1,61 + 0,718 Re_g^{0.5} Sc_g^{0.33} \quad (11)$$



Dans cette relation,  $Sh_g = \frac{k_g d}{D_g}$  correspond au nombre de Sherwood côté gaz et  $D_g$  est la diffusivité moléculaire du gaz dans l'air.

### 3.3 Évolution de la concentration moyenne $C_1$ dans la goutte

Connaissant  $k_l$  et  $k_g$ , nous nous intéressons à l'évolution temporelle de la concentration moyenne  $C_1$  dans une goutte de 1 à 5 mm de diamètre, comme illustré sur la figure 2. De l'expression du flux d'une espèce chimique à travers l'interface, nous pouvons écrire :

$$V_l \frac{dC_1}{dt} = S_l k_l (C_{li} - C_1) \tag{12}$$

où  $V_l$  et  $S_l$  sont respectivement le volume et la surface de la goutte;  $C_{li}$  et  $C_1$  étant respectivement la concentration d'équilibre à l'interface côté liquide et la concentration moyenne dans la goutte.

La condition d'équilibre des concentrations à l'interface liquide-gaz permet le calcul de  $C_{li}$ . Son expression est la suivante lorsque le pH n'excède pas 5,5 :

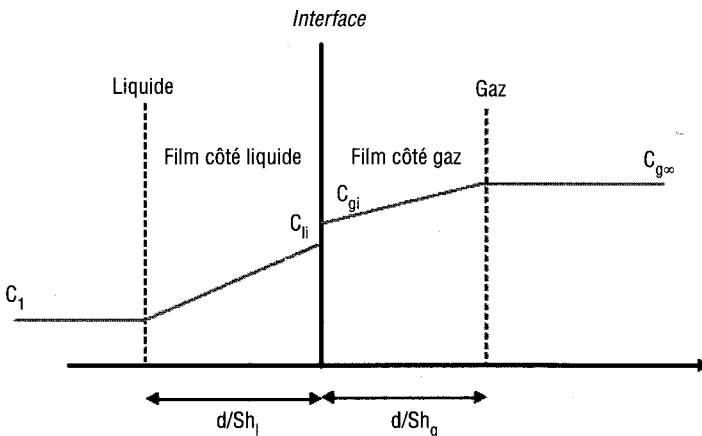
$$C_{li} = K_H C_{gi} + \sqrt{K_H K_{E1} C_{gi}} \tag{13}$$

où  $K_H$  et  $K_{E1}$  représentent les constantes d'équilibre (annexe A) et  $C_{gi}$  la concentration en phase gazeuse à l'interface.

La conservation du flux massique à l'interface permet le calcul de  $C_{gi}$  :

$$C_{gi} = C_{g\infty} - \frac{k_l}{k_g} (C_{li} - C_1) \tag{14}$$

où  $C_{g\infty}$  est la concentration dans la phase gazeuse. Cette concentration est une constante.



**Figure 2** Modèle du film.  
*Film model.*

### 3.4 Influence de la concentration du gaz sur les résistances

Une façon d'évaluer la part des résistances interne et externe dans le processus d'absorption en fonction de la concentration moyenne dans la phase gazeuse est d'introduire le rapport  $F$ , défini comme le rapport entre le coefficient de transfert global  $K_l$  et le coefficient de transfert interne  $k_l$ :

$$F = \frac{K_l}{k_l} \quad (15)$$

Le coefficient global  $K_l$  est calculé à partir des résistances internes et externes  $1/k_l$  et  $1/k_g$ :

$$\frac{1}{K_l} = \frac{1}{k_l} + \frac{m}{k_g} \quad (16)$$

avec  $m$ , coefficient de partage:  $m = \frac{C_{\text{sat}}}{C_{g\infty}} = K_H + \sqrt{\frac{K_H K_{EI}}{C_{g\infty}}}$

Le tableau 2 montre que  $F$  est indépendant du diamètre de la goutte. Le tableau 2 et la figure 3 confirment l'importance de la résistance interne à fortes concentrations et par conséquent, le contrôle de l'absorption par la résistance externe à faibles concentrations.

