

Modélisation de la migration de colloïdes dans un milieu poreux

Sami Guellouz

▶ **To cite this version:**

Sami Guellouz. Modélisation de la migration de colloïdes dans un milieu poreux. Hydrologie. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994. Français. NNT : . tel-00529457

HAL Id: tel-00529457
https://pastel.hal.science/tel-00529457

Submitted on 25 Oct 2010

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.

NS 19086 (4)

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

MODÉLISATION DE LA MIGRATION DE COLLOÏDES DANS UN MILIEU POREUX

THÈSE

présentée par

Sami GUELLOUZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

en

GÉOLOGIE DE L'INGÉNIEUR

Soutenue le 2 décembre 1994
devant le jury composé de :

MM.	M. ARNOULD	Président
	N. CRAMPON	Rapporteur
	C. THIRRIOT	Rapporteur
	J. BILLIOTTE	Examinateur
	L. DEWIERE	Examinateur
	N. TRAN	Examinateur

E.N.P.C.
INV02101

AVANT - PROPOS

Un travail de recherche, même s'il est à la fin le fait d'un seul individu, nécessite le concours de plusieurs compétences. Je tiens donc à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes dont l'intervention au cours de ces trois années a favorisé l'aboutissement de ce travail.

En premier lieu, mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur ARNOULD qui m'a accueilli au Centre de Géologie de l'Ingénieur, qui m'a accordé sa confiance pour mener cette étude à son terme et qui a accepté de présider mon jury.

Ma profonde gratitude va également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à mon travail. J'exprime des remerciements particuliers à Monsieur le Professeur CRAMPON (Université des Sciences et Techniques de Lille) et à Monsieur le Professeur THIRRIOT (ENSEEIHT de Toulouse) pour avoir accepté la tâche de rapporteurs. Je remercie également Monsieur DEWIERE (Resp. Dpt. Modélisation de l'ANDRA) et Monsieur TRAN NGNOC-LAN (UMR 113, LCPC) pour avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Je remercie Monsieur BILLIOTTE qui a été mon Directeur de Thèse. Il a guidé mon travail avec l'exigence et la patience qui ont été nécessaires à l'accomplissement de ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur DEVEUGHELE, Directeur du Centre de Géologie de l'Ingénieur. Il a suivi ce travail de près et a été un soutien de tous les instants.

Je remercie Monsieur BELILTY (Stagiaire au CGI) ainsi que les chercheurs du British Geological Survey pour leurs contributions à ce travail.

Je remercie tous les chercheurs, les doctorants et les techniciens du Centre de Géologie de l'Ingénieur. Qu'ils soient à Noisy Le Grand ou à Paris, ces collègues, qui sont devenus des amis, ont su rendre mon séjour de recherche très agréable et très enrichissant.

Je remercie vivement l'ANDRA qui a soutenu cette recherche par une convention d'étude.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur LAGARDERE, Directeur de l'Ecole des Ponts et Chaussées, et à Monsieur MATHIEU, Directeur de la Recherche, qui m'ont accueilli dans les locaux de leur Ecole à Noisy Le Grand et qui m'ont accordé une bourse de Recherche. Je remercie également Monsieur LEVY, Directeur de l'Ecole des Mines de Paris, qui m'a accueilli dans les locaux de son Ecole à Paris.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I LES COLLOIDES, VECTEURS POTENTIELS DU TRANSFERT HYDRODYNAMIQUE DES POLLUANTS 3

I.1 Introduction 3

I.2 définition des particules Colloïdales 3

I.3 Propriétés spécifiques des particules colloïdales 4

I.4 Importance des particules colloïdales 6

I.5 Conclusion 7

CHAPITRE II TRANSFERT DES PARTICULES COLLOIDALES DANS UN MILIEU POREUX : MISE EN EQUATION - SOLUTIONS ANALYTIQUES 9

II.1 Introduction 9

II.2 Transfert des particules colloïdales dans un milieu poreux : compréhension et quantification 9

II.2.1 La convection 10

II.2.2 La dispersion hydrodynamique 10

II.2.2.1 La dispersion cinématique 10

II.2.2.2 La diffusion moléculaire 11

II.2.2.3 Les paramètres de la dispersion hydrodynamique 12

II.2.3 Les nombres adimensionnels 14

II.3 Mise en équation 17

II.3.1 Couplage des équations de l'écoulement et du transport 17

II.3.2 Conditions initiales et aux limites 18

II.3.3 Résolution du système d'équations 19

II.4 La rétention : compréhension et quantification 21

II.4.1 Rétention : blocage ou accélération 22

II.4.2 Mise en équation 25

II.4.2.1 Les équations de la conservation de la matière 25

II.4.2.2 La relation empirique qui lie σ et C 26

II.5 Application au cas de l'injection de particules colloïdales ponctuelles dans un tube capillaire cylindrique 28

II.5.1 Hypothèses de modélisation 28

II.5.2 Dispersion cinématique 29

II.5.3 Convection et diffusion moléculaire 35

II.5.4 Dipersion cinématique et diffusion moléculaire 41

II.5.5 Convection pure et rétention 49

II.5.6 Dispersion cinématique et rétention 55

II.5.7 Convection, diffusion moléculaire et rétention 58

II.5.8 Dispersion cinématique, diffusion moléculaire et rétention 63

II.6 Application au cas de l'injection de particules colloïdales de rayon r_p dans un tube capillaire 66

II.6.1 Dispersion cinématique 66
II.6.2 Dispersion cinématique et diffusion moléculaire 76
II.6.3 Dispersion cinématique et rétention 79
II.6.4 Dispersion cinématique, diffusion moléculaire et rétention 82

II.7 Conclusion 84

CHAPITRE III MODELISATION DU TRANSFERT DE PARTICULES COLLOIDALES DANS DES MICRO-MODELES NUMERIQUES 89

III.1 Introduction 89

III.2 Les micro-modèles 89
III.2.1 Présentation 89
III.2.2 Choix fondamentaux du modèle 90
III.2.3 Sous-modèle de structure 91
III.2.3.1 Eléments constitutifs 91
III.2.3.2 Description 92
III.2.4 Sous-modèle de l'écoulement 94
III.2.4.1 Calcul de la perméabilité d'un lien 94
III.2.4.2 Modélisation de l'écoulement dans un lien 94
III.2.4.3 Les conditions aux limites 95
III.2.4.4 Modélisation de l'écoulement dans le réseau 95
III.2.5 Modèle conceptuel 95

III.3 Modèle qui simule les mécanismes de convection pure, de diffusion moléculaire et de rétention 99
III.3.1 Choix du pas de temps 99
III.3.2 Groupement des compartiments 100
III.3.3 Calcul des concentrations 101
III.3.3.1 Concentration dans le lien 101
III.3.3.2 Concentration de sortie d'un lien 101
III.3.4 Contribution de la convection pure au bilan des échanges de particules colloïdales 102
III.3.4.1 Le lien contient moins de 10 compartiments ($k_{ij} = 1$) 102
III.3.4.2 Le lien contient plus de 10 compartiments ($k_{ij} > 1$) 103
III.3.5 Contribution de la rétention au bilan des échanges de particules colloïdales 104
III.3.6 Contribution de la diffusion moléculaire au bilan des échanges de particules colloïdales 106
III.3.6.1 Le lien est formé de compartiments simples 106
III.3.6.2 Le lien est formé de compartiments composés de sous-compartiments 107
III.3.7 Validation 107
III.3.7.1 Observations 107
III.3.7.2 Solution proposée 108

III.4 Modèle qui simule les mécanismes de convection pure et de dispersion cinématique 110
III.4.1 Modélisation de la dispersion cinématique 110
III.4.2 Historique des concentrations 111
III.4.2.1 Expression des concentrations de sortie d'un lien lorsque les particules sont ponctuelles 111

III.4.2.2 Expression des concentrations de sortie d'un lien lorsque les particules ont un rayon r_p 112
III.4.2.3 Historique des concentrations 113
III.4.3 Cas des particules ponctuelles 113
III.4.4 Cas des particules de rayon r_p 116
III.4.5 Modélisation de la rétention 119
III.4.5.1 Concentration au noeud 119
III.4.5.2 Modélisation de la rétention 119
III.4.6 Autour du choix de Δt_0 120
III.4.6.1 Cas des particules ponctuelles 120
III.4.6.2 Cas des particules de rayon r_p 122
III.4.7 Validation du modèle 123
III.5 Résolution dans l'espace de Laplace 126
III.5.1 Expression de la transformée de Laplace du flux 127
III.5.1.1 Convection et diffusion 127
III.5.1.2 Convection, diffusion et rétention 128
III.5.2 Résolution 129
III.5.2.1 Dans l'espace de Laplace 129
III.5.2.2 Retour à l'original des transformées de Laplace 130
III.6 Résultat des simulations 131
III.6.1 Simulations 131
III.6.1.1 Micromodèle "droit" 132
III.6.1.2 Micromodèle "carré" 139
III.6.2 Utilisation de l'algorithme de Stehfest 143
III.6.2.1 Diffusion seule 144
III.6.2.2 Diffusion et rétention 148
III.6.3 Validation qualitative 151
III.6.3.1 Expériences sur colonnes 151
III.6.3.2 Tests dans l'aquifère de Drigg 155
III.6.3.3 Expériences sur colonnes du LCPC 158
III.7 Conclusion 159
CONCLUSION 161
BIBLIOGRAPHIE 163
ANNEXE 167

LISTE DES FIGURES

Page

Figure 1.1 Courbes d'énergie libre d'interaction de deux particules colloïdales. 5

Figure II.1 : Schéma de la distribution non uniforme des vitesses entre les grains du milieu poreux. 10

Figure II.2 : Illustration de la dispersion à l'échelle d'une stratification. 11

Figure II.3 : Illustration de l'effet longitudinal et de l'effet transversal de la diffusion moléculaire 12

Figure II.4 : Relation entre la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire (in Bear, 1972) 13

Figure II.5 : Calcul de D'_L avec une expérience de transfert mono-dimensionnel (d'après Bear, 1972). 14

Figure II.6 : Mécanismes de transfert en fonction du nombre de Péclet (d'après Bear, 1972). 16

Figure II.7 : Organigramme de résolution numérique du système d'équations dans le cas général (d'après Fried, 1972) 20

Figure II.8 : Organigramme de résolution du système d'équations dans le cas des hypothèses du traceur (d'après Fried, 1972) 21

Figure II.9 : Mécanismes élémentaires de capture de particules sur un modèle de grain : un collecteur cylindrique. 22

Figure II.10 : Illustration des mécanismes (1) et (2) (d'après Chauveteau et al., 1991). 24

Figure II.11 : Illustration du mécanisme (10). (d'après Chauveteau et al., 1991) 25

Figure II.12 : Représentation graphique des isothermes. 27

Figure II.13 : Conditions initiales de l'expérience de Taylor (1953). 30

Figure II.14 : Profil des vitesses dans le tube capillaire 30

Figure II.15 : Rapport de la vitesse de la particule sur la vitesse moyenne de l'écoulement en fonction de la distance à l'axe du tube capillaire 32

Figure II.16 : Courbe d'émergence en fonction de t / tp_0 33

Figure II.17 : Représentation graphique de la solution (d'après Bear, 1972) 37

Figure II.18 : Courbe représentative de la concentration réduite (d'après Bear, 1972) 45

Figure II.19 : Solutions monodimensionnelles de l'équation de la dispersion (Gupta et Greenkorn, 1973) 59

Figure II.20 : Profil des vitesses pour des valeurs différentes de r_p 67

Figure II.21 : Courbes comparatives des deux expressions des vitesses moyennes. 70

Figure II.22 : Courbe du facteur de transfert en fonction du rayon des particules. 71

Figure II.24 : Courbe de $\Re_p$ en fonction de la taille des particules 75

Figure III.1 : Motifs de base des micro-modèles. 92

Figure III.2 : Une photographie d'un micro-réseau. 92
Figure III.3 : Numérotation des noeuds du réseau. 93
Figure III.4 : Modèle conceptuel du réseau poreux 96
Figure III.5 : Modèle conceptuel d'un lien 97
Figure III.6 : Illustration des deux phases de remplissage d'un lien 104
Figure III.7: Modélisation de la rétention dans un lien. 105
Figure III.8 : Traversée d'un noeud par un front de particules colloïdales dans un réseau "droit" 108
Figure III.9 : Illustration de la solution de l'avance à l'émergence. 109
Figure III.10 : Comparaison de la courbe d'émergence d'un micromodèle (une ligne, un motif droit) avec celle d'un tube droit de longueur égale à trois fois celle d'un lien. 124
Figure III.11: Courbes d'émergence 126
Figure III.12 : Courbes d'émergence du micromodèle droit dans le cas d'une dispersion cinématique 133
Figure III.13 : Courbes d'émergence du micromodèle droit en fonction de la taille des particules dans le cas d'une dispersion cinématique. 133
Figure III.14 : Vitesse et dispersion en fonction de la taille des particules pour le micromodèle droit dans le cas d'une dispersion cinématique. 134
Figure III.15 : Courbes d'émergence en fonction de la taille des particules dans le cas du micromodèle droit, d'une dispersion cinématique et d'une rétention. 135
Figure III.16 : Vitesse et dispersion des particules en fonction de leur taille dans le micromodèle droit après ajout de la rétention 136
Figure III.17 : Comparaison des courbes d'émergence qui correspondent à la dispersion cinématique d'une part et à la dispersion cinématique et la rétention d'autre part. 137
Figure III.18 : Comparaison des courbes d'émergence pour des valeurs différentes des vitesses d'échange. 138
Figure III.19 : Allure des courbes d'émergence pour le micromodèle carré (dix lignes) dans le cas d'une dispersion cinématique. 139
Figure III.20 : Courbes d'émergence en fonction de la taille des particules dans le cas du micromodèle carré et d'une dispersion cinématique. 140
Figure III.21 : Vitesse et dispersion en fonction de la taille des particules pour le micromodèle carré. 141
Figure III.22 : Courbes d'émergence pour le micromodèle carré dans le cas d'une dispersion cinématique et d'une rétention. 141
Figure III.23 : Comparaison des courbes d'émergence du micromodèle carré en présence et en absence de rétention. 142
Figure III.24 : Courbes d'émergence en fonction de la taille des particules pour le micromodèle carré, dans le cas d'une dispersion cinématique et d'une rétention. 142
Figure III.25 : Vitesse et dispersion en fonction de la taille des particules pour un micromodèle carré dans le cas d'une dispersion cinématique et d'une rétention. 143

Figure III.26 : Comparaison des courbes d'émergence données par la somme des 10 (resp. 9) premiers termes de l'algorithme de Stehfest lorsque $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$ et Pe=5. 144

Figure III.27 : Courbes d'émergence lorsque $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$ pour a) Pe = 5 et b) Pe = 0,5. 145

Figure III.28 : Comparaison des courbes d'émergence données par la somme des 10 (resp. 9) premiers termes de l'algorithme de Stehfest lorsque C = 0 et Pe = 5. 146

Figure III.29 : Courbes d'émergence lorsque C = 0 pour a) Pe = 5 et b) Pe = 0,5. 147

Figure III.30 : Courbes d'émergence en présence de rétention lorsque $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$ pour a) Pe = 5 et b) Pe =0,5. 149

Figure III.31 Courbes d'émergence en présence de rétention lorsque (C =0) 150

Figure III.32 Courbe d'émergence du traceur ^{36}Cl d'une colonne de sable de Drigg remanié (d'après Harrison et al., 1990). 153

Figure III.33 Courbe d'émergence des boules de latex jaune-vert de 0,055 µm d'une colonne de sable de Drigg remanié (d'après Harrison et al, 1990). 153

Figure III.34 Courbes d'émergence des boules de Latex jaune-vert de 0,055 µm d'une colonne de sable de Drigg intacte (d'après Harrison et al, 1990). 155

Figure III.35 Dispersion en fonction de la vitesse, expérience 1, trou de forage D224 (d'après Grindrod et al., 1994). 157

Figure III.36 $D_{colloïde}$ / $D_{traceur}$ en fonction de $U_{colloïde}$ / $U_{traceur}$ (d'après Grindrod et al., 1994). 157

Figure III.37 Réponses aux impulsions dans une colonne propre (d'après de Cayeux, 1990). 158

LISTE DES TABLEAUX

Page

Tableau 1.1 Détermination de la population colloïdale dans l'eau de référence Gohy-2227 par des techniques photo-acoustiques et par filtration fine. (d'après Kim, 1989).....6

Tableau 1.2 Concentrations (mol/L^{-1}) des éléments obtenus par filtration fine de l'eau de référence Gohy-2227 (à Gorleben) préfiltrée à (1000 nm) avec des tailles de pores différentes et par filtration à 0.4 µm. (d'après Kim, 1989) 8

Tableau II.1 : Classification des mécanismes de rétention (d'après Chauveteau et al., 1991) 23

Tableau II.2 : Paragraphes traitant des cas de dispersion étudiés. 29

Tableau II.3 : Classification des cas de dispersion étudiés. 85

Tableau III.1 : Données de validation du modèle. 123

Tableau III.2 : Données des simulations. 132

Tableau III.3 : La durée t_{pmax} au bout de laquelle la fonction impulsion de particules est épuisée en fonction de la taille des particules dans le cas d'une dispersion cinématique. 134

Tableau III.4 : La durée t_{pmax} au bout de laquelle la fonction impulsion de particules est épuisée en fonction de la taille des particules dans le cas d'une dispersion cinématique et d'une rétention. 136

Tableau III.5 : Données des simulations de Stehfest. 144

Tableau III.6 : Dispersions lorsque le traceur subit une diffusion sans rétention. 148

Tableau III.7 : Dispersions lorsque le traceur subit une diffusion rétention. 151

LISTE DES SYMBOLES

C concentration des particules mobiles, ML^{-3}.
C_0 concentration injectée à l'entrée du lien, ML^{-3}.
C_d concentration des particules retenues, ML^{-3}.
C_{max} valeur maximale de la concentration, ML^{-3}.
C_p concentration de particules colloïdales injectée, ML^{-3}.
$C(i,t)$ concentration des particules colloïdales au noeud i à l'instant t, ML^{-3}.
$C_k(i,j,t)$ concentration du $k^{ème}$ compartiment du lien ij, ML^{-3}.
$C_S(i,j,t)$ concentration de sortie du lien ij, ML^{-3}.
$\overline{C}(L,t)$ concentration moyenne des particules à la sortie du lien, ML^{-3}.
$\overset{*}{C}(x,s)$ transformées de Laplace de C(x,t).
$\overset{*}{C}_d(x,s)$ transformées de Laplace de C(x,t) et de C_d(x,t).
ΔC_d concentration des particules colloïdales retenues, ML^{-3}.
D coefficient de dispersion cinématique, L^2T^{-1}.
D_0 coefficient de diffusion moléculaire en milieu poreux, L^2T^{-1}.
D' coefficient de dispersion hydrodynamique, L^2T^{-1}.
D'_L coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinale, L^2T^{-1}.
d diamètre du lien, L.
d_0 coefficient de diffusion moléculaire dans un domaine fluide, L^2T^{-1}.
$dif(i,t)$ concentration des particules colloïdales qui diffusent d'un lien vers le noeud i, ML^{-3}.
$dif_k(i,j,t)$ concentration des particules colloïdales qui diffusent du compartiment k vers le compartiment k+1, ML^{-3}.
F facteur de formation.
F_p facteur de transfert relatif.
g accélération de la gravité, LT^{-2}.
I intégrale calculée en annexe.
$\overset{*}{J}_{ij}(x,s)$ transformée de Laplace du flux des particules colloïdales qui parcourent le lien ij.
$K_{1,2}$, h vitesses des échanges, T^{-1}.
K_r coefficient de retard.
k perméabilité intrinsèque, L^2.
$k_{1,2,d}$ coefficients des isothermes.
$k_{8,9}$ nombre de compartiments qui correspondent respectivement à des rendements de 80% et de 90% à la sortie du lien.
k_{ij} nombre des sous-compartiments qui forment chaque compartiment.
L longueur du lien, L.
$L_\alpha(X,Y)$ opérateur d'interpolation linéaire.
M/S masse de particules colloïdales injectées par unité de surface, ML^{-2}.
M_0 masse de particules colloïdales injectées par unité de surface, ML^{-2}.
$M_a(X)$ opérateur mathématique.
$m(i,t)$ masse des particules colloïdales au noeud i à l'instant t, M.
n porosité.

nbv nombre de noeuds du micromodèle.
nbv1 nombre de coordination du micromodèle.
nc_{ij} nombre de compartiments qui divisent le lien ij.
nlk(j,i) table des liens.
nv(j,i) table des noeuds.
P_e nombre de Péclet de diffusion moléculaire en millieu poreux.
P_i pression au noeud i, $ML^{-1}T^{-2}$.
Q_{ij},a(i,j) débit de l'eau dans un lien, L^3T^{-1}.
R rayon d'un lien du micromodèle, L.
R_a taux de rétention des particules colloïdales.
R_e nombre de Reynolds.
$\Re_p$ rapport du flux injecté sur le flux sorti, MT^{-1}/MT^{-1}.
r_p rayon de la particule colloïdale, L.
$t_p(L,r)$ durée de parcours du lien de longueur L par une particule située à r de l'axe du tube, T.
$t_{p,max}$ durée de parcours maximale du lien, T.
$t_{p0}(L)$ durée de parcours minimale du lien de longueur L, T.
$\bar{t}_p$ durée de parcours moyenne du lien par le traceur, T.
$\bar{t}_p(r_p)$ durée de parcours moyenne du lien par le traceur, T.
U vitesse de Darcy, LT^{-1}.
u vitesse effective, LT^{-1}.
V(i) volume du noeud i, L^3.
V(r) vitesse effective d'une particule située à la distance r de l'axe du lien, LT^{-1}.
$V(r_p,r)$ vitesse effective d'une particule de rayon r_p située à r de l'axe, LT^{-1}.
$V_g(r)$ vitesse du centre de gravité d'une particule colloïdale, LT^{-1}.
V_{max} vitesse maximale des particules dans un lien, LT^{-1}.
$\bar{V}$ vitesse de l'écoulement, LT^{-1}.
$\bar{V}(r_p,R)$ vitesse moyenne de transfert des particules colloïdales, LT^{-1}.
β_8, β_9 Récupération de particules à la sortie du lien égale respectivement à 80% et à 90%.
δ fonction de Dirac.
ρ masse volumique de l'eau, ML^{-3}.
σ volume des particules retenues par unité de volume du milieu poreux, L^3/L^3 (chap. II) et écart type (chap. III).
μ viscosité dynamique, $ML^{-1}T^{-1}$.

INTRODUCTION

Les modèles sont présents partout autour de nous et même dans notre communication car notre langage naturel est aussi un modèle. Les modèles sont en particulier des outils de travail de choix pour la connaissance scientifique. Il est difficile d'imaginer qu'il en soit autrement puisque la mission élémentaire de la science qui est de *"comprendre et de faire comprendre"* est aussi la base de la construction des modèles. En effet, la démarche de la modélisation consiste à partir d'un phénomène réel, qui est un fragment de la réalité perçu au travers d'observations ou de données expérimentales, à créer des concepts, des images et d'autres entités fictives susceptibles de décrire ce phénomène. Le but poursuivi par toute modélisation est la reproduction, voire la prévision de l'objet. En transcendant cet objet, le modèle aspire à le *"dire"* dans un langage qui lui est propre. Intimement et fatalement lié à ce langage, le modèle profite des avantages de souplesse de manipulation que celui-ci lui offre mais il subit aussi ses inconvénients. Le modèle peut être amélioré et optimisé par une meilleure caractérisation des entités fictives définies et de leurs relations mutuelles et mener ainsi à une compréhension et une simulation de ces objets et du phénomène modélisé. Mais, il lui est impossible de dépasser les limites de ce moule.

Les modèles sont très utiles et très utilisés dans toutes les disciplines scientifiques. Qu'ils soient biologiques, chimiques, physiques ou mathématiques, ces modèles sont bâtis en respectant une certaine cohérence interne et dans le but de concevoir, d'énoncer et de communiquer l'objet qui les intéresse. Notre modélisation s'inscrit dans la famille des micromodèles bidimensionnels employés depuis plusieurs années pour la simulation des phénomènes qui ont lieu lors de l'écoulement de l'eau dans un milieu poreux (écoulements polyphasiques, mécanismes de piégeage,etc.). Notre contribution concerne plus précisément la modélisation du transfert des particules colloïdales dans un milieu poreux. Elle constitue l'une des trois approches entreprises par le Centre de Géologie de l'Ingénieur et son partenaire anglais, le British Geological Survey, dans l'étude de ce phénomène. De son côté, le B.G.S. a en effet effectué des tests dans l'aquifère de Drigg et des expériences sur des colonnes de sable provenant de ce même aquifère (Harrison I. et al, 1990 et Grindrod P. et al., 1994).

L'étude du transfert de particules colloïdales est importante parce que, lorsqu'ils sont liés à ces particules, les polluants peuvent migrer plus vite et plus loin que lorsqu'ils sont en simplement en solution (Mc Dowell-Boyer et al., 1986, Vilks P., 1994). Les interactions physico-chimiques et mécaniques des particules colloïdales entre elles et avec le squelette du milieu poreux peuvent favoriser le transfert de ces polluants. Le propos de cette recherche est de simuler le transfert et la rétention des particules colloïdales dans le cadre uniquement mécanique.

Le problème posé consiste à modéliser la dispersion et la rétention éventuelle de particules colloïdales dans un milieu poreux. Ce problème est délicat à résoudre avec les méthodes usuelles d'analyse numérique (couplage d'équations aux différentielles partielles). Ceci nous a incité à préférer à cette approche celle du milieu discret équivalent des

micromodèles. En conférant aux particules le plus de comportements physiques possible à l'échelle du lien, nous espérions retrouver le comportement macroscopique décrit par ces équations.

Un micromodèle est formé d'une série de sous-modèles. Le sous-modèle de structure définit la géométrie des liens, éléments de base du réseau. Les sous-modèles d'écoulement et de transfert pour lesquels nous avons écrit certaines procédures et nous avons adapté certaines autres aux besoins de cette recherche définissent les règles de l'écoulement, du transfert et de la rétention.

L'ensemble de notre travail est présenté en trois parties organisées suivant le cheminement de la démarche de modélisation. Dans une première partie, nous avons essayé de décrire le phénomène de transfert de particules colloïdales dans un milieu poreux réel qui est l'objet de notre modélisation. Pour cela, nous avons donné la raison qui justifie cet intérêt et qui est que ces particules facilitent le transfert des polluants. Nous avons illustré l'importance de ces particules colloïdales aussi bien du point de vue quantitatif qu'en ce qui concerne leur contribution au transfert de polluants. Enfin, nous avons essayé d'expliquer cette importance par leurs propriétés. Constatant la richesse de ce sujet, nous avons d'emblée simplifié l'objet à modéliser et nous l'avons assimilé au transfert en solution d'éléments pouvant être retenus par filtration.

Grâce à une approche analytique, nous nous sommes attaché, dans une deuxième partie, à démêler les grands traits de la physique de ce phénomène. Nous avons tenté de comprendre et de quantifier les contributions des mécanismes de dispersion et de rétention dans le phénomène de transfert. Au fur et à mesure, nous avons émis des hypothèses et nous avons fait des choix qui allaient servir comme fondements pour notre modélisation.

Après avoir présenté l'objet à modéliser dans une première partie et l'avoir analysé dans une deuxième partie, nous avons, dans une troisième partie, présenté les modèles proprement dits et leurs résultats. Un premier exercice de modélisation a été effectué en partant d'une conceptualisation très simple du milieu poreux sous la forme d'un réseau de noeuds possédant un certain volume et de liens capillaires sans volume. Il a permis de découvrir un certain nombre de difficultés que rencontre ce type de modélisation. Le modèle proprement dit a essayé d'éviter ces difficultés tout en s'inscrivant dans la même philosophie qui consiste à modéliser les mécanismes physiques à l'échelle du pore. Devant l'impossibilité pour ce modèle de tenir compte convenablement de la diffusion moléculaire, une méthode de résolution employant la transformation de Laplace a été employée.

CHAPITRE I
LES COLLOIDES, VECTEURS POTENTIELS DU TRANSFERT HYDRODYNAMIQUE DES POLLUANTS

I.1 INTRODUCTION

Dans les problèmes qui traitent des écoulements, on ne s'intéresse qu'à l'influence de la géométrie des pores sur l'évolution de l'énergie caractérisée par la charge hydraulique. Dans les problèmes qui traitent du transfert de particules, on s'intéresse non seulement à ces interactions entre l'eau et la paroi des pores, mais aussi aux autres interactions qui peuvent exister entre les éléments transportés d'une part et entre ceux-ci et l'eau ou la paroi des pores d'autre part.

Dans cette recherche, nous nous occuperons plus particulièrement du transfert des particules colloïdales dans un milieu poreux saturé d'eau. Leur importante surface spécifique, leur grande aptitude à réagir avec des produits dissous, la facilité avec laquelle ils peuvent acquérir une charge surfacique, leur sensibilité aux conditions de l'écoulement et d'autres caractéristiques en font des sites privilégiés de fixation, de transfert, voire d'accélération du transfert de polluants quand leur vitesse de déplacement est plus élevée que la vitesse moyenne de l'écoulement de l'eau.

Ces particules colloïdales ne constituent pas des phases mobiles indépendantes de l'eau. Aucune surface de séparation ne les isole. Elles s'intègrent dans l'unique phase fluide où leur concentration varie de manière continue.

I.2 DEFINITION DES PARTICULES COLLOIDALES

Les particules colloïdales sont des particules dont la taille varie entre 10^{-3} µm et 1 µm (Mills et al., 1991).

Pour des particules de cette taille, l'influence des forces de gravitation est négligeable devant celle du mouvement Brownien.

Les particules colloïdales d'une eau souterraine peuvent provenir de plusieurs origines (Mc Dowell-Boyer et al., 1986). Elles peuvent s'être détachées des matrices minérales (particules siliceuses par exemple). Elle peuvent s'être formées in-situ suite à une sursaturation en solutés minéraux (oxydes de fer par exemple). Elles peuvent être des virus ou de petites bactéries. Elles peuvent être aussi des émulsions ou des micro-émulsions constituées de fines

gouttelettes (émulsion benzène-eau de taille colloïdale par exemple). Elles peuvent être aussi des macromolécules agglomérées en une structure micellaire (des molécules d'acide humique agglomérées par exemple). Ceci peut avoir lieu lorsqu'elles sont présentes en grande concentration. Elles peuvent être enfin des particules introduites directement depuis la surface du sol.

I.3 PROPRIETES SPECIFIQUES DES PARTICULES COLLOIDALES

L'existence et le transfert des particules colloïdales dépend de leurs interactions mutuelles, de leurs interactions avec l'eau et la roche qui constituent le milieu où elles évoluent et de leurs interactions avec les produits dissous.

Parmi les conditions favorables à la formation et au transfert des particules colloïdales, nous pouvons citer :

- une altération poussée de la roche ;
- une présence importante d'argile ;
- une eau pauvre en ions et riche en fer et en silicium qui assure la stabilité de ces particules colloïdales ;
- une variation du pH et du potentiel Rédox de l'eau le long de ses chemins d'écoulement ;
- un écoulement rapide de l'eau.

Les particules colloïdales naturelles peuvent résulter de la mise en suspension de fines particules arrachées à la roche environnante sous l'effet de contraintes mécaniques ou chimiques. Elles peuvent aussi provenir de la destruction d'agrégats causée par une modification de la force ionique ou hydrodynamique de l'eau.

Certaines d'entre elles, comme les systèmes colloïdaux micellaires, moléculaires et les associations macromoléculaires, sont hydrophiles. Elles sont en général faiblement chargées. Elles retiennent des molécules d'eau et tendent à demeurer dans la phase continue. D'autres, comme les dispersoïdes, sont hydrophobes. Elles sont généralement chargées et sont caractérisées par un fort potentiel d'échange ionique. Des forces mécaniques ou électriques sont nécessaires pour les disperser.

Les particules colloïdales naturelles acquièrent une charge électrique généralement négative par plusieurs mécanismes dont l'ionisation de certains ions présents en surface suite à des variations du pH de l'eau. Leur capacité d'adsorption de la matière dispersée, parfois nocive, est due à cette charge. Comme d'autre part, elles possèdent de grandes surfaces spécifiques, elles constituent des sites de fixation de polluants particulièrement étendus.

A cause de cette charge électrique aussi, les particules colloïdales mobiles dans l'eau souterraine se voient entourer par des ions de charge opposée. Il se crée autour d'elles un nuage d'ions de charge opposée appelé *"double-couche"*.

Les particules colloïdales constituent des systèmes en équilibre instable. Leur instabilité peut avoir plusieurs origines dont la modification des caratéristiques physico-chimiques de l'eau et l'interaction des particules colloïdales entre elles. Elle se manifeste sous plusieurs aspects. Les particules colloïdales peuvent précipiter ou floculer et leur taille peut varier au

cours du temps. Certaines particules colloïdales comme les élément micellaires augmentent de volume au cours du temps en fixant de plus en plus de matière dissoute et finissent par floculer (J. Duclaux, 1922). L'oxyde de fer colloïdal, par exemple, précipite à la suite d'une variation de pH accompagnée d'une oxygénation. D'autres se rompent en plusieurs parties ou même se dissolvent entièrement.

Dans un milieu où les conditions électriques sont invariantes, deux particules colloïdales peuvent s'agréger par simple collision. En s'approchant l'une de l'autre, elles commencent à interagir à partir d'une certaine distance qui dépend de l'épaisseur de leurs double-couches respectives. Ayant une charge de même nature, celles-ci se repoussent. Soumises simultanément à cette force répulsive et aux forces de Van der Waals, ces particules colloïdales constituent un système dont la courbe d'énergie libre d'interaction *(Fig. I.1)* est caractérisée par la présence d'un pic ou encore d'un seuil d'interaction au-delà duquel les deux particules sont liées.

La stabilité ultérieure de ce système dépend par conséquent de la hauteur de ce pic et de la plus ou moins grande facilité qu'ont les particules colloïdales en présence à franchir cette barrière sous l'effet du mouvement Brownien. Autrement dit, quand les conditions électriques sont constantes, un système du type (a) peut devenir instable par augmentation de la température donc de l'énergie de collision ou par abaissement de la hauteur de barrière. Pour un système du type (b) et si la profondeur du minimum est suffisante, il y a floculation. De petits agrégats ou flocs peu résistants se forment alors.

Enfin, aucune de ces formes d'instabilité n'est définitive. Des changements dans les conditions physico-chimiques ou hydrodynamiques tels qu'une variation du pH ou un changement de la vitesse d'écoulement peuvent disperser ces particules colloïdales.

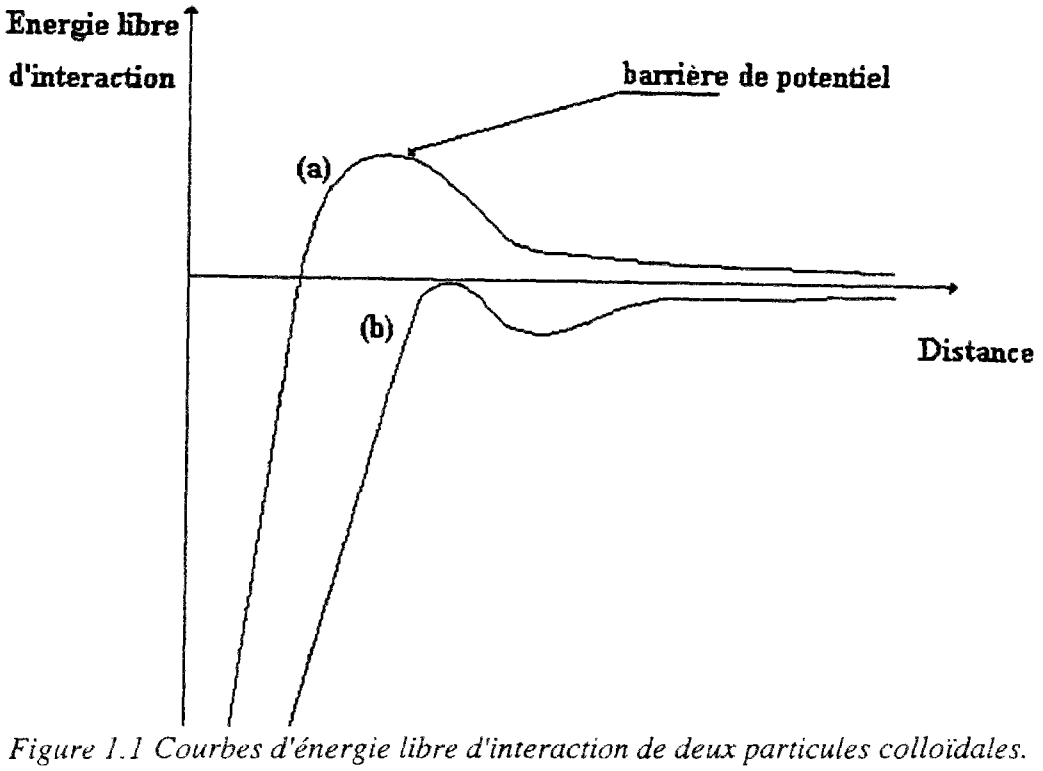


Figure 1.1 Courbes d'énergie libre d'interaction de deux particules colloïdales.

I.4 IMPORTANCE DES PARTICULES COLLOIDALES

L'observation sur le terrain montre que les polluants fixés sur des particules colloïdales peuvent migrer plus vite et plus loin que s'ils étaient simplement en solution.

Plusieurs chercheurs ont évoqué le rôle important que jouent les particules colloïdales pour favoriser le transfert des polluants. Mc Carthy et Zachara (1989) ont montré que les particules colloïdales mobiles dans les formations superficielles pouvaient adsorber sur leur surface de la matière dispersée dans l'eau. Keely (1989) a remarqué que le pompage mettait en mouvement des particules colloïdales dans les aquifères. Ainsi, l'eau de puits voisins de sites de stockage de déchets liquides pouvait être contaminée ; des particules argileuses provenant des formations adjacentes pouvaient adsorber les polluants hydrophobes s'échappant des containers et pouvaient ensuite être amenées dans les puits par le seul mouvement de la nappe d'eau. Corapcioglu (1988, 1990) a noté aussi que des particules argileuses provenant de boues de sondage pouvaient migrer vers l'aquifère durant le creusement d'un puits. Elles pouvaient ensuite fixer des polluants.

Intervalles des tailles (nm)	Taille moyenne employée (nm)	Signal photoacoustique (µV/mJ)	Population colloïdale (particule/L)
1000-400	700	4.38 +/- 0.08	(3.9 +/- 0.1) * 10^{9}
400-100	250	6.54 +/- 1.23	(3.9 +/- 0.7) * 10^{11}
100-80	90	2.75 +/- 0.20	(1.4 +/- 0.1) * 10^{13}
80-10	45	2.63 +/- 0.26	(5.5 +/- 0.6) * 10^{13}
15-2	8.5	3.21 +/- 0.32	(1.9 +/- 0.2) * 10^{17}
10-1	5.5	1.53 +/- 0.15	(3.4 +/- 0.3) * 10^{17}
signal d'excitation		0.70 +/- 0.10	

Tableau 1.1 Détermination de la population colloïdale dans l'eau de référence Gohy-2227 par des techniques photo-acoustiques et par filtration fine. (d'après Kim, 1989)

Depuis un certain temps, les chercheurs se sont rendu compte que les particules colloïdales pouvaient transporter des radio-nucléïdes à des distances plus grandes que celles qu'on pouvait déduire des expériences sur colonne effectuées en laboratoire. Chamblin et Eichholz (1968) ont suggéré que le transfert par l'intermédiaire de particules fines pouvait être un mode significatif de migration des radio-nucléïdes.

Mc Carthy et Zachara (1989) ont remarqué que si on ne réussissait pas à tenir compte du rôle favorable au transfert des polluants que jouent les particules colloïdales, on aboutirait à une dangereuse sous-estimation des distances que ceux-ci pouvaient atteindre.

Etudiant le site de CIGAR LAKE (Canada) contenant un gisement d'Uranium et qui peut constituer un analogue d'un dépôt de déchets nucléaires, Vilks (1994) a remarqué que, même si moins de 0,01 % des radionucléïdes d'un volume de roche donné sont susceptibles de former des radiocolloïdes, le flux de ces radiocolloïdes peut devenir important à l'échelle du temps géologique. D'autre part, il a montré que les plus petites particules colloïdales organiques au moins, ont parcouru de longues distances à travers le grès.

Shepard et al. (1980) ont démontré que le matériau micrométrique colloïdal qui se trouve dans le sol jouait un rôle important dans la fixation des radio-nucléïdes. Le *tableau 1.1* donne la constitution en particules colloïdales d'une eau dans un aquifère de Gorleben. Cette eau de référence Gohy-2227 a été étudiée dans le cadre du Programme Européen de Gestion et de Stockage des Déchets Nucléaires (J.I. Kim, 1989). La distribution en tailles et en proportions du tableau a été obtenue par des techniques de comptage photo-acoustique et de filtration fine employant des pores de plusieurs dimensions. Les résultats montrent que la taille de la majeure partie des particules colloïdales est comprise entre 10^{-3} μm et $15\ 10^{-3}$ μm.

Le *tableau 1.2* donne les concentrations d'éléments minéraux et de particules colloïdales dans la même eau. La majeure partie (~ *81 %*) des éléments trivalents et tétravalents tels que *Fe*, *Th* et *Zr* sont liés à des particules colloïdales dont le diamètre est supérieur à *2 nm*. Au contraire, *12%* environ seulement des éléments divalents le sont. Presque *90 %* des *Th* et *U* qui se trouvent dans cette eau sont liés à des particules colloïdales de taille supérieure à $15\ 10^{-4}$ μm. Ceci montre l'importance de la surface spécifique des particules colloïdales et de leur charge surfacique dans la fixation des produits radio-actifs.

I.5 CONCLUSION

Pour comprendre ce phénomène de transfert de particules colloïdales, deux approches fondamentalement différentes existent. La première approche est une approche globale qui s'appuie sur le concept du Volume Elémentaire Représentatif. Elle consiste à tenir compte des mécanismes d'écoulement, de formation et de disparition des particules colloïdales par l'intermédiaire de paramètres quantificateurs constants à l'échelle de ce V. E. R.

La seconde approche est au contraire une approche locale. A l'image de la dynamique moléculaire, elle s'intéresse aux particules colloïdales individuellement. Elle consiste d'abord à les doter des mécanismes locaux d'agrégation, de désagrégation et de rétention caractéristiques de ces particules. Elle consiste ensuite à essayer de retrouver le comportement de ces particules à une échelle plus grande par une méthode d'intégration.

La recherche qui va être présentée dans les chapitres suivants s'inspire de la seconde approche. Partant de composantes élémentaires du milieu poreux auxquels sont affectés des mécanismes locaux d'écoulement et de transfert, on essaie de comprendre et de simuler le phénomène de transfert de particules colloïdales à l'échelle d'un assemblage d'un grand nombre de ces composantes élémentaires.

Elément	Concentration dans l'eau filtrée à 400nm	Concentration des colloïdes retenus sur un filtre de 400nm	Concentration des colloïdes retenus sur un filtre de 100nm.	Concentration des colloïdes retenus sur un filtre de 15nm.	Concentration des colloïdes retenus sur un filtre de 2nm.
Ra ($*10^{-7}$)	3.38 +/- 0.69	0.1	0.05	0.15	0.32
Ca ($*10^{-4}$)	5.12 +/- 0.40	0.00	0.03	0.12	0.58
Ce ($*10^{-8}$)	4.41 +/- 0.24	0.02	*1.02*	*2.93*	3.51
Co ($*10^{-9}$)	9.91 +/- 0.78	0.13	1.18	2.40	5.86
Eu ($*10^{-9}$)	1.62 +/- 0.02	0.00	0.18	0.61	1.18
Fe ($*10^{-6}$)	4.58 +/- 0.52	0.66	2.73	3.00	3.44
Hf ($*10^{-9}$)	5.23 +/- 0.06	0.01	0.30	1.00	4.11
La ($*10^{-8}$)	1.79 +/- 0.01	0.00	0.38	1.27	1.33
Lu ($*10^{-9}$)	1.82 +/- 0.07	0.00	0.11	0.36	1.28
Nd ($*10^{-8}$)	1.87 +/- 0.12	0.01	0.46	1.31	1.57
Sb ($*10^{-10}$)	3.93 +/- 0.77	0.10	0.54	0.93	2.23
Sc ($*10^{-8}$)	2.96 +/- 0.24	0.01	0.22	0.76	2.36
Se ($*10^{-9}$)	2.20 +/- 0.20	0.01	0.22	0.66	1.96
Sr ($*10^{-6}$)	2.34 +/- 0.33	0.00	0.03	0.09	0.26
Tb ($*10^{-9}$)	1.33 +/- 0.13	0.00	0.17	0.47	1.14
Th ($*10^{-9}$)	7.23 +/- 0.73	0.03	2.02	5.52	6.68
U ($*10^{-9}$)	3.62 +/- 0.10	0.06	0.52	1.39	2.57
Yb ($*10^{-9}$)	6.07 +/- 0.23	0.01	0.40	1.35	4.74
Zn ($*10^{-6}$)	1.03 +/- 0.29	0.03	0.14	0.24	0.28
Zr ($*10^{-7}$)	9.34 +/- 1.50	0.01	0.41	1.34	6.97

* Les concentrations des colloïde se rapportent à un volume de 1L de la solution.

Tableau 1.2 Concentrations (mol/L^{-1}) des éléments obtenus par filtration fine de l'eau de référence Gohy-2227 (à Gorleben) préfiltrée à (1000 nm) avec des tailles de pores différentes et par filtration à 0.4 µm. (d'après Kim, 1989)

CHAPITRE II

TRANSFERT DES PARTICULES COLLOIDALES DANS UN MILIEU POREUX : MISE EN EQUATION - SOLUTIONS ANALYTIQUES

II.1 INTRODUCTION

Pour simuler un phénomène, il est nécessaire de le formaliser au préalable. C'est ce que nous ferons, dans ce chapitre, à propos du transfert des particules colloïdales dans un milieu poreux.

Nous commencerons par présenter les mécanismes élémentaires de ce mode de transfert de matière en milieu poreux. Nous définirons et illustrerons la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique. Nous nous intéresserons en outre aux mécanismes de rétention. Cette partie aboutira à l'établissement d'une équation généralisée de la dispersion.

Nous résoudrons ensuite l'équation obtenue dans des cas d'écoulements mono-dimensionnels. Le choix de la dimension unitaire de l'écoulement n'est pas fortuit. Il est dicté par le but de cette recherche qui consiste à simuler le transfert de particules colloïdales dans un milieu poreux particulier : un réseau de tubes capillaires droits.

L'étude de l'équation de la dispersion par les différents modèles analytiques précédents nous renseignera sur la physique du transfert des particules colloïdales. Comme chaque exemple qui sera présenté tiendra compte d'une combinaison particulière des mécanismes élémentaires, elle nous permettra de connaître la nature et l'importance relative de la contribution de ces mécanismes élémentaires au phénomène global.

Nous supposerons d'abord que les particules colloïdales sont ponctuelles. Nous pourrons alors les assimiler à un traceur. Nous supposerons ensuite qu'elles possèdent une taille non nulle. En comparant les solutions correspondant aux deux hypothèses, nous pourrons ainsi appréhender l'influence de la taille des particules sur leur transfert.

II.2 TRANSFERT DES PARTICULES COLLOIDALES DANS UN MILIEU POREUX : COMPREHENSION ET QUANTIFICATION

L'expression mathématique du transfert est d'ordinaire subdivisée en un terme convectif qui représente le mouvement moyen des particules et un terme dispersif qui rend compte des effets des hétérogénéités rencontrées par celles-ci (d'après De Marsily, 1981).

II.2.1 La convection

C'est le phénomène le plus intuitif du transport : sous l'action d'un gradient de charge hydraulique, les particules colloïdales en suspension se déplacent avec le fluide interstitiel, ce qui fait que la concentration en particules colloïdales dans les différents points du domaine de l'écoulement varie au cours du temps.

Ce terme se calcule à partir d'une vitesse moyenne fictive : la vitesse de Darcy : ce qui revient à négliger la complexité du champ de vitesses réel ou encore à supposer que l'écoulement concerne tout le milieu poreux. Bien que cette hypothèse ne soit pas vraie dans le cas général, l'utilisation de cette vitesse de Darcy est intéressante car, intégrée sur une section, elle aboutit à un calcul exact du flux.

II.2.2 La dispersion hydrodynamique

C'est un phénomène de mélange essentiellement lié à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques. Elle se manifeste par l'établissement et l'évolution d'une zone de transition entre deux domaines de la phase fluide ayant des compositions différentes.

Cette dispersion résulte de l'action combinée de deux phénomènes généralement indissociables : une dispersion cinématique et une diffusion moléculaire.

II.2.2.1 La dispersion cinématique

Elle est due à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses du fluide dans le milieu poreux. Ce phénomène s'observe à différentes échelles :

- A l'échelle du pore

L'écoulement s'effectue avec un régime de vitesses qui diffère d'un point à un autre d'une section normale aux lignes de courant. Comme la vitesse est nulle à la frontière entre la paroi du pore et le fluide, un gradient de vitesse s'établit et il se produit un étalement progressif des particules colloïdales par rapport à la convection pure.

- De pore à pore

Comme les pores sont de différentes tailles, les vitesses maximales et moyennes des particules transportées diffèrent d'un pore à un autre (fig. II.1).

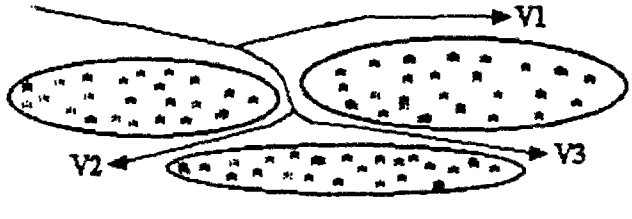


Figure II.1 : Schéma de la distribution non uniforme des vitesses entre les grains du milieu poreux.

- *A une échelle plus grande*

Tout élément d'hétérogénéité du milieu géologique tel qu'une stratification dévie les lignes de courant de la direction principale de l'écoulement et contribue à ce phénomène de dispersion (fig. II.2).

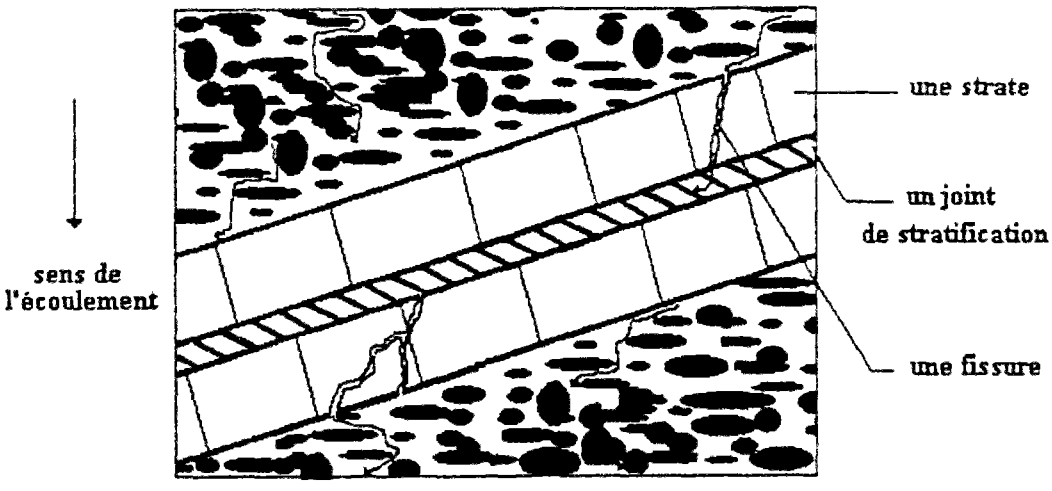


Figure II.2 : Illustration de la dispersion à l'échelle d'une stratification.

II.2.2.2 La diffusion moléculaire

Elle est due au *mouvement Brownien* qui agite les particules colloïdales. Elle tend à homogénéiser la concentration dans tous les points du domaine d'écoulement. Elle se manifeste principalement par deux effets :

- dans un filet fluide, le gradient de concentration longitudinal tend à disparaître ;

- entre deux filets adjacents de concentrations différentes, il se produit un transfert de particules du filet le plus concentré vers le filet le moins concentré.

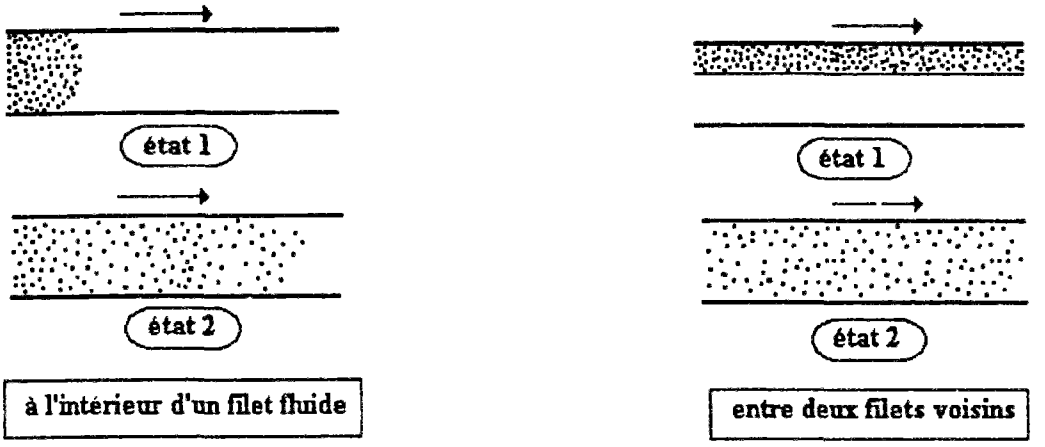


Figure II.3 : Illustration de l'effet longitudinal et de l'effet transversal de la diffusion moléculaire.

II.2.2.3 Les paramètres de la dispersion hydrodynamique

Dans la modélisation des problèmes de dispersion hydrodynamique, les paramètres importants concernent le milieu poreux, le mouvement des particules et la phase fluide. Pour le milieu poreux, ce sont non seulement la *porosité* et la *perméabilité*, mais aussi une série d'autres paramètres plus difficilement accessibles comme *la surface spécifique* des pores ou le *degré de consolidation*. Pour le mouvement des particules, c'est la *distribution des vitesses*. Pour la phase fluide, ce sont sa *viscosité et sa masse volumique* et surtout son *coefficient de dispersion hydrodynamique*.

Ce coefficient dépend du système d'écoulement par le biais de la distribution des vitesses. Il dépend aussi d'autres caractéristiques fondamentales du milieu poreux (Bear,1972).

Dans les premières approches, on avait l'habitude de considérer le cas d'une dispersion isotrope et de donner par conséquent à ce coefficient une valeur scalaire D'. Depuis, on a observé que même dans un milieu poreux isotrope, il existait une dispersion longitudinale et une dispersion transversale distinctes l'une de l'autre. Le coefficient de dispersion hydrodynamique $\overline{\overline{D'}}$ n'est donc pas un simple scalaire, mais un tenseur dont la complexité augmente avec l'anisotropie du milieu. On lui affecte souvent la valeur $\overline{\overline{D}}+\overline{\overline{d}}$ où les effets de la diffusion convective et de la diffusion moléculaire sont supposés additifs.

Dans les écoulements mono-dimensionnels, il n'est cependant pas possible de retrouver la nature tensorielle de $\overline{\overline{D'}}$. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à ce problème et ont tenté de trouver des relations entre le coefficient de diffusion convective D et la vitesse moyenne U d'écoulement. Taylor, (1953) montre que D est proportionnel à U^2. Bear et Todd (1960) de leur côté proposent l'expression $\overline{\overline{k}}$ *et* $\overline{\overline{D'}}$ où le coefficient de proportionnalité entre D et U est une longueur caractéristique du milieu.

Scheidegger (1957) donne deux relations entre D et U en fonction de l'importance de la contribution de la diffusion moléculaire. Lorsque le temps de parcours de chaque tube capillaire est assez long pour qu'un mélange transversal puisse avoir lieu par la simple diffusion moléculaire, $D \propto a' U^2$. Le facteur a' est appelé *dispersivité dynamique*. Lorsqu'en revanche il n'y a pas de diffusion moléculaire transversale appréciable, $D \propto a'' U$. Le facteur a'' est appelé *dispersivité géométrique*.

Toujours dans le cadre d'un écoulement mono-dimensionnel, il est possible de calculer expérimentalement le coefficient de dispersion hydrodynamique D'_L, seule perceptible dans ce type d'expérience. Une expérience courante qui permet de le faire consiste à injecter une solution par un bout d'une colonne de sable et à suivre l'évolution de la concentration de cette solution à la sortie de cette colonne. Pfankuch (1963) a consigné les valeurs obtenues par quelques chercheurs dans la figure suivante (fig. II.4).

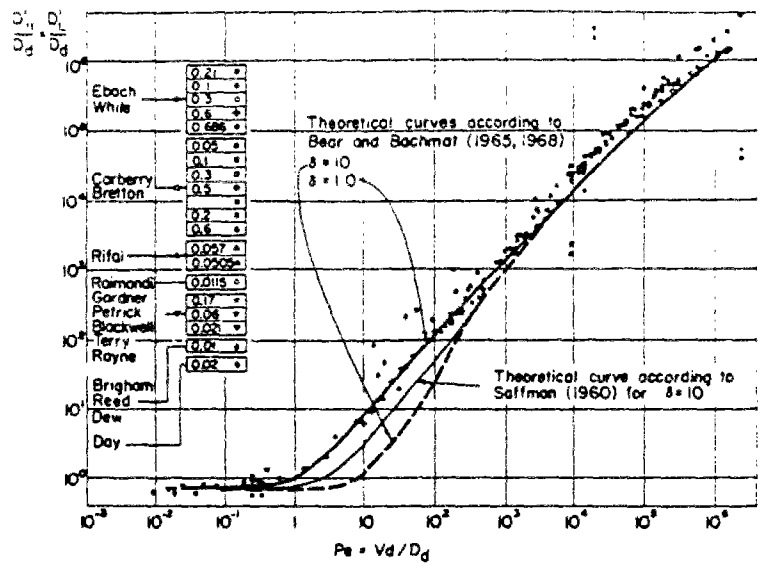


Figure II.4 : Relation entre la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire (in Bear, 1972)

En se basant sur la courbe d'émergence schématique suivante (fig. II.5), la valeur du coefficient de dispersion hydrodynamique qui rend compte à la fois des effets de la dispersion cinématique et de la diffusion moléculaire est $D'_L = \frac{1}{2}\sigma^2 LU$ où $\sigma = \frac{vol_{84.1\%} - vol_{15.9\%}}{vol_i}$ et où $vol_{100\%}$ est le volume injecté qui correspond à une concentration de sortie égale à la concentration à l'entrée.

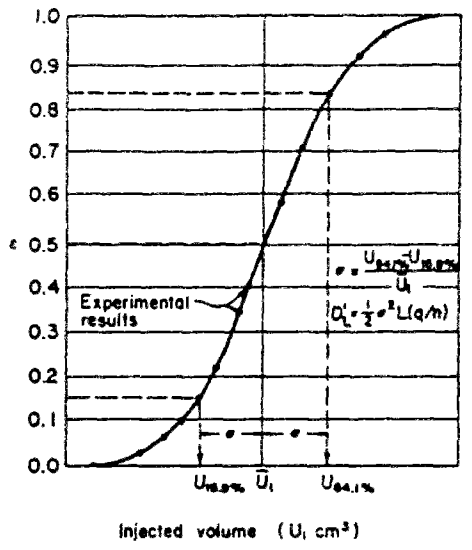


Figure II.5 : Calcul de D'_L avec une expérience de transfert mono-dimensionnel (d'après Bear, 1972).

Dans les modèles de milieu poreux qui sont formés de réseaux de tubes capillaires, ces derniers sont perçus tantôt comme des pores et tantôt comme des accès de pores. Dans ce cas, les pores sont situés aux endroits où se croisent deux au moins de ces tubes capillaires.

Un corollaire à l'analyse précédente consiste à distinguer deux cas extrêmes de ces modèles de transfert en se basant sur l'importance de la contribution de la diffusion moléculaire dans la dispersion. Dans le cas où le modèle considère simultanément l'effet de la distribution des vitesses à travers le tube capillaire ainsi que l'effet de la diffusion moléculaire, le coefficient de dispersion est proportionnel à U^2. En revanche, dans le cas où le modèle ne tient compte dans chaque tube capillaire élémentaire que du mouvement moyen et où par conséquent le mélange ne s'effectue qu'au niveau des croisements des différents tubes capillaires du réseau, le coefficient de dispersion est proportionnel à U.

II.2.3 Les nombres adimensionnels

Dans les équations de l'hydrodynamique, on emploie souvent des nombres adimensionnels essentiellement pour définir des similitudes entre des expériences d'une part et des modèles ou des analogues d'autre part. Ici, nous citerons deux nombres adimensionnels : le nombre de Reynolds et le nombre de Péclet. Le premier permet de délimiter le passage d'un écoulement laminaire à un écoulement turbulent et le second permet de quantifier l'importance relative de la dispersion cinématique et de la diffusion moléculaire.

1) Le nombre de Reynolds

Il s'agit plus précisément du " *nombre de Reynolds en milieu poreux* " dont l'expression prend l'une ou l'autre des formes suivantes en fonction des données dont on dispose :

$$R_e = \frac{U\sqrt{k}\rho}{\mu}$$

où :

U	est la vitesse de Darcy,
k	est la perméabilité intrinsèque dont la dimension est celle d'une surface,
μ et ρ	sont respectivement la viscosité dynamique et la masse volumique de l'eau,

En pratique, si le nombre de Reynolds est inférieur à *10*, la loi de Darcy est vérifiée et l'écoulement est purement laminaire à l'intérieur des pores. Au-delà de *10*, la loi de Darcy ne s'applique plus. Au-delà de *100*, l'écoulement devient nettement turbulent.

2) Le nombre de Péclet de diffusion moléculaire en milieu poreux

Il permet de quantifier l'importance relative de la dispersion cinématique et de la diffusion moléculaire.
Il est défini par :

$$P_e = \frac{|u^*|\sqrt{k}}{D_0}$$

où :

$\|u^*\|$	est le module de la vitesse microscopique moyenne,
k	est la perméabilité intrinsèque,
D_0	est le coefficient de diffusion moléculaire en milieu poreux.

Il est possible de montrer que le coefficient de dispersion hydrodynamique est une fonction du nombre de Péclet (Bear, 1972). Ceci permet de diviser la courbe d'émergence (fig. II.5) présentée dans le paragraphe précédent en cinq parties suivant l'importance relative de la dispersion cinématique et de la diffusion moléculaire (voir fig. II.6).

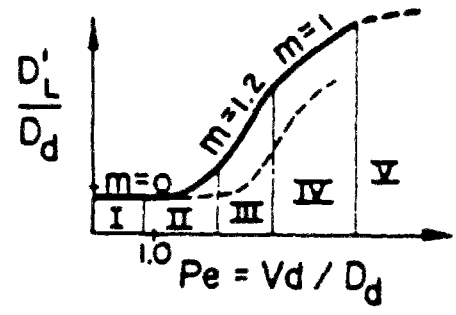


Figure II.6 : Mécanismes de transfert en fonction du nombre de Péclet (d'après Bear, 1972).

Partie I :

La diffusion moléculaire est prédominante et $\frac{D'_L}{d_0} = f(Pe) = cte$. L'effet du milieu poreux se traduit par l'introduction d'un facteur de formation F qui modifie le coefficient de diffusion moléculaire dans un domaine fluide d_0 en un coefficient de diffusion moléculaire en milieu poreux $D_0 = d_0/F$.

Pour qu'un transfert se situe dans cette partie, le temps de parcours $t_p = \frac{L}{U}$ du tube capillaire doit être supérieur ou égal à la durée t_0 qui est nécessaire à la diffusion moléculaire pour influencer le transfert dans le sens longitudinal. Cette durée est proportionnelle à $\frac{l^2}{2\,d_0}$ où l est une longueur caractéristique du pore.

Partie II :

Le nombre de Péclet est compris entre *0,4* et *5*. Les effets de la diffusion moléculaire et ceux de la dispersion cinématique sont du même ordre de grandeur et n'interfèrent pas. Ils s'ajoutent par conséquent.

Partie III :

Le transfert des particules est essentiellement dû à la dispersion cinématique et à une diffusion moléculaire transversale, cette dernière tendant à réduire la propagation dans le sens longitudinal. Comme ces mécanismes interfèrent entre eux, il n'est plus possible d'ajouter leurs effets. Les résultats expérimentaux donnent :

$$\frac{D'_L}{d_0} = \alpha (Pe)^m \; ; \alpha \approx 0,5 \; ; 1 < m < 1,2$$

Partie IV :

La dispersion cinématique est prédominante et les effets de la diffusion moléculaire sont négligeables. L'expression du coefficient de diffusion est :

$$\frac{D'_L}{d_0} = \beta\, Pe\,;\beta \approx 1.8$$

Partie V :

Ici aussi la dispersion cinématique est prédominante. Cependant, contrairement à ce qui se passe dans la partie *IV*, les effets de l'inertie et des turbulences sont équivalents à ceux de la diffusion moléculaire transversale de la partie *III*. Ils ne sont plus négligeables. La pente est plus petite que *1*.

Les domaines concernés par cette recherche sont les domaines *I* à *IV*. La loi de Darcy y est toujours applicable.

II.3 MISE EN EQUATION

II.3.1 Couplage des équations de l'écoulement et du transport

Pour traduire mathématiquement ces approches conceptuelles de la dispersion, le système d'équations suivant peut être utilisé dans le cas général. Il est évident que dans le cadre de cette recherche qui traite essentiellement de transferts mono-dimensionnels, plusieurs simplifications de ces équations seront effectuées.

1) L'équation de la dispersion généralisée (convection et dispersion)

$$\mathrm{div}\left(\overline{\overline{D'}}\, \rho\, \mathrm{grad}\, \frac{C}{\rho} \right) - \mathrm{div}(\, U\, C\,) = n \frac{\partial C}{\partial t}$$

2) L'équation de la continuité

$$\mathrm{div}(\, \rho\, U\,) = -\frac{\partial (n\rho)}{\partial t}$$

3) L'équation de Darcy

$$U = -\frac{\overline{\overline{k}}}{\mu}(grad\, p + \rho\, g\, grad z)$$

4) Les équations d'état du mélange

$$D_0 = D_0 (C) ; \rho = \rho(C) ; \mu = \mu(C)$$

où :

C	est la concentration en particules,
D_0	est le coefficient de diffusion moléculaire en milieu poreux,
g	est l'accélération de la gravité,
$\overline{\overline{k}}$ et $\overline{\overline{D'}}$	sont respectivement le tenseur des perméabilités et le tenseur des dispersions,
U	est la vitesse de Darcy,
n	est la porosité,
μ	est la viscosité dynamique,
ρ	est la masse spécifique du mélange.

II.3.2 Conditions initiales et aux limites

Dans les problèmes de dispersion hydrodynamique, la concentration ainsi que ses dérivées partielles par rapport au temps et aux coordonnées de l'espace sont supposées continues dans le domaine de l'écoulement.

Comme condition initiale, la distribution des concentrations à un instant initial dans tous les points du domaine est spécifiée. Cette fonction de l'espace peut être discontinue en certains points, mais cette discontinuité est supposée disparaître au bout d'un temps infiniment court. Un exemple de conditions initiales est le suivant :

$$C(x,0) = \left(\frac{M}{nS}\right)\delta(x)$$

où :

n	est la porosité.
M/S	est la masse de traceur injectée par unité de surface.
δ	est la fonction de Dirac dont la distribution est décrite par :

$$\delta_m(x) = \frac{1}{m} \; pour \; m \to 0$$

Les conditions aux limites d'un domaine d'écoulement dépendent du milieu et du fluide qui se trouve au-delà des limites de ce domaine. Le flux massique normal à la surface limite est composé d'un terme convectif et d'un terme diffusif :

- s'il s'agit d'un flux venant d'une source, la concentration à la frontière est égale à celle du fluide venant de cette source : $C = Co\,(t)$.

- s'il s'agit d'un flux lié à la traversée d'une frontière telle que la concentration du milieu qui se trouve au-delà de cette limite ne joue pas de rôle prédominant. Le flux convectif ne varie pas en concentration à la traversée de cette frontière ; $\vec{U}.\frac{\partial C}{\partial n}\vec{n}$ est nul, donc $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$. En conséquence, le flux dispersif est négligé.

- s'il s'agit d'un flux lié à la traversée d'une frontière parallèle à la vitesse $\vec{U}$, le flux convectif $\vec{U}.\frac{\partial C}{\partial n}\vec{n}$ est nul même si $\frac{\partial C}{\partial n}$ ne l'est pas. Par conséquent, s'il n'y pas de flux de soluté qui traverse cette frontière par diffusion pure, alors $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$. Si au contraire, il en existe un de valeur f connue, alors $\frac{\partial C}{\partial n} = f$.

II.3.3 Résolution du système d'équations

Les équations de ce système sont couplées. Leur résolution nécessairement simultanée est très complexe. Pour la simplifier, on peut commencer par écrire le tenseur de la dispersion dans son repère propre avant d'effectuer numériquement la résolution proprement dite. On peut aussi considérer que les particules étudiées vérifient certaines hypothèses simplificatrices. Comme exemple de telles hypothèses, nous pouvons citer celles du traceur où la concentration du soluté est tellement faible que la masse spécifique de l'eau et sa viscosité dynamique sont indépendantes de la concentration. Avec ces hypothèses, on aboutit à un système d'équations découplées plus facile à résoudre.

Les organigrammes suivants décrivent la démarche de résolution dans un cas général et dans un cas où les hypothèses du traceur sont appliquées.

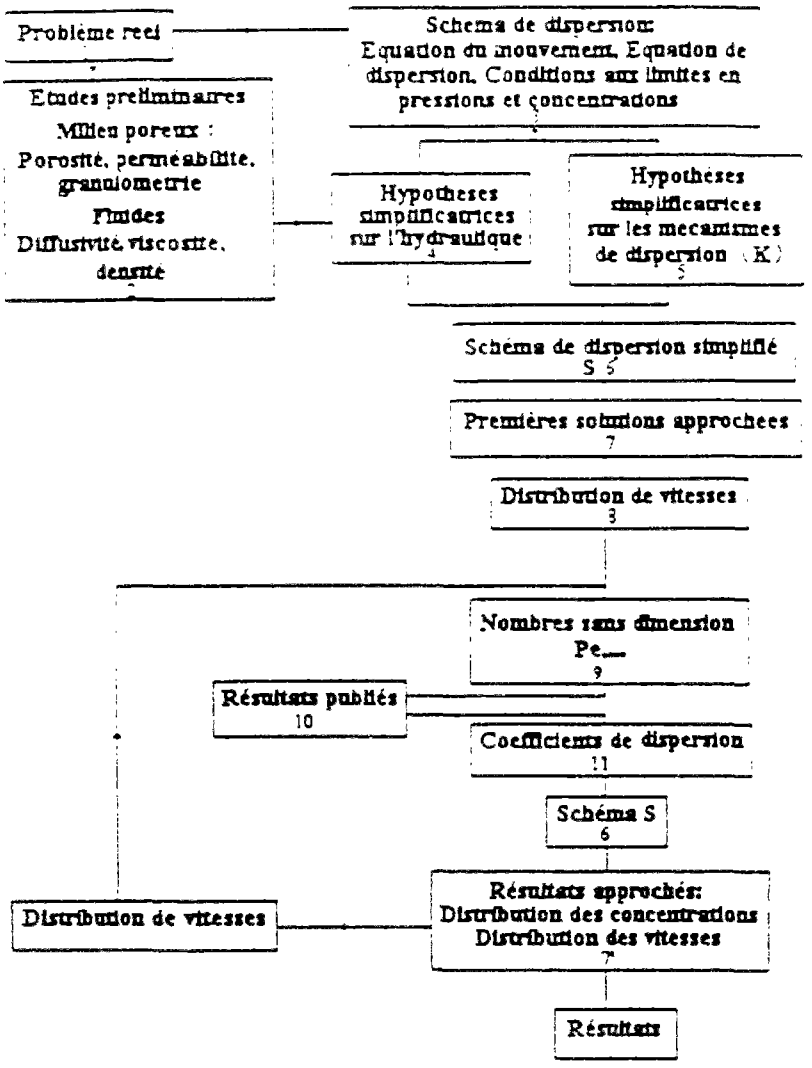


Figure II.7 : Organigramme de résolution numérique du système d'équations dans le cas général (d'après Fried, 1972).

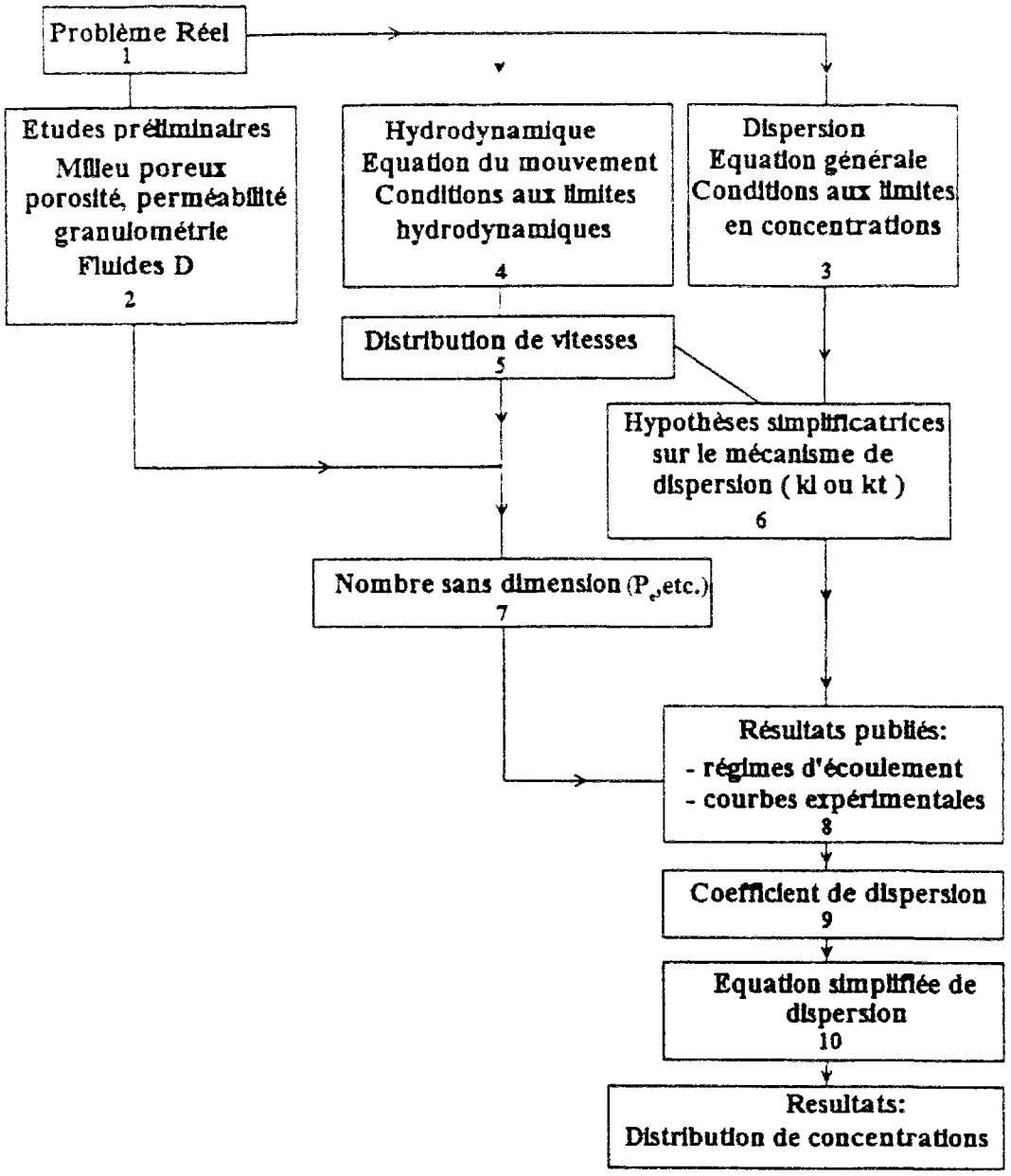


Figure II.8 : Organigramme de résolution du système d'équations dans le cas des hypothèses du traceur (d'après Fried, 1972).

II.4 LA RETENTION : COMPREHENSION ET QUANTIFICATION

Quand un liquide contenant des particules colloïdales en suspension passe à travers un milieu poreux, les particules sont amenées à la surface des grains de ce milieu poreux et certaines y restent. Le transport et la capture de ces particules sont gouvernés par des mécanismes qui incluent l'intervention des forces d'interaction grains-particules et des forces hydrodynamiques.

II.4.1 Rétention : blocage ou accélération

Plusieurs raisons peuvent expliquer la non-conservation de la matière lors du transfert de particules colloïdales dans un milieu poreux. Certaines particules participent à des réactions chimiques (complexation, précipitation-dissolution, etc.) et peuvent disparaître en se transformant en d'autres entités. D'autres peuvent se fixer sur les grains du milieu poreux.

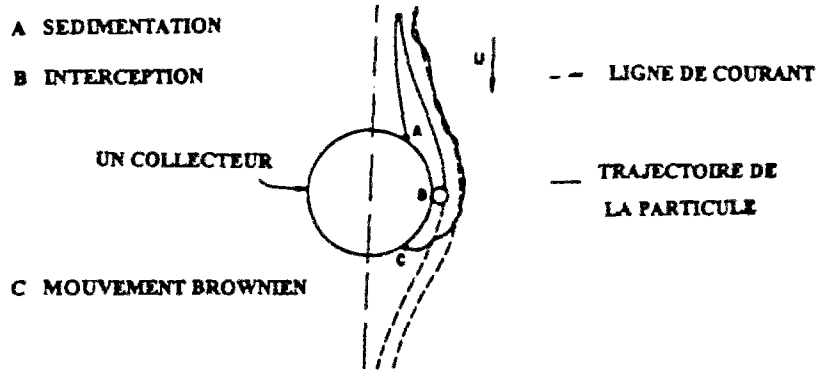


Figure II.9 : Mécanismes élémentaires de capture de particules sur un modèle de grain : un collecteur cylindrique.

Les mécanismes que nous citerons ici concernent la rétention par filtration mécanique. Par rétention, nous signifierons à la suite de Chauveteau et al. *(1991)*, l'état d'une particule colloïdale dont la vitesse, à un instant donnée, est différente de celle de la ligne de courant où elle se trouve. Il y a blocage si la vitesse de cette particule est inférieure à celle de l'eau au même endroit et il y a accélération dans le cas contraire. La concentration croît dans le premier cas et décroît dans le second.

Cette définition est plus conforme à la réalité physique du mouvement relatif des particules colloïdales et de l'eau que celle du blocage pur. Le mouvement d'une particule élémentaire de l'eau n'est en effet que le résultat d'un mouvement d'ensemble d'un grand nombre d'entités identiques qui dépend de la géométrie plus ou moins compliquée du milieu poreux. Au contraire, le mouvement d'une particule colloïdale ne résulte pas seulement de ce mouvement d'ensemble, il résulte aussi à chaque instant d'un mouvement aléatoire dû entre autres raisons à la diffusion moléculaire. Ce mouvement peut amener cette particule d'une ligne de courant à une autre.

Localisation → Phénomène dominant ↓	*Ecoulement global*	*Interfaces*	*Accès des pores*
Hydrodynamique	*1) Gradient de concentration induit par la convection* *2) Trainée cinématique* *3) Transfert favorisé par la taille*	*7) Adsorption ou désorption induite par l'écoulement.*	*11) Bouchage induit par la convection* *12) Piégeage stérique*
Physico-chimique	*4) Gradient de concentration dépendant de l'entropie* *5) Bouchage par les agrégats formés par l'écoulement*	*8) Adsorption pseudo-irréversible* *9) Adsorption réversible*	*13) Compression des macromolécules* *14) Pontage induit par la déformation*
Stérique	*6) Exclusion volumique par convection*	*10) Répulsion interfaciale*	*15) Volume de pore inaccessible*

Tableau II.1 : Classification des mécanismes de rétention (d'après Chauveteau et al., 1991)

A chaque instant donc et à l'échelle locale, la particule colloïdale peut se retrouver sur une ligne de courant dont la vitesse est différente de celle de la ligne de courant où elle se trouvait à l'instant précédent. Si cette vitesse est plus rapide, la particule colloïdale est accélérée.

Si, en revanche, cette vitesse est plus lente, la particule est ralentie. Ainsi ralentie, elle peut même être retenue sur un grain. Plusieurs chercheurs se sont intéressés aux interactions qui existent entre une telle particule et le grain à proximité duquel évolue celle-ci et qui peuvent aboutir à une capture de la particule sur le grain. Lloyd (1972) a tenté de simuler ces interactions particule-grain en utilisant des modèles de grains de géométrie simple cylindrique et sphérique et des particules évoluant à proximité qui sont de dimensions beaucoup plus petites.

Cette distinction entre le mouvement de l'eau et des particules colloïdales est d'autant plus accentuée que la taille des particules est plus grande.

Avec la même nomenclature que Chauveteau et al. (voir *tab. II.1*), voici quelques exemples de mécanismes de rétention à l'échelle locale. Ainsi, dans le mécanisme *(1)* dit de *convection induite par un gradient de concentration* qui est purement hydrodynamique, un

gradient de concentration se crée en amont de l'un des canaux d'un doublet capillaire par simple convection car celui-ci possède un accès plus petit que la taille des particules transportées. Dans le mécanisme *(2)* dit de *trainée cinématique*, les particules sont ralenties par une *trainée cinématique* qui se crée au niveau du croisement de tubes capillaires. Il se produit un fléchissement des lignes de courant *(a)* et les particules véhiculées par ces lignes de courant sont retardées (fig. II.10).

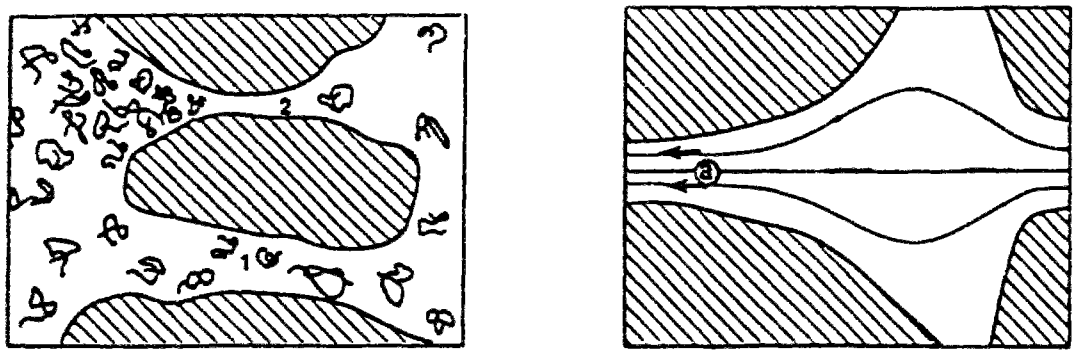


Figure II.10 : Illustration des mécanismes (1) et (2) (d'après Chauveteau et al., 1991).

Parmi les exemples de mécanismes d'accélération, citons le mécanisme *(6)* dit d'*exclusion sous l'effet de la convection seule*. A partir d'une certaine valeur du nombre de Péclet, les particules dont le centre de gravité évolue au-delà de la bande piquetée L du tube d'écoulement en sont exclues. Il se crée alors à ce niveau une zone d'épuisement temporaire. Dans le mécanisme *(10)* dit de *répulsion interfaciale*, l'exclusion de la région lente de l'écoulement est due aux interactions purement répulsives qui existent entre la paroi du pore et la particule colloïdale. Il se crée par conséquent une zone d'épuisement à proximité de la paroi (fig. II.11).

A une échelle globale, celle du mouvement d'ensemble des particules colloïdales, nous retrouvons aussi ce phénomène de rétention.

Le temps nécessaire à des particules colloïdales pour parcourir un milieu poreux est égal au volume des vides qui leur est accessible divisé par le débit volumique. Ainsi, plus elles sont petites, plus le volume des vides qui leur est accessible est grand. Elles ont donc plus de chance de se disperser.

D'autre part, les régions de vitesse faible dans un milieu poreux se trouvent près des surfaces des grains, loin des zones principales de l'écoulement. Le volume proche de la paroi

qui est inaccesssible aux particules colloïdales est d'autant plus important que la taille de celles-ci est plus grande. Par conséquent, le mouvement d'ensemble des particules colloïdales d'une certaine dimension est plus rapide que celui de particules moins grosses. Celui-ci est lui-même plus rapide que le mouvement d'ensemble d'un traceur ; c'est le phénomène de *chromatographie hydrodynamique.*

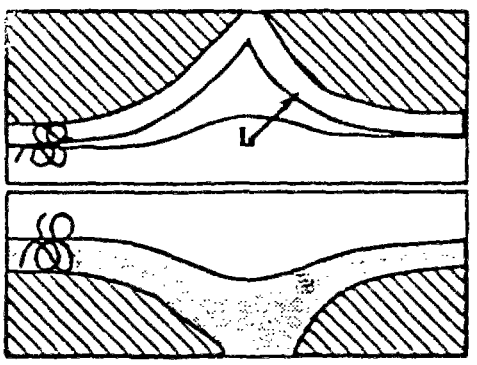


Figure II.11 : Illustration du mécanisme (10). (d'après Chauveteau et al., 1991)

II.4.2 Mise en équation

Pour traduire de manière mathématique les phénomènes de rétention précédents, nous utilisons les trois équation suivantes :

1) L'équation de la conservation de la masse des particules colloïdales en suspension dans l'eau qui traverse le milieu poreux.

2) L'équation de la conservation de la masse des particules colloïdales retenues.

3) Une relation empirique qui relie la quantité de particules colloïdales libres dans l'eau et celle des particules retenues.

II.4.2.1 Les équations de la conservation de la matière

1) L'équation de conservation de la masse des particules en suspension

L'équation généralisée de conservation de la masse des particules colloïdales en suspension dans un fluide monophasique traversant un milieu poreux saturé peut s'écrire :

$$div(\overline{\overline{D'}}\ grad\ C) - div(U\ C) = n\frac{\partial C}{\partial t} + R_a$$

où :

C	est la concentration,
R_a	est le taux de rétention des particules colloïdales,
U	est la vitesse de Darcy,
$\overline{\overline{D'}}$	est le tenseur de dispersion hydrodynamique.

2) L'équation de la conservation de la masse des particules colloïdales retenues dans le milieu poreux

Nous supposons qu'il n'existe pas de diffusion dans la phase solide. Cette équation s'écrit par conséquent :

$$\frac{\partial(\rho_s \sigma)}{\partial t} - R_a = 0$$

où :

ρ_s	est la densité des particules colloïdales,
σ	est le Dépôt Spécifique Absolu, c'est-à-dire le volume des particules retenues par unité de volume du milieu poreux.

II.4.2.2 La relation empirique qui lie σ et C

Il est difficile de mettre en équation tous les mécanismes de rétention, aussi emploie-t-on des schémas plus ou moins complexes. Ce sont des relations empiriques qui lient C et σ et qui permettent de quantifier le passage des particules retenues en solution et vice-versa. Plusieurs relations de ce type existent. Les plus utilisées sont les suivantes :

1) Les modèles dits d'équilibre

Dans ces modèles, on suppose qu'au bout d'un certain temps, un équilibre s'établit dans les échanges entre les particules en suspension et les particules retenues. Cette relation se quantifie par des isothermes d'équilibre de différents types :

- si l'adsorption est linéaire réversible et instantanée, $\sigma = k_d C$,

- si le déplacement de chaque élément en solution est indépendant de celui de ses voisins, d'autres relations instantanées existent. Quand ce phénomène n'est pas réversible, les constantes de ces relations diffèrent suivant le sens de l'échange.

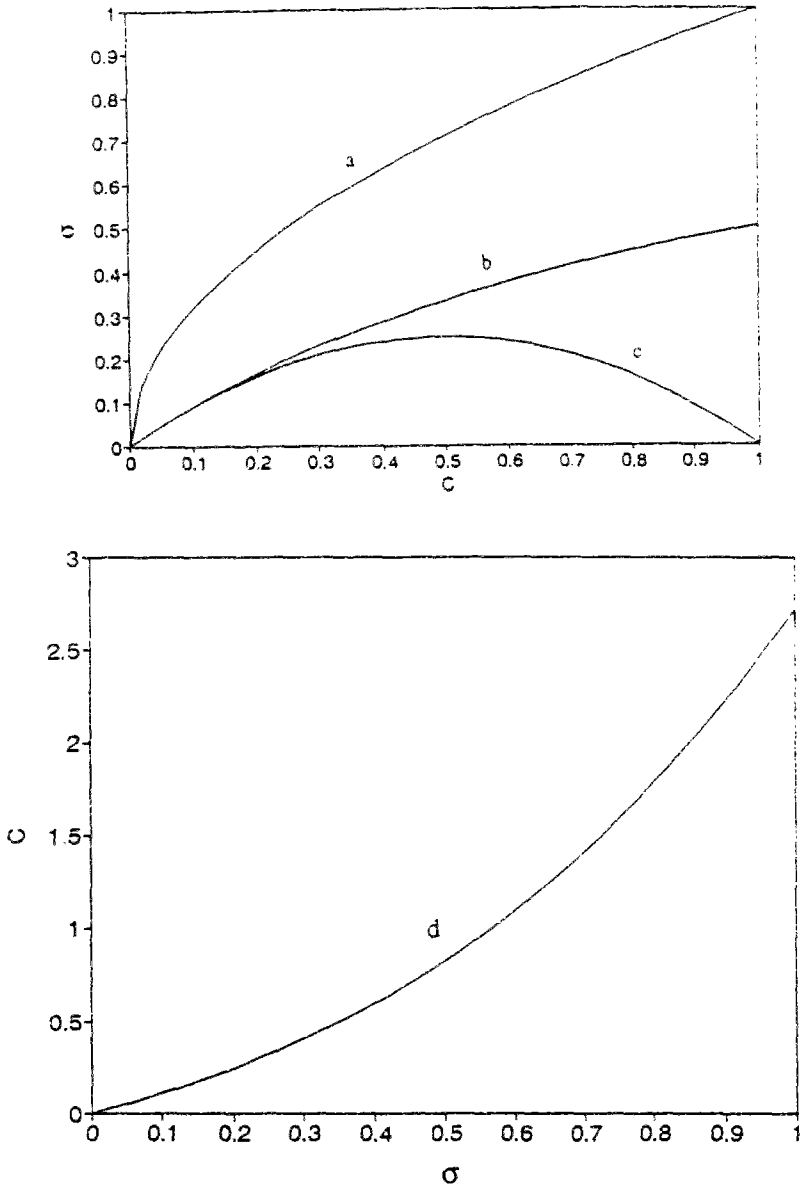


Figure II.12 : Représentation graphique des isothermes.

(C et σ en mg/L)

a) Isotherme de second degré : $\sigma = k_1 C - k_2 C^2$

b) Isotherme de Langmuïr : $\sigma = \dfrac{k_1 C}{1 + k_2 C}$

c) Isotherme de Freundlich : $\sigma = k_1 C^{\frac{1}{m}} \qquad (m \geq 1)$

d) Isotherme Exponentielle : $C = k_1 \sigma e^{k_2 \sigma}$

2°) Les modèles dits cinétiques

Dans le cas général, un modèle cinétique se traduit par la relation empirique suivante :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \Psi(C, \sigma, q_e, n, \rho_s, \theta, \ldots, f_n)$$

Toute variable susceptible de participer aux mécanismes de rétention peut y être inclue sous réserve qu'une fonction la prenant en compte puisse être explicitée de manière théorique ou expérimentale. Cependant, la dépendance vis-à-vis de C et σ est fondamentale à cause, d'une part, des variations des concentrations des particules en suspension causées par la rétention et d'autre part des changements que provoquent les dépôts de particules sur les caractéristiques des grains et des pores.

Parmi les modèles cinétiques, citons le modèle linéaire réversible du premier ordre représenté par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = K_1 C - K_2 \sigma$$

II.5 APPLICATION AU CAS DE L'INJECTION DE PARTICULES COLLOIDALES PONCTUELLES DANS UN TUBE CAPILLAIRE CYLINDRIQUE

II.5.1 Hypothèses de modélisation

Le milieu poreux dans lequel sera simulé le transfert des particules colloïdales est un réseau de tubes capillaires droits. Son comportement vis-à-vis du transfert des particules colloïdales est la résultante du comportement de ses tubes capillaires constitutifs et des mélanges qui ont lieu aux croisements de ces tubes. Il est donc nécessaire de commencer par étudier le transfert des particules colloïdales dans un tube capillaire.

L'équation résolue dans les exemples qui vont suivre est une équation de la dispersion mono-dimensionnelle. Elle traduit l'écoulement et le transfert dans un tube capillaire cylindrique droit de rayon R et de longueur L.

	Particules ponctuelles	Particules de rayon rp
Dispersion cinématique	*5.2*	*6.1*
Convection et diffusion moléculaire	*5.3*	
Dispersion cinématique et diffusion moléculaire	*5.4*	*6.2*
Convection pure et rétention	*5.5*	
Dispersion cinématique et rétention	*5.6*	*6.3*
Convection, diffusion moléculaire et rétention	*5.7*	
Dispersion cinématique, diffusion moléculaire et rétention	*5.8*	*6.4*

Tableau II.2 : Paragraphes traitant des cas de dispersion étudiés.

Les phénomènes qui sont successivement simulés par cette équation sont des combinaisons des mécanismes de la convection, de la dispersion cinématique, de la diffusion moléculaire et de la rétention.

La dispersion cinématique traduite par un profil paraboloïdique des vitesses à l'échelle du tube capillaire peut dans certains cas être équivalente à un processus diffusif. Dans les autres cas, le tube capillaire est assimilé à un assemblage de filets fluide élémentaires indépendants les uns des autres et au niveau desquels les particules colloïdales sont transportées par convection et par diffusion moléculaire longitudinale. La dispersion cinématique résultante, absente à l'échelle d'un filet élémentaire, est alors obtenue en intégrant sur la section du tube les solutions des différents filets élémentaires.

L'équation de la dispersion dans ces différents cas est successivement résolue lorsque les particules colloïdales sont assimilées à un traceur et lorsqu'elles sont assimilées à des sphères de rayon r_p non nul (voir tab. II.2).

II.5.2 Dispersion cinématique

1) Injection continue d'une quantité constante de particules colloïdales

Taylor (1953) a étudié le déplacement d'un liquide ($C = 0$) par un autre ($C = C_0$) dans un tube capillaire cylindrique droit de rayon R (voir fig. II.13). Les deux fluides sont supposés miscibles et ayant la même densité et la même viscosité. Le fluide déplaçant est en outre supposé vérifier l'hypothèse du traceur. Ainsi la viscosité et la densité du fluide déplacé restent constantes pendant l'expérience.

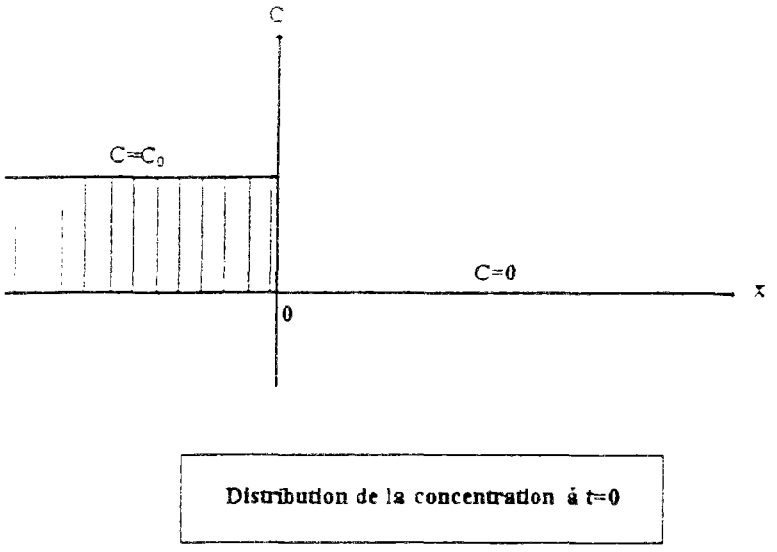


Figure II.13 : Conditions initiales de l'expérience de Taylor (1953).

En l'absence de diffusion moléculaire et à cause de la dispersion cinématique, un ensemble de particules initialement sur une section droite du tube se retrouve plus tard sur une surface paraboloïdique. La vitesse d'une particule colloïdale qui se déplace à une distance r de l'axe du tube capillaire est :

$$V(r) = V_{max}\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right) = 2\overline{V}\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)$$

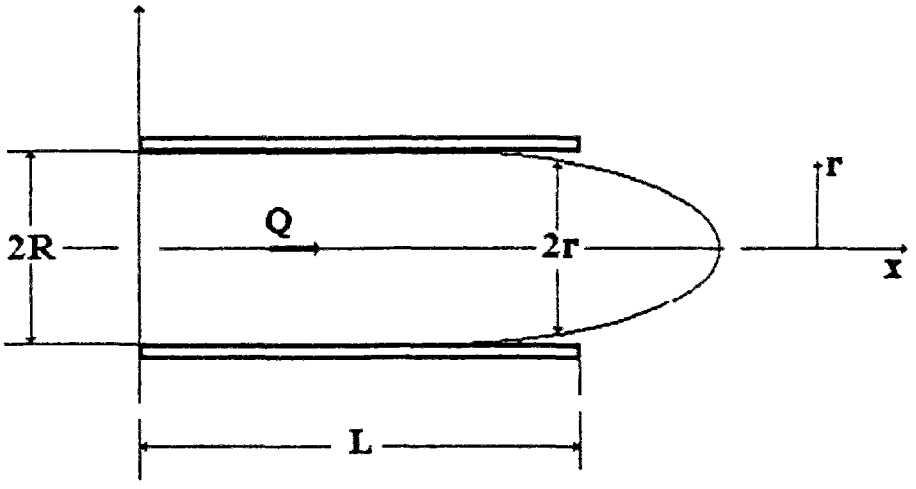


Figure II.14 : Profil des vitesses dans le tube capillaire.