**Tableau 2** Rapport des coefficients de transfert  $F = K_l/k_l$ ,

**Table 2** Fractional liquid transfert coefficient  $F = K_l/k_l$ .

Diamètre de goutte (mm)	Concentrations en phase gazeuse						
	10 ppb	100 ppb	10 ppm	100 ppm	1000 ppm	1 %	10 %
1	0,018	0,056	0,37	0,63	0,82	0,90	0,93
2	0,019	0,057	0,37	0,64	0,82	0,91	0,94
4	0,018	0,054	0,36	0,62	0,81	0,90	0,93
5	0,017	0,052	0,35	0,61	0,80	0,89	0,93

## 4 – RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans un premier temps, les travaux d'AMOKRANE *et al.* (1994) ont permis de valider le modèle de SABONI (1991) pour l'absorption et la désorption du  $\text{SO}_2$  par des gouttes d'eau en chute libre dans un milieu gazeux à fortes concentrations (quelque % de  $\text{SO}_2$ ).

Nous proposons donc de tester le présent modèle pour les faibles et moyennes concentrations, lorsque la résistance au transfert est située dans les phases liquide et gazeuse. La comparaison théorie – expérience porte sur des résultats expérimentaux en absorption et en désorption du  $\text{SO}_2$  par des gouttes d'eau de diamètre supérieur à 1 mm.

Les résultats du modèle sont obtenus par intégration de l'équation (12) après avoir déterminé les coefficients de transfert  $k_l$  et  $k_g$  et en calculant les concentrations à l'interface à chaque pas de temps. Dans le cas particulier où la résistance au transfert est située dans la phase liquide, le modèle se réduit à celui de SABONI (1991) et AMOKRANE *et al.* (1994). La concentration  $C_2$  à l'instant  $t_2$  est reliée à la concentration  $C_1$  à l'instant  $t_1$  par:

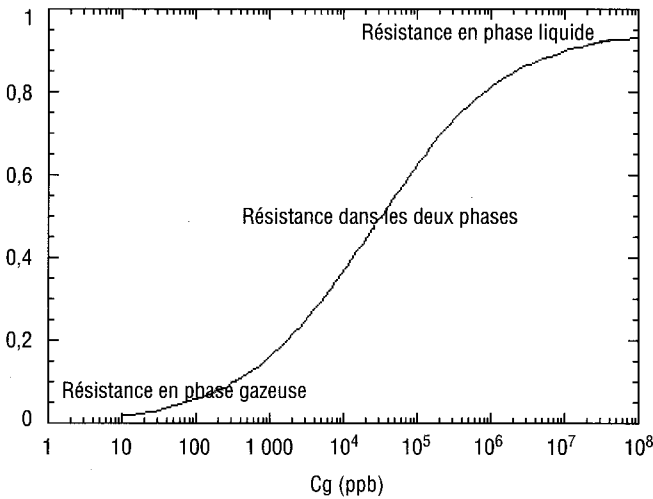
$$\frac{C_{li} - C_2}{C_{li} - C_1} = \exp \left[ -\frac{6k_l}{d}(t_2 - t_1) \right] \quad (17)$$

Nous avons également utilisé deux expressions analytiques couramment employées en Génie Chimique: les modèles de NEWMAN (1931) et KRONIG-BRINK (1950) donnant la concentration totale  $C_l(t)$  dans la goutte en fonction du temps  $t$ .

$$\frac{C_l(t)}{C_{sat}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ \frac{-n^2 \pi^2 D t}{a^2} \right] \quad (18)$$



où  $a$ ,  $A_n$ ,  $\mu_n$  sont des coefficients.

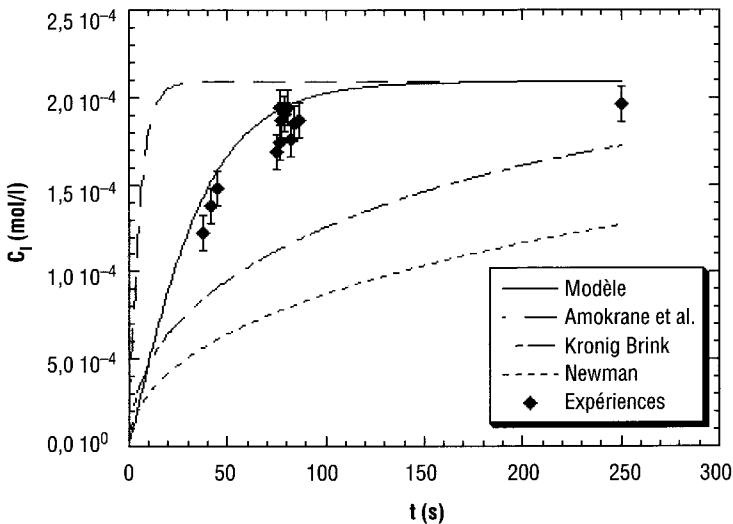


**Figure 3** Absorption d'une goutte d'eau en chute libre: rapport  $F$  des coefficients de transferts  $K/k_l$  pour différentes concentrations de  $SO_2$  dans la phase gazeuse.

*Absorption by free-falling water droplets: fractional liquid resistance  $F$  for various concentrations of  $SO_2$  in the gas phase.*

#### 4.1 Absorption

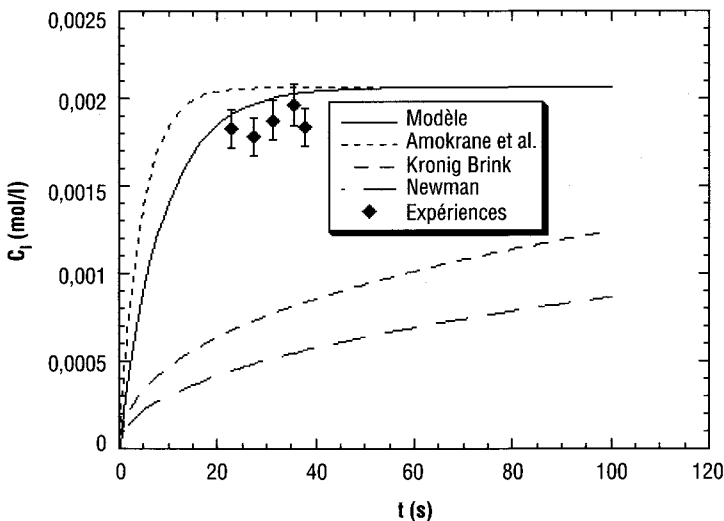
Les figures 4 et 5 présentent les résultats expérimentaux de MITRA *et al.* (1992) et MITRA et HANNEMANN (1993), obtenus dans une soufflerie verticale. Le dispositif, conçu pour maintenir la goutte en lévitation, permet de simuler sa chute libre à vitesse terminale. Ces figures montrent l'évolution de la concentration moyenne dans une goutte en fonction de son temps d'exposition dans un mélange d'air et de dioxyde de soufre. Le diamètre de cette goutte est de 5,76 mm et les concentrations en  $SO_2$  sont respectivement de 1 035 ppbv et 97 ppm.



**Figure 4**

Absorption : évolution de la concentration moyenne dans une goutte d'eau en fonction de son temps d'exposition au  $\text{SO}_2$  (diamètre de goutte: 5,76 mm, température de goutte: 10 °C, concentration en  $\text{SO}_2$ : 1 035 ppbv,  $\omega = 0,8$ ), MITRA et al. (1992).

*Absorption : Changes in concentration within a drop as a function of time of exposure to  $\text{SO}_2$  (drop diameter: 5.76 mm, drop temperature: 10°C,  $\text{SO}_2$  concentration: 1 035 ppbv,  $\omega = 0.8$ ), MITRA et al. (1992).*



**Figure 5**

Absorption : évolution de la concentration moyenne dans une goutte d'eau en fonction de son temps d'exposition au  $\text{SO}_2$  (diamètre de goutte : 5,76 mm, température de goutte: 12,5 °C, concentration en  $\text{SO}_2$  : 97 ppm,  $\omega = 0,8$ ), MITRA et al. (1992).