La vitesse moyenne d'évolution des particules colloïdales est :

$$\overline{V} = \frac{1}{\pi R^2}\int_0^R 2\pi r V(r)dr = \frac{Q}{\pi R^2} = \frac{V_{max}}{2}$$

Nulle sur la frontière fluide-paroi du tube capillaire, la vitesse d'une particule colloïdale est maximale sur l'axe du tube. La vitesse d'évolution d'ensemble des particules colloïdales est quant à elle égale à la moitié de la vitesse maximale.

La durée nécessaire à une particule colloïdale, située à une distance r de l'axe du tube, pour parcourir un tube capillaire de longueur L est égale à :

$$t_p(L,r) = \frac{L}{V(r)}$$

La durée minimale de parcours du tube capillaire est réalisée par les particules colloïdales qui évoluent suivant l'axe du tube. Elle est égale à :

$$t_{p_0}(L) = \frac{L}{2\overline{V}}$$

Cette durée minimale pourra à l'occasion être notée simplement t_{p0}.

Il vient par conséquent :

$$t_p(L,r) = \frac{t_{p_0}(L)}{\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)}$$

Les particules colloïdales introduites qui évoluent à des distances comprises entre 0 et $\frac{R}{\sqrt{2}}$ de l'axe du tube capillaire (la moitié de quantité des particules introduites) se déplacent à des vitesses supérieures à la vitesse moyenne d'écoulement $\overline{V}$.

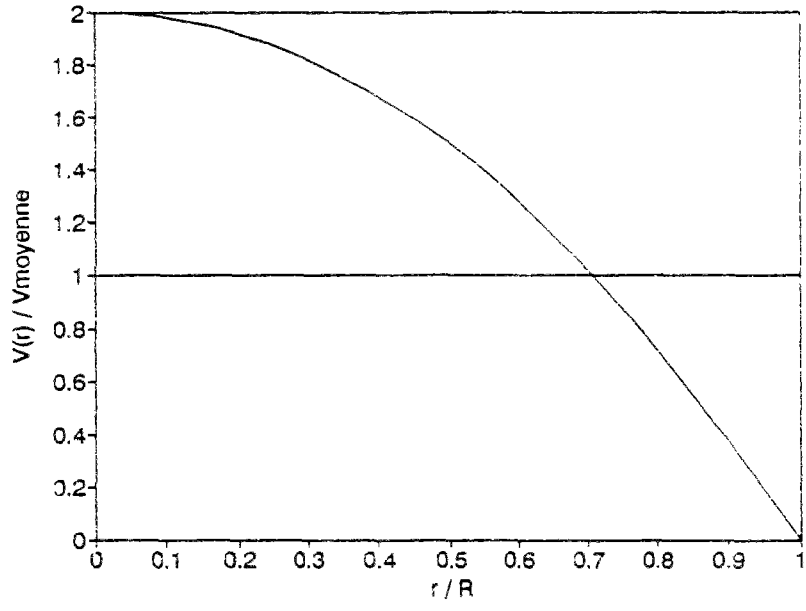


Figure II.15 : Rapport de la vitesse de la particule sur la vitesse moyenne de l'écoulement en fonction de la distance à l'axe du tube capillaire.

A partir de cette distribution des vitesses, il est possible de définir à chaque instant une concentration moyenne au niveau de chaque section droite :

$$\pi R^2 \overline{V}\,\overline{C}(x,t) = C_0 \int_0^{r^*} 2\pi r\, V(r)\, dr$$

$$où \quad r^* = R\left(1 - \frac{x}{2\overline{V}t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Dans cette formulation et au niveau de chaque section droite, tout se passe comme si les particules ne se trouvent pas uniquement sur l'intersection d'un paraboloïde et du plan de cette section, mais sont uniformément réparties sur toute cette section. Comme ce plan se déplace à une vitesse constante égale à la vitesse moyenne, la distribution non uniforme des vitesses se traduit par la variation de la concentration de ces particules d'une section à une autre.

Si la condition $\frac{Q\,t}{\pi R^2 L} \geq \frac{1}{2}$ est vérifiée, il vient :

$$\overline{C}(x,t) = C_0 \left(1 - \frac{x^2}{4\overline{V}^2 t^2} \right)$$

En particulier, pour tout instant t qui vérifie la condition précédente, il vient :

$$\overline{C}(0,t) = C_0 \quad et \quad \overline{C}(L,t) = C_0 \left(1 - \frac{t_{p_0}^2}{t^2} \right)$$

A partir de t_{p0}, instant auquel les particules les plus rapides sortent du tube, la concentration de l'eau en particules augmente de manière continue jusqu'à atteindre la concentration à l'entrée du tube au bout d'un temps infini.

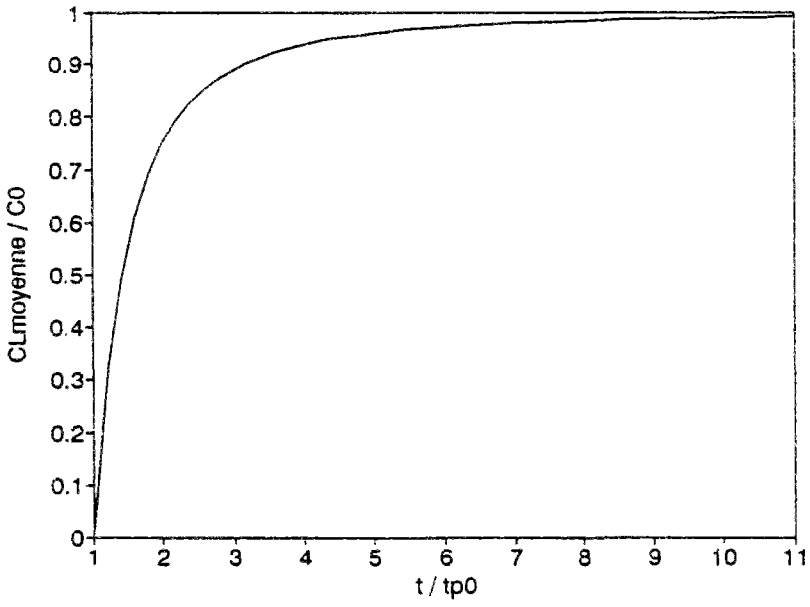


Figure II.16 : Courbe d'émergence $\overline{C}_L/C_0$ en fonction de t / tp_0

A partir de la concentration moyenne de sortie calculée plus haut, on peut définir un taux de particules qui sortent du tube à l'instant t par le rapport du débit massique qui sort du tube à cet instant sur le débit massique qui y entre :

$$\Re = \frac{\pi R^2 \overline{V}\, \overline{C}(L,t)}{\pi R^2 \overline{V}\, C_0} = 1 - \frac{t_{p_0}^2}{t^2}$$

2) Injection continue d'une quantité variable dans le temps de particules colloïdales

Si la quantité de particules colloïdales injectée dans le tube capillaire varie au cours du temps, il est aussi possible de définir une concentration moyenne de sortie de ce tube :

$$\pi R^2 \overline{V}\, \overline{C}(L,t) = \int_0^{r^*(t)} C_0\left(t - \frac{L}{V(r)}\right) 2\pi r\, V(r)\, dr$$

Posons $\tau = t_p(L,r) = L / V(r)$, alors $2\pi r\, V(r)\, dr = \left(\frac{\pi R^2 L^2}{2\overline{V}}\right)\frac{d\tau}{\tau^3}$ et effectuons le changement de la variable r par τ ; l'intégrale précédente s'écrit :

$$\pi R^2 \overline{V}\, \overline{C}(L,t) = \int_{t_{p_0}}^{t} C_0(t-\tau)\left(\frac{\pi R^2 L^2}{2\overline{V}}\right)\frac{d\tau}{\tau^3}$$

Enfin, comme $\frac{L}{2\overline{V}} = t_{p_0}$, il vient :

$$\overline{C}(L,t) = \int_{t_{p_0}}^{t} C_0(t-\tau)\frac{2t_{p_0}^2\, d\tau}{\tau^3}$$

ou encore :

$$\overline{C}(L,t) = \int_{0}^{t-t_{p_0}} C_0(\tau)\ \frac{2t_{p_0}^2\, d\tau}{(t-\tau)^3}$$

II.5.3 Convection et diffusion moléculaire

1) Injection d'une fonction impulsion de particules colloïdales

Considérons le cas d'une colonne infinie de milieu poreux suivant une direction x dans laquelle s'écoule un débit constant Q (d'après Bear, 1972). A l'instant $t = 0$, une impulsion de particules colloïdales est injectée à l'origine 0 de l'axe. Si en plus de la convection, ces particules subissent une diffusion moléculaire de coefficient D_0, alors l'équation vérifiée par leur concentration dans le repère mobile qui se déplace à la vitesse moyenne s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t'} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x'^2}$$

où :

$t' = t$ *et* $x' = x$ +/- $u\, t$

La vitesse d'écoulement étant supposée uniforme, il s'agit ici de concentrations simplement et non pas de concentrations moyennes telles qu'elles ont été définies par Taylor (1953).

Les conditions initiales sont :

$$C(x,0) = \frac{M}{S}\,\delta(x)$$

où :

S	est la section droite de la colonne infinie ;
M	est la masse totale des particules colloïdales injectées ;
δ	est la fonction de Dirac.

Les conditions aux limites sont :

$$\lim_{|\xi|\to\infty} C(\xi,t) = 0 \quad et \quad \int_{-\infty}^{+\infty} C(\xi,t)\,d\xi = M$$

La solution de cette équation pour ces conditions aux limites et initiales est notée $C_{IR,IR}$ (Crank,1956) :

$$C(x,t) = \frac{M/S}{\sqrt{4\pi D_0 t}} \exp\left[-\frac{(x-ut)^2}{4 D_0 t}\right] = \frac{M/S}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\bar{x})^2}{\sqrt{2}\,\sigma}\right]$$

où $\sigma = \sqrt{2 D_0 t}$; le pic de Dirac s'élargit proportionnellement à la racine carrée du temps.

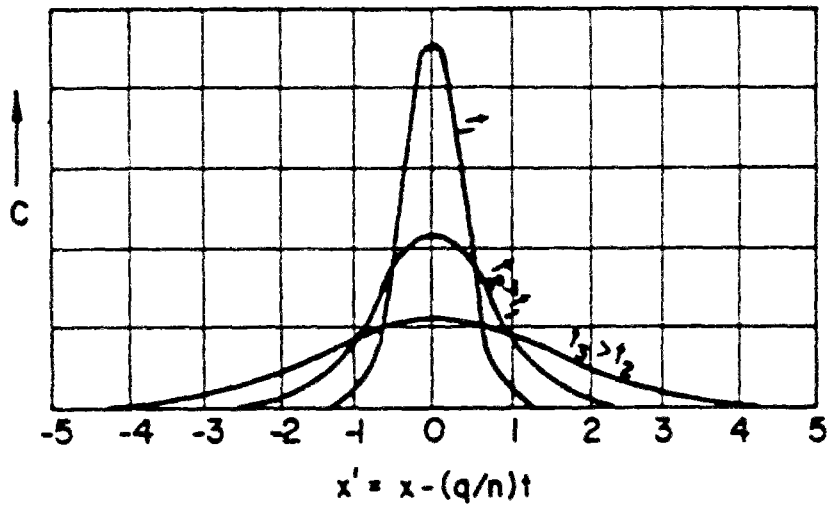


Figure II.17 : Représentation graphique de la solution (d'après Bear, 1972)

2) Injection continue de particules colloïdales

Pour un écoulement avec une vitesse uniforme u qui a lieu dans un tube capillaire parallèle à l'axe des x, entre l'une de ses extrémités i et l'autre extrémité j, l'équation de la dispersion qui tient compte de la convection et de la diffusion moléculaire de coefficient D_0 s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u\frac{\partial C}{\partial x} - D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$

Si à l'instant initial la concentration est nulle dans le lien, l'équation vérifiée par la transformée de Laplace $\dot{C}$ de la concentration s'écrit :

$$s\dot{C} + u\frac{d\dot{C}}{dx} - D_0 \frac{d^2\dot{C}}{dx^2} = 0$$

où :

$$\dot{C}(x,s) = \int_0^{\infty} e^{-st}\, C(x,t)\,dt$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$\overset{*}{C}(x,s) = A\,e^{\alpha x} + B\,e^{\beta x} \quad où \quad \alpha,\beta = \frac{u}{2d}\left[1 \pm \left(1 + \frac{4D_0}{u^2}s\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

En posant :

$$p = \frac{uL}{2D_0} = \frac{1}{2}Pe \quad et \quad p_s = \frac{uL}{2D_0}\left(1 + \frac{4D_0}{u^2}s\right)^{\frac{1}{2}}$$

Lorsque la diffusion moléculaire est négligeable, l'expression de p_s devient :

$$p_s = \frac{uL}{2D_0}\left(1 + \frac{2D_0}{u^2}s\right)$$

et il vient aussi :

$$\beta L \approx \frac{uL}{2D_0}\left(2 + \frac{2D_0}{u^2}s\right) \quad ou \quad \alpha L \approx -\frac{L}{u}s$$

Les constantes A et B et par conséquent la concentration solution peuvent être calculées en fonction des conditions aux extrémités i et j. Dans les expressions de ces constantes les

valeurs des concentrations aux extrémités dépendent de l'expérience réalisée et de la nature de la frontière. Ainsi par exemple :

- si au niveau de l'extrémité *i* nous appliquons une fonction impulsion, alors $\overset{*}{C}_i = 1$.

- si au niveau de l'extrémité *i* nous injectons de manière continue une concentration C_0 constante, alors $\overset{*}{C}_i = \frac{C_0}{s}$.

- si, au niveau de la frontière entre le lien *ij* et l'extrémité *j*, il y a une limite absorbante, alors $\overset{*}{C}_j = 0$

Une fois la valeur de cette concentration connue, les flux des particules colloïdales qui traversent le lien *ij* sera calculé comme suit :

$$\overset{*}{J}_{ij} = S_{ij}\left[u\overset{*}{C} - D_0\frac{d\overset{*}{C}}{dx}\right] \quad avec \quad \frac{d\overset{*}{C}}{dx} = A\alpha\, e^{\alpha x} + B\beta\, e^{\beta x}$$

Ce flux sera mis sous la forme :

$$\overset{*}{J}_{ij} = \overset{*}{G}^{+}_{ij}\,\overset{*}{C}_i - \overset{*}{G}^{-}_{ij}\,\overset{*}{C}_j$$

Les conditions aux limites qui correspondent au cas où il y a continuité des concentrations aux croisements des différents liens s'écrivent dans le cas général :

$$\overset{*}{C}_i(0,s) = \overset{*}{C}_i \quad et \quad \overset{*}{C}(L,s) = \overset{*}{C}_j$$

Pour ces conditions aux limites, les valeurs des constantes *A* et *B* sont :

$$A = \frac{\overset{*}{C}_f - \overset{*}{C}_i e^{\beta L}}{e^{\alpha L} - e^{\beta L}} \quad et \quad B = \frac{\overset{*}{C}_i e^{\alpha L} - \overset{*}{C}_f}{e^{\alpha L} - e^{\beta L}}$$

En particulier, si le tube capillaire est semi-infini (L très grand), alors la concentration solution s'écrit :

$$\overset{*}{C}(x,s) \approx \overset{*}{C}_i \exp\left\{\left(\frac{ux}{2d}\right)\left[1-\left(1+\frac{4D_0}{u^2}s\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right\}$$

L'original de la concentration dans ce cas s'écrit (Ogata et Banks, 1961) :

$$C(x,t) = \frac{C_i}{2}\left[erfc\left(\frac{x-ut}{2\sqrt{D_0 t}}\right) + \exp\left(\frac{ux}{D_0}\right) erfc\left(\frac{x+ut}{2\sqrt{D_0 t}}\right)\right]$$

Pour une position x donnée et au bout d'un certain temps, le deuxième terme de cette expression devient négligeable devant le premier.

Si la diffusion moléculaire est très petite (D_0 très petit), le phénomène se réduit bien sûr à une convection pure de vitesse u et nous retrouvons l'expression de la concentration suivante :

$$\overset{*}{C}(x,s) \approx \overset{*}{C}_i e^{-\frac{x}{u}s}$$

et l'original de cette concentration est :

$$C(x,t) \approx C_i(x-ut)$$

a) Flux entrant dans le lien par l'extrémité i

Ce flux $\overset{*}{J}_{ij}(0,s)$ s'écrit sous la forme précédente avec les facteurs concentrations aux extrémités suivants :

$$\overset{*}{G}_{ij}^{+} = S_{ij}\, D_0 \frac{(p + p_s \coth p_s)}{L} \quad et \quad \overset{*}{G}_{ij}^{-} = S_{ij}\, D_0 \frac{\left(p_s e^{-p} / \sinh p_s \right)}{L}$$

Si le tube capillaire est semi-infini (L très grand), alors :

$$\overset{*}{G}_{ij}^{+} \approx \frac{1}{2} S_{ij} u \left[1 + \left(1 + \frac{4 D_0}{u^2} s \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad et \quad \overset{*}{G}_{ij}^{-} \approx 0$$

D'autre part, si la diffusion moléculaire est très faible par rapport à la convection, les facteurs du flux sont équivalents à :

II.5.4 Dipersion cinématique et diffusion moléculaire

1) Cas où ce processus est diffusif

Si en plus de la dispersion cinématique lors d'un transfert de particules colloïdales dans un capillaire cylindrique étudiée au II.5.2, nous supposons que le front mobile de particules colloïdales est soumis à une diffusion moléculaire de coefficient D_0, la concentration *C (x,r,t)* vérifie l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) - 2\overline{V}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)\frac{\partial C}{\partial x}$$

Comme dans la plupart des cas le gradient de concentration radial est prédominant par rapport au gradient de concentration longitudinal, cette équation peut être simplifiée en supprimant le terme $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$. Ecrite avec les coordonnées mobiles $\eta = \frac{r}{R}$ *et* $\xi = x - \overline{V}\,t$, cette équation devient :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \left(\frac{1}{\eta}\right)\frac{\partial C}{\partial \rho} = \left(\frac{R^2}{D_0}\right)\frac{\partial C}{\partial t} + 2\left(\frac{\overline{V}R^2}{D_0}\right)\left(\frac{1}{2} - \eta^2\right)\frac{\partial C}{\partial \xi}$$

Les conditions initiales et au niveau de la paroi du tube capillaire sont identiques au cas étudié au II.5.2 :

$$t = 0,\ C = 0 \ pour\ x \geq 0,\ C = C_0 \ pour\ x \leq 0$$

et

$$\eta = 1.\ \frac{\partial C}{\partial \eta} = 0$$

Taylor (1953, 1954) donne les solutions approchées qui correspondent aux deux cas extrêmes suivants :

Le premier cas où la convection est prédominante par rapport à la diffusion radiale a été traité en II.5.2. Il correspond à des vitesses d'écoulement élevées qui vérifient la condition $\frac{2L}{\overline{V}} << \frac{R^2}{14,4\,D_0}$.

Dans le second cas c'est la diffusion radiale qui prédomine. Autrement dit, le temps nécessaire à la convection pour réduire radialement et de manière appréciable les différences

entre les concentrations est beaucoup plus long que celui qui est nécessaire à la diffusion radiale. Cette condition qui s'énonce $\frac{2L}{\overline{V}} >> \frac{R^2}{14,4\,D_0}$ correspond à des vitesses d'écoulement relativement faibles.

Dans ce dernier cas, si nous supposons en plus que le gradient de la concentration le long du tube est constant, la solution de l'équation précédente s'écrit :

$$C = C^0 + \frac{R^2\,\overline{V}}{4\,D_0}\frac{\partial C}{\partial \xi}\left(\eta^2 - \frac{1}{2}\eta^4\right); \quad \frac{\partial C}{\partial t} = 0; \quad C^0 : \textit{concentration à } \eta = 0$$

En utilisant les concentrations moyennes définies au II.5.2, cette solution devient :

$$C = \overline{C} + \frac{R^2\,\overline{V}}{4\,D_0}\frac{\partial \overline{C}}{\partial \xi}\left(-\frac{1}{3} + \eta^2 - \frac{1}{2}\eta^4\right); \quad \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Le flux massique de particules s'écrit alors :

$$J_c = \frac{1}{\pi R^2}\left[2\pi\int_0^1 C\,V(\eta)\,d\eta\right] = -\frac{R^2\,\overline{V}^2}{48\,D_0}\frac{\partial \overline{C}}{\partial \xi}$$

Il apparaît ainsi que la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire radiale sur un plan fictif qui se déplace à la vitesse moyenne d'écoulement résultent en une diffusion moléculaire de coefficient D' proportionnel au carré de la vitesse moyenne :

$$J_t = -D' \frac{\partial \overline{C}}{\partial \xi}; \quad D' = \frac{R^2 \overline{V}^2}{48 D_0}$$

En fait ce résultat qui concerne un tube capillaire cylindrique droit a été généralisé aux tubes capillaires de toute section droite par Aris (1956). L'expression de D' est alors :

$$D' = D_0 + \delta \frac{R^2 \overline{V}^2}{D_0}$$

L'une des hypothèses de base de ce calcul a consisté à négliger la diffusion moléculaire longitudinale par rapport à la dispersion longitudinale exprimée par D'. La condition qui lui correspond s'écrit :

$$\frac{\sqrt{48}\, L}{R} < \frac{L \overline{V}}{D_0} < 4 \left(\frac{L}{R} \right)^2$$

L'équation qui traduit ce processus diffusif s'écrit :

$$\frac{\partial \overline{C}}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 \overline{C}}{\partial x^2} - \overline{V} \frac{\partial \overline{C}}{\partial x}$$

Sa solution pour les conditions initiales $x < 0, \overline{C} = C_0$ *et* $x \geq 0, \overline{C} = 0$ est (von Rosenberg, 1956) :

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = \frac{1}{2}\left[1 \pm erf\frac{x-\overline{V}t}{2\sqrt{D't}}\right] \quad - pour\ x-\overline{V}t\ et - pour\ x+\overline{V}t$$

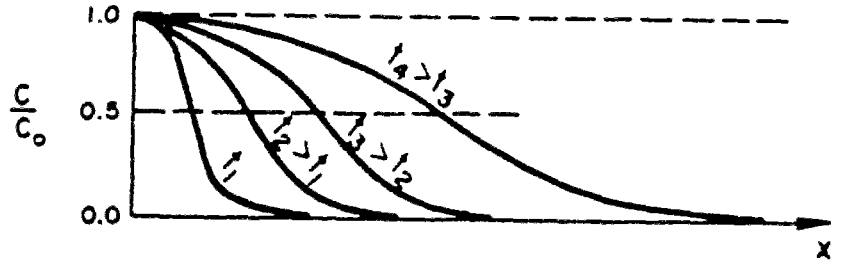


Figure II.18 : Courbe représentative de la concentration réduite (d'après Bear, 1972).

La largeur de la zone de transition c'est-à-dire la partie du front de particules où se produit entre *10%* et *90%* du changement total de la concentration est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse et inversement proportionnelle à la racine carrée de D'. Elle est aussi proportionnelle à la racine carrée de la distance moyenne parcourue.

$$\ell = 0{,}52\ R\overline{V}\left(\frac{t}{D_0}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Le point dont le rapport de la concentration sur la concentration initiale est egal à *50 %* se déplace à la vitesse moyenne.

Si nous supposons que les moyens analytiques employés ne sont pas capables de détecter moins de *10 %* de la concentration initiale, nous pouvons poser que l'instant d'émergence est celui où ces *10 %* sortent du tube capillaire. Il vient :

$$0.1 = \frac{1}{2}\left[1 + erf\frac{L - \overline{V}\,t_{p_0}(L,D')}{2\sqrt{D'\,t_{p_0}(L,D')}}\right]$$

soit :

$$t_{p_0}^2 - \frac{2L}{\overline{V}}\left(1 + \frac{1.64\,D'}{L\overline{V}}\right)t_{p_0} + \frac{L^2}{\overline{V}^2} = 0$$

et enfin la valeur de l'instant d'émergence :

$$t_{p_0}(L,D') = \left(\frac{L}{\overline{V}}\right)\left[1 + \alpha + \sqrt{\alpha(2+\alpha)}\right];\quad \alpha = \frac{1,64\,D'}{L\overline{V}}$$

2) Cas où les filets fluides sont supposés indépendants

Nous supposons ici que chaque filet fluide élémentaire du tube capillaire est indépendant de ses voisins. Sur chacun de ces filets, les particules colloïdales sont transportées par convection à une vitesse *V(r)* et subissent une diffusion moléculaire longitudinale de coefficient D_0.

L'équation de la dispersion des particules de chaque filet fluide s'écrit :

$$D_0\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V(r)\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Avec les mêmes conditions initiales que précédemment, la concentration à l'abscisse x de chaque filet fluide semi-infini est (Ogata et Banks, 1961) :

$$C(x,t)=\left(\frac{C_0}{2}\right)\left[erfc\left(\frac{x-V(r)t}{2\sqrt{D_0 t}}\right)+\exp\left(\frac{V(r)x}{D_0}\right)erfc\left(\frac{x+V(r)t}{2\sqrt{D_0 t}}\right)\right]$$

Cette concentration est aussi celle qui prévaut dans un filet fluide fini de longueur L si à cette extrémité, la condition est :

$$C(L,t)=\left(\frac{C_0}{2}\right)\left[erfc\left(\frac{L-V(r)t}{2\sqrt{D_0 t}}\right)+\exp\left(\frac{V(r)L}{D_0}\right)erfc\left(\frac{L+V(r)t}{2\sqrt{D_0 t}}\right)\right]$$

Nous supposons que nous sommes dans ce cas et nous nous proposons de calculer à partir de cette concentration une concentration moyenne de sortie d'un lien capillaire droit de longueur L et de rayon R. La valeur de celle-ci s'obtient en intégrant $C\ (\ L\ ,\ t\ )$ sur toute la section du tube capillaire. Il vient par conséquent :

$$\pi R^2 \overline{VC}(L,t)=\int_0^{r(t)}\left(\frac{C_0}{2}\right)\left[erfc\left(\frac{L}{2\sqrt{D_0 t}}-\frac{V(r)}{2\sqrt{D_0}}\sqrt{t}\right)+\exp\left(\frac{V(r)L}{D_0}\right)erfc\left(\frac{L}{2\sqrt{D_0 t}}+\frac{V(r)}{2\sqrt{D_0}}\sqrt{t}\right)\right]2\pi r V(r)dr$$

Si nous posons, $\tau = t_p(L,r) = \dfrac{L}{V(r)}$, alors $2\pi r V(r) dr = \left(\dfrac{\pi R^2 L^2}{2V}\right)\dfrac{d\tau}{\tau^3}$ et si nous effectuons le changement de la variable r par τ, l'intégrale précédente s'écrit :

$$\frac{1}{t_{p_0}^2}\frac{\overline{C}(L,t)}{C_0} = \int_{t_{p_0}}^{t} erfc\left(\frac{L}{2\sqrt{D_0\, t}}\left(1-\frac{t}{\tau}\right)\right)\frac{d\tau}{\tau^3} + \int_{t_{p_0}}^{t} \exp\left(\frac{L^2}{d\tau}\right) erfc\left(\frac{L}{2\sqrt{D_0\, t}}\left(1+\frac{t}{\tau}\right)\right)\frac{d\tau}{\tau^3}$$

Cette expression est égale à $I\left[t_{p_0}\,;t\,;t\,;D_0\right]$ calculée en annexe. Si nous posons $a = \dfrac{L}{2\sqrt{D_0\, t}}$, il vient :

$$\overline{C}(L,t)$$

$$= C_0 t_{p_0}^2 \left(\frac{2D_0 t}{L^2 t_{p_0}^2} - \frac{1}{2t^2} + \frac{\sqrt{\pi} D_0}{L^2 t} \right) erfc\left[a\left(1 - t/t_{p_0}\right) \right]$$

$$+ C_0 t_{p_0}^2 \left(\frac{-D_0}{L^2 t} + \frac{1}{2t^2} - \frac{\sqrt{\pi} D_0}{L^2 t} - \frac{2\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi} L t^{\frac{3}{2}}} + \frac{2 D_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi} L^3 \sqrt{t}} \right)$$

$$+ C_0 t_{p_0}^2 \left(\frac{2\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi} L t^{\frac{3}{2}}} + \frac{\sqrt{D_0}}{L t^{\frac{3}{2}}} - \frac{\sqrt{D_0}}{L t^{\frac{1}{2}} t_{p_0}} - \frac{2 D_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi} L^3 \sqrt{t}} \right) \exp\left[-a^2 \left(1 - t/t_{p_0}\right)^2 \right]$$

$$+ C_0 t_{p_0}^2 \left(\frac{-D_0}{L^2 t} + \frac{D_0^2}{L^4} \right) e^{\frac{L^2}{dt}} \, erfc[2a]$$

$$+ C_0 t_{p_0}^2 \left[\frac{D_0}{L^2 t_{p_0}} - \frac{D_0^2}{L^4} \right] e^{\frac{L^2}{dt_{p_0}}} \, erfc\left[a\left(1 + t/t_{p_0}\right) \right]$$

$$- C_0 t_{p_0}^2 \left(\frac{D_0}{L^2 t} - \frac{D_0^2}{L^4} \right) erfc\left[-a\left(1 - t/t_{p_0}\right) \right]$$

II.5.5 Convection pure et rétention

Pour trouver une formalisation de ce cas, nous allons nous inspirer du modèle analytique de l'épandage d'une masse *Mo* de pesticide par unité de surface d'un milieu poreux mono-dimensionnel semi-infini qui a été conçu par Thirriot, (1989, 1993). Dans cette analyse, la diffusion moléculaire et la dispersion longitudinale sont négligées.

Le tube capillaire où sont injectées les particules colloïdales est semi-infini dans la direction *x*. L'écoulement est permanent et la vitesse est uniforme sur la section droite.

Dans le modèle de Thirriot, les pesticides sont des solutés à la concentration C dans l'eau en mouvement et C_d dans celle qui est figée, dans les zones mortes et sur les parois du milieu poreux. Cette dernière concentration est moins facile à concevoir que la première ; en effet, elle peut être définie par rapport à une surface si on s'intéresse aux éléments adsorbés sur les parois ou par rapport à un volume si au contraire on s'intéresse aux éléments en suspension. Ceci est pris en compte par un facteur α qui multiplie la variation par unité de temps de la concentration de particules fixées.

Dans ce modèle aussi, l'échange entre ces deux concentrations s'effectue suivant une cinétique linéaire. Le flux de matière par unité de volume s'écrit : $\Phi_1 = h(C - C_d)$. De ce flux est retranché le flux $\phi_2 = -h' C_d$ de pesticides fixés par d'autres agents que la matrice poreuse ou l'eau immobile comme les racines des plantes et les microbes.

Dans le cas du modèle qui est l'objet de cette recherche, nous ne tenons pas compte du second flux. Par conséquent, si l'on s'en tient aux définitions des paramètres du modèle de Thirriot, les valeurs de nos paramètres sont :

$$K_1 = K_2 = h, \quad h' = 0 \quad et \quad \alpha = 1$$

Ce modèle se traduit par le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u\frac{\partial C}{\partial x} + h(C - C_d) = 0$$

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} + h(C_d - C) = 0$$

La condition à la frontière est que l'injection s'effectue en un temps très court par rapport à celui qui caractérise le phénomène modélisé. L'injection sera ainsi représentée par une fonction de Dirac et quand la durée de cette injection tend vers *0*, la concentration est marquée par un pic de Dirac d'intensité : $C_0 = \frac{M_0}{\rho u}$.

où :

ρ est la masse volumique ;
u est la vitesse effective ;

La condition initiale est : $C(x, 0) = C_d(x, 0) = 0 \; pour \; x > 0.$

1) Résolution

Une méthode de résolution possible de ce système d'équations consiste à utiliser la transformation de Laplace. Le système d'équations vérifié par les images des concentrations s'écrit :

$$s\overset{*}{C}+u\frac{d\overset{*}{C}}{dx}+h\left(\overset{*}{C}-\overset{*}{C}_d\right)=0$$

$$s\overset{*}{C}_d+h\left(\overset{*}{C}_d-\overset{*}{C}\right)=0$$

L'équation vérifiée par la concentration est par conséquent :

$$\left(s+h-\frac{h^2}{s+h}\right)\overset{*}{C}+u\frac{d\overset{*}{C}}{dx}=0$$

Avec la condition à la limite d'abscisse L suivante :

$$\overset{*}{C}(L,s)=\overset{*}{C}_0(s)\exp\left[-\left(\frac{L}{u}\right)\left(s+h-\frac{h^2}{s+h}\right)\right]$$

l'expression de la concentration le long du tube capillaire est :

$$\overset{*}{C}(x,s)=\overset{*}{C}_0(s)\exp\left[-\left(\frac{x}{u}\right)\left(s+h-\frac{h^2}{s+h}\right)\right]$$

En séparant les exposants, cette image s'écrit :

$$\overset{*}{C}(x,s) = \overset{*}{C}_0(s) e^{-\frac{hx}{u}} e^{-\frac{sx}{u}} e^{-\frac{h^2 x}{u(s+h)}}$$

Le premier facteur est un coefficient d'amortissement en fonction de la profondeur atteinte. Le second facteur représente un retard par rapport à la convection pure de célérité *u*. Le troisième facteur est le terme spécifique de l'image.

L'original de cette solution s'écrit :

$$C(x,t) = 0 \quad si \quad t < \frac{x}{u}$$

$$C(x,t) = \frac{M_0}{\rho u} e^{\frac{-h}{u}x} e^{-h\left(t-\frac{x}{u}\right)} \left[I_0(0)\delta\left(t-\frac{x}{u}\right) + \frac{d}{dt}\left(I_0\left(2\sqrt{\frac{h^2 x}{u}\left(t-\frac{x}{u}\right)}\right)\right)\right]$$

où l'expression du développement en série de $I_0(Z)$ est (d'après Bear, 1972) :

$$I_0(Z) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{Z}{2}\right)^{2r}}{(r!)^2} \quad pour\ Z << 1$$

2) Analyse de la solution

En regardant cette expression, certains comportements physiques de ce phénomène peuvent être distingués ; nous remarquons que la convection se manifeste par le retard *(x/u)* et

que la concentration s'atténue en cours de percolation. L'impulsion créée par l'injection des particules se propage en s'atténuant, cet amortissement étant d'autant plus rapide que *h* est élevé (exposants négatifs des exponentielles).

En examinant certains cas asymptotiques, il est possible d'affiner le portrait-robot du transfert des particules colloïdales esquissé ci-dessus. Lorsque les échanges sont très lents *(h très petit)*, l'expression de la concentration devient : $C(x,t) = C_0(t - \frac{x}{u})$. Il s'agit donc d'une convection pure. La fonction impulsion de particules injectées se propage dans le tube sans s'atténuer avec une célérité *u* égale à celle de l'écoulement. Il n'y a d'autre part pas de rétention. On retrouve le même phénomène de convection pure dans le cas d'un échange infiniment rapide *(h tend vers l'infini)*. Dans ce dernier cas cependant, la vitesse de propagation est réduite d'un facteur 2.

De ces cas asymptotiques, il apparaît que la vitesse de propagation des particules varie entre *(u/2)* et *u*.

L'étude détaillée de la solution pour des *t' =(t - x/u)* petits (le phénomène modélisé ne s'écarte pas beaucoup de la convection pure) et des *t'* grands montre l'existence de deux maxima de propagation.

Pour *t'* petit, grâce à un développement en série de *Io(Z) (Z<<1)* et un développement limité au quatrième ordre, il est possible de montrer que pour chaque valeur de *x*, au-delà d'un certain seuil, il peut apparaître un maximum de concentration à une date différente de *(x/u)*.

$$C(x,t) = \frac{M_0 h}{\rho u} e^{-X} e^{-(T-X)} \left[\frac{1}{h} \delta(T-X) + X \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!(r+1)!} (X(T-X))^r \right]$$

$$avec \quad T = ht \quad X = \frac{hx}{u}$$

Ce maximum de la concentration correspond à l'apparition du pic de Dirac résiduel qui provient de la propagation de l'impulsion d'origine.

Pour *t'* grand, l'expression du développement toujours limité au quatrième ordre de *C (x , t)* apparaît compliquée au premier abord :

$$C(x,t) = \frac{M_0 h}{\rho u} \left[e^{-X} e^{-(T-X)} \frac{\delta(T-X)}{h} + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-(\sqrt{X}-\sqrt{T-X})^2 X} \left\{ \left(\frac{1}{X(T-X)} \right)^{3/4} - \frac{3}{16} \left(\frac{1}{X(T-X)} \right)^{5/4} - \frac{5}{512} \left(\frac{1}{X(T-X)} \right)^{7/4} \right\} \right]$$

Il est possible cependant d'y retrouver certains traits déjà remarqués de la physique du phénomène et d'en déceler d'autres. Nous retrouvons bien sûr l'effet d'amortissement traduit par les exposants négatifs des exponentielles. Mais c'est l'étude de l'exposant de la fonction exponentielle qui se trouve dans le terme continu qui permet de montrer l'existence d'un second maximum de la concentration et d'obtenir une valeur approchée de son amplitude ainsi que de l'instant de son occurrence, soit respectivement :

$$C_{max} = \frac{M_0}{\rho u\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{hu}{x}}\left(1-\frac{3}{8}\frac{u}{hx}+\frac{3}{10}\frac{u^2}{h^2x^2}\right)$$

$$t \approx 2\frac{x}{u}-\frac{3}{2h}$$

Pour une distance x, la concentration résiduelle dépend donc nettement de la vitesse d'infiltration. L'instant du maximum à l'abscisse x est avancé d'un temps approximativement constant par rapport à la date de passage du front fictif dans le cas où l'échange entre l'eau et la paroi s'effectue extrêmement rapidement (h très grand).

D'un autre côté, il est possible de montrer que la concentration $C(x,t)$ tend vers la densité d'une loi normale du côté des x et t grands. Cet aspect de la dispersion peut s'expliquer par un effet de diffusion transversale du à un échange latéral. Autrement dit, en partant d'une équation aux dérivées partielles du premier ordre hyperbolique :

$$\frac{\partial C}{\partial t}+u\frac{\partial C}{\partial x}=f$$

il est possible d'arriver à un comportement asymptotique parabolique caractéristique d'une équation aux dérivées partielles du second ordre de la dispersion cinématique, simplement par l'association d'un phénomène d'échange par l'intermédiaire du terme f.

3) Coefficients, nombres adimensionnels et paramètres

Comme h est l'inverse d'un temps, le coefficient $\frac{M_0 h}{\rho u}$ est homogène à une concentration massique. Par conséquent, plus l'échange est fort, plus la concentration équivalente est élevée.

Deux variables sont essentielles dans ces expressions. Ce sont $T' = T\text{-}X$ qui est le temps réduit après l'arrivée potentielle de l'impulsion (front se propageant à la vitesse u) et la profondeur réduite $X' = (xh / u)$ où xh est lié à la force de l'échange, (x / u) est lié au temps de déplacement jusqu'à l'abscisse x.

Parmi les nombres adimensionnels possibles de ce problème, il y a xh / u ou le produit $(t - x/u) h^2 t$ qui, apparaissant dans les équations, pourrait mieux cerner ce phénomène. Mais ces nombres qui sont liés à l'échelle globale du phénomène en cachent d'autres qui sont liés à la structure du milieu poreux et des processus physico-chimiques dont les paramètres suivants (h et D_m)donnent une idée.

Le paramètre h est plus ou moins lié à la diffusion transversale. Une forme d'expression peut en être calculée dans le cadre de l'image d'un faisceau de capillaires cylindriques. Si D_m est la diffusivité moléculaire, R la dimension caractéristique transversale et d la dimension conventionnelle des pores, il vient :

$$h \approx \frac{2D_m}{R^2} = \frac{8D_m}{d^2}$$

Le coefficient D_m traduit la physico-chimie de ce phénomène.

II.5.6 Dispersion cinématique et rétention

Nous allons nous inspirer du modèle de Thirriot (1989,1993) décrit dans le paragraphe précédent pour essayer d'établir une expression explicite de la concentration moyenne de particules colloïdales qui sortent d'un tube capillaire de longueur L et de rayon R.

A l'instant 0 donc, nous injectons à l'entrée d'un tube capillaire de longueur L une fonction impulsion de particules colloïdales ponctuelles dont la concentration initiale est C_0.

Comme au paragraphe II.*5.4*, il est possible de montrer que la solution donnée par Thirriot (1989, 1993) pour le cas d'un tube semi-infini peut aussi s'appliquer à un tube fini qui serait le support de la même expérience sous réserve de choisir les bonnes conditions aux extrémités. Nous supposerons que nous sommes dans ce cas, alors nous pouvons écrire :

$$C(L,t) = C_0\, e^{-\frac{h}{V(r)}L}\, e^{-h\left(t-\frac{L}{V(r)}\right)}\left[I_0(0)\delta\left(t-\frac{L}{V(r)}\right)+\frac{d}{dt}\left(I_0\left(2\sqrt{\frac{h^2 L}{V(r)}\left(t-\frac{L}{V(r)}\right)}\right)\right)\right]$$

Nous assimilerons ici le tube capillaire de longueur L et de rayon R à un assemblage de filets fluides élémentaires de longueur L. Nous assimilerons d'autre part chaque filet fluide élémentaire à un tube capillaire indépendant des autres filets et où les particules colloïdales évoluent par convection à la vitesse $V(r)$ qui lui est propre et où elles peuvent être retenues. Nous supposerons que le transfert dans ces filets vérifie les conditions aux limites convenables citées plus haut.

La concentration de sortie à l'extrémité L de ces filets est par conséquent celle qui est donnée ci-dessus. En effectuant le changement de variable $\tau = \frac{L}{V(r)}$, l'expression de cette concentration devient :

$$C(L,t) = C_0\, e^{-h\tau}\, e^{-h(t-\tau)}\left[I_0(0)\delta(t-\tau)+\frac{d}{dt}\left(I_0\left(2\sqrt{h^2\,\tau(t-\tau)}\right)\right)\right]$$

Pour tenir compte en outre de la dispersion cinématique dûe à la distribution paraboloïdique des vitesses à l'échelle du tube capillaire de rayon R, nous effectuons la moyenne de ces concentrations sur une section droite.

Il vient par conséquent :

$$\overline{C}(L,t) = 2t_{p_0}^2\; C_0\; I_0(0)\int_{t_{p_0}}^{t} e^{-h\tau}e^{-h(t-\tau)}\delta(t-\tau)\frac{d\tau}{\tau^3}$$

$$+2t_{p_0}^2\; C_0\; I_0(0)\int_{t_{p_0}}^{t} e^{-h\tau}e^{-h(t-\tau)}\frac{d}{dt}\left[I_0\left(2\sqrt{h^2\tau(t-\tau)}\right)\right]\frac{d\tau}{\tau^3}$$

Devant la complexité de l'expression de cette concentration moyenne, nous allons dans ce qui suit examiner les expressions explicites de cette concentration moyenne pour quelques cas asymptotiques.

1) Si les échanges sont très lents (*h très petit*)

Le phénomène modélisé se réduit à une convection pure à l'échelle d'un filet élémentaire. La concentration de sortie s'écrit :

$$C(L,t) = C\left(t - \frac{L}{V(r)}\right) = C_0$$

La concentration moyenne est par conséquent :

$$\overline{C}(L,t) = 2\,t_{p_0}^2 \int_{t_{p_0}}^{t} C_0 \frac{d\tau}{\tau^3}$$

soit :

$$\overline{C}(L,t) = C_0\left(1 - \frac{t_{p_0}^2}{t^2}\right)$$

La fonction impulsion de particules colloïdales qui est injectée dans le tube s'épuise au bout d'un temps infini.

2) Les échanges sont très rapides *(h est très grand)*

Dans ce cas aussi, le phénomène de transfert des particules est une convection pure. Cependant, la vitesse est ici réduite d'un facteur 2 soit $u(r) = V(r)/2$. Si nous appelons t_{p1} l'instant d'émergence, alors $t_{p1} = 2\,t_{p0}$ et il vient :

$$\overline{C}(L,t) = C_0\left(1 - \frac{t_{p1}^2}{t^2}\right)$$

soit :

$$\overline{C}(L,t) = C_0\left(1 - \frac{4t_{p0}^2}{t^2}\right)$$

II.5.7 Convection, diffusion moléculaire et rétention

1) Cas d'un modèle d'équilibre linéaire

Nous reprenons les hypothèses du paragraphe II.5.2. Cependant, en plus de la convection et de la diffusion moléculaire, les particules colloïdales subissent ici une rétention qui suit un modèle d'équilibre linéaire du type : $C_d = K\,C$.

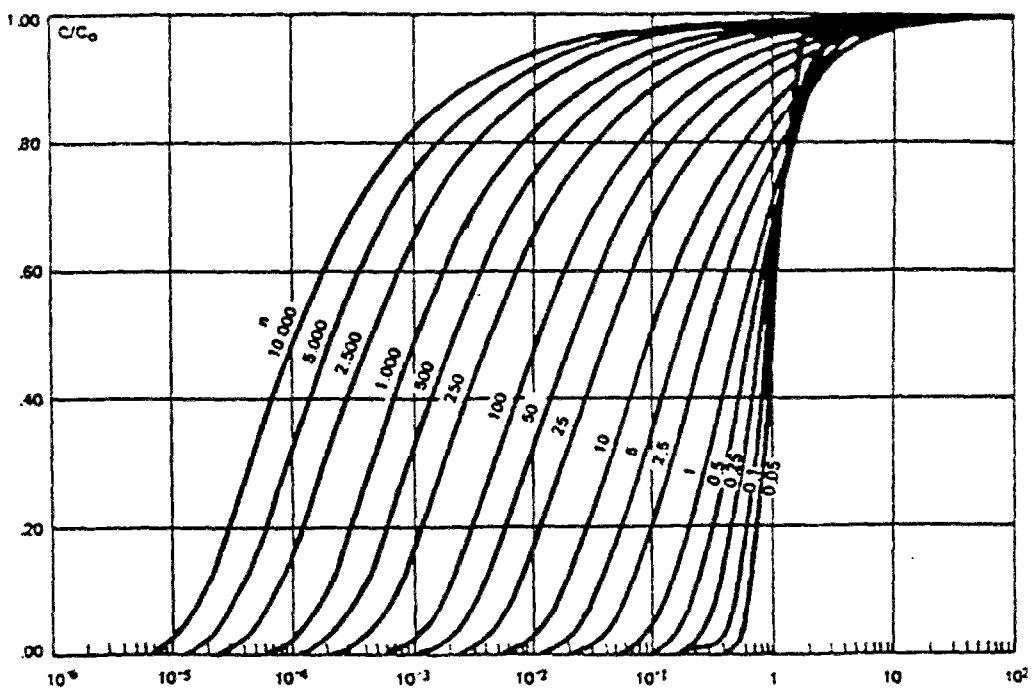
Dans ce cas, il est possible de définir un coefficient de retard K_r qui modifie l'équation de dispersion en ce qui suit (Gupta et Greenkorn, 1973) :

$$D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u\frac{\partial C}{\partial x} = K_r \frac{\partial C}{\partial t}$$

Une solution analytique de cette équation est :

$$C(x,t) = \left(\frac{C_0}{2}\right)\left[erfc\left(\frac{x - u\frac{t}{K_r}}{2\sqrt{D_0\, t\, K_r}}\right) + \exp\left(\frac{u\,x}{D_0}\right) erfc\left(\frac{x - u\frac{t}{K_r}}{2\sqrt{D_0\, t\, K_r}}\right)\right]$$

A une distance x donnée et au bout d'un certain temps, le second terme devient négligeable devant le premier. Cette solution est représentée ci-dessous en fonction de trois paramètres adimensionnels.



$$n = \frac{D_0}{ux} \qquad \xi = \frac{ut}{Rx}$$

Figure II.19 : Solutions monodimensionnelles de l'équation de la dispersion (Gupta et Greenkorn, 1973)

2) Cas d'un modèle linéaire cinétique

Si en plus de la convection et de la rétention, nous ajoutons au modèle présenté au paragraphe II.*5.5* précédent une diffusion moléculaire de coefficient D_0, alors le système d'équations vérifié par les images par la transformée de Laplace des concentrations s'écrit :

$$(s+k_1)\overset{*}{C}-k_2\overset{*}{C}_d=-u\frac{d\overset{*}{C}}{dx}+D_0\frac{d^2\overset{*}{C}}{dx^2}$$

$$(s+k_2)\overset{*}{C}_d-k_1\overset{*}{C}=0$$

et l'équation de la variable principale devient :

$$\left(s+k_1-\frac{k_1k_2}{s+k_2}\right)\overset{*}{C}+u\frac{d\overset{*}{C}}{dx}-D_0\frac{d^2\overset{*}{C}}{dx^2}=0$$

Si nous posons $s_1=\left(s+k_1-\frac{k_1k_2}{s+k_2}\right)$, nous retrouvons la forme de l'équation rencontrée au paragraphe *5.3*. La solution générale de cette équation est de la forme :

$$\overset{*}{C}(x,s)=Ae^{\alpha x}+Be^{\beta x}$$

où A et B sont des constantes qui dépendent des conditions aux limites du modèle et où les exposants des exponentielles dépendent de s comme suit :

$$\alpha,\beta = \frac{u \pm \left(u^2 + 4D_0 s_1\right)^{\frac{1}{2}}}{2D_0} = \frac{u \pm \left(u^2 + 4D_0 \left(s + k_1 - \frac{k_1 k_2}{s + k_2} \right) \right)}{2D_0}$$

a) Premier cas de conditions aux limites

Si les conditions aux extrémités *i* et *j* sont :

$$\overset{*}{C}(0,s) = \overset{*}{C}_i \quad et \quad \overset{*}{C}(L,s) = \overset{*}{C}_j$$

alors la concentration image est :

$$\overset{*}{C}(x,s) = \frac{\overset{*}{C}_i - \overset{*}{C}_j e^{\beta L}}{e^{\alpha L} - e^{\beta L}} e^{\alpha x} + \frac{\overset{*}{C}_i e^{\alpha L} - \overset{*}{C}_j}{e^{\alpha L} - e^{\beta L}} e^{\beta x}$$

En particulier, si le tube capillaire est semi-infini, cette concentration est égale à :

$$\overset{*}{C}(x,s) \approx \overset{*}{C}_i \exp\left\{ \left(\frac{ux}{2D_0} \right) \left[1 - \left[1 + \frac{4D_0}{u^2} \left(s + k_1 - \frac{k_1 k_2}{s + k_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right] \right\}$$

Repasser à l'original de cette expression est ici plus ardu que dans le cas de la diffusion moléculaire seule.

b) Deuxième cas de conditions aux limites

Si la concentration à l'extrémité L ne joue pas de rôle dominant, les conditions aux extrémités s'écrivent :

$$\overset{*}{C}(x,s) = \overset{*}{C}_i \quad et \quad \frac{d\overset{*}{C}}{dx}(L,s) = 0$$

La concentration image s'écrit :

$$\overset{*}{C}(x,s) = \left\{ 1 - \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{p+p_s}{p-p_s} \right) e^{2p_s} \right]} \right\} \overset{*}{C}_i e^{\beta x} + \frac{\overset{*}{C}_i}{1 - \left(\frac{p+p_s}{p-p_s} \right) e^{2p_s}} e^{\alpha x}$$

où :

$$p = \frac{uL}{2D_0} \quad et \quad p_s = \frac{uL}{2D_0} \left(1 + \frac{4D_0}{u^2} \left(s + k_1 - \frac{k_1 k_2}{s + k_2} \right) \right)^{\frac{1}{2}}$$

L'expression de p_s donne une idée sur la complexité de la transformée de Laplace de la concentration solution. Nous n'avons pas pu en trouver l'original.