*Absorption: Changes in concentration within a droplet as a function of time of exposure to  $\text{SO}_2$  (drop diameter: 5.76 mm, drop temperature: 12.5°C,  $\text{SO}_2$  concentration: 97 ppm,  $\omega = 0.8$ ), MITRA et al. (1992).*

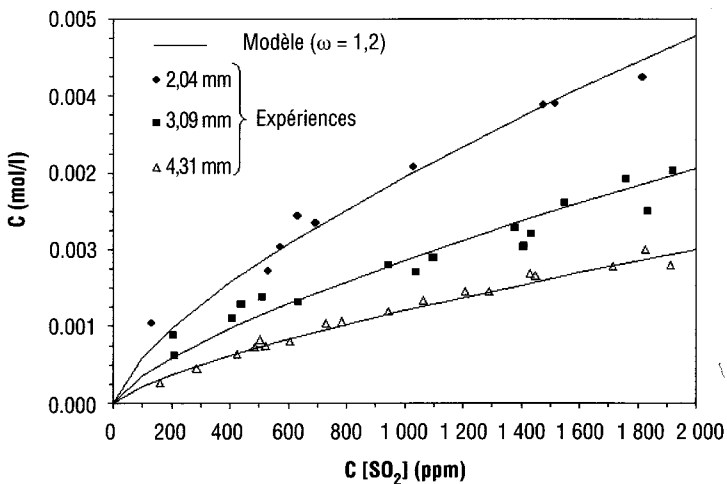
Nous comparons ces résultats aux quatre modèles de Newman, Kronig-Brink, Amokrane et au présent modèle. L'examen de ces figures permet de conclure que ce dernier est en adéquation avec les résultats expérimentaux. Le paramètre d'ajustement est alors de 0,8.

*A contrario*, nous observons que le modèle utilisé par AMOKRANE *et al.* (1994) surestime logiquement ces mêmes résultats puisqu'il ne tient pas compte de la résistance externe. Nous constatons également qu'aucun des deux modèles de NEWMAN (1931) et de KRONIG-BRINK (1950) ne simule correctement l'évolution de la concentration moyenne dans la goutte.

La figure 6 représente nos résultats expérimentaux et simulés pour 3 diamètres de gouttes, respectivement (2,04; 3,09; 4,31) mm. Il s'agit de l'évolution de la concentration moyenne dans la goutte d'eau en fonction de la concentration en dioxyde de soufre dans la colonne. Pour la valeur de  $\omega = 1,2$ , le présent modèle simule correctement le phénomène d'absorption à faible et moyenne concentrations.

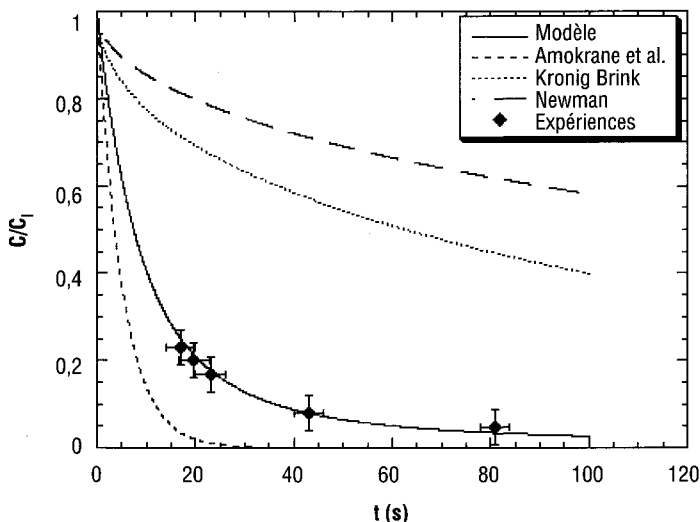
## 4.2 Désorption

Le phénomène de désorption est supposé réversible (AMOKRANE *et al.* (1990), SABONI et ALEXANDROVA, (2001)). En désorption, les résultats expérimentaux obtenus par Mitra et Hannemann (1993) en soufflerie sont représentés sur la figure 7. Il s'agit de l'évolution de la concentration moyenne d'une goutte d'eau maintenue en lévitation dans un courant d'air pur. Cette goutte a un diamètre de 5,76 mm et une concentration initiale de  $3,39 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> de soufre IV. La comparaison entre les différents modèles et l'expérimentation montre que le présent modèle simule correctement le phénomène de désorption pour  $\omega = 0,8$ .



**Figure 6** Absorption: évolution de la concentration moyenne dans une goutte d'eau en chute libre.  $\omega = 1,2$  pour  $d = 2,04$  mm,  $d = 3,09$  et  $d = 4,31$  mm.

*Absorption: Changes in concentration within a free-falling water droplet.  $\omega = 1.2$  for  $d = 2.04$  mm,  $d = 3.09$  and  $d = 4.31$  mm.*



**Figure 7** Désorption : évolution de la concentration moyenne dans une goutte d'eau initialement chargée en soufre IV en fonction de son temps d'exposition à l'air pur (diamètre de goutte : 5,76 mm, température de goutte : 15 °C, concentration initiale dans la goutte :  $3,39 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\omega = 0,8$ ), MITRA et HANNEMANN (1993).

*Desorption: Changes in concentration within a droplet as a function of contact time in pure air (drop diameter: 5.76 mm, drop temperature: 15°C, initial concentration in the drop:  $3.39 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\omega = 0.8$ ), MITRA et HANNEMANN (1993).*

Le dispositif expérimental mis au point par WALCEK *et al.* (1984) a permis la désorption de gouttes d'eau en chute libre dans une colonne de 30 m de hauteur. Leurs résultats, acquis sur des gouttes de 4,38 mm de diamètre contenant initialement  $0,1 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$  de soufre IV, sont présentés sur la figure 8.

Le présent modèle est comparé aux modèles utilisés par AMOKRANE *et al.* (1994) et aux expressions analytiques de NEWMAN (1931) et KRONIG-BRINK (1950). Il simule correctement la désorption du dioxyde de soufre pour  $\omega = 0,8$ .

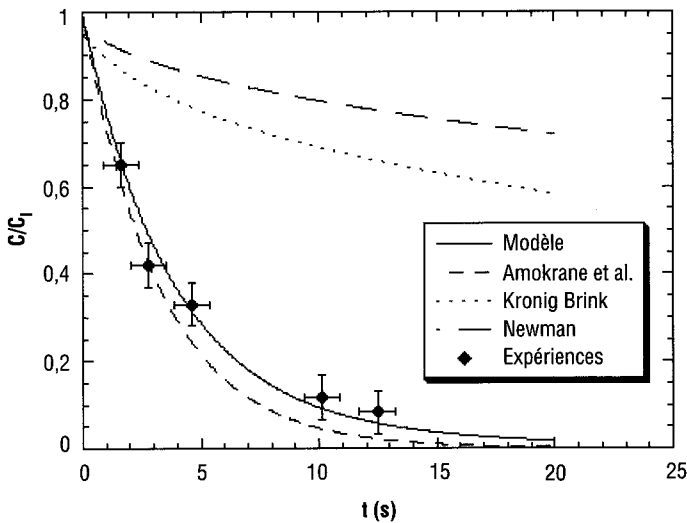
La figure 9 présente nos résultats expérimentaux obtenus pour des gouttes de 4,57 mm de diamètre en chute libre dans l'atmosphère du laboratoire. Ces gouttes contiennent initialement  $1,42 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  de soufre IV. Pour  $\omega = 1,2$ , le présent modèle est en adéquation avec les résultats expérimentaux.

## 5 – CONCLUSION

De nombreux travaux ont été consacrés au processus de transfert de masse en absorption et en désorption mais aucun n'a permis de déterminer de façon satisfaisante et simple le coefficient de transfert en phase liquide  $k_l$  pour

des gouttes de diamètre supérieur à 1 mm en chute libre. En ce sens, le premier modèle proposé par SABONI (1991) et validé par AMOKRANE *et al.* (1994) est une étape importante. Basé sur une approche locale des phénomènes de turbulence et de transfert, il utilise le diamètre de la goutte et la vitesse de frottement inter faciale comme grandeurs caractéristiques pour calculer la résistance interne au transfert. Mais le domaine d'application de ce modèle en absorption reste limité aux fortes concentrations en phase gazeuse, c'est-à-dire lorsque la résistance au transfert est située principalement dans la phase liquide. C'est pourquoi nous avons proposé d'étendre ce modèle aux faibles et moyennes concentrations en couplant les résistances interne  $1/k_l$  et externe  $1/k_g$ .