II.5.8 Dispersion cinématique, diffusion moléculaire et rétention

Nous assimilerons comme au paragraphe II.*5.6* le tube capillaire de rayon R et de longueur L étudié à un ensemble de filets cylindriques élémentaires indépendants. Dans chacun de ces filets, les particules colloïdales sont transportées à la vitesse V (r). Elles subissent une diffusion moléculaire longitudinale de coefficient d et une rétention qui suit un modèle linéaire du type : $C_d = K\,C$ et qui se traduit par un coefficient de retard K_r. Enfin, comme les vitesses $V(r) = 2\overline{V}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$ possèdent un profil paraboloïdique, cette modélisation résulte en une dispersion cinématique à l'échelle du tube de rayon R.

A l'échelle de chaque filet élémentaire, l'équation de la dispersion s'écrit :

$$D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V(r)\frac{\partial C}{\partial x} = K_r \frac{\partial C}{\partial t}$$

Avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$C(x) = 0, \textit{pour } x > 0 \text{ à } t = 0 \quad \text{et} \quad C(0) = C_0 \textit{ pour } t > 0.$$

Gupta et Grenkorn (1973) donnent la solution suivante pour cette équation et pour un tube semi-infini :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2}\left[erfc\left(\frac{x - V(r)(t/K_r)}{2\sqrt{D_0\, t/K_r}}\right) + \exp\left(\frac{V(r)x}{D_0}\right) erfc\left(\frac{x + V(r)(t/K_r)}{2\sqrt{D_0\, t/K_r}}\right)\right]$$

Cette solution correspond aussi au cas du tube de longueur L (d'intérêt ici) si, les conditions expérimentales restant inchangées, nous imposons à l'extrémité L de ce tube la condition :

$$C(L,t)=\frac{C_0}{2}\left[erfc\left(\frac{L-V(r)(t/K_r)}{2\sqrt{D_0\,t/K_r}}\right)+\exp\left(\frac{V(r)L}{D_0}\right)erfc\left(\frac{L+V(r)(t/K_r)}{2\sqrt{D_0\,t/K_r}}\right)\right]$$

Dans cette partie, nous supposerons que le transfert modélisé vérifie cette hypothèse.

Grâce à cette expression, nous pouvons calculer une concentration moyenne de sortie d'un lien capillaire de longueur L et de rayon R.

$$\pi R^2\,\overline{V}\,\overline{C}(L,t)=\int_0^{r'(t)}\left(\frac{C_0}{2}\right)\left[erfc\left(\frac{L-V(r)(t/K_r)}{2\sqrt{D_0\,t/K_r}}\right)+\exp\left(\frac{V(r)L}{D_0}\right)erfc\left(\frac{L+V(r)(t/K_r)}{2\sqrt{D_0\,t/K_r}}\right)\right]2\pi rV(r)dr$$

Si nous posons, $\tau=t_p(L,r)=\dfrac{L}{V(r)}$, alors $2\pi rV(r)dr=\left(\dfrac{\pi R^2L^2}{2\overline{V}}\right)\dfrac{d\tau}{\tau^3}$ et si nous effectuons le changement de la variable r par τ, l'intégrale précédente s'écrit :

$$\frac{1}{t_{P0}^2}\frac{\overline{C}(L,t)}{C_0}=\int_{t_{P0}}^{t}erfc\left[\left(\frac{L}{2\sqrt{D_0\,t/K_r}}\right)\left(1-\frac{t/K_r}{\tau}\right)\right]\frac{d\tau}{\tau^3}+\int_{t_{P0}}^{t}\exp\left(\frac{L^2}{D0\,\tau}\right)erfc\left[\left(\frac{L}{2\sqrt{D_0\,t/K_r}}\right)\left(1+\frac{t/K_r}{\tau}\right)\right]\frac{d\tau}{\tau^3}$$

L'expression de la concentration moyenne de sortie se déduit de $I[t_{p0};t;t/K_r;D_0]$ calculée en annexe. Elle est presqu'identique à celle qui correspond au cas où les particules ne subissent qu'une dispersion cinématique et une diffusion moléculaire. La rétention qui, par hypothèse, suit un modèle d'équilibre s'y traduit par un coefficient réducteur du temps t noté K_r.

Si nous posons $a = \dfrac{L}{2\sqrt{D_0\, t/K_r}}$, il vient :

$$\overline{C}(L,t)$$

$$= C_0 t_{p_0}^2 \left(\frac{2D_0 t}{K_r L^2 t_{p_0}^2} - \frac{K_r^2}{2t^2} + \frac{\sqrt{\pi} K_r D_0}{L^2 t} \right) erfc\left[a\left(1 - t/K_r t_{p_0}\right) \right]$$

$$+ C_0 t_{p_0}^2 \left(-\frac{2D_0}{K_r L^2 t} + \frac{K_r^2}{2t^2} - \frac{\sqrt{\pi} K_r D_0}{L^2 t} \right) erfc\left[a\left(1 - 1/K_r\right) \right]$$

$$+ C_0 t_{p_0}^2 \left(\frac{2K_r^{\frac{3}{2}} \sqrt{D_0}}{L t^{\frac{3}{2}}} \right) \left(\frac{-1}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2Kr} + \frac{D_0 t}{\sqrt{\pi} K_r L^2} \right) \exp\left[-a^2 \left(1 - 1/K_r\right)^2 \right]$$

$$+ C_0 t_{p_0}^2 \left(\frac{2K_r^{\frac{3}{2}} \sqrt{D_0}}{L t^{\frac{3}{2}}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} - \frac{t}{2K_r t_{p_0}} - \frac{D_0 t}{\sqrt{\pi} K_r L^2} \right) \exp\left[-a^2 \left(1 - t/K_r t_{p_0}\right)^2 \right]$$

$$-C_0 t_{p_0}^2 \frac{D_0^2}{L^4}\left(\frac{L^2}{D_0 t}-1\right)e^{\frac{L^2}{D_0 t}}\, erfc\left[a\left(1+1/K_r\right)\right]$$

$$+C_0 t_{p_0}^2 \frac{D_0^2}{L^4}\left(\frac{L^2}{D_0 t_{p_0}}-1\right)e^{\frac{L^2}{D_0 t_{p_0}}}\, erfc\left[a\left(1+t/K_r t_{p_0}\right)\right]$$

$$-C_0 t_{p_0}^2 \frac{D_0^2}{L^4}\left(\frac{K_r L^2}{D_0 t}-1\right) erfc\left[a\left(-1+t/K_r t_{p_0}\right)\right]$$

$$+C_0 t_{p_0}^2 \frac{K_r D_0}{L^2 t}\, erfc\left[a\left(-1+1/K_r\right)\right]$$

II.6 APPLICATION AU CAS DE L'INJECTION DE PARTICULES COLLOIDALES DE RAYON R_p DANS UN TUBE CAPILLAIRE

II.6.1 Dispersion cinématique

1) Calcul de la vitesse des particules colloïdales

Pour calculer la vitesse d'une particule colloïdale située à la distance r de l'axe du tube capillaire, nous pouvons supposer qu'elle est égale à la moyenne surfacique des vitesses des points de sa surface mouillée. Nous pouvons supposer au contraire qu'elle est égale à la vitesse du centre de gravité de cette particule. Nous allons dans ce qui suit présenter et comparer ces deux hypothèses.

a) Première hypothèse

La vitesse d'une particule de rayon r_p qui est située à la distance r de l'axe du tube capillaire cylindrique est :

$$V(r_p;r)=\frac{1}{\pi r_p^2}\int_{S_p} V(M)ds$$

soit :

$$V(r_p;r)=2\overline{V}\left(1-\frac{r^2}{R^2}-\frac{r_p^2}{2R^2}\right)$$

Il apparaît que, prise individuellement, une particule colloïdale de rayon non nul qui évolue à une distance r de l'axe du tube capillaire possède une vitesse inférieure à celle qu'aurait dans les mêmes conditions d'écoulement une particule ponctuelle. En particulier, la vitesse maximale des particules qui évoluent sur l'axe diminue quand le rayon des particules augmente (fig. II.20).

Lorsque les particules ne sont plus ponctuelles, elles sont exclues d'une région plus ou moins importante proche de la paroi du tube capillaire. Le temps nécessaire aux particules les plus proches de la paroi pour parcourir le lien, infini dans le cas des particules ponctuelles, est fini dans ce cas. Il se calcule comme suit :

$$L = V\left(r_p;(R-r_p)\right) t_{p,\max}$$

soit :

$$t_{p,\max} = t_{p_0} \Big/ \left(\frac{2r_p}{R}\right)\left(1-\frac{3}{4}\frac{r_p}{R}\right)$$

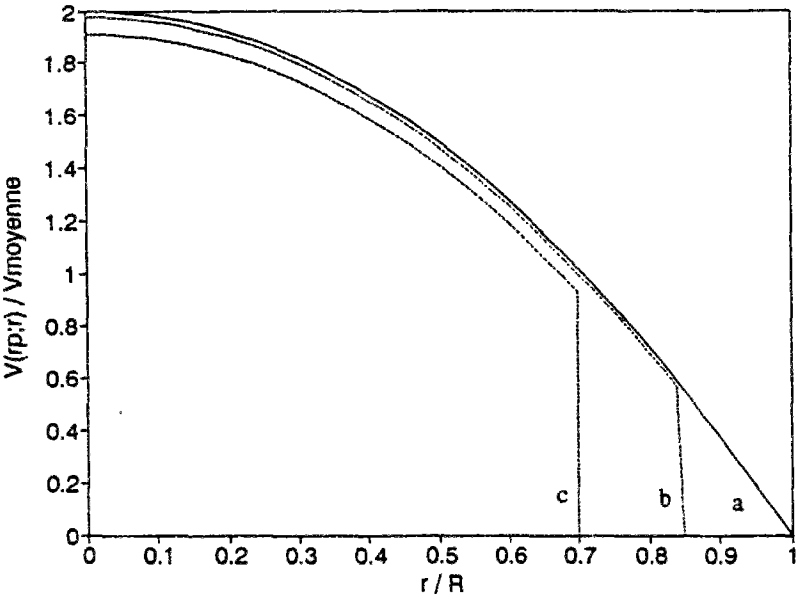


Figure II.20 : Profil des vitesses pour des valeurs différentes de r_p

a) r_p=0, b) r_p=0.15R, c) r_p=0.30R

Le temps d'émergence ou le plus petit temps de parcours du lien se calcule par :

$$L = V(r_p;0)t_{p_0}(r_p)$$

soit :

$$t_{p_0}(r_p) = t_{p_0} \Big/ \left(1 - \frac{r_p^2}{2R^2}\right)$$

Une première expression de la vitesse moyenne d'évolution des particules colloïdales de rayon r_p peut être déduite des calculs précédents. Elle est égale à la moyenne des vitesses des particules sur la section qui leur est offerte et elle s'écrit :

$$\overline{V}_1(r_p;R) = \frac{1}{\pi(R-r_p)^2}\int_0^{R-r_p} 2\pi r V(r_p;r)dr$$

soit :

$$\overline{V}_1(r_p;R) = 2\overline{V}\left(\frac{1}{2} + \frac{r_p}{R} - \frac{r_p^2}{R^2}\right)$$

b) Seconde hypothèse

La vitesse d'une particule est égale à celle de son centre de gravité. Ainsi, le temps nécessaire aux particules les plus proches de la paroi pour parcourir le lien est égal à :

$$L = V_g(R-r_p)t_{p.\max}$$

soit :

$$t_{p,\max} = \frac{t_{p_0}}{\left[1-\left(1-\frac{r_p}{R}\right)^2\right]}$$

Le temps d'émergence est dans ce cas égal à celui du traceur. Il vient en effet :

$$L = V_g(0)\, t_{p_0}(r_p)$$

soit :

$$t_{p_0}(r_p) = t_{p_0} = L/2\overline{V}$$

Dans le cadre de cette seconde hypothèse, Corapcioglu et al. (1993) proposent l'expression suivante de la vitesse moyenne des particules de rayon r_p :

$$\overline{V}_g(r_p;R) = \frac{1}{\pi(R-r_p)^2}\int_0^{(R-r_p)} V_g(r)\,2\pi r dr$$

soit :

$$\overline{V}_g(r_p;R) = 2\overline{V}\left\{1-\frac{1}{2}\left(1-\frac{r_p}{R}\right)^2\right\}$$

c) Hypothèse choisie

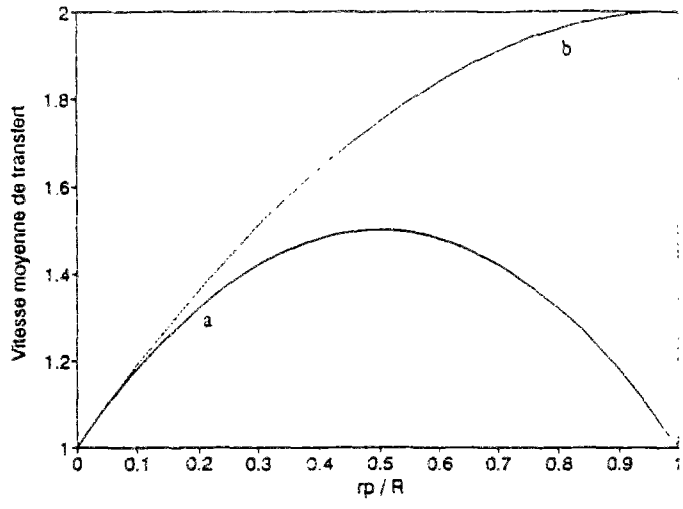


Figure II.21 : Courbes comparatives des deux expressions des vitesses moyennes.

a) Vitesse moyenne suivant la première hypothèse ;
b) Vitesse moyenne suivant la seconde hypothèse.

L'expression de la vitesse suivant la première hypothèse implique que le temps d'émergence des particules non ponctuelles est supérieur à celui du traceur. Cette différence est d'autant plus importante que les particules ont une taille plus grande. D'autre part, l'expression de la vitesse moyenne suivant la seconde hypothèse aboutit au résultat paradoxal suivant : une particule de rayon R égal au rayon du tube se déplace plus vite que l'écoulement (voir *fig.II.21*). Nous remarquons enfin que pour des particules dont le rapport du rayon sur le rayon du tube est inférieur à *0.3*, la différence entre les deux expressions des vitesses moyennes est minime.

Dans les calculs qui vont suivre, nous nous inscrirons par conséquent dans ce cas et utiliserons la deuxième expression pour la vitesse moyenne, soit :

$$\overline{V}(r_p;R) = \overline{V}_g(r_p;R) = 2\overline{V}\left(\frac{1}{2} + \frac{r_p}{R} - \frac{r_p^2}{2R^2}\right)$$

Il apparaît en particulier sur cette expression que la vitesse d'ensemble des particules est supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement.

2) Facteur de transfert relatif et temps de parcours moyen

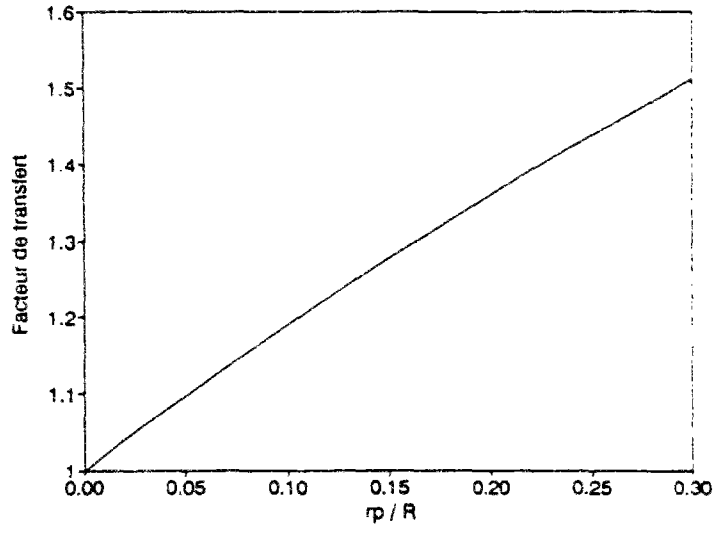


Figure II.22 : Courbe du facteur de transfert en fonction du rayon des particules.

Stoïsits et al. (1976) définissent un paramètre appelé *" facteur de transfert relatif "* qui quantifie le taux de transfert des particules colloïdales.

$$F_p = \frac{\overline{V}(r_p;R)}{\overline{V}} = 1 + \frac{r_p}{R}(2 - \frac{r_p}{R})$$

C'est une fonction croissante du rayon des particules (voir fig.II.22) ; le rapport du flux des particules de rayon r_p sur celui des particules ponctuelles est d'autant plus important que r_p est grand.

Le temps de parcours moyen d'une particule dans le tube capillaire est :

$$\bar{t}_p(r_p) = \frac{L}{\overline{V}(r_p;R)} = \frac{vol_p}{Q}$$

où vol_p est le volume du tube disponible aux particules ici c'est-à-dire $\pi(R - r_p)^2 L$ et Q est le débit volumétrique du fluide.

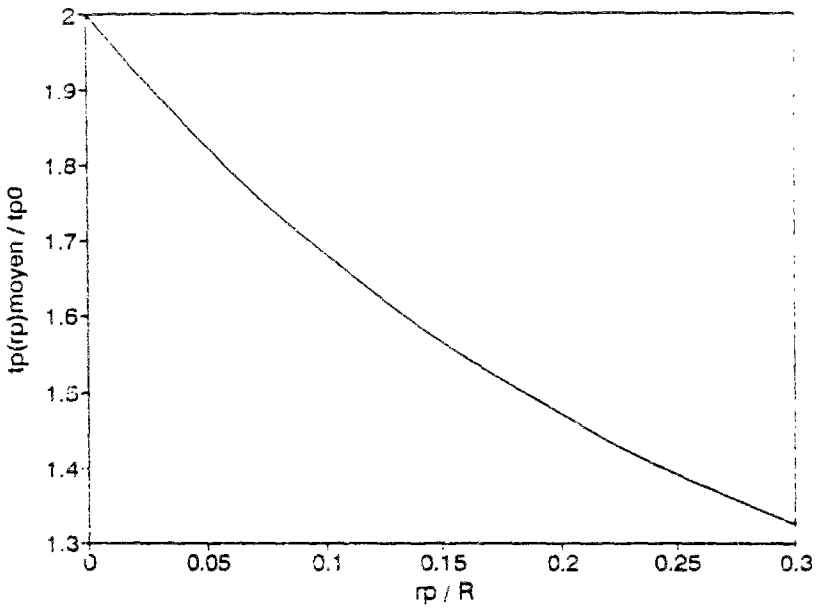


Figure II.23 : Courbe du temps de parcours moyen.*(tp_0 est le temps de parcours minimal).*

En utilisant le facteur de transfert, il vient aussi :

$$F_p = \frac{\bar{t}_p}{t_p(r_p)}$$

Ainsi, le temps de parcours moyen du tube - c'est-à-dire l'instant où la moitié de la quantité de particules injectées est sortie du tube - décroît quand la taille des particules augmente.(voir *fig.II.23*).

Avec les paramètres qui viennent d'être définis, il est possible de calculer la différence de temps qui existe entre le passage d'une particule représentative du mouvement moyen des particules colloïdales et celui de l'eau. Elle est égale à :

$$\Delta\bar{t}_p = \bar{t}_p - \bar{t}_p(r_p) = \frac{L}{\bar{V}} - \frac{L}{\bar{V}(r_p;R)}$$

soit :

$$\Delta\bar{t}_p = \frac{L}{\bar{V}} \frac{(r_p/R)(2-r_p/R)}{1+(r_p/R)(2-r_p/R)}$$

$\Delta \bar{t}_p$ est une fonction croissante du rayon des particules.

3) Calcul de la concentration moyenne de sortie du tube capillaire dans le cas d'une injection continue d'une quantité constante de particules colloïdales

Dans l'espoir d'obtenir des concentrations que nous pourrions comparer à celles des particules ponctuelles, nous définissons la concentration moyenne suivante :

$$\pi R^2 \overline{\overline{VC}}(L,t) = C_p \int_0^{r^*\left(\min\left(t;t_{p,\max}\right)\right)} 2\pi r V_g(r) dr$$

Dans cette expression, r* est égale à :

$$r^* = R\left[1 - \frac{L}{2\overline{V}\min\left(t;t_{p,\max}\right)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

et C_p est la concentration à l'entrée du tube capillaire qui correspond à un flux massique injecté égal à celui des particules ponctuelles. Il vient :

$$\pi R^2 \overline{V} C_0 = \int_0^{R-r_p} C_p \, 2\pi r \, V_g(r) \, dr$$

et par conséquent :

$$C_p = \frac{C_0}{\left(1-\frac{r_p}{R}\right)^2\left(1+\frac{2r_p}{R}-\frac{r_p^2}{R^2}\right)}$$

Il vient enfin :

$$\frac{\overline{C}(L,t)}{C_p} = 1 - \frac{t_{p_0}^2}{\left[\min\left(t;t_{p,\max}\right)\right]^2}$$

Par analogie avec le cas des particules ponctuelles, nous définissons le taux de sortie de particules colloïdales de rayon r_p comme le rapport du flux massique de sortie sur le flux massique entré dans le tube capillaire. Ce taux sera noté $\Re_p$.

$$\Re_p = \frac{\pi R^2 \overline{V}\,\overline{C}\left(L,\min\left(t;t_{p,\max}\right)\right)}{\pi R^2 \overline{V}\,C_0} = \frac{\overline{C}\left(L,\min\left(t;t_{p,\max}\right)\right)}{C_p}\frac{C_p}{C_0}$$

soit :

$$\Re_p = \frac{1-\left[t_{p_0}^2 \Big/ \left\{\min\left(t,t_{p,\max}\right)\right\}^2\right]}{\left(1-\frac{r_p}{R}\right)^2\left(1+2\frac{r_p}{R}-\frac{r_p^2}{R^2}\right)}$$

Lorsqu'une fonction impulsion de particules est injectée dans un tube capillaire où elle subit une dispersion cinématique, elle s'épuise au bout d'un temps dont la valeur dépend de la taille de ces particules. Plus précisément, cette durée diminue lorsque la taille de ces particules augmente. Elle est infinie dans le cas du traceur. Elle est égale à *5,3* t_{p0} pour des particules de rayon *0,1 R* et à *2,8* t_{p0} pour des particules de rayon *0,2 R* (voir fig.2.24).

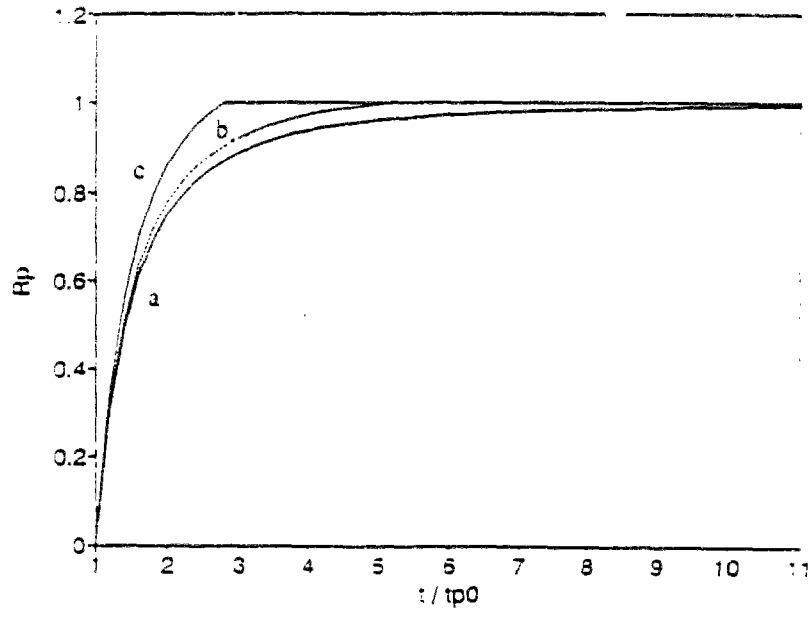


Figure II.24 : Courbe de $\Re_p$ en fonction de la taille des particules
a) traceur, b) rp/R=0.1, c) rp/R=0.2

2) Calcul de la concentration moyenne de sortie dans le cas d'une injection continue d'une quantité de particules colloïdales qui varie avec le temps

Il est possible ici aussi de définir une concentration moyenne de sortie du tube capillaire:

$$\pi R^2 \overline{VC}(L,t) = \int_0^{r^*(\min(t,t_{p,\max}))} C_p\left(t - \frac{L}{V_g(r)}\right) 2\pi r\, V_g(r) dr$$

Posons $\tau = \dfrac{L}{V_g(r)}$, alors $2\pi r V_g(r) dr = \left(\dfrac{\pi R^2 L^2}{2\overline{V}}\right)\dfrac{d\tau}{\tau^3}$.

En effectuant le changement de la variable r par la variable τ, l'intégrale précédente s'écrit :

$$\pi R^2 \overline{VC}(L,t) = \int_{t_{r0}}^{\min(t,t_{p,\max})} C_p(t-\tau)\left(\frac{\pi R^2 L^2}{2\overline{V}}\right)\frac{d\tau}{\tau^3}$$

Il vient enfin :

$$\overline{C}(L,t) = \int_{t_{p0}}^{\min(t,\, t_{p,\max})} C_p(t-\tau)\, 2t_{p_0}^2 \frac{d\tau}{\tau^3}$$

ou encore :

$$\overline{C}(L,t) = \int_{\max(0,\, t-t_{p,\max})}^{t-t_{p0}} C_p(\tau) \frac{2t_{p_0}^2\, d\tau}{(t-\tau)^3}$$

3) Conclusion

Les particules de rayon r_p ont des vitesses propres inférieures à celles des particules ponctuelles. En revanche, leur exclusion à cause de leur taille d'une bande proche de la paroi leur confère un mouvement d'ensemble plus rapide.

La vitesse des particules non ponctuelles les plus proches de la paroi n'est pas nulle. Ainsi contrairement au cas du traceur, l'ensemble des temps de parcours du tube capillaire par les particules de rayon r_p est borné ; il existe un temps de parcours maximum $t_{p,max}$ qui dépend de la taille des particules.

$t_{p,max}$ est aussi la durée au bout de laquelle le flux massique de particules qui sortent du tube capillaire atteint la valeur du flux massique injecté. Il est d'autant plus élevé que les particules sont petites et il est infini pour un traceur.

II.6.2 Dispersion cinématique et diffusion moléculaire

Comme dans le cas du traceur qui a été traité dans le paragraphe II.*5.4*, nous supposons que le transfert des particules colloïdales s'effectue sur des filets fluide élémentaires indépendants. Sur chaque filet fluide, les particules colloïdales sont transportées par convection à la vitesse $V_g(r)$ et subissent une diffusion moléculaire longitudinale de coefficient D_0. La dispersion cinématique quant à elle est simulée à l'échelle du tube capillaire étudié qui est de rayon R et de longueur L en intégrant sur toute la section la solution qui correspond au filet fluide élémentaire.

Dans chaque filet fluide, l'équation de la dispersion s'écrit :

$$D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_g(r) \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Avec les mêmes hypothèses qu'au II.*5.4*, la concentration de sortie d'un filet élémentaire de particules dont la vitesse est $V_g(r)$ s'écrit :

$$C(L,t) = \left(\frac{C_p}{2}\right)\left[erfc\left(\frac{L - V_g(r)t}{2\sqrt{D_0 t}}\right) + \exp\left(\frac{V_g(r)L}{D_0}\right) erfc\left(\frac{L + V_g(r)t}{2\sqrt{D_0 t}}\right)\right]$$

et la concentration moyenne de sortie de ce tube se calcule par :

$$\pi R^2 \overline{VC}(L,t) = \int_0^{r^*(t,r_p)} \left(\frac{C_p}{2}\right)\left[erfc\left(\frac{L - V_g(r)t}{2\sqrt{D_0 t}}\right) + \exp\left(\frac{V_g(r)L}{D_0}\right) erfc\left(\frac{L + V_g(r)t}{2\sqrt{D_0 t}}\right)\right] 2\pi r V_g(r) dr$$

Si nous posons $\tau = \frac{L}{V_g(r)}$, alors $2\pi r V_g(r) dr = \left(\frac{\pi R^2 L^2}{2\overline{V}}\right)\frac{d\tau}{\tau^3}$ et si nous effectuons le changement de la variable r par τ, l'intégrale précédente s'écrit :

$$\frac{1}{t_{p0}^2}\frac{\overline{C}(L,t)}{C_p} = \int_{t_{p0}}^{\min(t,t_{p,max})} erfc\left(\frac{L}{2\sqrt{D_0 t}}\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)\right)\frac{d\tau}{\tau^3} + \int_{t_{p0}}^{\min(t,t_{p,max})} \exp\left(\frac{L^2}{D_0\tau}\right) erfc\left(\frac{L}{2\sqrt{D_0 t}}\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)\right)\frac{d\tau}{\tau^3}$$

Cette expression a été calculée en annexe. Pour $t < t_{p,max}$, elle est égale à $I\left[\ t_{p_0}\ ;t\ ;t\ ;D_0\ \right]$. Si nous posons $a = \dfrac{L}{2\sqrt{D_0\, t}}$, il vient :

$$\overline{C}(L,t)$$

$$= C_p t_{p_0}^2 \left(\frac{2D_0 t}{L^2 t_{p_0}^2} - \frac{1}{2t^2} + \frac{\sqrt{\pi} D_0}{L^2 t} \right) erfc\left[a\left(1 - t/t_{p_0}\right) \right]$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \left(\frac{-D_0}{L^2 t} + \frac{1}{2t^2} - \frac{\sqrt{\pi} D_0}{L^2 t} - \frac{2\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi} L t^{\frac{3}{2}}} + \frac{2 D_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi} L^3 \sqrt{t}} \right)$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \left(\frac{2\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi} L t^{\frac{3}{2}}} + \frac{\sqrt{D_0}}{L t^{\frac{3}{2}}} - \frac{\sqrt{D_0}}{L t^{\frac{1}{2}} t_{p_0}} - \frac{2 D_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi} L^2 \sqrt{t}} \right) \exp\left[-a^2 \left(1 - t/t_{p_0}\right)^2 \right]$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \left(-\frac{D_0}{L^2 t} + \frac{D_0^2}{L^4} \right) e^{\frac{L^2}{D_0 t}}\ erfc(2a)$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \left(\frac{D_0}{L^2 t_{p_0}} - \frac{D_0^2}{L^4} \right) e^{\frac{L^2}{D_0 t_{p_0}}}\ erfc\left[a\left(1 + t/t_{p_0}\right) \right]$$

$$- C_p t_{p_0}^2 \left(\frac{D_0}{L^2 t} - \frac{D_0^2}{L^4} \right) erfc\left[-a\left(1 - t/t_{p_0}\right) \right]$$

Conclusion

L'expression de la concentration moyenne de sortie des particules non ponctuelles diffère de celle du traceur par sa borne supérieure d'intégration ; de t dans le cas du traceur, cette borne devient $min(t, t_{p,max})$ dans le cas des particules de rayon r_p.

Cette expression n'est valable que pour des instants inférieurs à $t_{p,max}$. Les phénomènes qui ont lieu dans le tube capillaire au-delà de cet instant ne peuvent plus être simulés par les mécanismes de dispersion cinématique et de diffusion moléculaire tels qu'ils sont décrits dans ce modèle.

L'exclusion des particules non ponctuelles de la bande périphérique du tube capillaire cylindrique résulte aussi en une concentration injectée différente de celle du traceur. Cela se manifeste par un facteur qui dépend de r_p.

II.6.3 Dispersion cinématique et rétention

Comme dans le paragraphe *II.5.6*, nous allons nous inspirer du modèle de Thirriot (1989, 1993) pour essayer d'établir une expression explicite de la concentration moyenne de particules colloïdales qui sortent d'un tube capillaire de longueur L et de rayon R. Le tube capillaire est ainsi assimilé à un assemblage de filets fluides élémentaires indépendants de longueur L. Dans chacun de ces filets, les particules sont transportées par convection et subissent un rétention.

A l'instant *0*, nous injectons à l'entrée d'un tube capillaire de longueur L une fonction impulsion de particules colloïdales de rayon r_p à la concentration C_p. La concentration de sortie des particules de chaque filet fluide est égale à :

$$C(L,t) = C_p\, e^{-\frac{h}{V_g(r)}L}\, e^{-h\left(t-\frac{L}{V_g(r)}\right)}\left[I_0(0)\delta\left(t-\frac{L}{V_g(r)}\right)+\frac{d}{dt}\left(I_0\left(2\sqrt{\frac{h^2 L}{V_g(r)}\left(t-\frac{L}{V_g(r)}\right)}\right)\right)\right]$$

En effectuant le changement de variable $\tau = \dfrac{L}{V_g(r)}$, cette concentration s'écrit :

$$C(L,t) = C_p\, \tau e^{-h\tau}\, e^{-h(t-\tau)}\left[I_0(0)\delta(t-\tau)+\frac{d}{dt}\left(I_0\left(2\sqrt{h^2\,\tau(t-\tau)}\right)\right)\right]$$

Le calcul de la concentration moyenne de sortie du tube capillaire donne par conséquent l'expression très compliquée suivante dont nous allons examiner certaines valeurs approchées pour des cas asymptotiques.

$$\overline{C}(L,t) = C_p \; I_0(0) \int_{t_{p0}}^{\min(t,t_{p,max})} e^{-h\tau} e^{-h(t-\tau)} \delta(t-\tau) \frac{2t_{p_0}^2 \, d\tau}{\tau^3}$$

$$+ C_p \; I_0(0) \int_{t_{p0}}^{\min(t,t_{p,max})} e^{-h\tau} e^{-h(t-\tau)} \frac{d}{dt}\left[I_0\left(2\sqrt{h^2\tau(t-\tau)}\right)\right] \frac{2t_{p_0}^2 \, d\tau}{\tau^3}$$

1) Si les échanges sont très lents : *(h très petit)*

La concentration de sortie du tube s'écrit :

$$C(L,t) = C\left(0, t - \frac{L}{V_g(r)}\right) = C_p$$

Ainsi, à l'échelle de chaque filet fluide élémentaire, le phénomène modélisé se réduit à une convection pure. Comme d'autre part seule une fonction impulsion de particules à été initialement injectée, la quantité de particules qui sortent du tube s'épuise au bout d'une durée $t_{p,max}$. Enfin, pour $t < t_{p,max}$, la concentration moyenne de sortie est égale à :

$$\overline{C}(L,t) = 2\, t_{p_0}^2 \int_{t_{p0}}^{t} C_p \, \frac{d\tau}{\tau^2}$$

soit :

$$\overline{C}(L,t) = \frac{\left(1 - t_{p_0}^2/t^2\right) C_0}{\left(1 - \frac{r_p}{R}\right)^2 \left(1 + 2\frac{r_p}{R} - \frac{r_p^2}{R^2}\right)}$$

2) Les échanges sont très rapides : *(h est très grand)*

Dans ce cas aussi, le transfert des particules au niveau de chaque filet fluide s'effectue par une convection pure. Cependant, la vitesse de convection est ici réduite d'un facteur *2*. Elle est égale à la vitesse $u_g(r_p,r) = V_g(r)/2$. Par conséquent, l'épuisement de la quantité de particules injectée dans le tube s'effectue au bout d'une durée ($2\ t_{p,max}$) et si nous pouvons écrire pour $t < (\ 2\ t_{p,max}\ )$:

$$\overline{C}(L,t) = 2t_{p_1}^2 \int_{t_{p_1}}^{t} C_p \frac{d\tau}{\tau^3}$$

où :

$$t_{p_1} = 2\,t_{p_0} \quad et \quad t_{p_1} = 2\,t_{p_0}$$

Il vient finalement :

$$\overline{C}(L,t) = \frac{\left(1 - 4t_{p_0}^2/t^2\right) C_0}{\left(1 - \frac{r_p}{R}\right)^2 \left(1 + 2\frac{r_p}{R} - \frac{r_p^2}{R^2}\right)}$$

Conclusion

En comparaison avec le cas du traceur, l'intégrale de la concentration moyenne possède des bornes différentes.

Au bout de la durée $t_{p,max}$ et à cause de la rétention, la fonction impulsion de particules qui a été injectée ne sera pas nécessairement entièrement sortie.

Ce modèle simule le transfert des particules colloïdales dans le tube capillaire jusqu'à l'instant $t_{p,max}$. Au delà de cet instant, ses hypothèses de base ne sont plus vérifiées et les mécanismes dont il tient compte deviennent insuffisants pour simuler ce phénomène.

II.6.4 Dispersion cinématique, diffusion moléculaire et rétention

Les hypothèses considérées ici sont celles du paragraphe *II.5.8.* Seule la taille des particules est différente. A l'intérieur de chacun des filets fluides élémentaires qui constituent le tube capillaire de longueur L et de rayon R, les particules colloïdales évoluent à la vitesse uniforme $V_g(r)$. Elle subissent une diffusion moléculaire longitudinale de coefficient D_0 et une rétention qui se traduit par un coefficient de retard K_r.

A l'échelle de chaque filet fluide élémentaire, l'équation de la dispersion s'écrit :

$$D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_g(r) \frac{\partial C}{\partial x} = K_r \frac{\partial C}{\partial t}$$

Comme au paragraphe *II.5.8*, il est possible partant de la solution de cette équation donnée par Gupta et Greenkorn (1973) pour un milieu poreux mono-dimensionnel semi-infini de déduire la concentration de sortie suivante du filet fluide élémentaire de longueur L :

$$C(L,t) = \left(\frac{C_p}{2}\right)\left[erfc\left(\frac{L - V_g(r)t/K_r}{2\sqrt{D_0\, t/K_r}}\right) + \exp\left(\frac{V_g(r)L}{D_0}\right) erfc\left(\frac{L + V_g(r)t/K_r}{2\sqrt{D_0\, t/K_r}}\right)\right]$$

Pour obtenir la dispersion cinématique à l'échelle du tube capillaire de rayon R, cette concentration est intégrée sur toute la section de celui-ci. La concentration moyenne de sortie trouvée s'écrit :

$$\frac{1}{t_{r_0}^2}\frac{\overline{C}(L,t)}{C_p} = \int_{t_{r_0}}^{\min(t,t_{p,max})} erfc\left(\left(L/2\sqrt{D_0\, t/K_r}\right)\left(1 - \frac{t/K_r}{\tau}\right)\right)\frac{d\tau}{\tau^3} + \int_{t_{r_0}}^{\min(t,t_{p,max})} \exp\left(\frac{L^2}{D_0\,\tau}\right) erfc\left(\left(L/2\sqrt{D_0\, t/K_r}\right)\left(1 + \frac{t/K_r}{\tau}\right)\right)\frac{d\tau}{\tau^3}$$

Cette expression a été calculée en annexe. Pour $t < t_{p,max}$, elle est égale à $I\left[\, t_{p_0} \,;\, t \,;\, (t/K_r) \,;\, D_0 \,\right]$. Si nous posons $a = \dfrac{L}{2\sqrt{D_0\, t/K_r}}$, il vient :

$$\overline{C}(L.t)$$

$$= C_p t_{p_0}^2 \left(\frac{2D_0 t}{K_r L^2 t_{p_0}^2} - \frac{K_r^2}{2t^2} + \frac{\sqrt{\pi} K_r D_0}{L^2 t} \right) erfc\left[a\left(1 - t/K_r t_{p_0}\right) \right]$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \left(-\frac{2D_0}{K_r L^2 t} + \frac{K_r^2}{2t^2} - \frac{\sqrt{\pi} K_r D_0}{L^2 t} \right) erfc\left[a\left(1 - 1/K_r\right) \right]$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \left(\frac{2K_r^{\frac{3}{2}} \sqrt{D_0}}{L t^{\frac{3}{2}}} \right) \left(\frac{-1}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2K_r} + \frac{D_0 t}{\sqrt{\pi} K_r L^2} \right) \exp\left[-a^2 \left(1 - 1/K_r\right)^2 \right]$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \left(\frac{2K_r^{\frac{3}{2}} \sqrt{D_0}}{L t^{\frac{3}{2}}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} - \frac{t}{2K_r t_{p_0}} - \frac{D_0 t}{\sqrt{\pi} K_r L^2} \right) \exp\left[-a^2 \left(1 - t/K_r t_{p_0}\right) \right]$$

$$- C_p t_{p_0}^2 \frac{D_0^2}{L^4} \left(\frac{L^2}{D_0 t} - 1 \right) e^{\frac{L^2}{dt}} erfc\left[a\left(1 + 1/K_r\right) \right]$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \frac{D_0^2}{L^4} \left(\frac{L^2}{D_0 t_{p_0}} - 1 \right) e^{\frac{L^2}{D_0 t_{p_0}}} erfc\left[a\left(1 + t/K_r t_{p_0}\right) \right]$$

$$- C_p t_{p_0}^2 \frac{D_0^2}{L^4} \left(\frac{K_r L^2}{D_0 t} - 1 \right) erfc\left[a\left(-1 + t/K_r t_{p_0}\right) \right]$$

$$+ C_p t_{p_0}^2 \frac{K_r D_0}{L^2 t} erfc\left[a\left(-1 + 1/K_r\right) \right]$$

Conclusion

Pour $t < t_{p,max}$, nous retrouvons l'expression de la concentration moyenne du traceur. Nous retrouvons en particulier les temps réduits par le coefficient K_r. Une différence cependant distingue l'expression de la concentration ci-dessus de celle du traceur soumis aux mêmes mécanismes. La concentration injectée de manière continue à l'entrée du tube capillaire n'est plus égale à C_0. Elle est égale à C_p.

II.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons commencé par présenter les mécanismes élémentaires du transfert dans un milieu poreux. Nous avons ensuite donné une formalisation mathématique de ce phénomène. Nous avons enfin tenté de résoudre l'équation obtenue dans des cas de transfert dans un tube capillaire cylindrique droit de rayon R et de longueur L. Ce dernier représente un élément de base du réseau de capillaires qui sera le support géométrique de cette modélisation.

	Injection continue de particules	*Fonction impulsion de particules*	Particules ponctuelles	Particules de rayon r_n	Tube fini	Tube infini
Dispersion cinématique	Tube # assemblage de filets fluides indépendants		*	*	+	-
Convection et diffusion moléculaire	Résolution par la transformée de Laplace	Processus diffusif	*		+	+
Dispersion cinématique et diffusion moléculaire	Tube # assemblage de filets fluides indépendants et processus diffusif		*	*	*Assemlage de filets élémentaires*	*processus diffusif*
Convection pure et rétention	Résolution par la tranformée de Laplace		*		+	+
Dispersion cinématique et rétention	Tube # assemblage de filets fluides indépendants		*	*	+	-
Convection, diffusion moléculaire et rétention	Modèle d'équilibre linéaire et modèle linéaire cinétique.		*		+	+
Dispersion cinématique, diffusion moléculaire et rétention	Tube # assemblage de filets fluides indépendants		*	*	+	-

Tableau II.3 : Classification des cas de dispersion étudiés.

** : cas étudié ;*
+ : résultat qu'il est possible d'appliquer à ce type de tube ;
- : résultat qu'il n'est pas possible d'appliquer à ce type de tube.

En effectuant ces résolutions, nous voulions connaître d'une part la nature et l'importance relative de la contribution de chacun des mécanismes dans le phénomène résultant et d'autre part l'influence de la taille des particules sur leur transfert. Pour cela, nous avons supposé tout d'abord que les particules étaient assimilables à un traceur et qu'elles étaient successivement soumises à des combinaisons différentes de mécanismes élémentaires. Nous avons supposé ensuite qu'elles étaient sphériques de rayon r_p *(rp < 0,3 R)* et qu'elles étaient soumises aux mêmes combinaisons de mécanismes.

Afin d'évaluer la contribution de la dispersion cinématique, nous avons supposé que des particules étaient injectées dans le tube de manière continue.

Nous avons supposé que la vitesse de chacune de ces particules était égale à celle de son centre de gravité. Une autre hypothèse aurait consisté à calculer cette vitesse comme la moyenne des vitesses des points de la surface mouillée de cette particule. Cette hypothèse et la première impliquent cependant des vitesses d'ensemble très proches quand le rayon des particules est inférieur à *0,3R*. Nous avons donc supposé que le rayon des particules simulées appartenait à cet intervalle.

Nous avons ensuite défini une concentration moyennée sur un plan perpendiculaire à l'axe du tube qui se déplace à la vitesse de l'écoulement.

La concentration moyenne de sortie du traceur (et par conséquent le flux massique sortant) augmente à partir de l'instant d'émergence et atteint la valeur de la concentration injectée (resp. le flux injecté) au bout d'un temps infini.

Malgré leurs vitesses propres qui sont inférieures à celles du traceur, les particules non ponctuelles ont un mouvement d'ensemble qui est plus rapide que celui de l'écoulement. Il est d'autant plus rapide qu'elles sont plus grosses.

A chaque instant et pour un même flux massique injecté, le flux massique de particules qui sortent du tube capillaire croît avec leur taille. En particulier, il atteint la valeur du flux injecté au bout d'une durée $t_{p,max}$ d'autant plus longue que les particules sont petites.

Afin d'évaluer la contribution de la combinaison d'une convection et d'une diffusion moléculaire, nous avons considéré successivement le cas d'une injection continue de particules et celui d'une injection d'une impulsion de particules.

Dans le premier cas, nous avons résolu l'équation de la dispersion grâce à la transformation de Laplace. Nous avons calculé les concentrations solutions et les flux massiques correspondant. Revenir à l'original de ces expressions s'étant avéré compliqué, nous ne l'avons fait que pour certains cas limites.

Dans le second cas et à cause de la diffusion moléculaire, le pic de Dirac injecté s'élargit proportionnellement à la racine carrée du temps.

Lorsque co-existent une dispersion cinématique et une diffusion moléculaire, nous avons pu calculer une concentration moyenne de sortie en intégrant sur toute la section du tube de rayon R la solution de l'équation de la dispersion obtenue à l'échelle d'un filet fluide élémentaire.

Lorsque les particules ne sont plus ponctuelles, leur exclusion d'une bande voisine de la paroi du tube se manifeste par une concentration à l'entrée du tube qui est différente de celle du traceur et qui dépend de r_p. L'expression de la concentration moyenne de sortie qui a été calculée ne peut rendre compte des phénomènes qui ont lieu dans le tube au-delà de l'instant $t_{p,max}$.

Le phénomène qui résulte de la combinaison d'une convection et d'une rétention est intermédiaire entre une convection pure sans atténuation à la vitesse de l'écoulement et une convection pure sans atténuation à une vitesse moitié moindre. L'amortissement de l'impulsion injectée est d'autant plus rapide que la vitesse des échanges est plus grande. Celle-ci influe sur la diffusion transversale ; ainsi, à x et t grands, la concentration solution tend vers une loi normale caractéristique d'une dispersion cinématique.