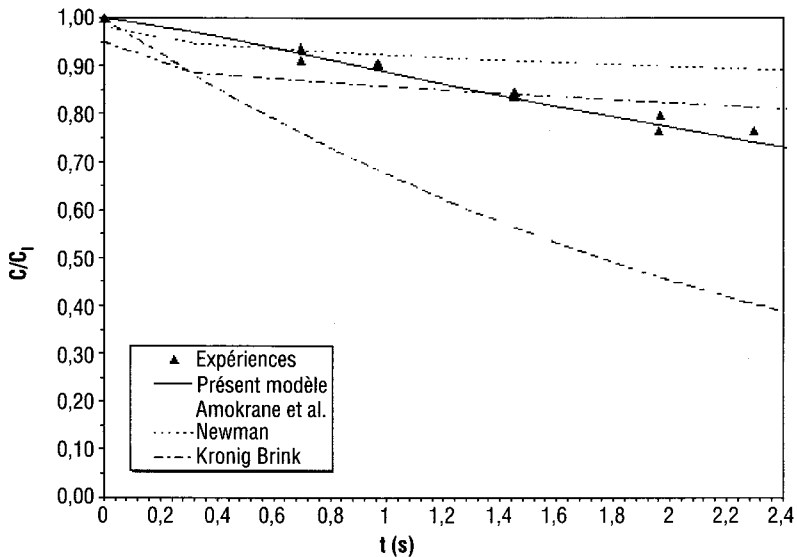
Cette étude permet de conclure que nos résultats expérimentaux ainsi que ceux publiés dans la littérature, sont fort bien représentés par ce modèle plus complet. Il couvre désormais une plage de quelques ppm à quelques % de  $\text{SO}_2$  pour des larges gouttes, ce qui le rend adapté à la modélisation de procédés d'assainissements industriels tels que les tours à pulvérisation – absorption. Le paramètre d'ajustement expérimental  $\omega$  qui permet de simuler l'ensemble des travaux expérimentaux présentés dans cet article est compris entre 0,8 et 1,2.



**Figure 8**

Désorption: évolution de la concentration moyenne dans une goutte d'eau initialement chargée en soufre IV en fonction de son temps d'exposition à l'air pur (diamètre de goutte: 4,38 mm; température de goutte: 15 °C, concentration initiale dans la goutte: 0,1 mol·L<sup>-1</sup>,  $\omega = 0,8$ ), WALCEK *et al.* (1984).

*Desorption: Changes in concentration within a droplet as a function of contact time in pure air (drop diameter: 4.38 mm, drop temperature: 15°C, initial concentration in the drop: 0.1 mol·L<sup>-1</sup>,  $\omega = 0,8$ ), WALCEK *et al.* (1984).*



**Figure 9** Désorption: évolution de la concentration moyenne dans une goutte d'eau en chute libre en fonction du temps de séjour dans l'atmosphère du laboratoire (diamètre de goutte: 4,57 mm, température de goutte: 21 °C, concentration initiale dans la goutte:  $1,42 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\omega = 1,2$ ).

*Desorption: Changes in concentration within a free-falling droplet as a function of contact time in pure air in the lab atmosphere (drop diameter: 4.57 mm, drop temperature: 21°C, initial concentration in the droplet:  $1.42 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\omega = 1.2$ ).*

D'autre part, cette étude met en lumière les capacités expérimentales de la colonne développée au LTP. Suite à cette première étude sur le dioxyde de soufre, d'autres investigations seront menées sur l'absorption et la désorption de l'ammoniac, le dioxyde de carbone, l'acide chlorhydrique et le mélange des gaz polluants.

## NOTATION

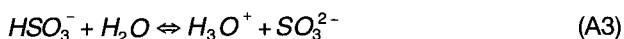
- A = rayon de la goutte, (m)
- $C_D$  = coefficient de traînée
- $C_i$  = concentration initiale, (mol/l)
- $C_{g\infty}$  = concentration moyenne dans la phase gazeuse, (mol/l)
- $C_{gi}$  = concentration dans la phase gazeuse à l'interface, (mol/l)



$C_{\text{sat}}$	= concentration à saturation dans la phase liquide, (mol/l)
$C_l$	= concentration moyenne dans la goutte, (mol/l)
$C_{li}$	= concentration dans la goutte à l'interface, (mol/l)
$d$	= diamètre de la goutte, (m)
$F$	= rapport des résistances $K_l$ et $k_l$
$K_l$	= coefficient global de transfert de masse, (m/s)
$k_l$	= coefficient de transfert de masse en phase liquide, (m/s)
$k_g$	= coefficient de transfert de masse en phase gazeuse, (m/s)
$K_{E1,E2,H}$	= constantes d'équilibre, (mol/l), (mol/l), (mol/mol)
$m$	= coefficient de partition
$r$	= rayon de la goutte, (m)
$Re$	= nombre de Reynolds
$Sc$	= nombre de Schmidt
$Sh_{g,l}$	= nombre de Sherwood en phase gazeuse/liquide
$S_l$	= Surface de la goutte
$t$	= temps, (s)
$u$	= vitesse instantanée, (m/s)
$U_\infty$	= vitesse terminale de chute, (m/s)
$U_*$	= vitesse de frottement inter faciale, (m/s)
$V_l$	= volume de la goutte, (m <sup>3</sup> )
$\omega$	= constante expérimentale

## ANNEXE A : RELATIONS D'ÉQUILIBRE ENTRE LE DIOXYDE DE SOUFRE ET L'EAU

Lorsque le dioxyde de soufre est absorbé par l'eau, les équations d'équilibre s'écrivent (WALCEK *et al.* (1984) ; AMOKRANE *et al.* (1994)) :



Les constantes d'équilibre  $K_H$ ,  $K_{E1}$  et  $K_{E2}$ , des réactions A1, A2 et A3, sont déterminées par les relations suivantes (MAAHS (1982) ; MITRA et HANNEMANN (1993)) :

$$K_H = \frac{[H_2SO_3]}{[SO_2]_g} = 10^{\left(\frac{1376,1}{T} - 6,521\right)} RT \quad (\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (\text{A4})$$

$$K_{E1} = \frac{[HSO_3^-][H_3O^+]}{[H_2SO_3]} = 10^{\left(\frac{853}{T} - 4,74\right)} \quad (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}) \quad (\text{A5})$$

$$K_{E2} = \frac{[SO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_3^-]} = 10^{\left(\frac{621,91}{T} - 9,278\right)} \quad (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}) \quad (\text{A6})$$

où T est la température exprimée en degré Kelvin.

La concentration totale en sulfure [S] s'écrit :

$$[S] = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] \quad (\text{A7})$$

Après plusieurs manipulations des équations (A4)-(A6) couplées aux conditions :

- D'électroneutralité :

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] \quad (\text{A8})$$

- D'ionisation de l'eau :



avec pour constante  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$  qui vaut  $K_w = 10^{-14}$  à 298 K.

La concentration totale en sulfure [S] peut s'écrire :

$$[S] = \left( [H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right) \frac{[H_3O^+]^2 + K_{E1}[H_3O^+] + K_{E1}K_{E2}}{K_{E1}[H_3O^+] + 2K_{E1}K_{E2}} \quad (\text{A10})$$

Lorsque le pH < 5,5, la réaction A3 peut être négligée. Dans ce cas, l'expression de [S] est simplifiée :

$$[S] = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] = \frac{[H_3O^+]^2 + K_{E1}[H_3O^+]}{K_{E1}} = K_H [SO_2]_g + \sqrt{K_{E1}K_H [SO_2]_g} \quad (\text{A11})$$