Afin d'évaluer la contribution de la combinaison d'une dispersion cinématique et d'une rétention, nous avons supposé qu'une impulsion de particules était injectée. Devant la complexité de la forme intégrale de la concentration moyenne solution, nous n'en avons pu donner des formes explicites que pour les deux cas asymptotiques suivants : lorsque les échanges sont très rapides et lorsqu'ils sont très lents.

Dans ces deux cas, le phénomène se ramène à une convection pure. La quantité de particules injectée s'épuise au bout d'un temps infini.

L'étude des mêmes cas asymptotiques lorsque les particules ne sont pas ponctuelles montre que la quantité injectée s'épuise au bout d'une durée $t_{p,max}$.

Afin d'évaluer la contribution de la combinaison de la convection, d'une diffusion moléculaire et d'une rétention, nous avons supposé que l'injection des particules était effectuée de manière continue et avons successivement considéré que la rétention suivait un modèle d'équilibre linéaire et un modèle cinétique. Nous avons donné une solution explicite pour le premier modèle et des transformées de Laplace des solutions du second modèle.

Enfin lorsque les particules injectées de manière continue subissent à la fois une dispersion cinématique, une diffusion moléculaire et une rétention selon un modèle d'équilibre linéaire, nous avons retrouvé la forme de l'expression de la concentration moyenne de sortie lorsque les particules ne sont soumises qu'à une dispersion cinématique et une diffusion moléculaire. Seule différence, le temps est réduit dans ce cas par un coefficient K_r.

CHAPITRE III
MODELISATION DU TRANSFERT DE PARTICULES COLLOIDALES DANS DES MICRO-MODELES NUMERIQUES

III.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, plusieurs modèles analytiques de transfert de particules colloïdales dans un milieu poreux ont été définis. Certains simulaient la convection et la dispersion cinématique, d'autres la convection et la diffusion moléculaire, d'autres encore la rétention. Tous cependant se situaient d'emblée dans un tube capillaire cylindrique droit, espace à une dimension.

S'il est plausible de penser que ces modèles peuvent nous renseigner sur la physique du transfert des particules à l'intérieur d'un pore ou d'un accès de pore, il est certain au contraire qu'ils sont insuffisants pour simuler le même phénomène à l'échelle d'un milieu poreux réel. Même un faisceau de tels tubes capillaires indépendants est incapable de décrire convenablement la réalité de l'écoulement et du transfert dans un milieu poreux réel.

Dans un milieu poreux réel en effet, la variation de la taille des pores et les connexions entre ces derniers jouent un rôle aussi important, voire plus important, que les mécanismes élémentaires de la convection, de la dispersion cinématique, de la diffusion moléculaire et de la rétention qui ont été traités dans le chapitre précédent.

Le modèle numérique que nous présentons dans ce chapitre tente de corriger ce défaut. Constitué d'un réseau de tubes capillaires interconnectés et de différentes tailles, il contient un grand nombre de points de rencontre où les contenus de ces tubes peuvent se mélanger.

III.2 LES MICRO-MODELES

III.2.1 Présentation

Les micro-modèles numériques sont des réseaux de tubes capillaires distribués et assemblés suivant certains principes. Ces modèles sont utilisés depuis plusieurs années pour simuler plusieurs phénomènes physiques comme la conduction électrique et thermique et les écoulements polyphasiques (Fatt, 1956).

L'élément de base de ces modèles possède une géométrie plus ou moins compliquée qui dépend du phénomène modélisé et du choix du modélisateur. L'élément de base le plus simple

est le tube capillaire cylindrique droit. Mais certains micro-modèles sont formés d'éléments de base moins simples comme le tube capillaire tortueux ou le tube capillaire avec des aspérités. Le *motif de base* est l'assemblage élémentaire d'éléments de base. Il peut être formé ou bien d'un seul élément de base ou bien de plusieurs éléments de base interconnectés entre eux. Assemblés entre eux généralement en parallèle, les motifs de base constituent le réseau.

Les modèles peuvent aller du plus simple au plus compliqué dans une tentative d'approcher la structure du milieu poreux. Certains modèles ne sont constitués que d'un seul assemblage de motifs de base. D'autres en revanche sont constitués d'un assemblage de réseaux aléatoires. Chaque élément de base y est relié à un nombre aléatoire d'autres éléments distribués aléatoirement dans le réseau selon une loi en nombre ou en volume en fonction de l'une de leurs caractéristiques (rayon ou pression capillaire par exemple).

Les micro-modèles peuvent être bidimensionnels ou tridimensionnels. Dans tous les cas, ce sont des modèles stochastiques et ils ne prétendent pas représenter complètement le milieu poreux modélisé. Au plus, en constituent-ils un échantillon à l'image de ce que représentent, pour le milieu poreux réel, les résultats des différentes méthodes de caractérisation.

III.2.2 Choix fondamentaux du modèle

Afin de réserver le plus de capacité mémoire aux calculs de l'écoulement et du transfert qui sont les phénomènes d'intérêt dans cette recherche, nous avons pris le parti d'alléger le plus possible la formulation mathématique de la structure du milieu poreux et en particulier de son élément de base. Nous avons par conséquent choisi d'utiliser des tubes capillaires cylindriques.

Nous n'avons pas pour autant cédé à la facilité. Nous espérions simplement retrouver le comportement macroscopique de dispersion dans le micro-modèle en assemblant un grand nombre de ces tubes capillaires ayant des dimensions variables. Ceci se justifie par les résultats des recherches sur des modèles de faisceaux de capillaires de différents diamètres qui ont montré que la dispersion observée dépendait aussi bien de la distribution des vitesses à l'intérieur des capillaires que de celle des vitesses moyennes dans les différents tubes (Bear, 1972).

En suivant la logique de simplification précédente, nous aurions dû doter chaque élément de base du micro-modèle d'une équation de la dispersion très simplifiée. Le cas extrême étant celui où cette équation ne contiendrait que le terme de la convection et de dispersion cinématique.

Davey et al. (1989) emploient une telle équation dans leur technique d'inversion hydrologique dite d'"Annealing". Ils réussissent ainsi à faire reproduire par un modèle de réseau bi-dimensionnel les résultats de tests effectués sur le terrain uniquement en faisant varier la structure de ce réseau.

Brémond (1993) emploie, lui, les modèles de gaz sur réseau. Cette famille de modèles date de moins de dix ans. L'espace et le temps y sont discrétisés. Le plus simple de ces modèles est le modèle HPP du nom de ses inventeurs J. HARDY, Y. POMEAU et O. de PAZZIS. Il s'agit d'un graphe infini sous-tendu par une trame carrée. Chaque noeud contient de 0 à 4 particules et est relié à quatre voisins. A chaque pas de temps, les particules se translatent d'un noeud à un autre puis subissent des collisions.

Avec des hypothèses sur les règles de collision et les vitesses, ces modèles bien que simples à l'échelle du noeud vérifient les équations hydrodynamiques. Brémond (1993) les a employés pour simuler la filtration de la fonte dans des filtres en céramique.

Pour notre part, nous avons choisi d'utiliser à l'échelle du lien une équation de la dispersion la plus complète possible. Notre démarche s'apparente à celle de la dynamique moléculaire. Ce choix a été non seulement motivé par une volonté d'innovation, mais aussi parce que dans la littérature, il nous est souvent arrivé de noter que pour bien simuler la dispersion dans un modèle, il était plus efficace d'utiliser une distribution de coefficients de diffusion affectés à chaque élément d'un réseau discret de tubes capillaires que d'affecter une dispersion plus importante à un milieu continu fictif. Nous espérions par conséquent qu'en dotant chaque élément de base de tous les mécanismes physiques du phénomène modélisé, nous diminuerions le nombre de données nécessaires pour un calage ultérieur.

III.2.3 Sous-modèle de structure

III.2.3.1 Eléments constitutifs

1) Eléments de base

L'élément de base encore appelé *lien* de ce micro-modèle est un tube capillaire cylindrique rectiligne. Il est caractérisé par :

- son diamètre *d* distribué suivant une loi prédéfinie (loi uniforme, normale,etc.).
- sa longueur *l* qui sera supposée constante dans le réseau.

Le nombre de liens qui aboutissent à un noeud est une caractéristique du micro-modèle. Il s'appelle *nombre de coordination.*

2) Motifs de base

Sept motifs de base peuvent être construits à partir de cet élément de base. Chacun de ces motifs de base possède un nombre de coordination propre (*nbvl*) compris entre *2* (*motif Droit*) et *8* (*motif Carré Croisé*) :

3) Les réseaux

Un réseau est un ensemble de *n* lignes de *m* motifs de base. Pour simuler les canaux d'amenée et d'évacuation du fluide, on lui ajoute des liens parallèles qui le relient à des noeuds extérieurs aval et amont. C'est sur ces noeuds que seront imposées les conditions aux limites des sous-modèles d'écoulement et de transport (débit, pression et concentration).

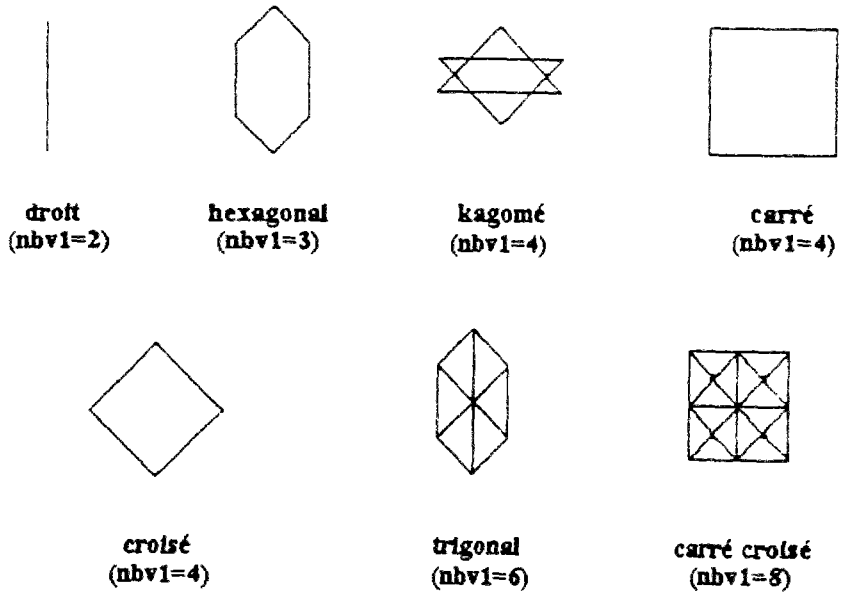


Figure III.1 : Motifs de base des micro-modèles.

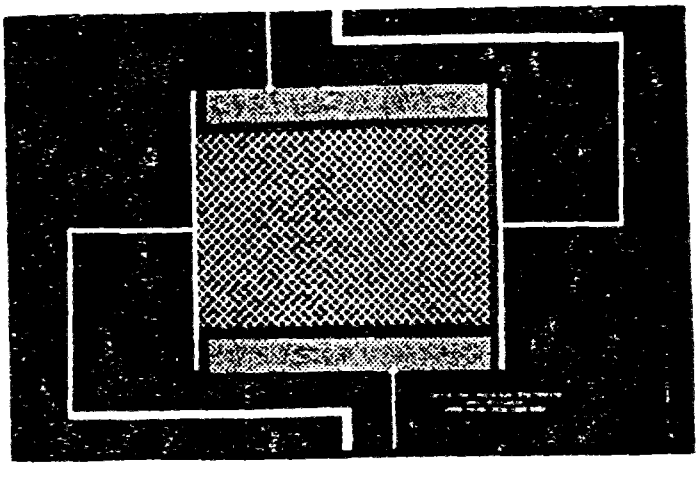


Figure III.2 : Une photographie d'un micro-réseau.

III.2.3.2 Description

1) Numérotation des noeuds

Les noeuds qui sont numérotés en premier sont ceux qui sont définis par l'assemblage des motifs de base. La numérotation débute au noeud situé à gauche de la première ligne. On affecte à ce noeud le numéro *nt00*. Puis. on décrit les lignes de noeuds successivement de gauche à droite et on numérote ces noeuds de *nt00* à *nbv*. On numérote ensuite les noeuds

externes amont en leur affectant les nombres opposés aux numéros des noeuds du réseau auxquels ils sont reliés. On numérote enfin les noeuds externes aval de gauche à droite à la suite des noeuds du réseau.

Les numéros de quelques noeuds ont été personnalisés :

isr0, isr sont respectivement le numéro du premier noeud externe amont et le numéro du dernier noeud externe amont.

nt00, nt0 sont respectivement le numéro du premier noeud de la première ligne du réseau et le numéro du dernier noeud de cette même ligne.

nt1 est le numéro du premier noeud de la deuxième ligne du réseau.

nt2, nt3 sont respectivement le numéro du premier noeud de la dernière ligne du réseau et du dernier noeud de cette même ligne (nt3=nbv).

nt4, nt5 sont respectivement le numéro du premier noeud de la ligne des noeuds externes et du dernier noeud de cette même ligne.

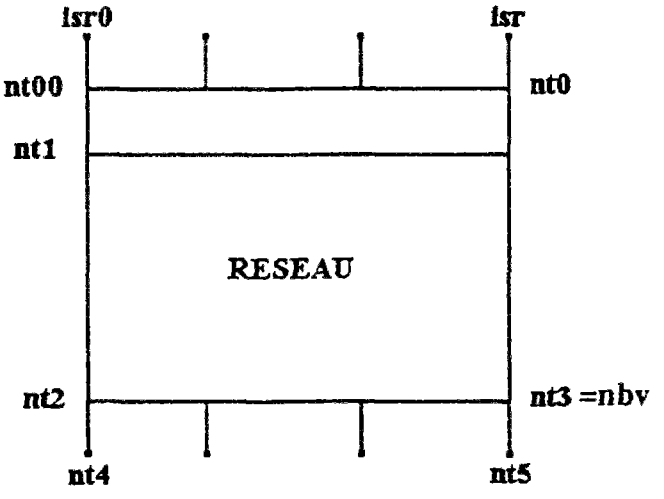


Figure III.3 : Numérotation des noeuds du réseau.

2) Positions relatives des noeuds

Pour chaque noeud du réseau, la table des noeuds *nv(j,i)* donne le numéro de chacun de ses noeuds voisins. Le principe de ce repérage est le suivant. Le premier voisin considéré pour un noeud donné est celui qui se trouve en bas à droite (sud-est). Les voisins suivants sont obtenus en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre. Quand un noeud voisin n'existe pas (bord latéral ou lien externe), un noeud fictif numéroté *0* est mis à sa place dans la table.

3) Numérotation des liens

Pour chaque noeud *i* du réseau, la table des liens *nlk(j,i)* donne le numéro du lien qui relie ce noeud à son $j^{ème}$ voisin. La numérotation des liens et la construction de la table des liens sont effectuées simultanément. On numérote d'abord de *1* à *nt0* les liens externes amont. Puis, pour chaque noeud *i* du réseau, on considère successivement les voisins *j* et on numérote les liens qui mènent à un noeud de numéro *nv(j,i)* supérieur à *i*. Quand un noeud voisin n'existe pas, on considère un lien fictif numéroté zéro. Ensuite, la table des liens est complétée à partir de la numérotation établie. Les liens externes amont et aval sont numérotés successivement de gauche à droite. Les numéros des liens amont varient de *nt00* à *nt0* et le numéro du dernier lien aval est égal au nombre total des liens *nbt*.

III.2.4 Sous-modèle de l'écoulement

III.2.4.1 Calcul de la perméabilité d'un lien

Il est possible de calculer la *Perméabilité k* d'un lien en assimilant le problème de l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux à un problème de chaleur (Carslaw et al.,1981). Ainsi, la perméabilité du lien cylindrique que nous avons retenu pour cette modélisation est :

$$k = \frac{d^2}{32}$$

où :

d est le diamètre du lien.

III.2.4.2 Modélisation de l'écoulement dans un lien

Dans chaque lien, l'écoulement est supposé visqueux, laminaire, isotherme et incompressible. Comme le réseau est en outre supposé horizontal, la pesanteur n'intervient pas dans le calcul du débit. Celui-ci est proportionnel à la différence des pressions entre les deux extrémités du lien. Le facteur de proportionnalité dépend des caractéristiques géométriques du lien et de la viscosité du fluide. Son expression est donnée par la *formule de Poiseuille* :

$$Q_{12} = k \frac{S}{\mu l} (P_1 - P_2)$$

où :

μ est la viscosité du fluide.
S est la section droite du lien.
k est la perméabilité intrinsèque du lien.
l est la longueur du lien.
P_i est la pression à l'extrémité *i* du lien.

III.2.4.3 Les conditions aux limites

Les conditions aux limites imposées aux noeuds externes amont et aval sont les suivantes :

- Les noeuds externes amont sont assimilés à un noeud unique où est imposé un débit constant.
- Les noeuds externes aval sont à une pression nulle.

III.2.4.4 Modélisation de l'écoulement dans le réseau

Une fois déterminées les caractéristiques géométriques du réseau, il suffit de connaître les valeurs des pressions aux extrémités liens (ou centres des noeuds) pour calculer les débits. Comme le fluide est incompressible, la conservation de la masse au niveau d'un pore se traduit par une somme nulle de tous les débits, comptés algébriquement, qui entrent dans ces liens et qui en sortent :

$$\sum_j Q_{ij} = 0$$

Cette équation, écrite pour tous les noeuds du réseau, donne un système d'équations linéaires caractérisé par une matrice symétrique, définie, positive *(SDP)*. La résolution de ce système d'équations par l'une ou l'autre des méthodes directes (Choleski pour minimiser le stockage, Gauss pour minimiser le temps de calcul) ou indirectes (méthodes itératives) donne les pressions aux extrémités de tous les liens.

III.2.5 Modèle conceptuel

Un premier exercice de modélisation a consisté à supposer que tout le volume des vides était concentré au niveau des croisements des liens. Le volume d'un noeud a alors été pris égal à la moitié de la somme des volumes des liens qui y aboutissaient (voir fig. III.3).

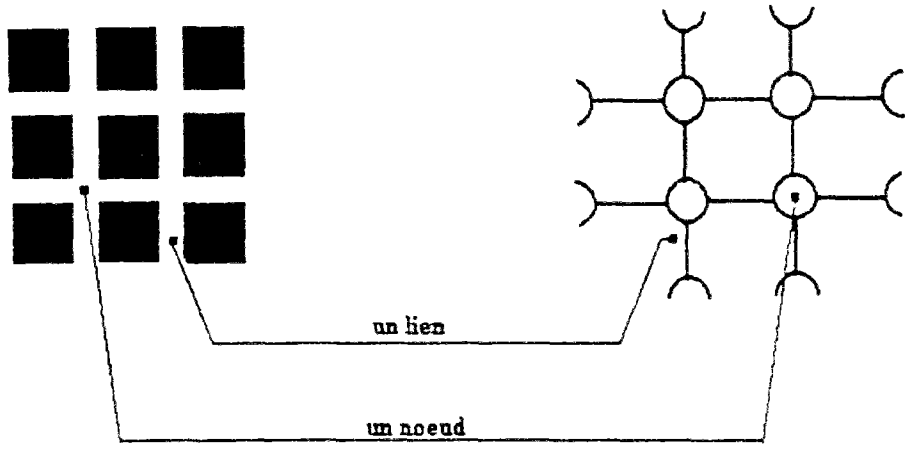


Figure III.4 : Modèle conceptuel du réseau poreux.

D'une part, les échanges entre les noeuds ont été supposés instantanés. D'autre part, au niveau de chaque noeud, le mélange par diffusion moléculaire des contenus des liens qui y aboutissent a été supposé complet et instantané. Ainsi, le fluide qui se présente à chaque instant à l'entrée d'un lien est homogène et possède une concentration bien définie. Les conditions aux limites de ce modèle étaient les suivantes :

- les noeuds externes amont ont une concentration constante. Cette concentration est une donnée d'entrée dans le modèle ;

- les noeuds externes aval ont une concentration nulle (frontière absorbante).

Mais, plusieurs difficultés ont été rencontrées lors de l'utilisation de ce modèle. Elles concernaient notamment le choix d'un pas de temps ; il n'a pas été possible d'en trouver un qui convienne pour tous les mécanismes du transfert.

Instruit par ces difficultés et jugeant que les mécanismes de transfert que nous nous proposons de modéliser ne sont pas nécessairement superposables, nous avons commencé par modifier le modèle géométrique. Puis, nous avons utilisé ce support géométrique pour concevoir deux nouveaux modèles. Chacun des deux modèles tient compte d'une partie des mécanismes qui interviennent dans le transfert des particules colloïdales dans le micro-modèle. Le premier modèle simule le transfert par la convection, la diffusion moléculaire et la rétention alors que le second simule le transfert par la convection, la dispersion cinématique et la rétention.

Dans les deux modèles, le sous-modèle géométrique est un réseau de liens connectés. Cependant, les noeuds dans ce modèle n'ont pas de volume propre. Ils sont uniquement les points de rencontre des liens.

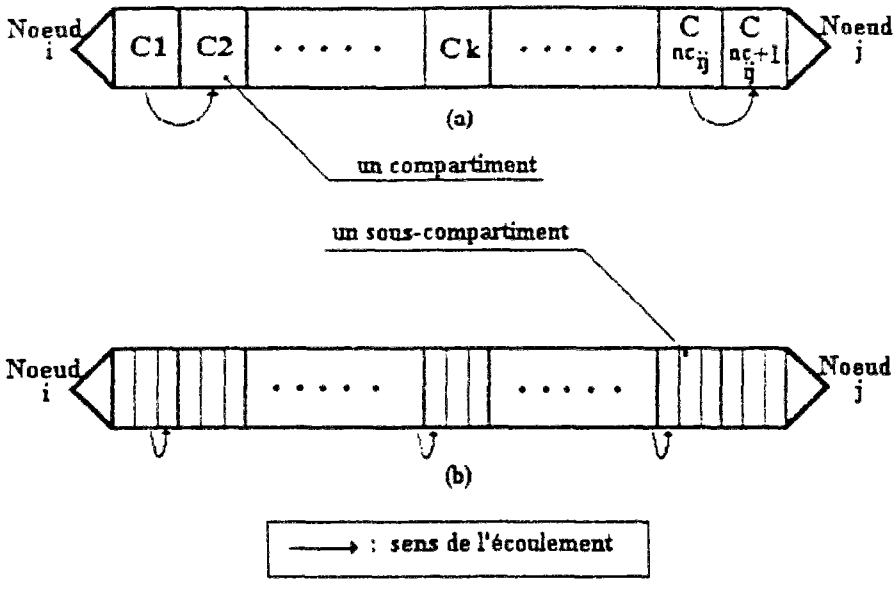


Figure III.5 : Modèle conceptuel d'un lien

(a) Si le nombre de compartiments est inférieur à 10, division du lien en compartiments simples.
(b) Si le nombre de compartiments est supérieur à 10, alors division des compartiments en sous-compartiments.

Contrairement au modèle précédent, l'échange entre deux noeuds voisins de particules colloïdales ne s'effectue pas instantanément (pendant un seul pas de temps), mais il s'étend sur un certain nombre d'étapes et dure autant de pas de temps. Les liens du réseau sont ici divisés en compartiments. Dans certains cas, ils sont même divisés en sous-compartiments. Les particules colloïdales progressent dans le lien en passant successivement à travers tous ses compartiments.

Le support théorique du premier modèle est le système formé des deux équations suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + div\left(C\overline{V} - D_0\, grad\, C \right) + K_1 C - K_2 C_d = 0$$

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} + K_2 C_d - K_1 C = 0$$

où les symboles ont les mêmes significations que dans le chapitre *2*.

Le support théorique du second modèle est l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + div\left(C V_g(r) \right) = 0 \quad \textit{dans les liens,}$$

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} + K_2 C_d - K_1 C = 0 \quad \textit{dans les noeuds.}$$

Enfin. les conditions aux limites de ces deux modèles sont identiques à celles du premier.

Pour alléger la formulation de ces modèles, les deux opérateurs mathématiques suivants ont été employés à plusieurs reprises. Il s'agit respectivement d'un opérateur d'interpolation linéaire et d'un opérateur de moyenne pondérée par les débits. D'autre part, à chaque fois qu'une bonne lisibilité l'a rendu nécessaire, les coordonnées *(i,j)* ont été remplacées par des indices *ij*.

$$L_\alpha(X,Y) = (1-\alpha)X + \alpha Y$$

$$M_a(X) = \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ a \le 0}}^{nbv1} a(i,j)\, X(i,j)}{\sum_{\substack{j=1 \\ a \le 0}}^{nbv1} a(i,j)}$$

III.3 MODELE QUI SIMULE LES MECANISMES DE CONVECTION PURE, DE DIFFUSION MOLECULAIRE ET DE RETENTION

III.3.1 Choix du pas de temps

La détermination de l'évolution au cours du temps des concentrations des particules colloïdales dans le réseau sera effectuée en discrétisant le temps de parcours. L'unité de discrétisation, ou pas de temps, est donc importante à connaître.

Le temps de parcours d'un lien est la durée que met un élément fluide pour parcourir ce lien. Il s'écrit :

$$t_{p_{ij}} = \frac{S_{ij}\, l_{ij}}{a_{ij}}$$

où :

t_{pij} est le temps de parcours du lien qui relie le noeud i à son jème voisin.
S, l, a sont respectivement la section, la longueur et le flux volumique dans le lien.

Le pas de temps choisi est la valeur minimale sur tous les liens du réseau de ce temps de parcours :

$$\Delta t = \min_{ij}\left(t_{p_{ij}}\right)$$

Ainsi, toute durée de parcours d'un lien peut être perçue comme un nombre entier de pas de temps auquel s'ajoute une fraction de pas de temps ; c'est ce que traduisent les équations suivantes :

$$t_{p_{ij}} = \left(nc_{ij} + \alpha_{ij} \right) \Delta t \quad avec \quad 0 \leq \alpha_{ij} < 1$$

où $nc_{ij} = E\left(\frac{t_{p_{ij}}}{\Delta t}\right)$ est le nombre entier de compartiments.

III.3.2 Groupement des compartiments

Le nombre de compartiments est inversement proportionnel à la vitesse des particules. Pour certains liens, du fait de leur vitesse de parcours très lente, le nombre de compartiments qu'il serait nécessaire de définir est très grand.

Comme ces liens influent peu, à l'échelle du micro-réseau, sur l'écoulement et le transfert des particules colloïdales, nous allons limiter le nombre de concentrations à retenir en en faisant les moyennes sur plusieurs pas de temps. Ceci revient à modifier légèrement la définition de *nc* et de α comme suit':

$$\left(\frac{t_{p_{ij}}}{k_{ij}}\right) = \left(nc_{ij} + \alpha_{ij} \right) \Delta t \quad et \quad nc_{ij} = E\left(\frac{t_{p_{ij}}}{k_{ij}\,\Delta t}\right)$$

Dans la première approche, le lien était divisé en nc+α compartiments. Les particules passaient en bloc, pendant un pas de temps de l'un des compartiments vers celui qui le suit dans le sens de l'écoulement. Dans cette nouvelle approche justifiée par des raisons de gestion de la mémoire informatique, le lien est divisé en nc+α compartiments d'un type nouveau qui sont en fait des groupes de k_{ij} compartiments avec :

$$k_{ij} = E\left(\frac{t_{p_{ij}}}{10\,\Delta t}\right) + 1$$

Comme dans l'approche initiale, il faut ici aussi mémoriser (nc_{ij}+1) concentrations dans chaque lien. Mais, dans cette nouvelle approche, la concentration d'un compartiment est une moyenne de celles d'un groupe de k_{ij} anciens compartiments.

La deuxième démarche est appliquée lorsque le nombre de compartiments d'un lien est supérieur à 10. Elle aboutit à des liens dont le nombre de compartiments ne peut excéder 10 et donc le nombre des concentrations à mémoriser n'excède pas 11.

Le choix du nombre 10 précédent n'est pas exclusif. En fait, tout nombre entier peut être employé. Cela dépendra de la précision recherchée et de la taille-mémoire disponible.

III.3.3 Calcul des concentrations

III.3.3.1 Concentration dans le lien

Les liens possèdent une géométrie cylindrique invariante le long d'un même lien. L'évolution en termes de quantité de matière, pendant une durée t, à l'intérieur d'un lien, peut donc se traduire en termes de concentrations. Il vient :

$$C(l_{ij},t) = C\left(0,t-t_{p_{ij}}\right) = C\left(0,t-\left(nc_{ij}+\alpha_{ij}\right)\Delta t\right) = C\left(0,t-\frac{l_{ij}}{\left(\Delta l_{ij}/\Delta t\right)}\right)$$

En chaque lien, la quantité $\Delta l_{ij} = l_{ij}/\left(nc_{ij}+\alpha_{ij}\right)$ est constante au cours du temps. Par conséquent, la quantité $\left(\Delta l_{ij}/\Delta t\right)$ qui est homogène à une vitesse est aussi indépendante du temps et de la position dans le lien.

Ainsi la discrétisation du temps peut être perçue comme une discrétisation de l'espace ; c'est-à-dire du lien dans lequel a lieu l'écoulement et le transfert. Chaque compartiment - simple ou composé de sous-compartiments- possède sa propre concentration. Pendant chaque pas de temps, les particules passent d'un compartiment au suivant et finissent par sortir du lien.

Pour le compartiment de position k dans le lien, la concentration est :

$$C(k\Delta l,t) = C(0,t-k\Delta t)$$

III.3.3.2 Concentration de sortie d'un lien

A chaque instant t, nous posons : $C_s(t) = C(l,t)$.

Comme la valeur de la concentration n'est connue qu'en des abscisses multiples de la longueur élémentaire d'un compartiment, la valeur de la concentration de sortie ne se déduit pas directement des expressions précédentes.

La méthode de calcul de cette concentration qui a été retenue ici consiste à effectuer une interpolation linéaire entre les valeurs de la concentration du compartiment nc_{ij} et de la concentration du compartiment $nc_{ij}+1$. Il vient par conséquent :

$$C_s(t) = L_\alpha\left(C_{nc}(t), C_{nc+1}(t) \right)$$

III.3.4 Contribution de la convection pure au bilan des échanges de particules colloïdales

III.3.4.1 Le lien contient moins de 10 compartiments ($k_{ij} = 1$)

Les noeuds du réseau ne possèdent pas de volume propre. Ils sont simplement les points où se rencontrent les liens. Le volume de fluide et la masse de particules colloïdales qui arrivent à un noeud i pendant un pas de temps sont :

$$V(i) = \Delta t \sum_{\substack{j=1 \\ a\le 0}}^{nbv1} a(i,j)$$

$$m(i,t) = \Delta t \sum_{\substack{j=1 \\ a\le 0}}^{nbv1} a(i,j)\, C_s(i,j,t)$$

Comme nous supposons que le mélange des différentes solutions s'effectue complètement et instantanément, la concentration des particules colloïdales qui passent par le noeud i entre l'instant t et l'instant $t+\Delta t$ est :

$$C(i,t) = M_a\left(C_s(i,j,t) \right)$$

Si nous appelons $C_k(i,j,t)$ la concentration du $k^{ème}$ compartiment du lien qui relie le noeud i à son $j^{ème}$ voisin, nous obtenons le système récurrent suivant :

$$C_k(i,j,t+\Delta t) = C_{k-1}(i,j,t) \qquad \forall\, k \in [2, nc+1]$$

$$C_1(i,j,t+\Delta t) = C(i,t)$$

La procédure numérique consiste donc à calculer, à chaque pas de temps, la concentration *C(i)* pour tout i. Elle consiste ensuite à redistribuer les particules colloïdales dans les compartiments des liens.

III.3.4.2 Le lien contient plus de 10 compartiments ($k_{ij} > 1$)

Lorsque les compartiments du lien ne sont pas simples mais sont formés de sous-compartiments, le bilan aux noeuds reste identique, mais le déplacement des particules à l'intérieur d'un lien s'effectue différemment.

Dans chaque compartiment, ce transfert se déroule en deux étapes : une étape de remplissage du compartiment courant suivie, lorsque ce compartiment est rempli, par une étape d'injection de particules dans le compartiment voisin.

Un corollaire de cette approche conceptuelle est par conséquent : si un compartiment n'est pas rempli de particules, les compartiments qui le suivent dans le sens de l'écoulement ne le sont pas non plus.

1) Le compartiment n'est pas " saturé "

Un compartiment est non saturé quand au moins un sous-compartiment n'est pas rempli de particules. Autrement dit, le nombre de pas de temps pendant lesquels des particules sont entrées dans ce compartiment est inférieur à k_{ij}.

Le remplissage du compartiment s'effectue alors sous-compartiment par sous-compartiment jusqu'à ce que les k_{ij} sous-compartiments soient remplies. Cette phase se traduit par :

$$C_k(i,j,t+\Delta t) = C_k(i,j,t) + \frac{C_{k-1}(i,j,t)}{k_{ij}}$$

2) Le compartiment est " saturé "

Un compartiment est saturé quand tous ses sous-compartiments sont remplis.

Lorsque c'est le cas, le compartiment peut injecter des particules colloïdales dans le compartiment suivant qui se remplit à son tour sous-compartiment par sous-compartiment.

$$C_k(i,j,t+\Delta t) = L_{\frac{1}{k}}\left(C_k(i,j,t), C_{k-1}(i,j,t) \right)$$

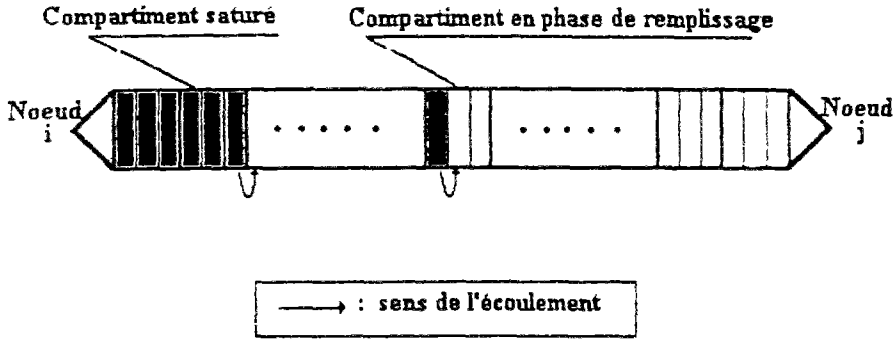


Figure III.6 : Illustration des deux phases de remplissage d'un lien.

III.3.5 Contribution de la rétention au bilan des échanges de particules colloïdales

Comme le volume des vides est concentré dans les liens, c'est dans ces derniers et au niveau de chaque compartiment que la rétention est supposée avoir lieu. En supposant que l'échange des particules concerne uniquement C_d et C, nous pouvons intégrer l'équation suivante entre les instants t_0 et $t = t_0 + \Delta t$ très proches :

$$\frac{\partial C_d}{\partial t} + K_2 C_d - K_1 C = 0$$

Si, à t = 0, $C_d = C_{d0}$ et $C = C_0$ et à $t = \Delta t$, $C_d = C_{d_0} + \Delta C_d$ et $C = C_0 - \Delta C_d$, alors il vient :

$$\frac{\partial(\Delta C_d)}{\partial t} + (K_2 + K_1)\Delta C_d = K_1 C_0 - K_2 C_{d_0}$$

En résolvant cette équation, il vient :

$$\Delta C_d = \left(\frac{K_1}{K_1 + K_2} C_0 - \frac{K_2}{K_1 + K_2} C_{d_0} \right) \left(1 - e^{-(K_1 + K_2)\Delta t} \right)$$

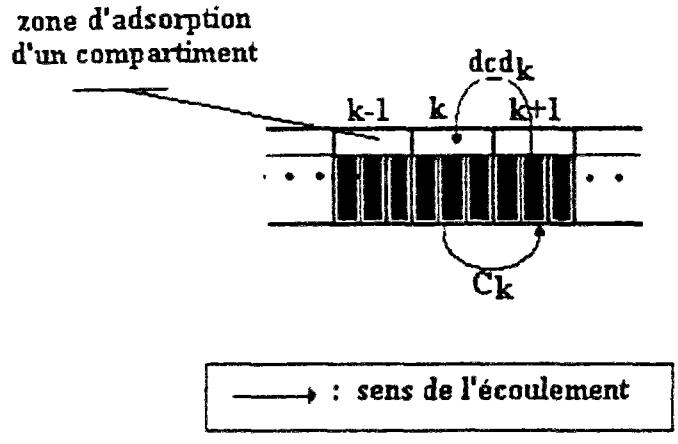


Figure III.7: Modélisation de la rétention dans un lien.

D'autre part, tenir compte de la rétention dans le bilan du noeud consiste également à retrancher à la concentration C au noeud un terme ΔC_d qui quantifie la rétention dans les compartiments nc_{ij} et $nc_{ij}+1$:

$$\Delta C_d = M_a \left(\Delta C_{d\,sortie} \right)$$

où :

$$\Delta C_{d\,sortie} = L_{\alpha_{ij}} \left(\Delta C_{d\,nc_{ij}}(t), \Delta C_{d\,nc_{ij}+1}(t) \right)$$

Enfin, dans le cas où les compartiments sont constitués de sous-compartiments, il suffit de remplacer C_k par C_k-ΔC_{dk} dans les expressions précédentes qui correspondent à la phase de remplissage et à la phase stationnaire. L'expression de ΔC_{dk} reste la même que pour $k_{ij} = 1$.

III.3.6 Contribution de la diffusion moléculaire au bilan des échanges de particules colloïdales

III.3.6.1 Le lien est formé de compartiments simples

1) A l'intérieur d'un lien

Nous définissons $dif_k(i,j,k)$, terme homogène à une concentration, qui représente le flux de particules qui diffusent du compartiment k vers le compartiment k+1 du lien.

Ce terme est égal à :

$$dif_k(i,j,t) = -D_0 \frac{S_{ij}}{a_{ij}} \left(\frac{C_{k+1}(i,j,t) - C_k(i,j,t)}{\Delta l_{ij}} \right)$$

Il vient donc :

$$dif_k(i,j,t) = -D_0 \left(\frac{nc_{ij} + \alpha_{ij}}{l_{ij}} \right)^2 k_{ij} \, \Delta t \left(C_{k+1}(i,j,t) - C_k(i,j,t) \right)$$

2) Diffusion d'un lien vers un noeud

De même que pour la rétention, nous définissons le terme *dif* qui est la quantité de particules colloïdales qui diffuse d'un lien vers un noeud par :

$$dif(i,t) = M_a \left(dif_{sortie}(i,j,t) \right)$$

où :

$$dif_{sortie} = L_{\alpha_{ij}} \left(dif_{nc_{ij}}(t), dif_{nc_{ij}+1}(t) \right)$$

et

$$dif_{nc_{ij}}(t) = \alpha_{ij} \left(C_{sortie}(t-\Delta t) - C_{nc_{ij}}(t) \right)$$

III.3.6.2 Le lien est formé de compartiments composés de sous-compartiments

1) Le compartiment n'est pas " saturé "

$$C_{k+1}(i,j,t+\Delta t) = C_{k+1} - \Delta C_{d_{k+1}} + \frac{C_k - \Delta C_{d_k}}{k_{ij}} + \frac{dif_k}{k_{ij}}$$

2) Le compartiment est " saturé "

$$C_{k+1}(i,j,t+\Delta t) = \left(1 - \frac{1}{k_{ij}}\right)\left(C_{k+1} - \Delta C_{d_{k+1}} \right) + \frac{C_k - \Delta C_{d_k}}{k_{ij}} + \frac{dif_k - dif_{k+1}}{k_{ij}}$$

Tous les termes des seconds membres des deux dernières équations sont relatifs à *(i,j,t)*.

III.3.7 Validation

III.3.7.1 Observations

Il existe dans le réseau un chemin de moindre longueur constitué par une suite de liens ayant le plus petit nombre total de compartiments. Les premières particules colloïdales d'un front injecté dans un réseau saturé en fluide devraient atteindre les noeuds de sortie du réseau au bout d'un temps égal à ce plus petit temps de parcours.

Dans le programme élaboré, une procédure qui permet de calculer ce plus court chemin a été incluse. Les valeurs de l'instant d'émergence données par cette procédure sont inférieures à celles qui sont données par le modèle.

Pour comprendre ce phénomène d'avance, raisonnons sur un exemple simple : un réseau de type " Droit ". Le modèle calcule à $t_1=k_0\Delta t$ la concentration au noeud par :

$$C(i,k_0\Delta t) = (1-\alpha)\, C_{k_0} + \alpha\, C_{k_0+1}$$

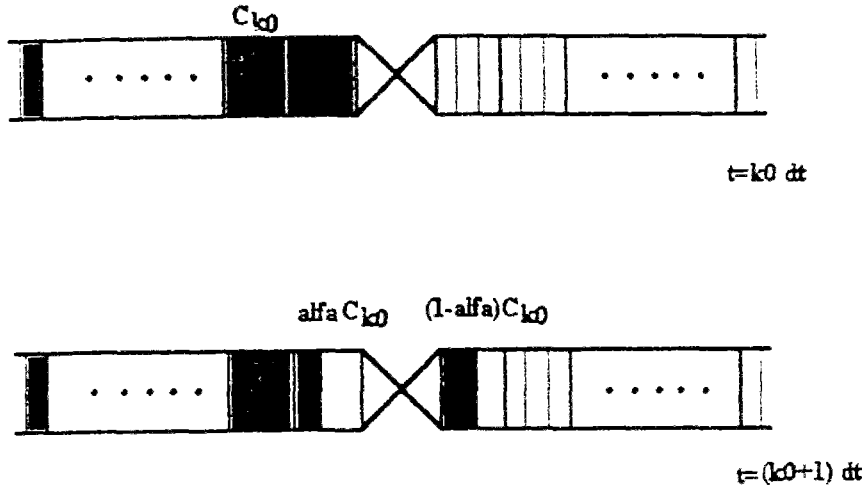


Figure III.8 : Traversée d'un noeud par un front de particules colloïdales dans un réseau "droit".

Comme le front de particules n'a pas encore atteint le compartiment k_0+1, $C_{k0+1} = 0$. En remplaçant dans la formule précédente, il vient : $C(i,k_0\Delta t) = (1-\alpha)\, C_{k_0}$.

Par conséquent, c'est uniquement cette valeur qui est injectée à $t = (k_0+1)\Delta t$ dans le premier compartiment du lien suivant et c'est seulement une fraction $(1-\alpha)$ du volume du premier compartiment qui est remplie.

Le modèle considère pourtant que tout le premier compartiment est envahi. C'est ce qui explique l'avance observée.

III.3.7.2 Solution proposée

En raisonnant toujours sur l'exemple précédent, une solution à cette avance consiste à amener la frontière de la partie remplie du dernier compartiment du premier lien au niveau de la frontière de la partie remplie du premier compartiment du second lien. Bien sûr, ceci suppose d'allonger et de raccourcir en conséquence les liens concernés.

Cela est possible dans cet exemple car la partie envahie du premier compartiment du second lien $(1-\alpha)\Delta l$ correspond à la partie inoccupée du $(k_0+1)^{ème}$ compartiment du premier lien.

Cependant, cet ajustement, possible dans un réseau "droit" n'est plus possible dans le cas général où plus de deux liens se croisent au niveau d'un noeud. En effet, le problème posé est de trouver la "bonne" longueur à ajouter ou à retrancher à ces liens. La procédure actuelle n'est pas hélas sans défauts ni reproches.

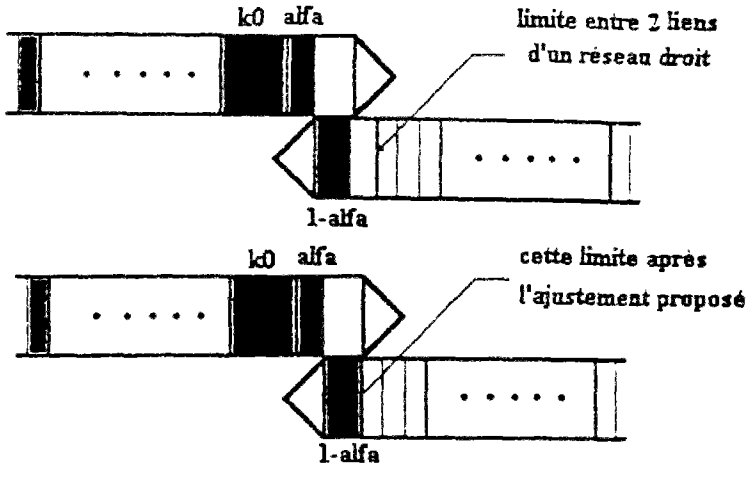


Figure III.9 : Illustration de la solution de l'avance à l'émergence.

Conclusion

Ce modèle peut simuler le transfert des particules colloïdales par convection et par diffusion moléculaire ainsi que leur rétention dans un micro-modèle.

Il utilise une discrétisation du temps et de l'espace dont la finesse dépend de la vitesse de l'écoulement dans chaque lien. Ce type de discrétisation permet une bonne gestion de la mémoire informatique et influe sur la précision des résultats.

Il se traduit d'autre part par des procédés récurrents différents suivant que le lien est divisé en compartiments simples ou en compartiments composés de sous-compartiments.

Enfin, la partie décimale du rapport du temps de parcours sur le pas de temps est une source d'erreur. Une avance à l'émergence a été constatée lors des tests de validation. Une solution exacte a été proposée dans le cas où le réseau est du type "droit". Dans les autres cas, les concentrations entre le temps de moyenne émergence et le temps exact de l'émergence sont certes non nulles, mais elles sont très faibles devant celles calculées après ce temps exact.

III.4 MODELE QUI SIMULE LES MECANISMES DE CONVECTION PURE ET DE DISPERSION CINEMATIQUE

III.4.1 Modélisation de la dispersion cinématique

1) Calculs préliminaires

A l'échelle d'un lien du micro-réseau, la dispersion cinématique se manifeste par une distribution paraboloïdique des vitesses des particules colloïdales.

Si les particules sont ponctuelles cette distribution se formule comme suit :

$$V_{ij}(r) = 2\overline{V}_{ij}\left(1 - \frac{r^2}{R_{ij}^2}\right)$$

Si au contraire, ces particules sont sphériques de rayon *rp*, cette distribution des vitesses s'écrit :

$$V_{ij}(r) = V_{s_{ij}}(r)$$

où :

r est la distance radiale de la particule par rapport à l'axe du lien.
R_{ij} est le rayon du lien.

2) Durée de parcours d'un lien

Si les particules sont ponctuelles, l'ensemble des durées de parcours du lien n'est pas borné. Les particules qui évoluent sur les filets fluides proches de la paroi du tube capillaire mettent un temps infiniment grand pour sortir de celui-ci. Les particules qui évoluent suivant l'axe du lien sont les plus rapides. Leur durée de parcours est égale à :

$$t_{p_0}(i,j) = \frac{l_{ij}}{2\bar{V}_{ij}}$$

Si les particules possèdent un rayon r_p, l'ensemble de leurs durées de parcours du lien est borné. Les particules les plus rapides émergent aussi à $t_{p0}(i,j)$. Mais, contrairement aux particules ponctuelles, les particules les plus lentes ici se trouvent à une distance $(R\text{-}r_p)$ de l'axe du lien et possèdent une vitesse non nulle. La durée de parcours maximal est dans ce cas égale à $t_{p,max}$:

$$t_{p,\max}(i,j) = t_{p_0}(i,j) \Big/ \left(\frac{r_p}{R_{ij}}\right)\left(2 - \frac{r_p}{R_{ij}}\right)$$

3) Pas de discrétisation

L'unité de discrétisation du temps est la valeur minimale des durées de parcours de tous liens du micro-réseau, soit :

$$\Delta t = \min_{ij} t_{p_0}(i,j)$$

III.4.2 Historique des concentrations

Nous allons dans ce qui suit nous inspirer des résultats du *chapitre 2* pour mettre au point la formalisation mathématique du phénomène de transfert de particules dans un lien. C'est cette expression qui sera ensuite discrétisée.

III.4.2.1 Expression des concentrations de sortie d'un lien lorsque les particules sont ponctuelles

Nous pouvons définir à partir des rendements introduits dans le chapitre précédent une fonction dite de temps de parcours dont la dérivée par rapport au temps quantifie le taux de particules colloïdales sorties du lien par unité de surface. L'intégration de ces contributions élémentaires sur la section droite donne la quantité de particules colloïdales qui sont sorties du lien à un instant donné.

Cette fonction est égale à :

$$f(t) = 1 - t_{p_0}^2 / t^2 \qquad si\ t \geq t_{p_0}$$
$$f(t) = 0 \qquad si\ t < t_{p_0}$$

Comme nous supposons que le mélange des apports des différents liens qui aboutissent à un croisement est complet, nous pouvons dire qu'à chaque instant, il se présente à l'entrée de chaque lien du micro-réseau une solution homogène ayant une concentration bien définie que nous appellerons C_e.

Il vient par conséquent :

$$\overline{C}_s(t) = \int_{t_{p_0}}^{t} C_e(t-\tau) f'(\tau) d\tau = \int_{t_{p_0}}^{t} C_e(t-\tau) \frac{2t_{p_0}^2}{\tau^3} d\tau$$

III.4.2.2 Expression des concentrations de sortie d'un lien lorsque les particules ont un rayon r_p

L'ensemble des temps de parcours des particules colloïdales de rayon r_p est borné. Ainsi, pour $t < t_{p,max}$, la fonction de temps de parcours s'écrit :

$$f_p(t) = \frac{1 - t_{p_0}^2 / t^2}{\left(1 - \frac{r_p}{R}\right)^2 \left(1 + 2\frac{r_p}{R} - \frac{r_p^2}{R^2}\right)}$$

Par conséquent, il vient :

$$\overline{C}_s(t) = \int_{t_{p_0}}^{t} C_e(t-\tau)\, f_p'(\tau)\, d\tau$$

soit :

$$\overline{C}_s(t) = m_p \int_{t_{p_0}}^{t} C_e(t-\tau)\frac{2t_{p_0}^2}{\tau^3}d\tau$$

où :

$$m_p = \frac{1}{\left(1-\frac{r_p}{R}\right)^2\left(1+2\frac{r_p}{R}-\frac{r_p^2}{R^2}\right)}$$

III.4.2.3 Historique des concentrations

Si nous nous en tenons aux expressions précédentes, il faudrait pour calculer numériquement la concentration de sortie d'un lien mémoriser toutes les concentrations entre les instants-bornes des intégrales. Lorsque t devient grand, l'ordinateur est incapable d'une telle performance.

Pour surmonter cette difficulté, nous pouvons commencer par calculer l'intégrale dont la borne supérieure est égale à un nombre entier de fois le pas de temps $\Delta t_0 = k_0 \Delta t$. Puis, nous essaierons de minimiser l'erreur que nous commettons ainsi en remplaçant t par Δt_0.

Nous appellerons *"historique des concentrations"* la série des valeurs de $C_e(t - k\,\Delta t)$ où k varie entre 0 et k_0.

III.4.3 Cas des particules ponctuelles

Par analogie avec le modèle précédent, nous posons :

$$\Delta t_0 = k_0\,\Delta t \quad et \quad t_{p_0} = (nc+\alpha)\,\Delta t$$

où $0 < \alpha < 1$.

Sous réserve que Δt_0 soit proche de t, nous pouvons écrire :

$$\overline{C}_s(t) \approx \int_{t_{p0}}^{\Delta t_0} C_e(t-\tau) f'(\tau) d\tau$$

$$= \int_{t_{p0}}^{(nc+1)\Delta t} C_e(t-\tau) \frac{2t_{p_0}^2}{\tau^3} d\tau$$

$$+ \sum_{k=nc+1}^{k_0-1} \int_{k\Delta t}^{(k+1)\Delta t} C_e(t-\tau) \frac{2t_{p_0}^2}{\tau^3} d\tau$$

Comme nous ne connaissons pas la valeur de la concentration entrée à tous les instants $(t\text{-}\tau)$ de l'intervalle d'intégration, nous utiliserons une approximation linéaire de cette valeur :

$$\frac{C_e(t-\tau) - C_e(t-k\Delta t)}{\tau - k\Delta t} = \frac{C_e[t-(k+1)\Delta t] - C_e(t-k\Delta t)}{\Delta t}$$

Pour alléger les notations, nous poserons $C_e(k) = C_e(t-k\Delta t)$. Il vient par conséquent :

$$C_e(t-\tau) \approx \frac{(k+1)\Delta t - \tau}{\Delta t} C_e(k) + \frac{\tau - k\,\Delta t}{\Delta t} C_e(k+1)$$

Nous commençons par calculer un des termes de la somme sur k. Il vient :

$$\int_{k\Delta t}^{(k+1)\Delta t} C_e(t-\tau)\, f'(\tau)\, d\tau$$

$$= \int_{k\Delta t}^{(k+1)\Delta t} C_e(t-\tau) \frac{2t_{p_0}^2}{\tau^3}\, d\tau$$

$$= \frac{1}{k(k+1)} \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} \left(\frac{C_e(k)}{k} + \frac{C_e(k+1)}{k+1} \right)$$

Dans le cas général, lorsque α n'est pas nul, $t_{p_0} = (nc+\alpha)\,\Delta t$ et l'expression de $\overline{C}_s$ s'écrit:

$$\overline{C}_s(t)$$

$$= \left(\frac{1}{nc+1} - \frac{nc+2\alpha-1}{(nc+\alpha)^2} \right) \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} C_e(nc)$$

$$+ \left(\frac{nc+2\alpha}{(nc+\alpha)^2} - \frac{nc+3}{(nc+1)(nc+2)} \right) \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} C_e(nc+1)$$

$$+ \sum_{k=nc+2}^{k_0-1} \frac{2}{(k-1)k(k+1)} \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} C_e(k)$$

$$+ \frac{1}{(k_0-1)k_0^2} \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} C_e(k_0)$$

Dans le cas particulier où α est nul, $t_{p_0} = nc\,\Delta t$ et il vient :

$$\int_{t_{p_0}}^{(nc+1)\Delta t} C_e(t-\tau)\, f'(\tau)\, d\tau$$

$$= \frac{1}{nc(nc+1)} \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} \left(\frac{C_e(nc)}{nc} + \frac{C_e(nc+1)}{nc+1} \right)$$

La concentration de sortie est par conséquent :

$$\overline{C}_s(t)$$

$$= \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} \frac{1}{nc^2(nc+1)} C_e(nc)$$

$$+ \sum_{k=nc+1}^{k_0-1} \frac{2}{(k-1)k(k+1)} \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} C_e(k)$$

$$+ \frac{1}{(k_0-1)k_0^2} \frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2} C_e(k_0)$$

III.4.4 Cas des particules de rayon r_p

Comme pour le cas des particules ponctuelles, nous poserons :

$$\Delta t_0 = k_0\,\Delta t \qquad et \qquad t_{p_0} = (\, nc + \alpha \,)\,\Delta t$$

Pour $t < t_{p,max}$ et sous réserve que t_0 soit assez proche de t, nous pouvons écrire :

$$\overline{C}_s(t) \approx \int_{t_{p0}}^{\Delta t_0} C_e(t-\tau)\, f_p'(\tau)\, d\tau$$

$$= m_p \int_{t_{p0}}^{(nc+1)\Delta t} C_e(t-\tau)\frac{2t_{p0}^2}{\tau^3}\, d\tau$$

$$+ m_p \sum_{k=nc+1}^{k_0-1} \int_{k\Delta t}^{(k+1)\Delta t} C_e(t-\tau)\frac{2t_{p0}^2}{\tau^3}\, d\tau$$

Nous commençons par calculer un des termes de la somme sur k, il vient :

$$\int_{k\Delta t}^{(k+1)\Delta t} C_e(t-\tau)\, f_p'(\tau)\, d\tau$$

$$= m_p \int_{k\Delta t}^{(k+1)\Delta t} C_e(t-\tau)\frac{2t_{p0}^2}{\tau^3}\, d\tau$$

$$= \frac{m_p}{k(k+1)}\left[\frac{t_{p0}^2}{(\Delta t)^2}\right]\left[\frac{C_e(k)}{k} + \frac{C_e(k+1)}{k+1}\right]$$

Lorsque α n'est pas nul, $t_{p_0} = (nc+\alpha)\,\Delta t_p$ et le premier terme s'écrit :

$$\overline{C}_s(t)$$

$$= m_p\left[\frac{1}{nc+1} - \frac{nc+2\alpha-1}{(nc+\alpha)^2}\right]\left[\frac{t_{p0}^2}{(\Delta t)^2}\right] C_e(nc)$$

$$+ m_p\left[\frac{nc+2\alpha}{(nc+\alpha)^2} - \frac{nc+3}{(nc+1)(nc+2)}\right]\left[\frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2}\right] C_e(nc+1)$$

$$+ m_p \sum_{k=nc+2}^{k_0-1}\left[\frac{2}{(k-1)k(k+1)}\right]\left[\frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2}\right] C_e(k)$$

$$+ \frac{m_p}{(k_0-1)k_0^2}\left[\frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2}\right] C_e(k_0)$$

Dans le cas particulier où α est nul, il vient $t_{p_0} = nc\,\Delta t$ et par conséquent :

$$\int_{t_{p_0}}^{(nc+1)\,\Delta t} C_e(t-\tau) f_p'(\tau)\, d\tau$$

$$= \frac{m_p}{nc(nc+1)}\left[\frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t_p)^2}\right]\left[\frac{C_e(nc)}{nc} + \frac{C_e(nc+1)}{(nc+1)}\right]$$

et il vient enfin :

$$\overline{C}_s(t)$$

$$= \frac{m_p}{nc^2(nc+1)}\left[\frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2}\right] C_e(nc)$$

$$+ m_p \sum_{k=nc+1}^{k_0-1} \frac{2}{(k-1)k(k+1)}\left[\frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2}\right] C_e(k)$$

$$+ \frac{m_p}{(k_0-1)k_0^2}\left[\frac{t_{p_0}^2}{(\Delta t)^2}\right] C_e(k_0)$$

III.4.5 Modélisation de la rétention

III.4.5.1 Concentration au noeud

Cette partie peut être appliquée aussi bien aux particules ponctuelles qu'aux particules de rayon r_p. Une fois les concentrations de sortie des différents liens déterminées, nous pouvons calculer comme suit une concentration dans chaque noeud :

$$C_{noeud}(i,t) = M_d\left(\overline{C}_s(i,j,t)\right)$$

III.4.5.2 Modélisation de la rétention

Il n'est pas possible dans le cadre de ce modèle de tenir compte de la rétention au niveau des liens. Les concentrations à partir desquelles sont calculées les quantités retenues sont en effet celles de l'historique et non celles qui se trouvent effectivement dans le lien. Mais il est possible de la faire intervenir au niveau des noeuds grâce à la concentration définie plus haut. En effet, par analogie avec ce qui a été fait au paragraphe III.*3.5*, il est possible de définir en chaque noeud la portion ΔC_d de particules qui est retenue dans le noeud entre les instants 0 et Δt par :

$$\Delta C_{d.noeud} = \left(\frac{K_1}{K_1+K_2} C_{noeud.0} - \frac{K_2}{K_1+K_2} C_{d.noeud}\right)\left(1 - e^{-(K_1+K_2)\Delta t}\right)$$

et il vient :

$$C_d = C_{d,0} + \Delta C_{d,noeud} \quad et \quad C_{noeud} = C_{noeud,0} - \Delta C_{d,noeud}$$

III.4.6 Autour du choix de Δt_0

Une bonne modélisation passe par un bon choix de ce paramètre. En effet, nous commettons nécessairement une erreur quand nous remplaçons t par Δt_0. Le propos de cette partie est donc d'essayer de concevoir le modèle de manière à ce que la valeur de cette erreur soit connue d'avance.

Le paramètre Δt_0 doit satisfaire à plusieurs critères. Il doit d'une part être très proche de t. Il doit d'autre part être indépendant du temps. Enfin, il ne doit pas dépendre du lien pour lequel il est employé.

III.4.6.1 Cas des particules ponctuelles

1) Minimiser l'erreur

Considérons le cas simple suivant où les concentrations d'entrée dans le lien sont toutes unitaires : $C(k) = 1$ pour tout k. La concentration $Cs(t_1)$ qui correspond à ce cas s'écrit :

$$C_s(t_1) = 1 - \frac{1}{k_0^2}\frac{t_{p_0}^2}{\Delta t^2} = 1 - \frac{(nc+\alpha)^2}{k_0^2}$$

La valeur de cette concentration tend vers 1 lorsque k_0 tend vers l'infini. Ainsi, si nous injectons une fonction impulsion de particules ponctuelles dans un lien divisé en un nombre infiniment grand de compartiments, nous récupérons bien tout ce qui a été injecté au bout d'un temps infini comme le laisse prévoir la théorie.

Remarquons que $\left[1-(nc+\alpha)^2/k_0^2\right]$ signifie deux choses à la fois. C'est d'une part la concentration de sortie à t quand l'approximation sur t est valable et dans le cas où toutes les concentrations d'entrée sont unitaires. C'est d'autre part la valeur de $f(k_0\Delta t)$ qui est le taux de particules qui sont sorties à t parmi une tranche entrée à $(t-k_0\,\Delta t)$.

Cette observation peut suggérer que, sous réserve d'accepter une erreur de 10 % sur la valeur de la concentration de sortie, une bonne approximation de la concentration des particules qui sont sorties à t est obtenue en choisissant k_0 de manière à ce que $\left[1-(nc+\alpha)^2/k_0^2\right]$ soit égal à 90 %. C'est cette démarche modélisatrice que nous emploierons.

Ainsi, à tout instant t, k_0 concentrations d'entrée sont retenues dans l'histc ique des concentrations. Chacune des concentrations retenues est affectée du coefficient correspondant dans l'expression ci-dessus. La somme de ces coefficients est égale à 0,90.

Un pas de temps plus tard, c'est- à-dire à l'instant $t+\Delta t$, une nouvelle concentration arrive à l'entrée du lien. Elle décale d'une unité les anciennes concentrations de l'historique. Comme la taille de mémorisation est fixée à k_0 concentrations, elle en chasse la plus ancienne. La concentration ainsi chassée était préalablement passée par toutes les positions de l'historique des concentrations et ne pas en tenir compte se traduit uniquement par une erreur de *10%*.

2) Eviter l'erreur

Il est possible d'éviter de perdre ces *10 %* en utilisant une astuce informatique. L'idée est qu'au moment de chasser la concentration la plus ancienne de l'historique, nous en renvoyions *10%* en arrière. Autrement dit, nous affectons ces *10 %* à une concentration moins ancienne dans l'historique. La position de la concentration qui hérite de ces *10 %* est choisie entre le nombre de compartiments k_8 qui correspond à *80 %* de récupération et le nombre de compartiments k_9 qui correspond à *90 %* de récupération.

Grâce à ce procédé, les *10 %* de particules qui étaient perdus par la méthode précédente sont récupérés peu à peu, au fur et à mesure qu'ils repassent avec les concentrations successives auxquelles ils sont ajoutés par les positions qui restaient à ces derniers à parcourir dans l'historique.

Le nombre de compartiments k_8 est défini par :

$$k_8 = E\left(\sqrt{5}(nc+\alpha)\right)+1 \quad \text{et} \quad \beta_8 = 1-\frac{(nc+\alpha)^2}{k_8^2} \approx 0.8$$

Ce nombre de compartiments correspond à un taux de récupération β_8 légèrement supérieur à *80 %* .

De la même manière, le nombre de compartiments k_9 est défini par :

$$\beta_9 = \frac{1+\beta_8}{2} = 1-\frac{(nc+\alpha)^2}{k_9^2} \approx 0.9 \quad \text{soit} \quad k_9 = E\left(\sqrt{10}(nc+\alpha)\right)+1$$

En définitive, le lien est formé de k_9 compartiments. Le compartiment k_8 correspond à un taux de particules colloïdales déjà sortie d'environ *80 %* de celles qui ont été injectées et le compartiment k_2 correspond à un taux de *90 %*.

Depuis l'entrée dans le lien jusqu'au compartiment k_8, les concentrations sont normalement affectées des coefficients dont la somme vaut β_8, soit à peu près *80 %*. La moitié des *20 %* qui restent, c'est-à-dire *10 %*, sortent du lien selon la procédure normale. Arrivé à k_9, l'autre moitié, les " fameux " *10 %* qui restent sont renvoyés dans le compartiment k_8 et là ils sont ajoutés à la concentration courante suivant la procédure normale.

Qu'arrive-t-il alors à cette moitié renvoyée ?
Elle repasse à nouveau par les compartiments k_8 et k_9 où la moitié de cette moitié sort et l'autre moitié est renvoyée vers k_8. Concrètement, sur les *20 %* qui restent, il sort *10 %* au premier passage entre k_8 et k_9, *5 %* au second , etc. Les proportions qui sortent ainsi constituent les termes d'une série géométrique de raison *(1/2)* qui converge vers *1*. Lorsque nous faisons un très grand nombre de passages, il sort *10+5+2.5+...* soit les *20 %* qui étaient perdus par la méthode précédente.

En pratique, β_8 et β_9 ne peuvent pas être égales à respectivement *80 %* et *90 %*. La procédure utilisée tient compte des valeurs exactes de β_8 et β_9. D'autre part, la valeur choisie pour β_8 a été maximisée. Ainsi, le rendement est très souvent proche de *96 %*, ce qui permet de minimiser l'erreur introduite.

III.4.6.2 Cas des particules de rayon r_p

Considérons le cas simple suivant où les concentrations d'entrée dans le lien sont toutes unitaires : $C(k) = 1$ pour tout k. Pour $t_1 < t_{p,max}$, la concentration $C_s(t_1)$ qui correspond à ce cas s'écrit :

$$C_s(t_1) = m_p\left(1-\frac{t_{p_0}^2}{k_0^2(\Delta t)^2}\right) = m_p\left[1-\frac{(nc+\alpha)^2}{k_0^2}\right]$$

La valeur de cette concentration est égale à *1* quand t_1 est égal à $t_{p,max}$. Ainsi, si nous injectons une fonction impulsion de particules ponctuelles dans un lien divisé en un nombre de compartiments k_0 égal à $t_{p,max}$ divisé par le pas de discrétisation du temps, nous récupérons bien tout ce qui a été injecté au bout d'une durée égale à $t_{p,max}$.

Il suffit par conséquent de choisir k_0 de manière à ce que l'expression précédente soit égale à 1, soit :

$$m_p\left[1-\frac{(nc+\alpha)^2}{k_0^2}\right]=1 \; soit \; k_0=E\left[\frac{nc+\alpha}{\sqrt{1-1/m_p}}\right]$$

III.4.7 Validation du modèle

Le support de la validation du modèle de dispersion cinématique et de rétention est un réseau droit constitué d'une seule ligne et dont les caractéristiques exactes sont indiquées dans le tableau III.1 ci-dessous. Il est formé de trois liens identiques en série : un lien amont, un lien interne et un lien aval.

Nombre de lignes	1
Nombre de motifs droits	1
Rayon moyen	100 µm
Longueur d'un lien	500 µm
Débit injecté	10^{-3} µl / mn

Tableau III.1 : Données de validation du modèle.

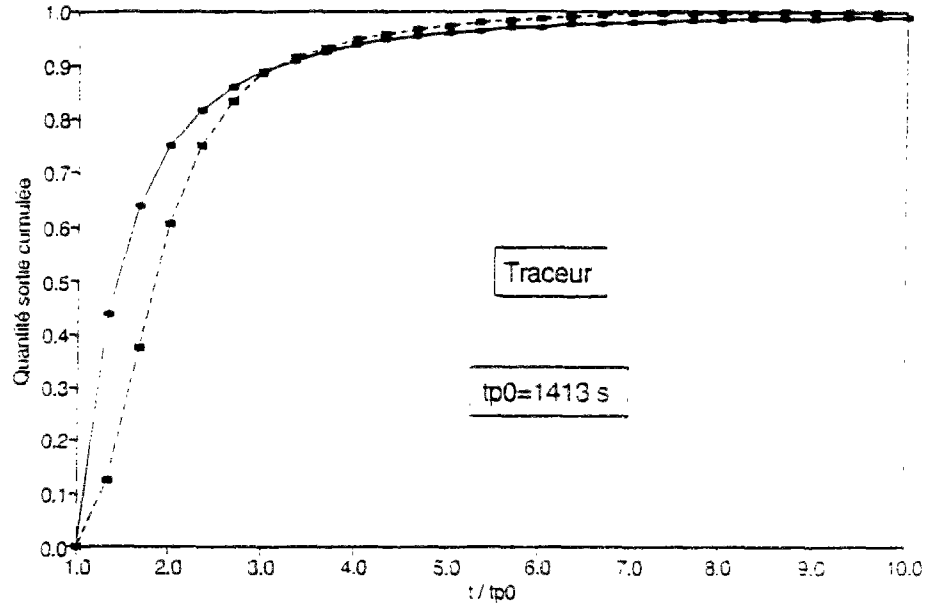
C'est le micro-modèle le plus proche d'un tube droit que l'on puisse construire. Cependant, sa validation ne peut pas consister à comparer sa courbe d'émergence à celle d'un tube droit dont la longueur est égale au triple de la longueur d'un lien. En effet, le mélange parfait au niveau des deux noeuds internes écarte le comportement de ce micromodèle de celui du tube droit. Ceci est illustré sur la figure III.10 sur le cas du transfert d'un traceur.

Comme nous ne disposions que de l'expression de la concentration de sortie d'un lien unique, nous ne pouvions éviter de calculer l'expression analytique de la concentration de sortie d'un groupe de trois liens identiques placés en série. Pour cela, nous avons procédé par convolution successivement sur le lien amont, sur le lien interne et sur le lien aval comme suit.

Si nous injectons continûment une concentration C_0 constante par le noeud d'entrée du réseau, l'émergence du traceur de ce micromodèle s'effectue à l'instant t_{p_0}. Comme les trois liens sont identiques, l'émergence du traceur du lien amont s'effectue à l'instant $t_{p_{00}}=\frac{t_{p_0}}{3}$. Par conséquent, la concentration moyenne qui sort de la seconde extrémité du premier lien, à un instant t supérieur à $t_{p_{00}}$, est égale à :

$$\overline{C}_1(t) = \int_{t_{p(\delta)}}^{t} C_0 \frac{2t_{p00}^2}{\tau^3} d\tau$$

dont la valeur, déjà calculée, est :



* t_{p0} est le temps d'émergence ;
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;
* le traceur est une particule sans dimension.

Figure III.10 : Comparaison de la courbe d'émergence d'un micromodèle (une ligne, un motif droit) avec celle d'un tube droit de longueur égale à trois fois celle d'un lien.

$$\overline{C}_1(t) = C_0\left(1 - \frac{t_{p00}^2}{t^2}\right)$$

Posons $t' = t - t_{p00}$ et $\overline{C}_{11}(t') = \overline{C}_1\left(t' + t_{p00}\right)$. L'expression de la concentration moyenne du traceur qui sort du lien du réseau à un instant t' supérieur à t_{p00} est :

$$\overline{C}_2(t') = \int_{t_{p00}}^{t'} \overline{C}_{11}(t' - \tau) \frac{2t_{p00}^2}{\tau^3} d\tau$$

Posons maintenant $t'' = t' - t_{p00}$ et $\overline{C}_{22}(t'') = \overline{C}_2\left(t' + t_{p00}\right)$. La concentration moyenne du traceur qui sort du micromodèle à un instant t" supérieur à t_{p00} est enfin égale à :

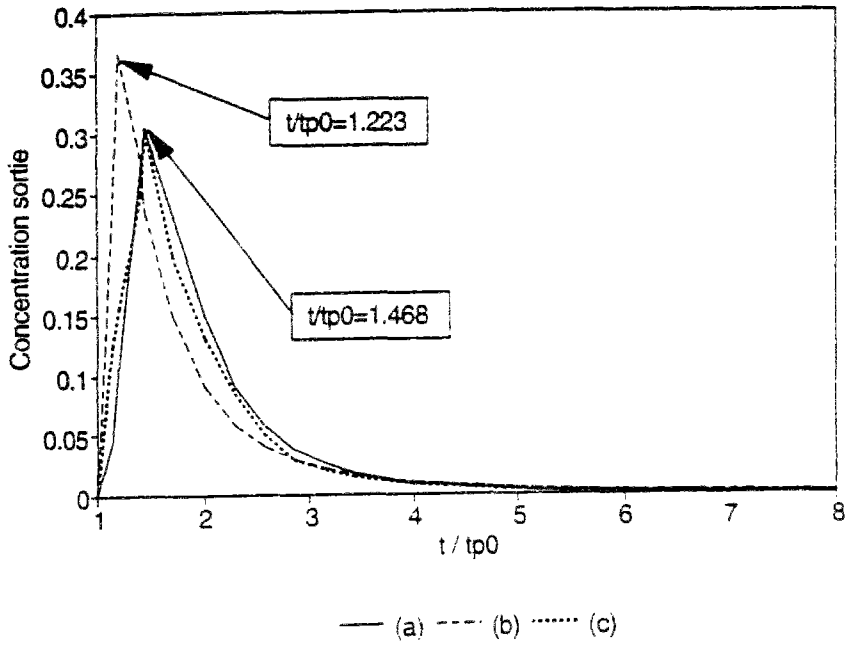
$$\overline{C}_3(t'') = \int_{t_{p00}}^{t''} \overline{C}_{22}(t'' - \tau) \frac{2t_{p0}^2}{\tau^3} d\tau$$

Donc :

$$\overline{C}_3(t) = \overline{C}_3\left(t - 2t_{p00}\right) \text{ avec } t > 3t_{p00}$$

La figure III.11 représente la courbe d'émergence d'une fonction impulsion de traceur telle qu'elle est donnée par la solution anlytique déterminée plus haut (a), telle qu'elle est donnée par la solution analytique d'un tube unique (b) et telle qu'elle est donnée par le modèle de validation.

Nous constatons que la solution analytique (a) et le modèle (c) sont en bon accord. En particulier, tous les deux atteignent la même valeur maximale au bout de la même durée $t = 1,5t_{p_0}$. Comme il a été remarqué plus haut, la solution analytique d'un tube unique de longueur égale au triple de la longueur d'un lien ne peut pas traduire le comportement du micromodèle de validation. Sa courbe (b) est différente des deux premières ; les valeurs des concentrations de sortie qu'elle donne sont moins dispersées et elles atteignent, plus tôt, à un instant $t = 1,2t_{p_0}$, une valeur maximale, plus importante.



* t_{p0} est le temps d'émergence ;
* la concentration sortie est une concentration réduite sans dimension ;

Figure III.11: Courbes d'émergence

(a) Solution analytique de trois liens identiques en série ;
(b) Solution analytique du tube unique ;
(c) Simulation par le micromodèle de validation.

Conclusion

Ce modèle simule le transfert des particules colloïdales par convection et dispersion convective dans un micro-réseau. Les particules peuvent être ponctuelles ou posséder un rayon non nul r_p.

Contrairement à l'ensemble des temps de parcours d'un lien par des particules ponctuelles, celui des temps de parcours des particules de rayon r_p est borné. Ceci se traduit par deux manières différentes de discrétiser le lien.

III.5 RESOLUTION DANS L'ESPACE DE LAPLACE

Il n'a pas été possible de modéliser convenablement la diffusion avec les modèles présentés jusqu'ici. Comme le transfert à l'intérieur d'un lien ne peut s'effectuer que successivement, compartiment après compartiment, la vitesse de la diffusion ne peut être différente de celle de la convection. Ce défaut qui est inhérent au modèle conceptuel même du lien, ne peut être corrigé par un choix particulier du coefficient de la diffusion.

Pour pallier cette carence, nous avons choisi de traiter ce problème différemment en commençant par le résoudre dans l'espace de Laplace. Nous avons ensuite déduit la réponse d'un micromodèle à une injection continue de particules par la méthode d'inversion de Stehfest dans le cas où co-existent une convection et une diffusion d'une part et dans le cas où une rétention s'ajoute à ces mécanismes du transfert d'autre part.

III.5.1 Expression de la transformée de Laplace du flux

La transformée de Laplace du flux massique qui quitte le noeud i et passe à travers le lien ij peut se mettre sous la forme suivante :

$$\overset{*}{J}_{ij} = \overset{*}{G}^{+}_{ij}\,\overset{*}{C}_i - \overset{*}{G}^{-}_{ij}\,\overset{*}{C}_j$$

III.5.1.1 Convection et diffusion

Lorsqu'en plus de la convection, les particules colloïdales qui se déplacent à l'intérieur d'un lien d'extrémités *i* et *j* subissent une dispersion qui suit un processus diffusif de coefficient d, la transformée de Laplace du flux qui quitte le noeud i et passe à travers le lien est :

$$\overset{*}{G}^{+}_{ij} = \frac{S_{ij} D_0}{L}\left(p + p_s \coth p_s\right) \quad et \quad \overset{*}{G}^{-}_{ij} = \frac{S_{ij} D_0}{L}\left(p_s\, e^{-p} / \sinh p_s\right)$$

où :

$$p = \frac{uL}{2D_0} \quad et \quad p_s = \sqrt{p^2 + s\frac{L^2}{D_0}}$$

et :

u	est la vitesse moyenne de l'écoulement dans le lien ;
D_0	est le coefficient de diffusion ;
S_{ij}	est l'aire de la section droite du lien.

Ces facteurs se simplifient si la diffusion est très faible devant la convection et il vient :

$$\overset{*}{G}_{ij}^{+} \approx S_{ij}\,u\left(1+\frac{D_0}{u^2}s\right) \quad et \quad \overset{*}{G}_{ij}^{-} \approx \left(\frac{S_{ij}\,u}{2}\right)\left(1+\frac{2D_0}{u^2}s\right)\exp\left[-\left(\frac{uL}{2D_0}\right)\left(3+\frac{4D_0}{u^2}s\right)\right]$$

III.5.1.2 Convection, diffusion et rétention

Lorsqu'en plus de la convection et de la rétention, les particules colloïdales subissent une rétention qui suit un modèle cinétique dont les vitesses des échanges sont K_1 et K_2, les facteurs des concentrations dans les noeuds i et j sont respectivement :

$$\overset{*}{G}_{ij}^{+} = \frac{S_{ij}\,D_0}{L}\left(p+p_{s_1}\coth p_{s_1}\right) \quad et \quad \overset{*}{G}_{ij}^{-} = \frac{S_{ij}\,D_0}{L}\left(p_{s_1}\,e^{-p}/\sinh p_{s_1}\right)$$

où :

$$p_{s_1} = \frac{uL}{2D_0}\left[1+\frac{4D_0}{u^2}\left(s+K_1-\frac{K_1K_2}{s+K_2}\right)\right]$$

Lorsque la diffusion est beaucoup plus faible que la convection :

$$\overset{*}{G}_{ij}^{+} \approx S_{ij}u\left[1+\frac{D_0}{u^2}\left(s+K_1-\frac{K_1K_2}{s+K_2}\right)\right]$$

et :

$$\overset{*}{G}_{ij}^{-} \approx \left(\frac{S_{ij}u}{2}\right)\left[1+\frac{2D_0}{u^2}\left(s+K_1-\frac{K_1K_2}{s+K_2}\right)\right]\exp\left[-\left(\frac{uL}{2D_0}\right)\left(3+\frac{4D_0}{u^2}\left(s+K_1-\frac{K_1K_2}{s+K_2}\right)\right)\right]$$

Si en plus, les échanges sont très rapides (K_1 et K_2 de même ordre de grandeur et grands), ces expressions se simplifient encore plus et il vient :

$$\overset{*}{G}_{ij}^{+} \approx S_{ij} u \left(1 + \frac{2D_0}{u^2} s \right)$$

et

$$\overset{*}{G}_{ij}^{-} \approx \left(\frac{S_{ij} u}{2} \right) \left(1 + \frac{4D_0}{u^2} s \right) \exp\left[-\left(\frac{uL}{2D_0} \right) \left(3 + \frac{8D_0}{u^2} s \right) \right]$$

Ce cas s'apparente à celui d'une diffusion faible de coefficient $2d$.

III.5.2 Résolution

III.5.2.1 Dans l'espace de Laplace

Comme nous supposons dans ce modèle que les noeuds possèdent un volume négligeable, les particules ne peuvent pas s'y accumuler. Le bilan des flux au droit de chacun des noeuds internes du réseau peut donc s'écrire :

$$0 = \sum_{j=1}^{nbvl} \overset{*}{J}_{im(j,i)} = \sum_{j=1}^{nbvl} \left(\overset{*}{G}_{inv(j,i)}^{+} \overset{*}{C}_i - \overset{*}{G}_{inv(j,i)}^{-} \overset{*}{C}_{nv(j,i)} \right)$$

Le bilan des flux au droit du noeud d'entrée du micro-réseau dépend du type de l'injection effectuée. S'il s'agit d'une fonction de Dirac, ce bilan s'écrit :

$$C_0 = \sum_{j=1}^{nbvl} \overset{*}{J}_{i\ nv(j,i)} = \sum_{j=1}^{nbvl} \left(\overset{*}{G}_{i\ nv(j,i)}^{+} \overset{*}{C}_i - \overset{*}{G}_{i\ nv(j,i)}^{-} \overset{*}{C}_{nv(j,i)} \right)$$

S'il s'agit d'une injection continue de particules, ce bilan s'écrit :

$$\frac{C_0}{s} = \sum_{j=1}^{nbvl} \overset{*}{J}_{inv(j,i)} = \sum_{j=1}^{nbvl} \left(\overset{*+}{G}_{inv(j,i)} \overset{*}{C}_j - \overset{*-}{G}_{inv(j,i)} \overset{*}{C}_{nv(j,i)} \right)$$

Enfin, si nous supposons qu'au niveau du noeud de sortie, la frontière est absorbante, alors $\overset{*}{C}_s = 0$. Si nous supposons que le gradient de sortie est nul à cette limite, alors $\frac{\partial \overset{*}{C}_s}{\partial n} = 0$.

Ecrits pour tous les noeuds du réseau, ces bilans donnent un système d'équations dont les inconnues sont les transformées de Laplace des concentrations en ces noeuds. Ce système peut s'écrire sous la forme :

$$\underline{\overset{*}{G}}(s)\,\underline{\overset{*}{C}}(s) = \underline{B}$$

La résolution de ce système revient à l'inversion de la matrice $\underline{\overset{*}{G}}(s)$ qui, contrairement à la matrice des conductivités, n'est pas symétrique. Ceci peut être effectué par des méthodes directes ou par des méthodes itératives.

III.5.2.2 Retour à l'original des transformées de Laplace

Il existe plusieurs méthodes pour trouver l'original d'une transformée de Laplace. La méthode la plus simple est l'utilisation du dictionnaire des transformées. Malheureusement, celui-ci ne contient pas toutes les transformées. Dans les autres méthodes d'inversion, la démarche est plus laborieuse. Un premier groupe procède par intégration de la transformée de Laplace sur un contour particulier dans le plan complexe :

$$F = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{\lambda t}\, \overset{*}{F}(\lambda)\, d\lambda$$

où γ est assez grand pour que les points singuliers de la transformée d'intérêt se trouvent sur la gauche de la droite $(\gamma - i\infty, \gamma + i\infty)$. Beaucoup d'efforts sont nécessaires pour obtenir une valeur précise de l'inverse.(Talbot, 1979)

Un second groupe utilise des sommes de valeurs pondérées de la transformées en un ensemble de points qui appartiennent en général au plan complexe. L'algorithme de Stehfest appartient à ce dernier groupe. Il donne la valeur approchée *Fa* suivante de F(T) :

$$Fa = \frac{\ln 2}{T} \sum_{i=1}^{N} V_i \, F^{*}\left(\frac{\ln 2}{T} i\right)$$

où :

$$V_i = (-1)^{N/2+i} \sum_{k=\left[\frac{i+1}{2}\right]}^{Min(i,N/2)} \frac{k^{N/2}(2k)!}{(N/2-k)!k!(k-1)!(i-k)!(2k-i)!}$$

Pour N valeurs de s, l'algorithme de Stehfest donne une valeur approchée en T de la fonction F (Stehfest, 1970). En théorie, la précision de cette valeur approchée est d'autant meilleure que N est plus grand. Ceci n'est pas vrai en pratique car d'autres erreurs viennent diminuer la qualité de cette approximation.

Pour F*(s) et T donnés, la valeur de N pour laquelle la précision est la meilleure dépend du nombre de chiffres significatifs disponibles.

III.6 RESULTAT DES SIMULATIONS

III.6.1 Simulations

Deux micromodèles ont été employés pour effectuer des simulations du transfert des particules colloïdales : un micromodèle droit formé d'une ligne et un micromodèle carré formé de dix lignes. Pour chacun de ces micromodèles, les courbes de réponse à une injection d'une fonction impulsion ont été tracées. Les données de ces simulations sont dans le tableau III.2 suivant :

	Micromodèle "droit"	Micromodèle "carré"
Nombre de lignes	1	10
Nombre de motifs	1	10
Rayon moyen	100 µm	100 µm
Dispersion des valeurs du rayon moyen	0	0,1
Longueur d'un lien	500 µm	500 µm
Longueur totale	1,5 mm	6 mm
Débit injecté	10^{-3} µl / mn	10^{-3} µl / mn
K_1 et K_2	1 s^{-1}	1 s^{-1}

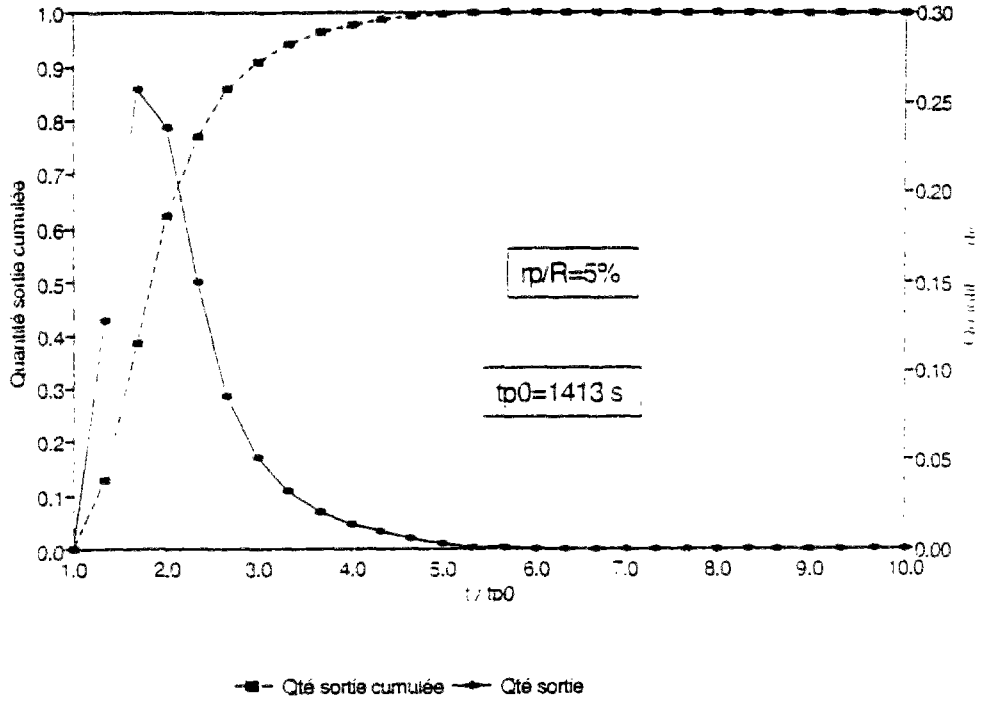
Tableau III.2 : Données des simulations.

III.6.1.1 Micromodèle "droit"

1) Dispersion cinématique

La quantité de particules sortie croît durant une première phase. Elle atteint une valeur maximale. Elle décroît ensuite et finit par s'annuler. Comme le modèle calcule les valeurs de la concentration à des instants multiples entiers du pas de temps, il arrive que la concentration maximale ait lieu entre deux instants calculés. C'est la raison pour laquelle la courbe de la concentration sortie de la figure III.12 est tronquée.

Pendant la première partie de l'injection, la quantité de particules sortie cumulée augmente uniformément à partir de l'instant d'émergence $t_{p0} = 1413\ s$. Elle s'infléchit ensuite et atteint un palier au niveau de la valeur de la quantité de particules injectée.



* t_{p0} est le temps d'émergence ;
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;

Figure III.12 : Courbes d'émergence du micromodèle droit dans le cas d'une dispersion cinématique.

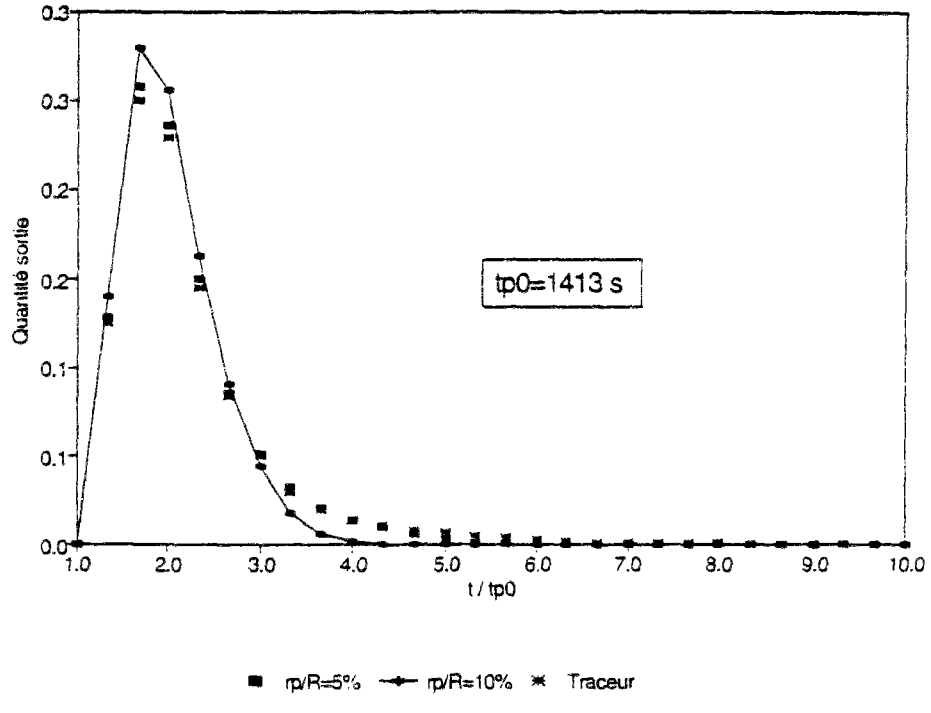


Figure III.13 : Courbes d'émergence du micromodèle droit en fonction de la taille des particules dans le cas d'une dispersion cinématique.

La figure III.13 montre que les caractéristiques des courbes d'émergence dépendent de la taille des particules colloïdales. Cette distinction est plus accentuée entre les particules de rayon 0,05R et celles de rayon 0,1R qu'entre ces dernières et le traceur.

En particulier et conformément à l'étude théorique, le temps t_{pmax}, durée au bout de laquelle la fonction impulsion de particules est épuisée est d'autant plus petit que la taille des particules est plus grande (voir tab. III.3).

r_p / R	t_{pmax} / t_{pi}
traceur	infini
2%	16.7
5 %	9
10 %	5.3

Tableau III.3 : La durée t_{pmax} au bout de laquelle la fonction impulsion de particules est épuisée en fonction de la taille des particules dans le cas d'une dispersion cinématique.

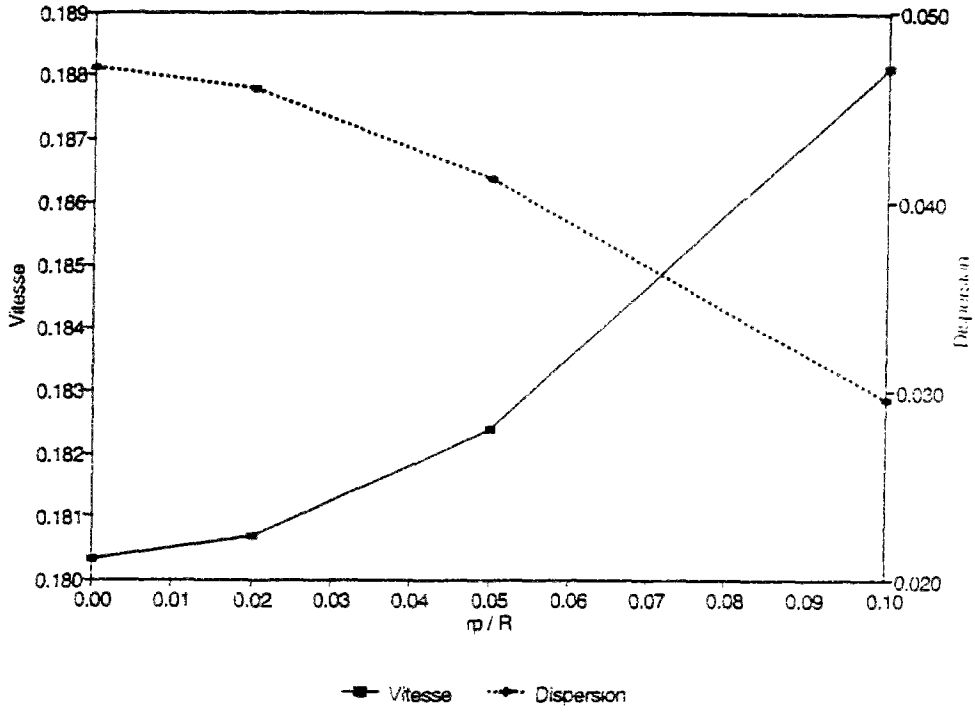
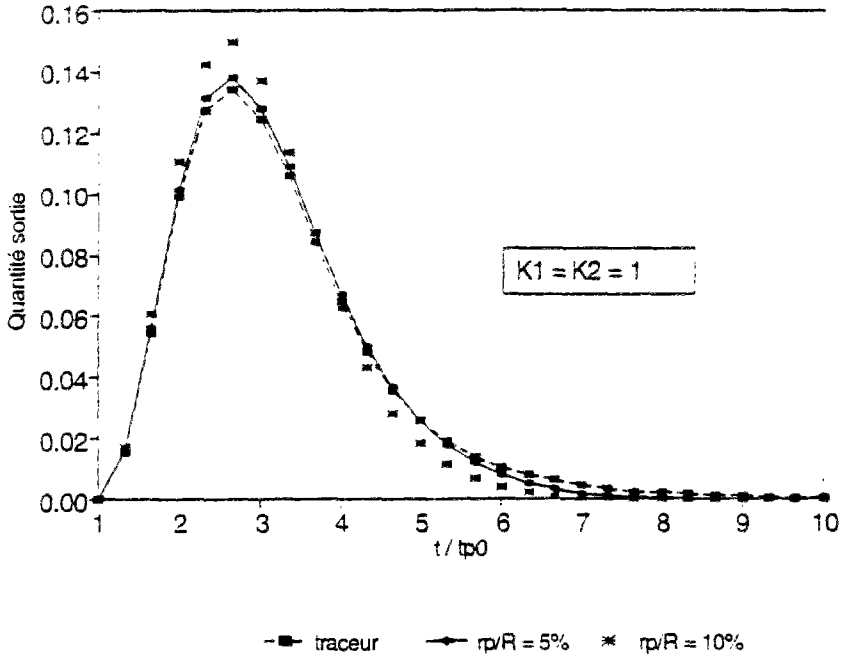


Figure III.14 : Vitesse et dispersion en fonction de la taille des particules pour le micromodèle droit dans le cas d'une dispersion cinématique.

En représentant graphiquement d'une part la vitesse des particules colloïdales et d'autre part leur dispersion égale à $D'_L = \frac{1}{2}\sigma^2 Lu$, il apparaît que la première croît lorsque la taille des particules augmente alors que la seconde décroît (voir fig. III.14).

2) Dispersion cinématique et rétention

Les courbes d'émergence de particules de trois tailles différentes, lorsqu'elles subissent une rétention en plus de la dispersion cinématique, sont représentées ci-dessous (voir fig. III.15).



* t_{p0} est le temps d'émergence et K_1, K_2 les vitesses d'échange ;
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;
* le traceur est une particule sans dimension.

Figure III.15 : Courbes d'émergence en fonction de la taille des particules dans le cas du micromodèle droit, d'une dispersion cinématique et d'une rétention.

Comparées aux courbes de concentration sortie dans le cas d'une dispersion cinématique seule, les courbes de la figure III.15 ci-dessus apparaissent plus serrées entre elles. En particulier, la différence entre les courbes des particules de rayon 0.05R et celle des particules de rayon 0,1R est moins importante. Pour les particules d'un rayon donné, la courbe d'émergence en présence de rétention est plus étalée que celle qui correspond à la dispersion cinématique seule. La valeur de la concentration maximale atteinte par cette courbe est plus faible et elle est atteinte plus tard.

En présence de rétention, la concentration cumulée atteint aussi la concentration injectée au bout d'un temps d'autant plus court que la taille des particules est plus grande. Cependant,

les valeurs de ces t_{pmax} sont supérieures à celles du cas de la dispersion cinématique seule (voir tab. III.4).

rp / R	tp_{max} / tp_0
traceur	infini
2%	19
5 %	12.3
10 %	11.3

Tableau III.4 : La durée t_{pmax} au bout de laquelle la fonction impulsion de particules est épuisée en fonction de la taille des particules dans le cas d'une dispersion cinématique et d'une rétention.

Comme pour la dispersion cinématique seule, en portant sur un graphique la vitesse des particules en fonction de leur taille, nous constatons aussi que la vitesse des particules augmente avec leur taille et que leur dispersion diminue. La valeur de cette variation est cependant inférieure à celle du cas de la dispersion cinématique seule (voir fig. III.16).