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AISA L., CAUSSADE B., GEORGE J., MASBERNAT L., 1981. Échanges de gaz dissous en écoulements stratifiés de gaz et de liquide. *Int. J. Heat and Mass Trans.*, vol 24, n° 6, pp. 1005-1018.
- ALTWICKER E.R., LINDHJEM C.E., 1988. Absorption of gases into drops. *AIChE J.*, vol 34, n° 2, pp. 329-332.
- AMOKRANE H., SABONI A., CAUSSADE B., 1994. Experimental study and parameterization of gas absorption by water drops. *AIChE J.*, vol 40, n° 12, pp. 1950-1960.
- BARRIE L.A., 1978. An improved model of reversible SO<sub>2</sub> washout by rain. *Atmospheric Environment*, vol 12, pp. 407-412.
- BERRY E.X., PRANGER M.R., 1974. Equations for calculating the terminal velocities of water drops. *J. Appl. Meteor.*, vol 13, pp. 108-113.
- CAUSSADE B., GEORGE J., MASBERNAT L., 1990. Experimental study and parameterization of interfacial gas absorption. *AIChE J.*, vol 36, n° 2, pp. 265-274.
- CAUSSADE B., SABONI A., 1992. Mass transfer on a moving water drop: numerical investigation. In S. E. Schwartz and W. G. N. Slinn (eds.), *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, vol. 1, Hemisphere Publishing Corp., Washington, pp. 29-40.
- GARNER F.H., LANE J.J., 1959. Mass transfer to drops of liquid suspended in a gas stream: II. experimental work and results. *Tran. Inst. Chem. Eng.*, 37, 162.
- KAJI R., HISHINUMA Y., KURODA H., 1985. SO<sub>2</sub> absorption by water drops. *J. Chem. Eng. Japan*, 18(2), 169.
- KRONIG R., BRINK J.C., 1950. On the theory of extraction from falling drops. *Appl. Sci. Res.*, A2, 142.
- MAAHS, H.G., 1982. Sulfur dioxide water equilibria between 0 and 50°C. In D.R. Schryer (ed.), *Heterogenous Atmospheric Chemistry*. *Am. Geophy. Union*, pp. 187-195.
- MITRA S.K., HANNEMANN A.U., 1993. On the scavenging of SO<sub>2</sub> by large and small rain drops: V. A wind tunnel and theoretical study of the desorption of SO<sub>2</sub> from water drops containing S(IV). *J. Atm. Chem.*, 16, pp. 201-218.
- MITRA S.K., WALTROP A., HANNEMANN A.U., FLOSSMANN A., PRUPPACHER H.R., 1992. A wind tunnel and a theoretical investigation to test various theories for the absorption of SO<sub>2</sub> by drops of pure water and water drops containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In S. E. Schwartz and W. G. N. Slinn (eds.), *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, vol. 1, Hemisphere Publishing Corp., Washington, pp. 123-141.
- NEWMAN A.B., 1931. Transactions of the Americal Institute of Chemical Engineering, 27, pp. 310-333.
- PRUPPACHER H.R., Klett J.D., 1978. Microphysics of clouds and precipitation. D. Reidel, Boston, MA.
- PRUPPACHER H R., RASMUSSEN R., 1979. A wind tunnel investigation of the rate of evaporation of large drops falling at terminal velocity in air. *J. Atmos. Sci.*, 36, pp. 1255-1260.
- SABONI A., 1991. Contribution à la modélisation du transfert de masse entre un gaz et une goutte d'eau. *Th. Doct. de l'INP de Toulouse*.
- SABONI A., ALEXANDROVA S., 2001. Sulfur dioxide absorption and desorption by water drops, *Chem. Eng. J.*, 84, pp. 577-580.
- THEOFANOUS T.G., HOUZE R.N., BRUMFIELD L.K., 1976. Turbulent mass transfer at free gas liquid interfaces with applications to open channel, bubble and jet flows. *Int. J. Heat and Mass Trans.*, 19, 613.
- WALCEK C.J., PRUPPACHER H.R., TOPALIAN J.H., MITRA S.K., 1984. On the scavenging of SO<sub>2</sub> by cloud and rain drops. II: An experimental study of SO<sub>2</sub> absorption and desorption for water drops in air. *J. Atm. Chem.*, 1, pp. 290-306.