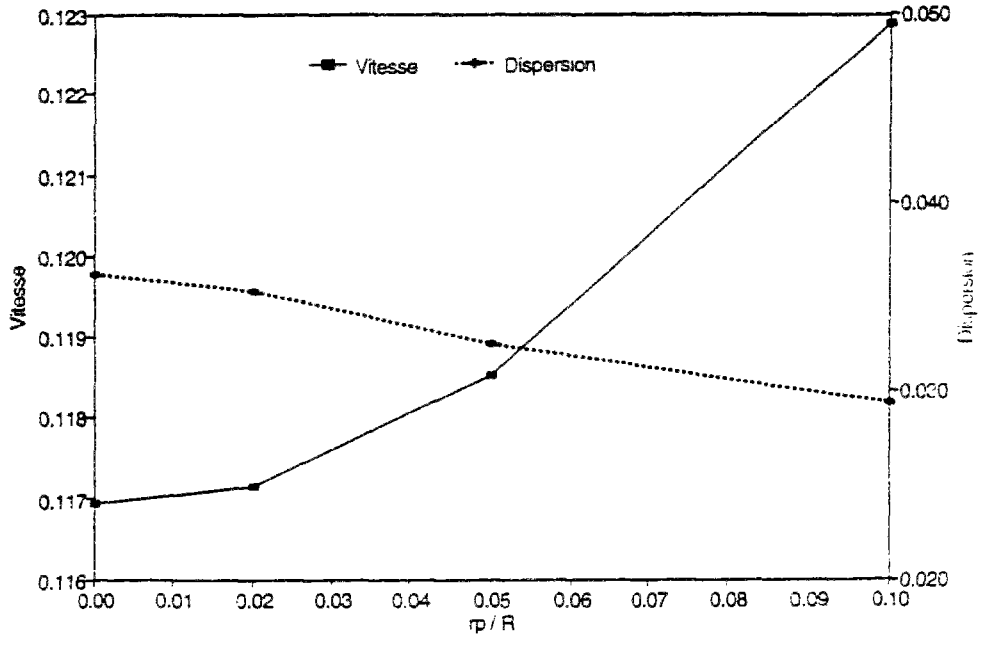
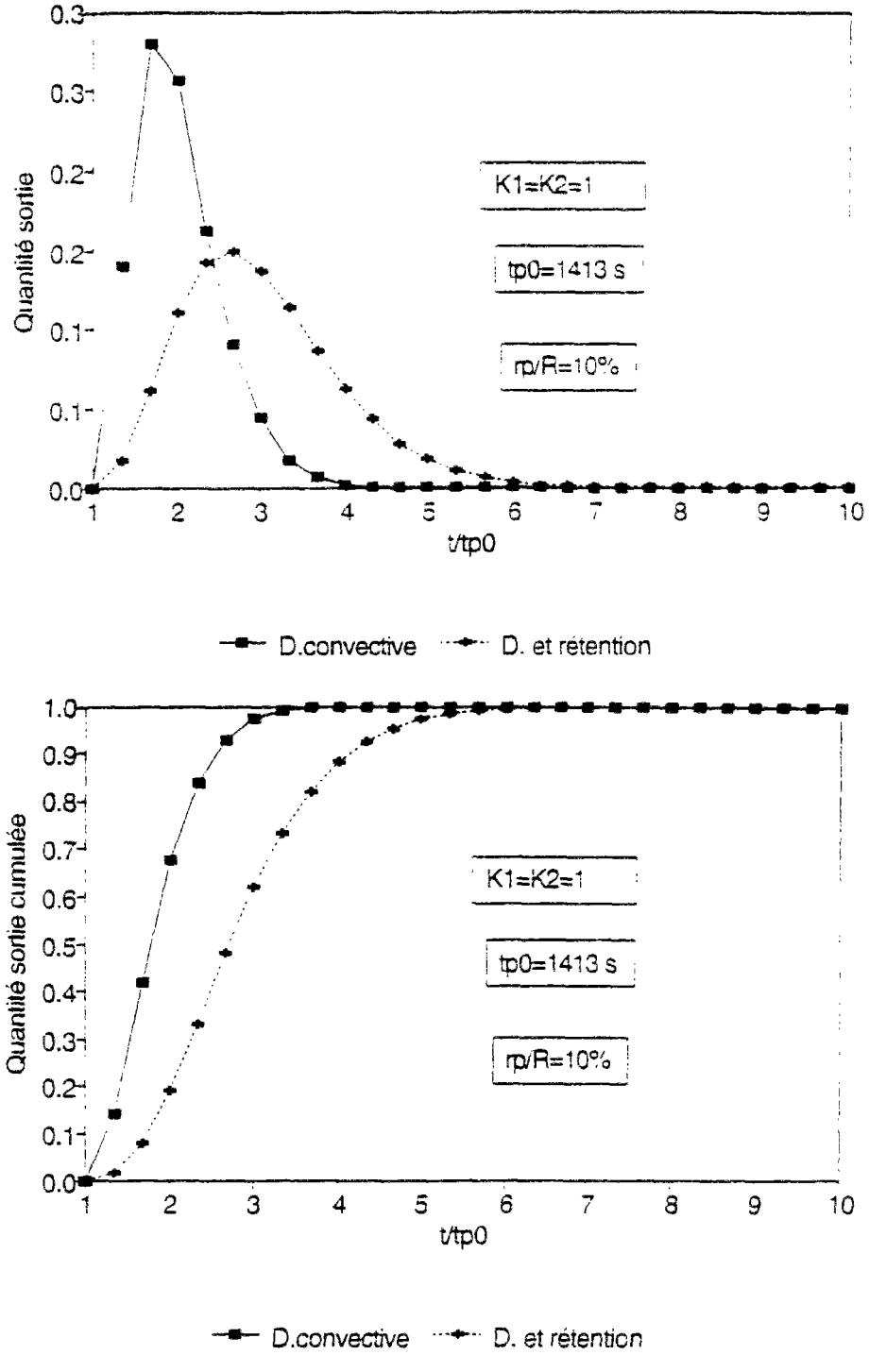


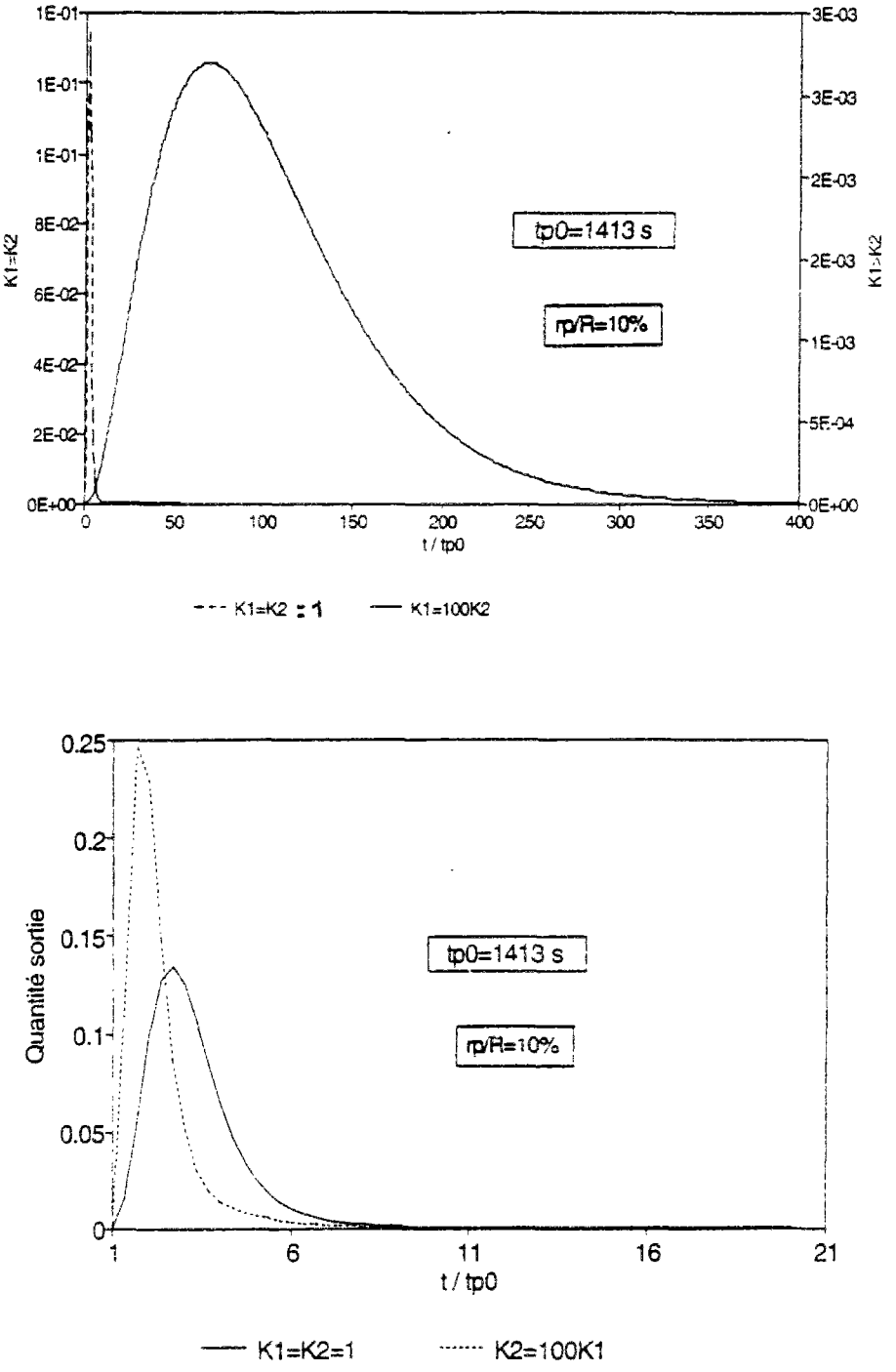
Figure III.16 : Vitesse et dispersion des particules en fonction de leur taille dans le micromodèle droit après ajout de la rétention.

L'ajout de la rétention se traduit par conséquent par un étalement de la courbe de la concentration sortie, une diminution de la vitesse apparente des particules et un retard de l'arrivée du pic de concentration (voir fig. III.17).



* t_{p0} est le temps d'émergence et K1, K2, les vitesses d'échange ;
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;

Figure III.17 : Comparaison des courbes d'émergence qui correspondent à la dispersion cinématique d'une part et à la dispersion cinématique et la rétention d'autre part.



* t_{p0} est le temps d'émergence et K1, K2, les vitesses d'échange ;
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;

Figure III.18 : Comparaison des courbes d'émergence pour des valeurs différentes des vitesses d'échange.

Lorsque $K_2 >> K_1$, la courbe d'émergence est moins étalée que lorsque K_1 et K_2 sont du même ordre de grandeur. La concentration maximale de sortie est atteinte plus tôt. Elle a d'autre part une valeur supérieure. Lorsqu'en revanche $K_1 >> K_2$, la concentration maximale de sortie est beaucoup plus faible et elle est atteinte beaucoup plus tard (voir fig. III.18).

III.6.1.2 Micromodèle "carré"

1) Dispersion cinématique

Nous retrouvons une allure des courbes d'émergence qui ressemble à celle du micromodèle droit précédent.

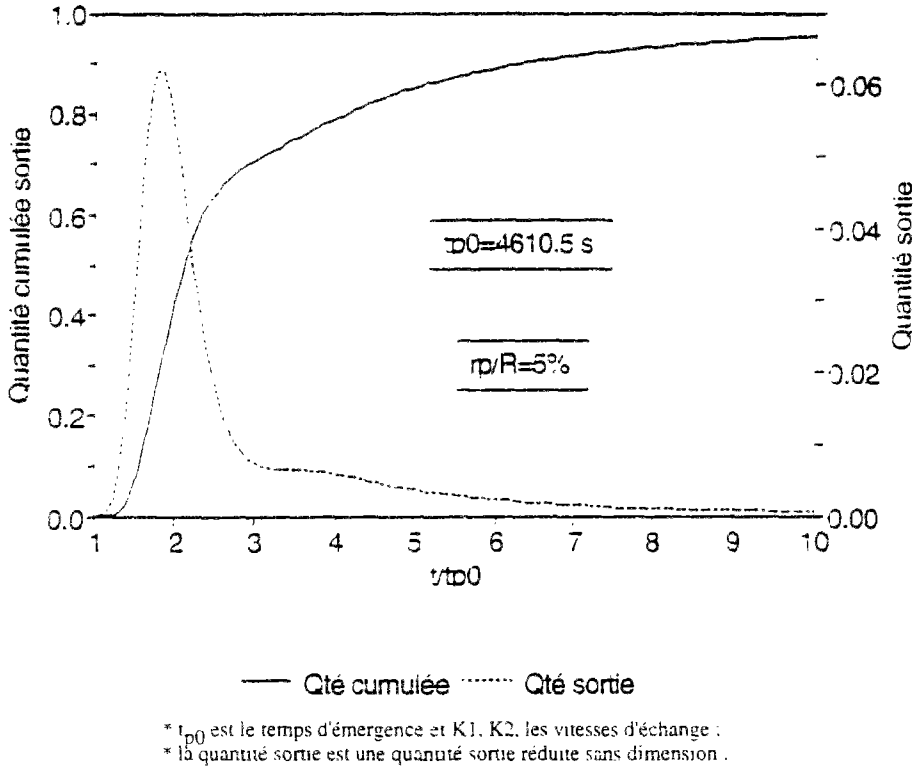
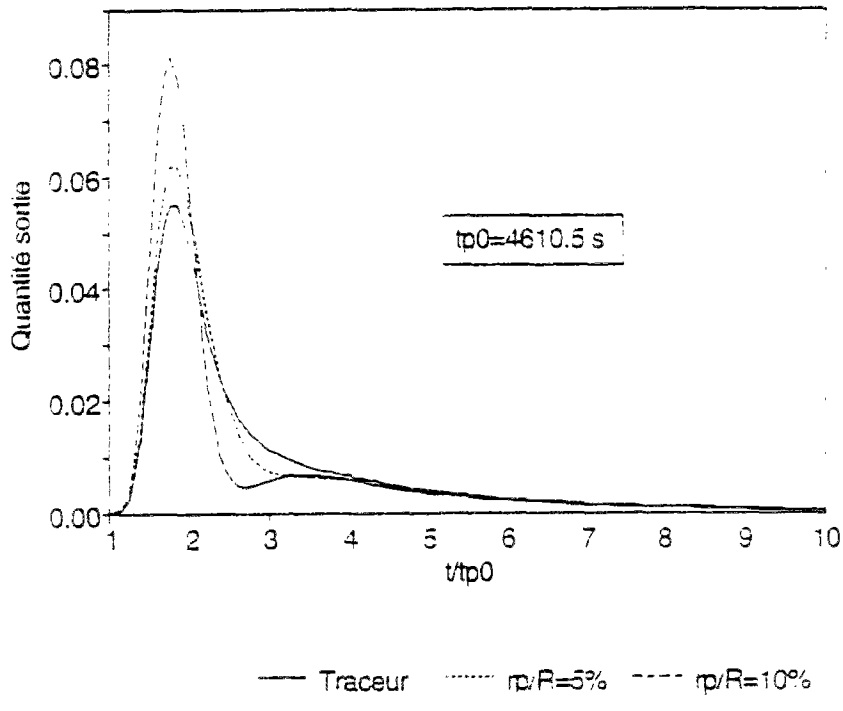


Figure III.19 : Allure des courbes d'émergence pour le micromodèle carré (dix lignes) dans le cas d'une dispersion cinématique.

Pendant la première phase, la quantité sortie augmente uniformément à partir de l'instant d'émergence qui intervient à t_{p0} = 4610.5 s. Puis, pendant la seconde phase, elle décroît jusqu'à s'annuler. Une différence distingue cette courbe de celle qui lui correspond dans le micromodèle droit, c'est la présence d'une "bosse" dans cette seconde phase. Curieusement en effet, la concentration sortie croît légèrement entre $3t_{p0}$ et $5t_{p0}$ pour ensuite reprendre sa décroissance. Cette "bosse" pourrait s'expliquer par un phénomène de renvoi de particules, qui intervient à ce moment, depuis les liens transversaux où les flux sont très faibles vers les liens longitudinaux où les flux sont beaucoup plus importants.

Les courbes d'émergence tracées pour trois tailles de particules différentes montrent que si la concentration maximale est atteinte au même instant par les trois types de particules, elle a d'un autre côté une valeur qui dépend de la taille de ces particules. En effet, celle-ci croît lorsque la taille des particules augmente (voir fig. III.20).



* t_{p0} est le temps d'émergence et K1, K2, les vitesses d'echange ;
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;
* le traceur est une particule sans dimension.

Figure III.20 : Courbes d'émergence en fonction de la taille des particules dans le cas du micromodèle carré et d'une dispersion cinématique.

Dans ce micromodèle, il n'a pas été possible de déterminer t_{pmax}. Contrairement au micromodèle droit, ce réseau carré contient des canaux où le flux est si faible qu'ils deviennent des zones de piégeage des particules colloïdales. La concentration de sortie ne peut donc pas atteindre la concentration d'injection même après un nombre de pas très important.

Pour ce réseau carré comme pour le réseau droit, il apparaît en représentant graphiquement la vitesse et la dispersion en fonction de la taille des particules que la vitesse des particules augmente avec leur taille et que leur dispersion diminue.(voir fig. III.21)

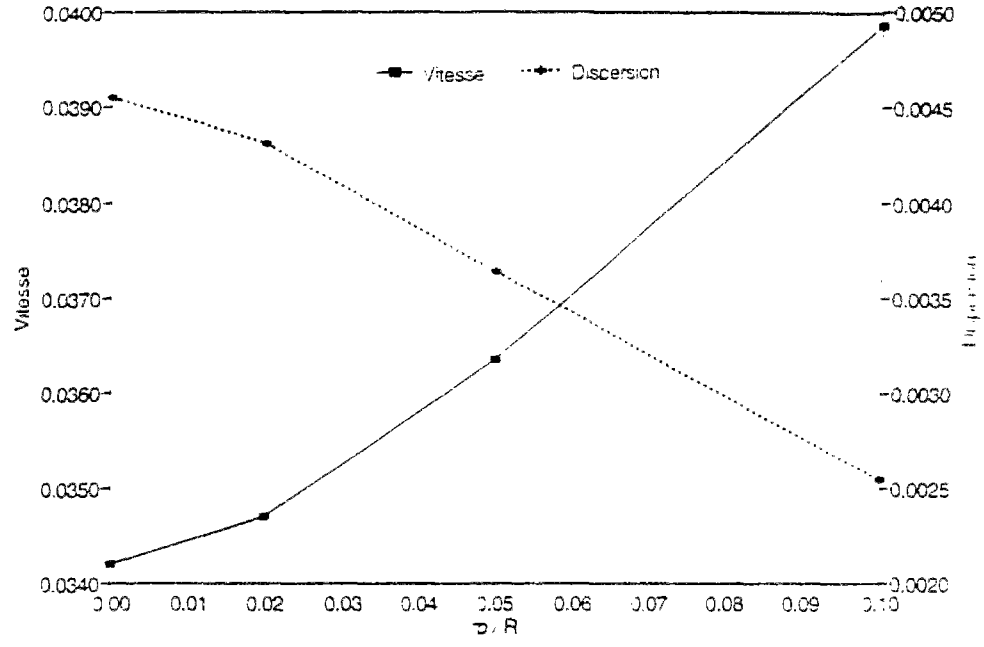
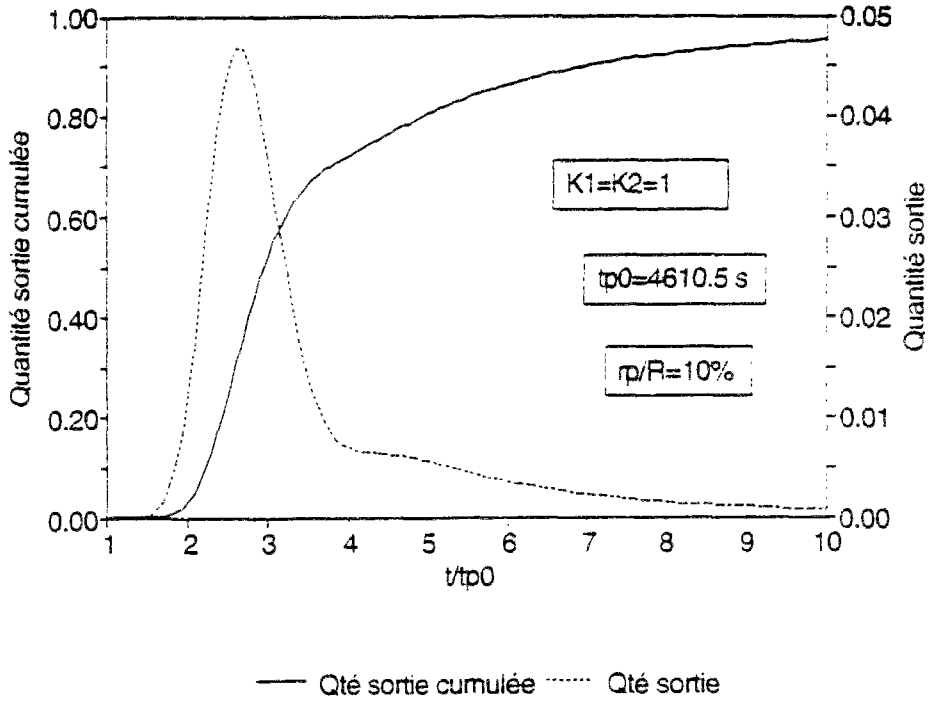


Figure III.21 : Vitesse et dispersion en fonction de la taille des particules pour le micromodèle carré.

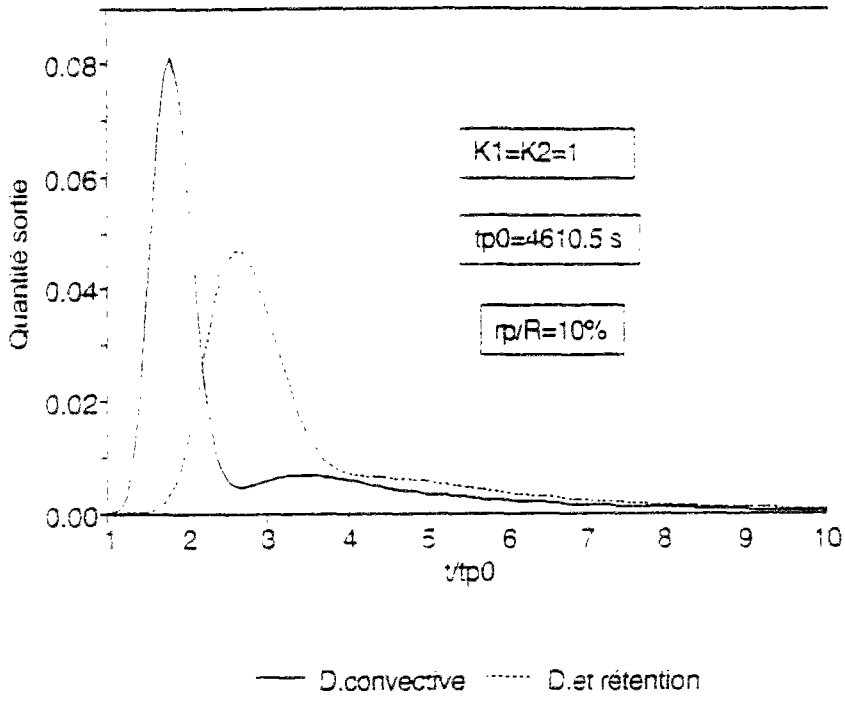
2) Dispersion cinématique et rétention

Lorsque les particules subissent une rétention, les courbes d'émergence ont l'allure suivante :



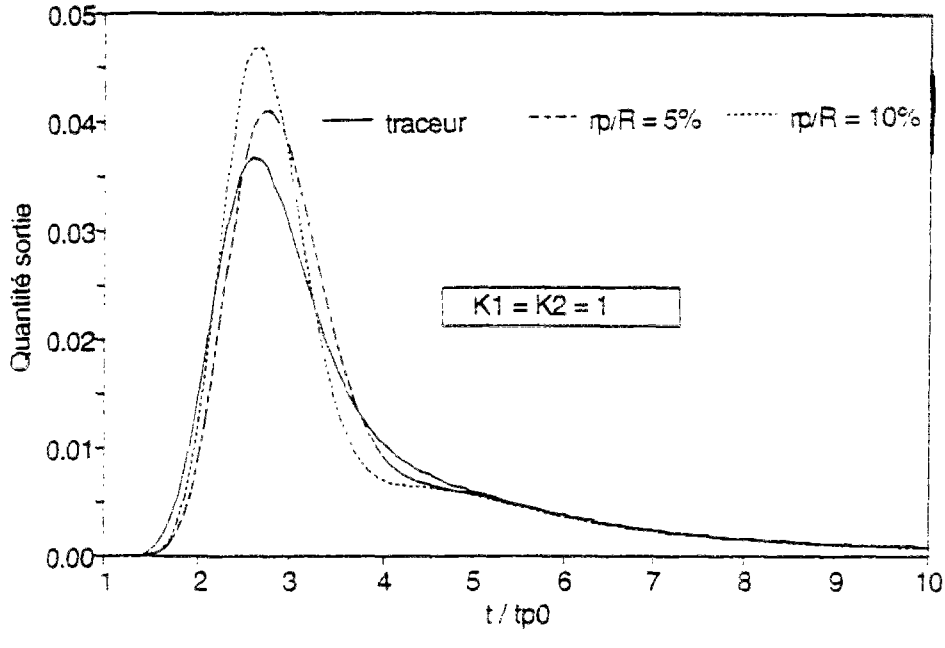
* t_{p0} est le temps d'émergence et K1, K2, les vitesses d'échange ;
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension .

Figure III.22 : Courbes d'émergence pour le micromodèle carré dans le cas d'une dispersion cinématique et rétention.



* t_{p0} est le temps d'émergence et K1, K2, les vitesses d'échange ;
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension .

Figure III.23 : Comparaison des courbes d'émergence du micromodèle carré en présence et en absence de rétention.



* le traceur est une particule sans dimension.

Figure III.24 : Courbes d'émergence en fonction de la taille des particules pour le micromodèle carré, dans le cas d'une dispersion cinématique et d'une rétention.

La courbe de la concentration sortie est plus étalée que celle qui correspond à une dispersion cinématique seule. Elle atteint un pic plus faible et plus tard que dans le cas d'une dispersion cinématique seule (voir fig. III.23).

Les courbes d'émergence tracées pour trois tailles différentes des particules colloïdales montrent un comportement moins contrasté de ces différentes tailles que dans le cas de la dispersion seule (voir fig. III.24).

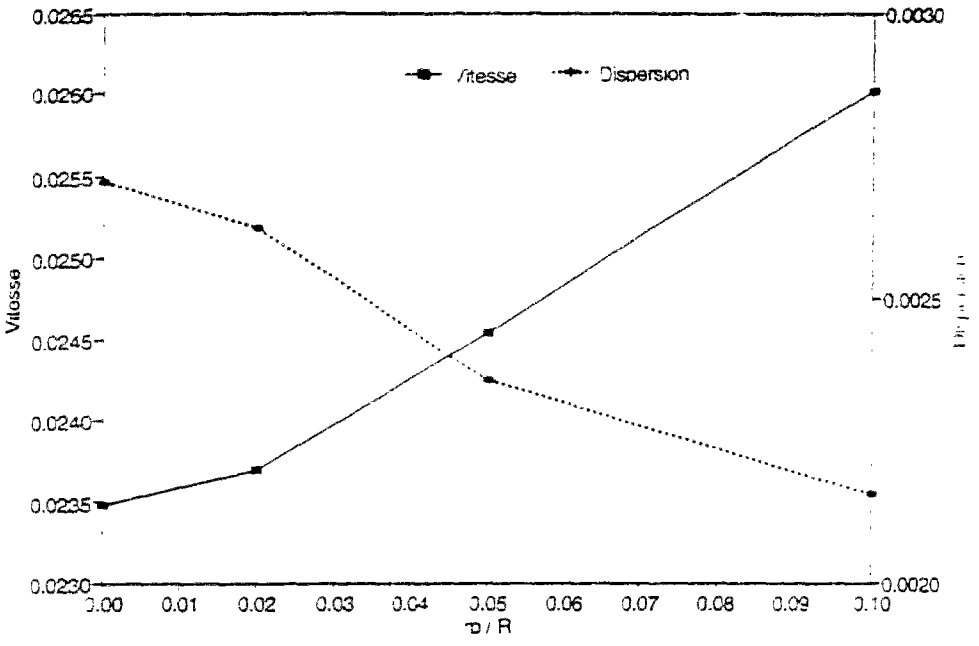


Figure III.25 : Vitesse et dispersion en fonction de la taille des particules pour un micromodèle carré dans le cas d'une dispersion cinématique et d'une rétention.

En portant la vitesse et la dispersion des particules en fonction de leur taille sur un graphique, nous constatons que la vitesse des particules augmente avec leur taille alors que la dispersion diminue. La valeur de ces variations est toutefois plus petite (voir III.25).

III.6.2 Utilisation de l'algorithme de Stehfest

La méthode de Stehfest a été appliquée à l'étude du transfert d'un traceur dans un micro-modèle carré. Dans un premier cas, le traceur subit une diffusion uniquement et dans un second cas, il subit une diffusion et une rétention qui suit un modèle cinétique linéaire de vitesses K_1 et K_2. Les caractéristiques de ces simulations sont contenues dans le tableau III.5 suivant.

Pour un nombre de Péclet donné et à partir de la vitesse moyenne, un coefficient de diffusion d_0 a été calculé. Il est supposé constant pour tous les liens. Les valeurs du nombre de Péclet qui ont été employées dans les simulations sont 5 et 0,5. Elles appartiennent aux deux régions I et II caractéristiques du nombre de Péclet. Dans la région I, la diffusion moléculaire est prédominante. Dans la région II, les effets de la diffusion moléculaire et ceux de la dispersion cinématique sont du même ordre de grandeur et n'interfèrent pas.

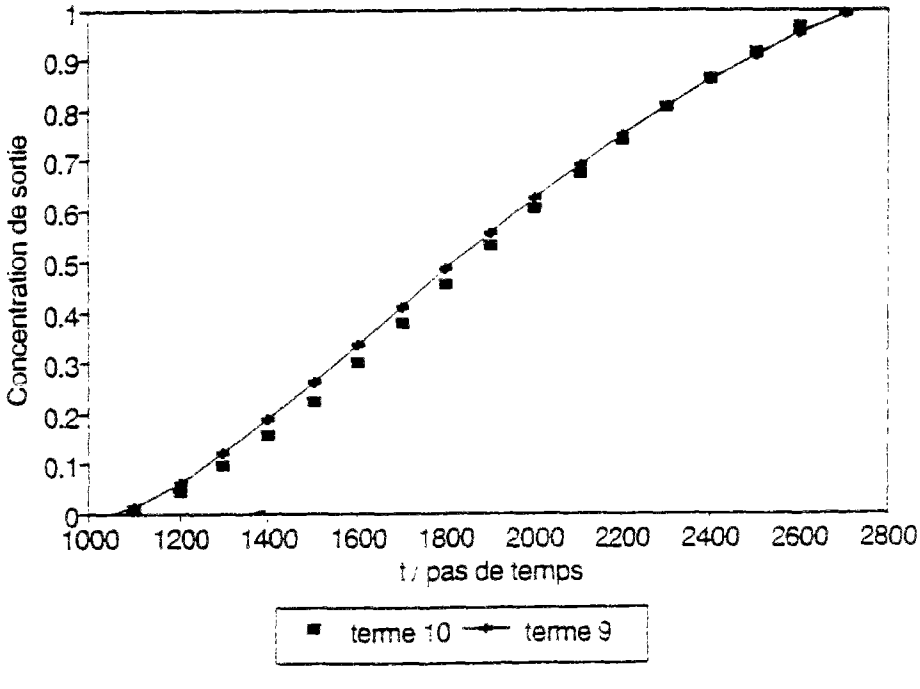
Les deux conditions aux limites considérées sont d'une part une frontière absorbante (C=0) et d'autre part un gradient de concentration nul à la sortie du réseau ($\frac{\partial C}{\partial n} = 0$).

Nombre de lignes	10
Nombre de motifs carrés	10
Rayon moyen	50 µm
Dispersion des valeurs des rayons	0.1
Longueur d'un lien	500 µm
Longueur totale	6 mm
Débit injecté	0.1 µl /mn
K_1 et K_2	1 s^{-1}

Tableau III.5 : Données des simulations de Stehfest.

III.6.2.1 Diffusion seule

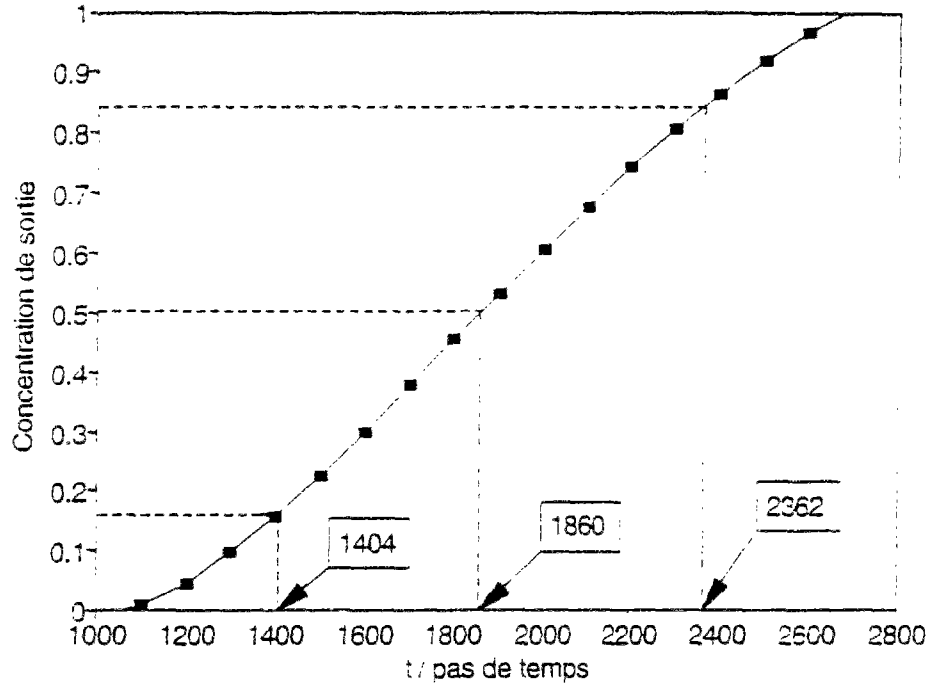
Lorsque le gradient de concentration est nul à la sortie du micromodèle ($\frac{\partial C}{\partial n} = 0$) et pour un nombre de Péclet égal à 5, les courbes d'émergence calculées à partir de l'algorithme de Stehfest en prenant en compte neuf ou dix termes sont montrées sur la figure III.26 suivante.



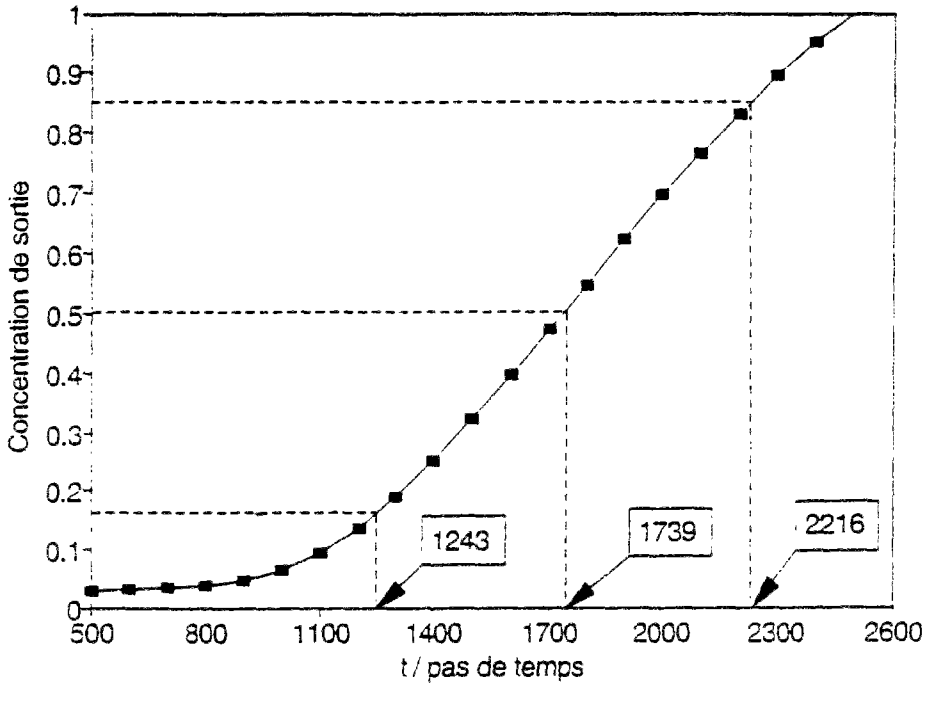
*la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension

Figure III.26 : Comparaison des courbes d'émergence données par la somme des 10 (resp. 9) premiers termes de l'algorithme de Stehfest lorsque $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$ et Pe=5.

Comme ces courbes sont très proches, les calculs de dispersion seront effectués en utilisant la somme des 10 premiers termes. La figure III.27 donne les courbes d'émergence lorsque le nombre de Péclet est égal à 5 et lorsqu'il est égal à 0.5.



- a -

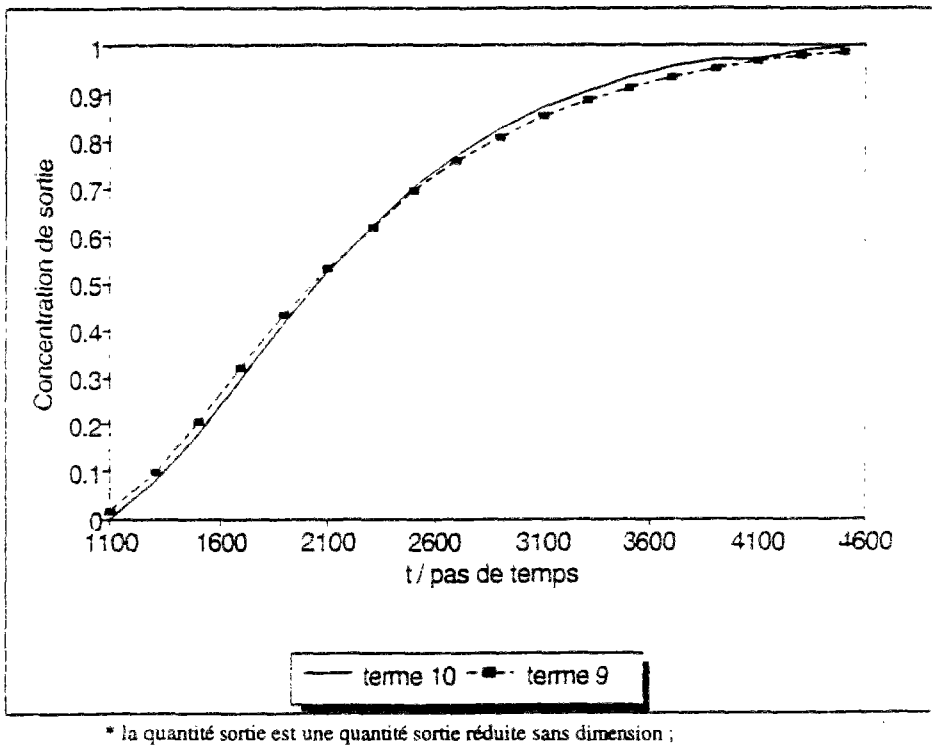


- b -

* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;

Figure III.27 : Courbes d'émergence lorsque $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$ *pour a) Pe = 5 et b) Pe = 0,5.*

Alors qu'il ne devrait pas varier lorsque le nombre de Péclet change, l'instant d'émergence de la moitié de la masse de particules injectée lorsque Pe = 0,5 est inférieur à celui qui correspond à Pe = 5. D'autre part, la valeur de la concentration à la sortie dépasse la concentration à laquelle a été injecté le traceur et se stabilise à une valeur 20% supérieure. Ceci est peut-être dû aux arrondis numériques imposés à l'algorithme d'inversion de Stehfest.

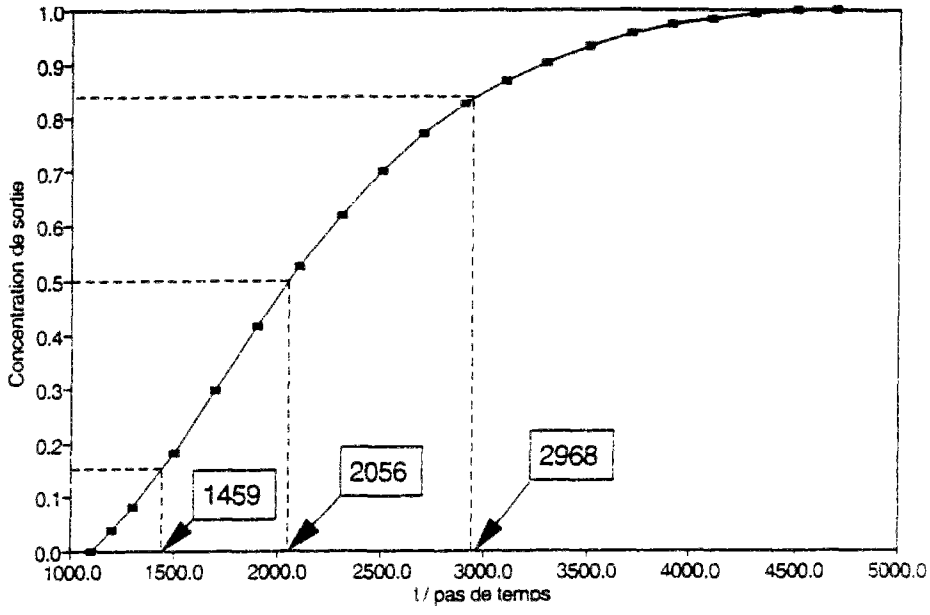


* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;

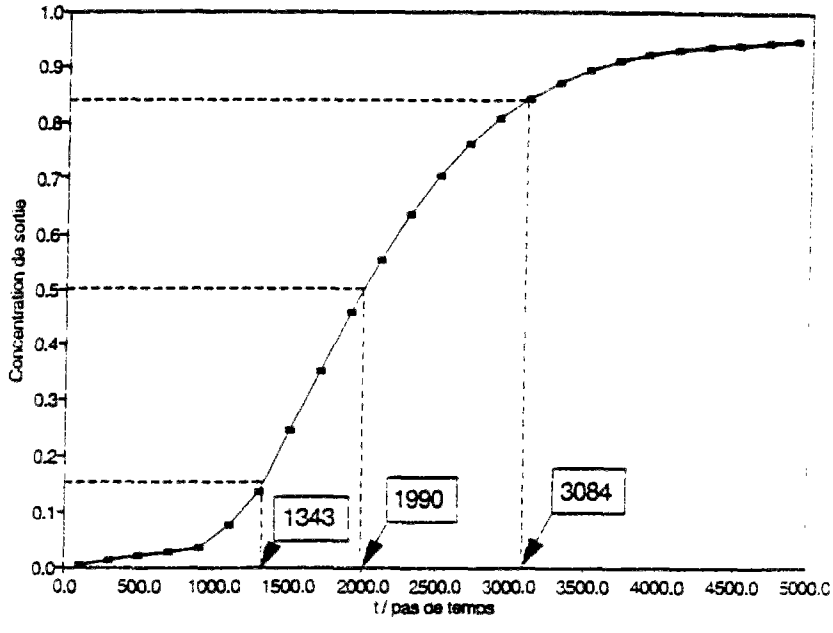
Figure III.28 : Comparaison des courbes d'émergence données par la somme des 10 (resp. 9) premiers termes de l'algorithme de Stehfest lorsque C = 0 et Pe = 5.

Lorsque la limite de sortie du micromodèle est une frontière absorbante (C = 0), les courbes d'émergence déduites de la somme des 10 premiers termes et des 9 premiers termes donnés par la méthode de Stehfest sont aussi très proches (voir fig. III.28).

La figure III.29 montre les courbes d'émergence lorsque le nombre de Péclet est égal à 5 et lorsqu'il est égal à 0,5. Nous remarquons qu'il existe ici aussi une variation des instants d'émergence de la moitié de la quantité injectée lorsque le nombre de Péclet varie. Celle-ci est légèrement plus grande que lorsque le gradient de concentration à la sortie est nul.



- a -



- b -

* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;

Figure III.29 : Courbes d'émergence lorsque C = 0 pour a) Pe = 5 et b) Pe = 0,5.

Enfin, en observant le tableau III.6 suivant, il apparaît d'une part que, pour les deux conditions aux limites étudiées, la dispersion diminue lorsque le nombre de Péclet augmente. Il apparaît d'autre part que cette dispersion est plus importante dans le cas où la frontière est absorbante.

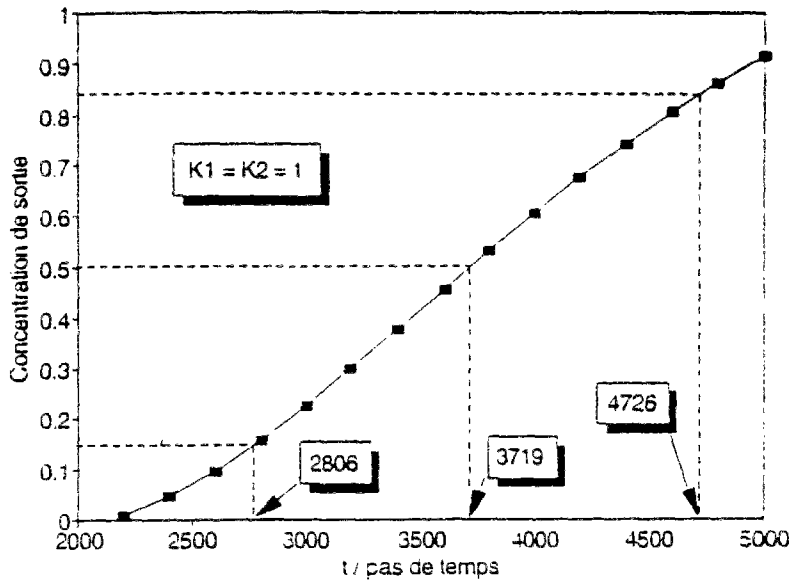
	$\frac{\partial C}{\partial n} = 0$	C = 0
Pe = 0,5	$\sigma = 0,57$ $D'_L = 2560\ 10^{-12}\ m^2\ s^{-1}$	$\sigma = 0,65$ $D'_L = 3326\ 10^{-12}\ m^2\ s^{-1}$
Pe = 5	$\sigma = 0,49$ $D'_L = 1891\ 10^{-12}\ m^2\ s^{-1}$	$\sigma = 0,58$ $D'_L = 2653\ 10^{-12}\ m^2\ s^{-1}$

Tableau III.6 : Dispersions lorsque le traceur subit une diffusion sans rétention.

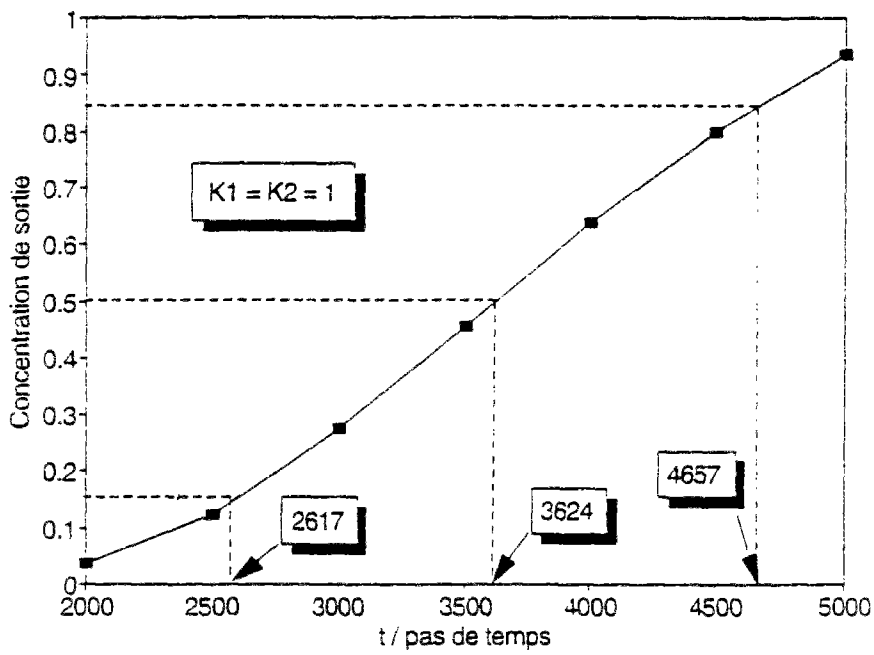
III.6.2.2 Diffusion et rétention

Lorsqu'en plus de la diffusion, le traceur subit une rétention dont les vitesses d'échange K_1 et K_2 sont égales à 1 s^{-1} et lorsque le gradient de la concentration ne varie pas à la sortie du micromodèle ($\frac{\partial C}{\partial n} = 0$), les courbes d'émergence pour un nombre de Péclet égal à 5 et un nombre de Péclet égal à 0,5 sont les suivantes (voir fig. III.30).

Nous remarquons ici aussi qu'il y a une variation de l'instant d'émergence de la moitié de la quantité injectée lorsque le nombre de Péclet varie. La différence entre les instants d'émergence de la moitié de la quantité injectée est cependant inférieure à celle qui correspondait au cas où le traceur ne subissait pas de rétention. Nous notons d'autre part que la valeur de la concentration sortie n'atteint pas celle à laquelle a été injecté le traceur. Ceci est sans doute dû au traceur piégé dans le réseau.



- a -

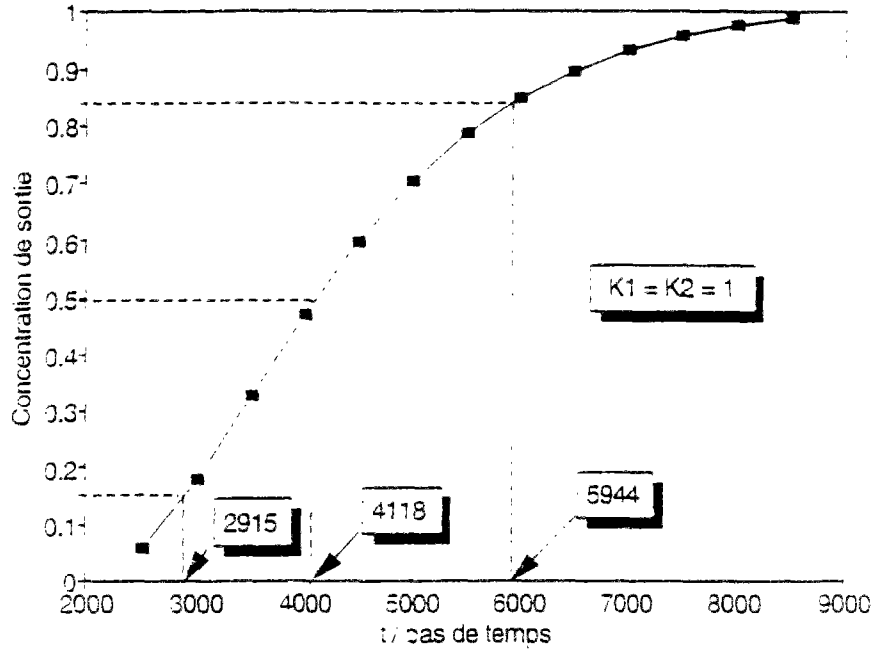


- b -

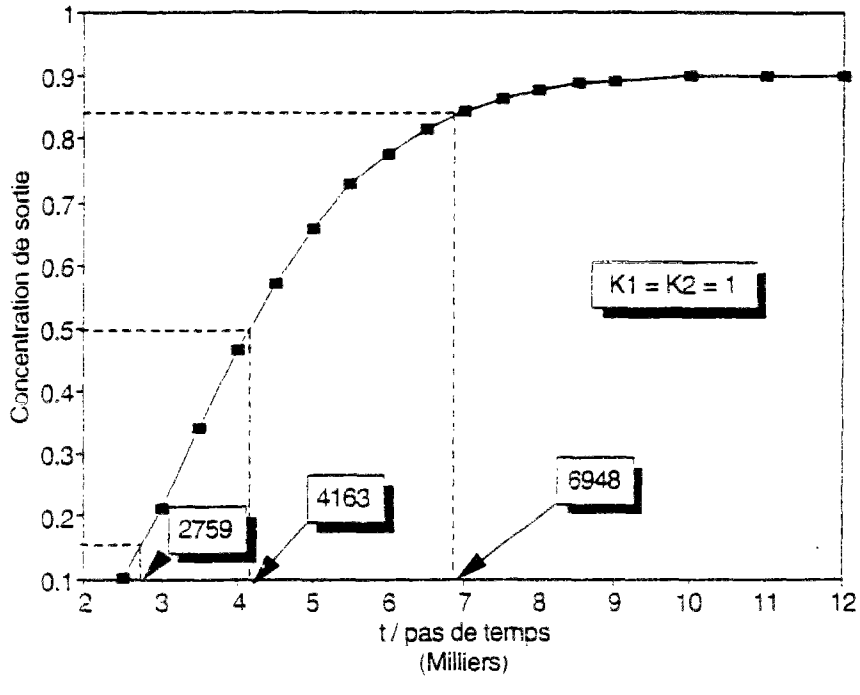
* la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;

Figure III.30 : Courbes d'émergence en présence de rétention lorsque $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$ *pour a) Pe = 5 et b) Pe =0,5.*

Lorsqu'en sortie le micromodèle présente une frontière absorbante (C = 0), les courbes d'émergence si le nombre de Péclet est égal à 5 et s'il est égal à 0,5 sont les suivantes :



- a -



- b -

*la quantité sortie est une quantité sortie réduite sans dimension ;

Figure III.31 Courbes d'émergence en présence de rétention lorsque (C =0)

a) Pe = 5 et b) Pe = 0,5.

Nous remarquons qu'il y a aussi une variation de l'instant d'émergence de la moitié de la masse injectée de particules colloïdales lorsque le nombre de Péclet varie. Celle-ci est

inférieure à celle qui correspond à la condition aux limites précédente et beaucoup plus petite par rapport à celle qui correspond au cas où le traceur ne subit pas de rétention.

En observant le tableau III.7 suivant, nous remarquons qu'en présence de rétention aussi et pour les deux conditions aux limites simulées, la dispersion diminue lorsque le nombre de Péclet augmente. Sa valeur est d'autre part plus grande lorsque la frontière en sortie est absorbante. Cette dispersion lorsqu'il y a une rétention est du même ordre de grandeur que lorsque le traceur ne subit qu'une diffusion.

	$\frac{\partial C}{\partial n} = 0$	$C = 0$
Pe = 0,5	$\sigma = 0,55$ $D'_L = 2429\ 10^{-12}\ m^2s^{-1}$	$\sigma = 0,67$ $D'_L = 3579\ 10^{-12}\ m^2s^{-1}$
Pe = 5	$\sigma = 0,49$ $D'_L = 1896\ 10^{-12}\ m^2s^{-1}$	$\sigma = 0,58$ $D'_L = 2685\ 10^{-12}\ m^2s^{-1}$

Tableau III.7 : Dispersions lorsque le traceur subit une diffusion rétention.

III.6.3 Validation qualitative

A titre de validation qualitative des modèles précédents, nous citons dans ce qui suit des expériences sur colonnes et des tests in-situ effectués par les chercheurs du British Geological Survey. Les premières comme les seconds visent à étudier la migration des particules colloïdales dans l'aquifère de Drigg qui se trouve à Cumbria (GB). Il s'agit d'un aquifère confiné, bien caractérisé et constitué d'un dépôt glaciaire sablonneux. Le sable de Drigg, essentiellement constitué de quartz, contient de l'orthoclase, du plagioclase (albite), de la kaolinite, du mica et de la chlorite.

Nous citons aussi des expériences sur colonnes effectuées par de Cayeux (1990) de transfert de particules minérales.

III.6.3.1 Expériences sur colonnes

Harrison et al. (1990) ont conduit des expériences en laboratoire afin de déterminer les caractéristiques des boules de Latex qui pourraient simuler des particules colloïdales dans des tests à échelle réelle dans l'aquifère de Drigg (Cumbria, GB). Pour cela, ils ont utilisé des conditions expérimentales proches de celles qui prévaudraient dans l'aquifère (eau de même constitution, débit 0,05 ml / mn donnant la même vitesse linéaire, sable de l'aquifère, présence de fines). Ils ont utilisé des boules de Latex de trois tailles différentes (0,510 µm, 0,487 µm et 0,055 µm) et colorées par des teintes fluorescentes. Comme traceur, ils ont employé un traceur conservatif, ^{36}Cl.

Deux types de matériau ont été employés dans ces expériences :

- du sable de Drigg avec des fines :

> 63 µm	95,22%	(sable)
63 - 2 µm	0,20%	(limon)
2 - 0,5 µm	3,38%	(argile)
< 0,5 µm	1,20%	(argile)

- du sable de Drigg avec une quantité moindre de fines :

> 63 µm	99,37%	(sable)
63 - 2 µm	0,12%	(limon)
2 - 0,5 µm	0,15%	(argile)
< 0,5 µm	0,36%	(argile)

Ces matériaux ont été mélangés à de l'eau qui provient de l'aquifère de Drigg de manière à former une boue épaisse qui a été ensuite stockée dans le noir à la température de 4°C.

Les premières expériences ont été effectuées sur des colonnes courtes (diamètre 1 cm et longueur comprise entre 3,9 cm et 4,3 cm) de sable remanié qui contenait peu de fines. Elles ont montré que les boules de Latex (jaune-vert) de 0,055 µm migraient à approximativement la même vitesse que le traceur. Le taux de récupération à la sortie de la colonne était supérieur à 90 % (voir fig. III.32 et fig. III.33). Les expériences suivantes ont utilisé des colonnes plus longues (7 cm - 18 cm) de sable remanié qui contenait des fines. Elles ont donné des taux de récupération beaucoup plus petits (9% - 40%) même lorsque l'expérience durait plusieurs jours.

Dans le but de connaître les contributions respectives des fines et de la filtration à ce ralentissement, des expériences ont employé des colonnes de sable remanié contenant des fines qui, contrairement aux colonnes précédentes, comportaient un filtre de 25 µm à leur base. Il a été ainsi possible de prouver expérimentalement que, si l'adsorption sur les fines contribuait effectivement au ralentissement des boules de Latex, c'était la filtration qui était le mécanisme principal de celui-ci.

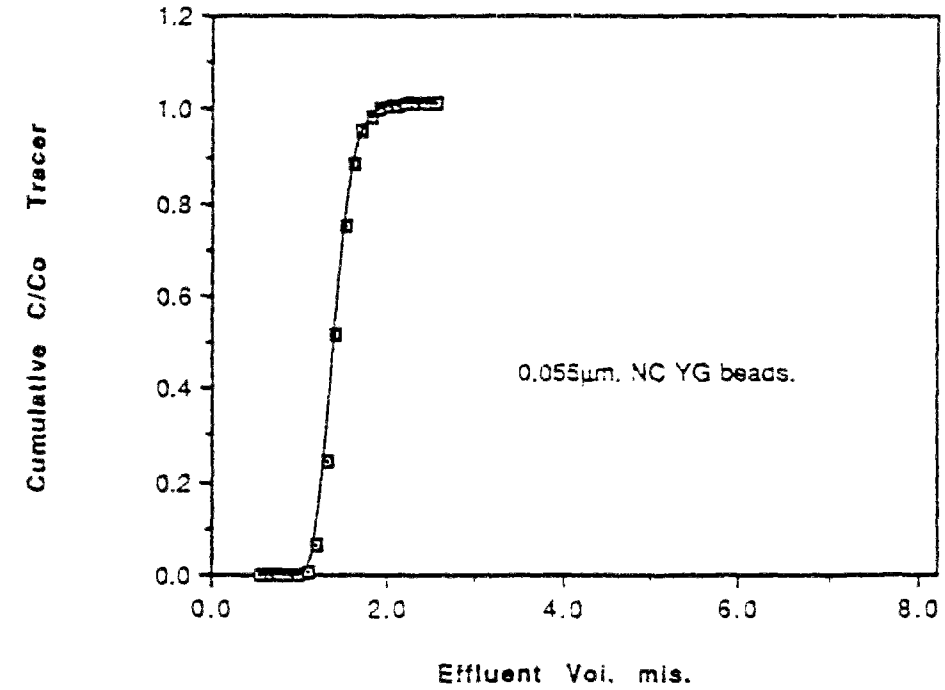


Figure III.32 Courbe d'émergence du traceur ^{36}Cl d'une colonne de sable de Drigg remanié (d'après Harrison et al., 1990).

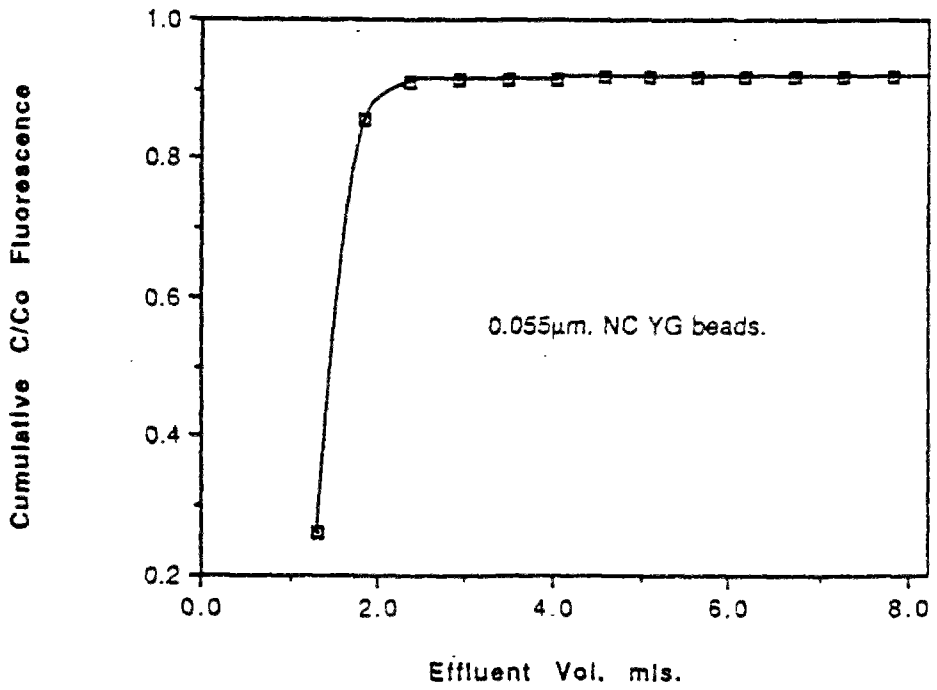
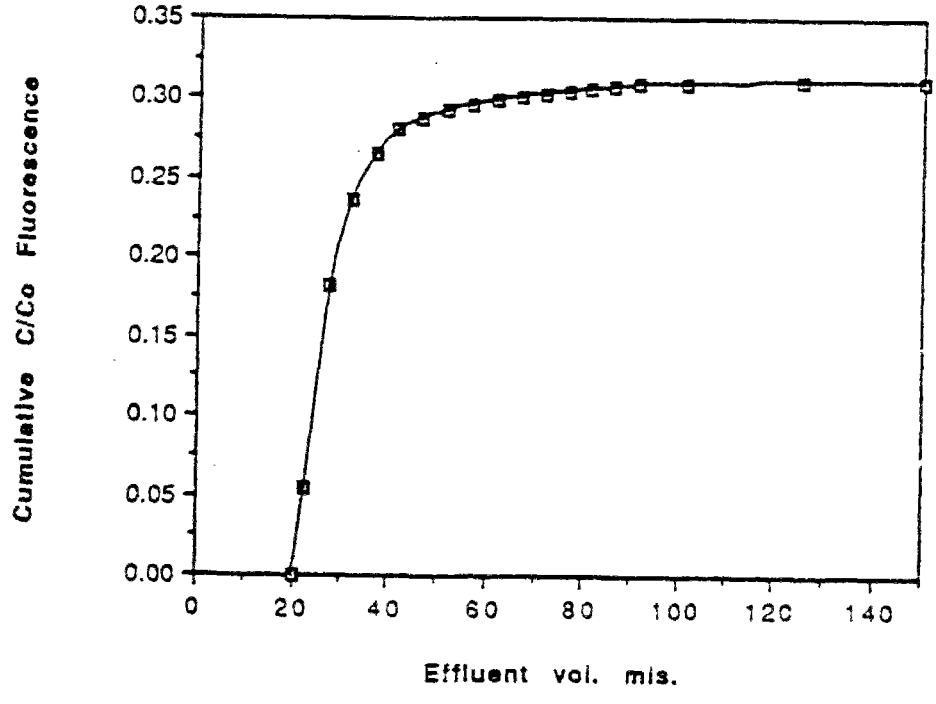


Figure III.33 Courbe d'émergence des boules de latex jaune-vert de 0,055 µm d'une colonne de sable de Drigg remanié (d'après Harrison et al, 1990).

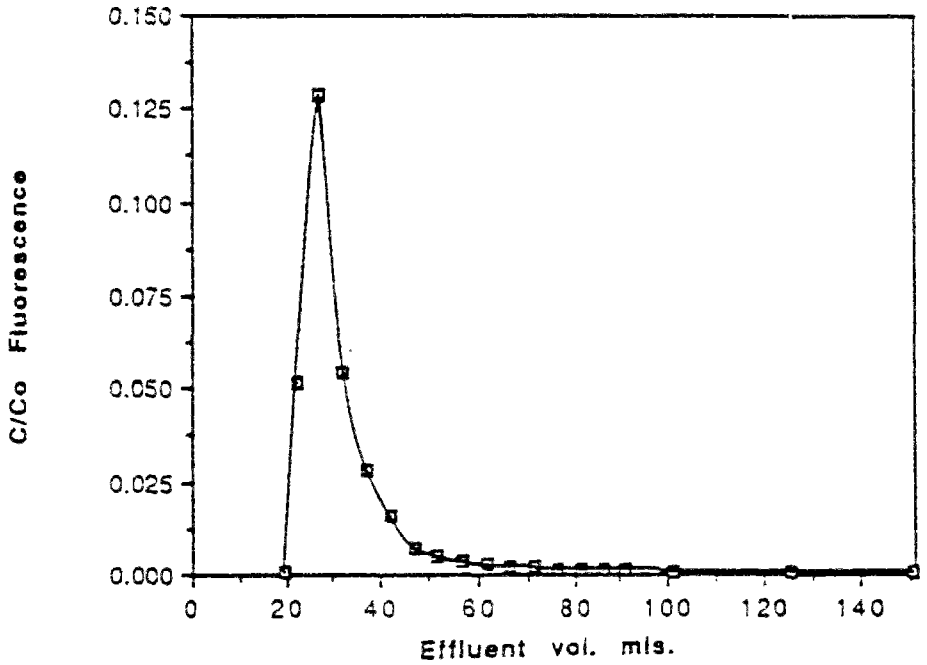
Ces expériences présentaient certaines limites. D'une part, d'une expérience à l'autre en effet, les colonnes de sable remanié n'avaient pas la même structure (porosité, hétérogénéité) que le sable dans l'aquifère. D'autre part, la quantité et la mobilité des fines étaient différentes.

Pour ces raisons, Harrison et al. (1990) ont conclu que les cas étudiés en laboratoire pourraient constituer le pire scénario pour la migration des particules colloïdales à l'échelle réelle. En particulier, les boules de latex de 0,055 µm devraient être plus mobiles dans un échantillon non remanié.

Ils ont enfin effectué une expérience d'injection de boules de Latex de 0,055 µm dans une colonne de sable de Drigg non remanié. Les courbes d'émergence qu'ils ont obtenues étaient semblables à celles données par les modèles réalisés dans cette recherche (voir fig. III.34).



- a -



- b -

Figure III.34 Courbes d'émergence des boules de Latex jaune-vert de 0,055 µm d'une colonne de sable de Drigg intacte (d'après Harrison et al. 1990)..

a) Concentration sortie cumulée.
b) Concentration sortie.

III.6.3.2 Tests dans l'aquifère de Drigg

Grindrod et al. (1992) ont ainsi prédit théoriquement les deux résultats suivants concernant la migration et la dispersion des particules colloïdales :

- La vitesse moyenne de migration des particules colloïdales libres est supérieure à celle du traceur.
- Le quotient des dispersions hydrodynamiques des particules colloïdales par celles du traceur dépend uniquement des propriétés des particules colloïdales : leur taille (exclusion d'une partie de l'espace poreux disponible à leur transfert), l'existence de forces de surface entre les particules colloïdales et les surfaces du milieu, etc.

Durant leur transfert à travers un milieu poreux, les particules colloïdales peuvent être exclues physiquement des régions de faible perméabilité d'un milieu poreux ou bien y être piégées physiquement ou chimiquement. Les particules colloïdales qui émergent en premier sont donc constituées essentiellement des particules qui n'ont pas été piégées et qui ont suivi les lignes de courant les plus rapides dans les régions les plus perméables.

Intuitivement, il est possible d'affirmer aussi que la dispersion de ces particules colloïdales libres est inférieure à celle du traceur ; la possibilité d'accès aux régions peu perméables a en effet un effet dispersif important sur le mouvement du traceur.

Pour vérifier les prédictions précédentes, deux types de particules colloïdales (des particules colloïdales d'acide fulvique et des particules colloïdales de polystyrène sodique, p-sulfonaté) et un traceur (le Tritium) ont été injectés dans un trou de forage dans l'aquifère de Drigg. En suivant l'émergence de ces particules colloïdales et du traceur au niveau de quatre points situés à différents profondeurs de plusieurs trous de forage, des courbes ont pu être tracées.

Grindrod et al. (1994) se sont intéressés aux premières parties de ces courbes. Ils ont supposé que, durant cette phase, ce sont les mécanismes de convection et de dispersion hydrodynamique qui sont prédominants. Ils se sont alors employés à caler les courbes données par un modèle monodimensionnel de transfert à la vitesse moyenne U et de coefficient de diffusion D sur celles déduites des tests sur le terrain. Quelques uns des résultats de ces calibrages sont données dans les figures III.35 et III.36.

La figure III.35 prouve bien que les particules colloïdales sont plus rapides que le traceur et qu'elles se dispersent moins. Elle montre aussi que la dispersion du traceur et celle des particules colloïdales augmentent avec la vitesse moyenne conformément aux observations.

La figure III.36 montre que, pour chaque type de particule colloïdale, le quotient des dispersions hydrodynamiques des particules colloïdales par celles du traceur est constant et indépendant du chemin suivi. Elle montre aussi que le quotient des vitesses moyennes des particules colloïdales et de celles du traceur est constant dans chaque trou de forage. Ces deux résultats prouvent bien que, conformément aux prédictions énoncées plus haut, ces quotients ne dépendent que des propriétés des particules colloïdales.

L'accord entre ces résultats et ceux des modèles élaborés dans cette recherche pourrait être considéré comme une validation qualitative de ces derniers.

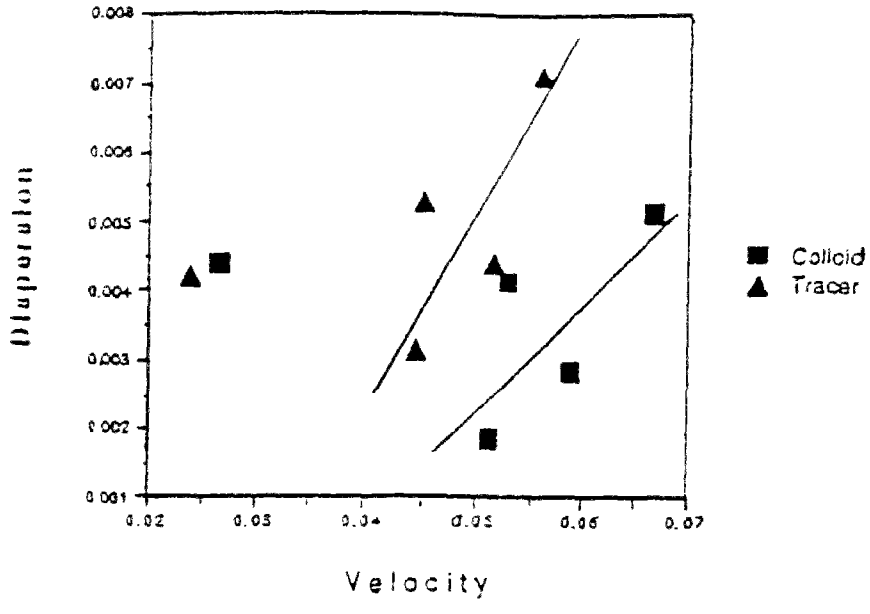


Figure III.35 Dispersion en fonction de la vitesse, expérience 1, trou de forage D224 (d'après Grindrod et al., 1994).

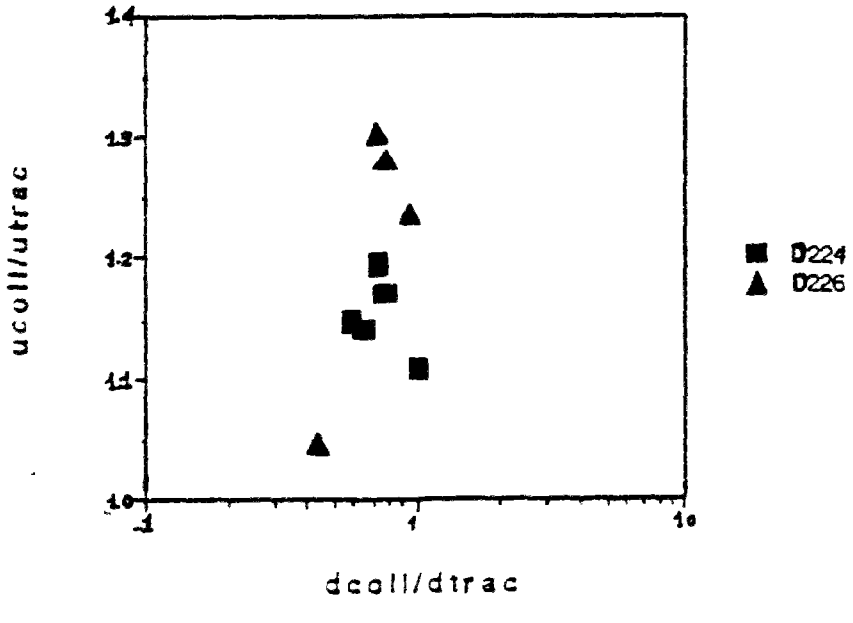


Figure III.36 $D_{colloïde} / D_{traceur}$ en fonction de $U_{colloïde} / U_{traceur}$ (d'après Grindrod et al., 1994).

III.6.3.3 Expériences sur colonnes du LCPC

De Cayeux (1990) a conduit des expériences sur colonnes pour étudier la migration et la rétention des particules minérales dans un milieu poreux dans le cadre physico-chimique. Pour cela elle a utilisé des particules de bentonite calcique de Sardaigne et un milieu poreux modèle homogène et reproductible formé de billes de verre dont la taille est comprise entre 160 µm et 200 µm. Les colonnes employées sont de différentes longueurs (5cm ; 10cm ; 15cm ; 20 cm) et possèdent une section de 15,20 cm^2. Le diamètre moyen des pores obtenu est de 30 µm et la porosité est de 0,37.

L'expérience consistait d'abord à faire circuler de l'eau distillée dans la colonne à débit constant (10cm^3/mn). Elle consistait ensuite à injecter, à un instant donné, une impulsion d'une suspension d'argile. Elle consistait enfin à suivre la concentration de la suspension récupérée à la sortie de la colonne par marquage radioactif à l'Indium 113m. Un contrôle préalable de l'homogénéité de chaque colonne était effectué en comparant les réponses à des essais Aller et Aller-Retour. La colonne ainsi testée était homgène s'il y avait les réponses des deux essais étaient superposables.

L'étude des courbes d'émergence (volume au bout duquel arrive le sommet du pic et largeur de celui-ci) a permis d'effectuer plusieurs observations. Il est apparu que la cinétique de la filtration pouvait être caractérisée par une probabilité de rétention des particules par unité de hauteur du filtre. Un effet d'exclusion stérique a été aussi mis en évidence. Les particules argileuses circulant dans une colonne propre n'ont accès qu'à un volume de pores effectif de 98 % du volume de pores exploré par le traceur (voir fig. III.37). Ce résultat est à rapprocher de ce qui se passe lors du transfert dans un tube capillaire. A cause de leur taille, les particules de bentonite n'échantillonnent pas toutes les vitesses du profil parabolique. Aussi, la vitesse moyenne est-elle plus grande que celle du traceur parfait.

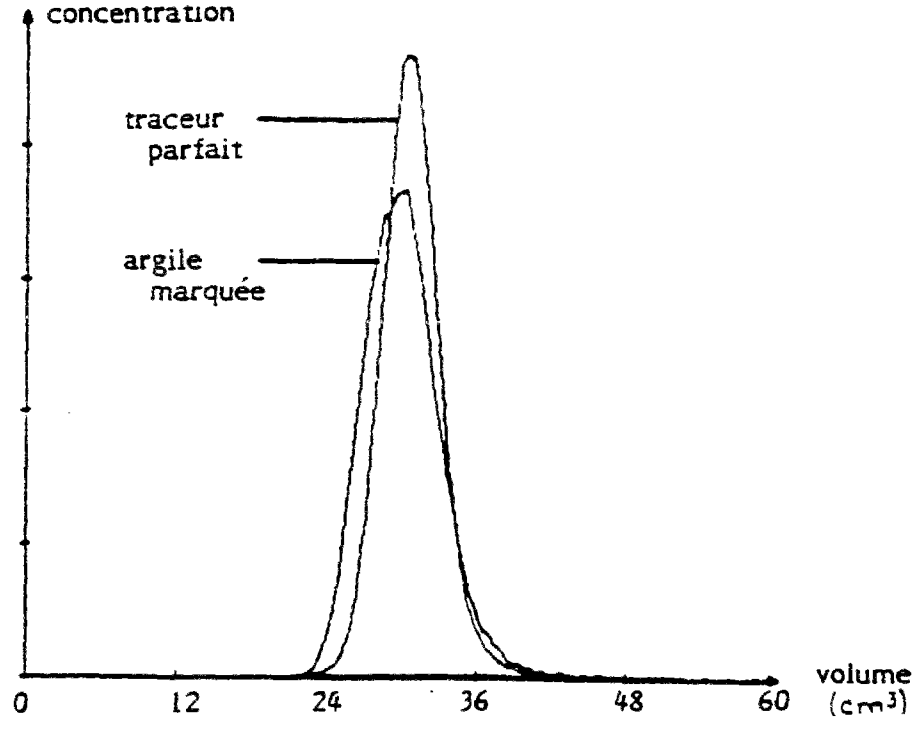


Figure III.37 Réponses aux impulsions dans une colonne propre (d'après de Cayeux, 1990).

La dipersion des particules argileuses est supérieure à celle du traceur. Ainsi, si certaines particules prennent de l'avance, d'autres peuvent être retardées par des mécanismes physico-chimiques et accéder ainsi à la totalité du volume poreux.

III.7 CONCLUSION

Deux groupes de simulations du transfert des particules colloïdales ont été réalisés. Un premier groupe a utilisé les modèles élaborés. Il a concerné les mécanismes de dispersion cinématique et de rétention. Ces programmes s'étant avérés incapables de simuler le mécanisme de diffusion, un second groupe de simulations a employé une méthode de résolution dans l'espace de Laplace suivie d'une inversion.

Lorsque le support des simulations est un micromodèle, la réponse du micromodèle à l'injection d'une fonction impulsion de particules est une courbe d'émergence où la concentration de sortie commence par augmenter en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale, puis elle décroît et finit par s'annuler.

Plusieurs constatations ont été effectuées lorsque les particules sont soumises à une dispersion cinématique. Le pic est atteint au même instant. Sa valeur est d'autant plus grande que la taille des particules est plus importante. La différence entre les valeurs maximales qui correspondent respectivement à des particules de rayon 0,1 R et des particules de rayon 0,05R est supérieure à celle qui sépare les valeurs qui correspondent respectivement à des particules de rayon 0,05R et au traceur. La durée au bout de laquelle la fonction impulsion est épuisée est d'autant plus petite que la taille des particules est plus grande.

Enfin, nous constatons que la vitesse apparente des particules colloïdales croît avec leur taille et que leur dispersion décroît. Ces résultats que confirment des tests in-situ dans l'aquifère de Drigg pourraient constituer une validation qualitative des modèles élaborés.

D'autres constatations ont été faites lorsqu'en plus de la dispersion cinématique, les particules colloïdales subissent une rétention. Les valeurs des concentrations maximales sont inférieures à celles qui correspondent à la dispersion cinématique seule. Leurs différences relatives sont aussi plus petites. Les courbes sont par conséquent plus étalées. Les valeurs des durées au bout desquelles la fonction impulsion injectée est épuisée sont inférieures à celles qui correspondent à la seule dispersion cinématique.

Enfin, si la vitesse augmente avec leur taille et si leur dispersion diminue dans ce cas aussi, la valeur de cette variation est moindre que pour la dispersion cinématique seule.

Ainsi, l'ajout de la rétention se traduit par un étalement de la courbe d'émergence, une diminution de la vitesse apparente et un retard de l'arrivée du pic de concentration.

Comparée à la courbe d'émergence dans le cas où les vitesses d'échange K_1 et K_2 sont du même ordre de grandeur, la courbe d'émergence lorsque $K_2 >> K_1$ est moins étalée. Le pic de concentration y est supérieur et y est atteint plus tôt. Lorsqu'en revanche $K_1 >> K_2$, la concentration maximale est beaucoup plus faible et elle est atteinte beaucoup plus tard.

Les remarques faites dans le cas du micromodèle droit peuvent être reprises dans le cas du micromodèle carré. Une différence existe cependant. Au-delà du pic de la concentration, la courbe d'émergence de ce micromodèle interrompt sa décroissance, amorce une légère

croissance, puis, plus ou moins rapidement en fonction de la taille des particules, reprend sa décroissance créant ainsi une "bosse". Celle-ci, absente sur les courbes du micromodèle droit, est peut être dûe à un phénomène de renvoi des particules, qui intervient à ce moment de l'émergence, depuis les liens transversaux où les flux sont très faibles vers les liens longitudinaux où les flux sont beaucoup plus importants. A cause de la grande différence entre les flux transversaux et les flux longitudinaux, ce mouvement n'a de chance d'avoir lieu en effet que lorsque la plus grande partie des particules a quitté le micromodèle.

L'emploi de la méthode de Stehfest a permis de compléter les simulations précédentes en simulant le transfert par un processus diffusif seul d'une part et par un processus diffusif et une rétention d'autre part.

Les exercices de simulation présentés ont permis d'obtenir des courbes d'émergence plus ou moins proches de celles qui étaient prévues par la théorie. La dispersion diminue lorsque le nombre de Péclet augmente. Elle dépend aussi des conditions aux limites. Elle est plus importante lorsque la frontière est absorbante (C =0) que lorsque le gradient de concentration en sortie est nul ($\frac{\partial C}{\partial n} = 0$).

Ils ont fait apparaître d'autre part certaines limites de l'algorithme d'inversion de Stehfest. L'instant d'émergence de la moitié de la quantité injectée n'est pas une constante alors que la vitesse moyenne est une donnée fixe. Elle varie d'une part en fonction du nombre de Péclet et d'autre part en fonction de la nature de la limite de sortie. La concentration de sortie en queue de courbe atteint une valeur-palier supérieure à la concentration d'injection dans le cas de la diffusion seule et une valeur-palier inférieure dans le cas d'une diffusion et d'une rétention. La différence entre ces valeurs-palier et la concentration injectée pouvant être de l'ordre de 20%. Ces limites sont peut-être dûes aux arrondis numériques imposés à l'algorithme d'inversion de Stehfest.

CONCLUSION

Le transfert de polluants peut être favorisé par la présence de particules colloïdales. A titre de contribution à la connaissance de ce phénomène important, nous avons développé un modèle de simulation d'un problème physique complexe concomitant : le transfert de particules colloïdales dans un milieu poreux. Les micromodèles ont constitué le support de ces simulations. Les mécanismes de convection, de dispersion cinématique, de diffusion moléculaire et de rétention ont été modélisés au niveau des liens qui sont les éléments de base de ces réseaux numériques bidimensionnels. Les micromodèles ont constitué ainsi un bon support pour la simulation de la contribution de ces différents mécanismes au phénomène du transfert. Ils ont en particulier montré un résultat déjà établi théoriquement et expérimentalement notamment par les chercheurs du British Geological Survey (Gringrod P. et al., 1994) : les particules colloïdales en effet, du fait de leur taille, évoluent plus rapidement et se dispersent moins qu'un traceur. Ce résultat est important vis-à-vis du transfert de polluants qui peut alors être favorisé par les particules colloïdales.

Notre travail nous a donné l'occasion de comparer deux méthodologies : la démarche analytique et la démarche analogique.

L'approche analytique est élégante et précise. L'analyse des équations du transfert pour différentes combinaisons de mécanismes élémentaires nous a permis de percevoir, voire de quantifier, l'effet de chacun de ces mécanismes. L'observation de certains cas asymptotiques nous a renseigné sur les comportements limites de ces derniers et de mieux appréhender les paramètres comme les vitesses d'échange que nous employions. L'une et l'autre ont contribué à nous faire tracer un portrait-robot satisfaisant du phénomène de transfert des particules colloïdales. Cependant, les résolutions de ces équations pour des combinaisons différentes des mécanismes élémentaires, nous ont convaincu que cette approche est d'un emploi très lourd. Nécessitant des moyens de calcul importants, celle-ci est d'un emploi limité, voire impossible.

L'approche analogique est moins abstraite, plus imagée et plus pédagogique. C'est cette approche qui est à la base du micromodèle proposé. Ce modèle qui prend en compte la convection, la dispersion cinématique et la rétention a permis de simuler assez fidèlement le comportement attendu des particules colloïdales.

Loin d'opposer ces deux démarches, nous avons essayé de tirer le meilleur profit de l'une comme de l'autre. Mieux encore, nous avons tenté de les rendre complémentaires. Nous avons essayé de pousser le champ d'analyse de la seconde grâce à la première et de rendre les résultats de la première mieux accessibles grâce à la seconde. Avons-nous réussi ? Il est certain que, concrètement, nous avons employé une méthode analytique pour combler une lacune de modélisation du micromodèle. N'ayant pu modéliser la diffusion par les modèles analogiques, nous avons en effet utilisé une méthode de résolution dans l'espace de Laplace.

Sur le plan de la modélisation, notre contribution a consisté à employer les micromodèles dans la simulation du transfert des particules colloïdales alors que ces modèles sont d'ordinaire utilisés dans les écoulements diphasique ou triphasiques. Il est vrai que seul le critère de la taille des particules colloïdales a été pris en compte. Il n'en demeure pas moins que l'outil informatique obtenu est d'utilisation simple et perfectible à souhait. Une exploitation systématique de cet outil dans le futur est susceptible d'être très profitable. En particulier, elle pourrait permettre de connaître l'influence de la géométrie des liens, de la nature des motifs élémentaires et de leur distribution sur le transfert et la rétention des particules colloïdales.

Les améliorations susceptibles d'être apportées aux micromodèles sont de trois types. Le premier type concerne la partie informatique, le second concerne la modélisation proprement dite et le troisième concerne le calibrage des paramètres de ces modèles.

Concernant l'écriture des programmes, il serait intéressant de réexaminer les logiciels dans le but d'optimiser leur vitesse de calcul et de rendre leur utilisation plus conviviale. Pour ce qui est de la modélisation proprement dite, le micromodèle pourrait être perfectionné suivant deux axes différents :

D'une part, le micromodèle pourrait être amélioré en choisissant mieux ses hypothèses. En introduisant des règles de rétention qui dépendent des charges électriques des particules colloïdales et des règles d'agrégation et de désagrégation par exemple, ce modèle pourrait mieux approcher le comportement des particules colloïdales. En remplaçant la répartition des particules aux noeuds au pro-rata des débits par une répartition préférentielle qui dépend de la géométrie des liens partant de ces noeuds et de leurs positions relatives, ce modèle pourrait mieux rendre compte de la "rétention" -telle qu'elle a été définie au second chapitre- favorisée par l'inertie des particules.

D'autre part, le micromodèle pourrait être amélioré en compliquant son sous-modèle de structure. S'il était adapté à des réseaux tridimensionnels ou à des réseaux incomplets avec des branches mortes qui simulent une double porosité, il pourrait mieux simuler le transfert des particules colloïdales dans un milieu poreux réel.

Enfin, le micromodèle pourrait être amélioré en confrontant ses résultats avec ceux issus d'expériences réalisées sur des modèles physiques (en verre par exemple). Des calibrages de ses paramètres pourraient alors être envisagés.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Aris, R., 1956. *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube.* Proc. Roy. Soc. A.235, 67-77.

[2] Bear, J., 1972. *Dynamics of fluids in porous media.* pp. 579-640, 119-129, 148-151, 162-176. Elsevier, New York.

[3] Bear, J., and Todd, D.K., 1960. *The transition zone between fresh and salt waters in coastal aquifers.* University of California, Water Resources Center Contrib., No. 29.

[4] Brémond, R., 1993. *Filtration par gaz sur réseau.* Thèse de docteur de l'ENSMP en Informatique Géologique, 158 pp.

[5] Carslaw, H. S., Jaeger, J. C., 1981. *Conduction of heat in solids.* Second edition. Oxford University Press, 497 p.

[6] Chamblin, J., Eichholz, G., 1968. *The movement of radio-active Sodium and Ruthenium through a simulated aquifer.* Water Resour. Res., 4(1), 147-158.

[7] Chauveteau, G., Delaplace, Ph., Argillier, J.F.,Bagassi, M., Léger, L., 1991. *Mechanisms of flow-induced polymer retention in porous media.* Préprint.

[8] Corapcioglu, Y., 1988. *Deposition of solids in drilling fluids on borehole walls.* Water Resour. Res., 24, 1893-1900.

[9] Corapcioglu, Y., and Abboud, N.M., 1990. *Cake filtration with particle penetration at the cake surface.* SPE Reservoir Eng., 5. 317-326.

[10] Corapcioglu,Y., Jiang, S., 1993. *Colloid-facilitated groundwater contaminant transport.* Dept. of Civil Engineering, Texas A&M University, College Station. Water Resources Research, vol.29, No.7, pp.2215-2226, July.

[11] Crank, J., 1956. Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, New York and London.

[12] Davey, A., Karasaki, K., Long, J., Landsfeld, M., Mensch, A., Martel, S., 1989. *Analysis of the hydraulic data of the MI Experiment.* Report No LBL-27864, Lawrence Berkeley Laboratory, *Berkeley, CA.*

[13] De Cayeux, M.D., 1990. *Contribution à l'étude de la migration et de la rétention de particules minérales dans un milieu poreux.* LCPC. Rapports des laboratoires. Série : Physique et Chimie - PC-8.

[14] De Marsily, G., 1981. *Hydrogéologie quantitative.* Collection Sciences de la terre. Ed. Masson, 214 pp.

[15] Duclaux, J., 1992. Les colloïdes. Ed. Gauthiers-Villars, Paris.

[16] Fatt, I., 1956. *The network model of porous media.* Transactions AIME, vol. 207, pp. 144-177.

[17] Fried, J.J., 1972. *Etudes théoriques et méthodologiques de la dispersion en milieu poreux naturel.* Thèse de Doctorat es-Sciences, Université de Bordeaux.

[18] Grindrod, P., Brown, R. C. and Gealy, N. D., 1992. *Colloid migration and dispersal within saturated media.* A modelling perspective, Intera report IM2421-1 version 4.

[19] Grindrod, P., Edwards, M.S., Higgo, J.J.W., Williams, G.M., 1994. *Analysis of colloidal and tracer breakthrough curves.* Intera Information Technologies Ltd, Henley-on-Thames. British Geological Survey, Keyworth, UK.

[20] Gupta, S.P. and Greenkorn, R.A., 1973. *Dispersion during Flow in Porous Media with Bilinear Adsorption.* Water Resour. Res., Vol.9, N° 5, pp.1357-1367.

[21] Harrisson, A., Higgo, J.W., Noy, D.J., Wealthall, G.P., 1990. *A study of the mobility of colloïdal fluorescent beads in glacial sand.* BGS report.

[22] Keely, J.F., 1989. Performance evaluations of pump and treat remediations. Rep. EPA/ 540/8-89, Environ. Prot. Agency, Ada, Okla.

[23] Kim, J.I., 1989. *Actinoïde Migration Phenomenon in Groundwater : Colloïd Generation and Complexation With Natural Organisms.* Nuclear science and technology. The Community's research and development programme on radioactive waste management and storage. Annual progress report, Volume 2.

[24] Lloyd, A.S., and Fitzpatrick, J.A., 1973. *Theory for particle collection under London and Gravity forces.* Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 42, No. 3.

[25] Mc Carthy, J.F., and Zachara, J.M., 1989. *Subsurface transport of contaminants.* Envir. Sci. Technol., 23, 496-502.

[26] Mc Dowell-Boyer, L.M., Hunt, J.R., and Sitar, N., 1986. *Particle transport through porous media.* Water Resources Res., vol. 22, n°13, 1901-1921.

[27] Mills, W.B., Liu, S., and Fong, F.K.,1991. Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media. Ground Water, 29, 199-208.

[28] Ogata, A., Banks, R.B., 1961. *A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media.* Fluid movement in earth materials. Geological survey. Professional paper 411-A. United States Government Printing Office. Washington.

[29] Pfankuch, H.O., 1963. *Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux.* Revue de l'Institut Français du Pétrole, No. 2, 18, p. 215-170.

[30] Scheidegger, A.E., 1957. *On the theory of flow of miscible phases in porous media.* Proc. IUGG. General Assembly. Toronto 2, 236-242.

[31] Sheppard, J.C., Campbell, M.J., Cheng, T., Kittrick, J.A., 1980. *Retention of radionuclides by mobile humic compounds and soil particles.* Environ. Sci. Technol., 14(11), 1349-1353.

[32] Spielman, L.A., Fitzpatrick, J.A, 1973. *Theory of particle collection under London and Gravity forces.* J. of Colloid and Interface Science, Vol. 42, No.3, March.

[33] Stehfest, H., 1970. *Algorithm 368, Numerical Inversion of Laplace Transform.* ACM, Vol 13, N° 1.

[34] Stoïsits, R.F., Vanderhoff, J. W., and Poehlin, G. W., 1976. *Mathematical Modeling of Hydrodynamic Chromatography.* J. of Colloid and Interface Science, Vol. 57, No.2, Nov.

[35] Talbot, A., 1979. *The accurate Numerical Inversion of Laplace Transforms.* J. Inst. Maths Applics 23, 97-120.

[36] Taylor, G.I., 1953. *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube.* Proc. Roy. Soc. A.,No. 1137, 219, 186-203.

[37] Taylor, G.I., 1954. The d*ispersion of matter in turbulent flow through a pipe.* Proc. Roy. Soc. A. 223, 446-468.

[38] Thirriot, C., 1989. Convection et échange en milieu poreux : d'une solution asymptotique à l'autre. CR ACAD. Sci. Paris, t.308, Série II, pp. 969-974.

[39] Thirriot, C., Caussade,B., 1993. *Un modèle analytique pour évaluer le devenir des produits phytosanitaires dans le sol.* International Conference on Groundwater.

[40] Vilks, P., 1994. *Colloids.* Final report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study, pp.219-241.

[41] Von Rosenberg, D.U., 1956. Mechanics of steady state single phase fluid displacement from porous media. J. Amer. Inst. Chem. Eng. 2, 55-58.

ANNEXE

CALCUL DE L'INTEGRALE I [t_1, t_2, t', d]

$$I = \int_{t_1}^{t_2} erfc\left[\frac{L}{2\sqrt{dt'}}(1-t'/\tau)\right]\frac{d\tau}{\tau^3} + \int_{t_1}^{t_2} \exp\left(\frac{L^2}{d\tau}\right) erfc\left[\frac{L}{2\sqrt{dt'}}(1-t'/\tau)\right]\frac{d\tau}{\tau^3}$$

Posons $a = \frac{L}{2\sqrt{d\,t'}}$, $b = \frac{1}{a^2 t'^2}$ et $c = \frac{L^2}{d\,t'}$

$$Calcul\ de\ I_1 = \int_{t_1}^{t_2} erfc\left[\ a\left(1-\frac{t'}{\tau}\right)\right]\frac{d\tau}{\tau^3} \quad où \quad a = \frac{L}{2\sqrt{d\,t'}}$$

Commençons par effectuer un changement de variable en posant

$$\tau_1 = a\left(1-\frac{t'}{\tau}\right), \quad alors \quad \frac{d\tau}{\tau^3} = b(a-\tau_1)d\tau_1$$

Il vient :

$$\frac{I_1}{b} = \int_{a(1-t'/t_2)}^{a(1-t'/t_1)} erfc(\tau_1)(a-\tau_1)d\tau_1$$

Puis,nous effectuons une intégration par parties :

$$\frac{I_1}{b} = \left[-erfc(\tau_1)\frac{(a-\tau_1)^2}{2} \right]_{a(1-t'/t_1)}^{a(1-t'/t_2)} - \int_{a(1-t'/t_1)}^{a(1-t'/t_2)} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\tau_1^2}\left(a^2 - 2a\tau_1 + \tau_1^2\right)d\tau_1$$

Enfin, nous développons le facteur qui se trouve à l'intérieur de la seconde intégrale, il vient :

$$\frac{I_1}{b} = \left[\frac{(t'/t_1)^2}{2} - \frac{a^2}{2} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \right] erfc\left[a\left(1 - \frac{t'}{t_1}\right) \right]$$

$$+ \left[-\frac{(t'/t_2)^2}{2} + \frac{a^2}{2} - \frac{\sqrt{\pi}}{4} \right] erfc\left[a\left(1 - \frac{t'}{t_2}\right) \right]$$

$$+ \left[-\frac{a}{\sqrt{\pi}} - \frac{a}{2}(1 - t'/t_2) \right] \exp\left[-a^2\left(1 - \frac{t'}{t_2}\right)^2 \right]$$

$$+ \left[\frac{a}{\sqrt{\pi}} + \frac{a}{2}(1 - t'/t_1) \right] \exp\left[-a^2\left(1 - \frac{t'}{t_1}\right)^2 \right]$$

En remplaçant les différents paramètres par leurs valeurs, il vient :

$$I_1 = \left(\frac{2dt'}{L^2 t_1^2} - \frac{1}{2t'^2} + \frac{\sqrt{\pi}d}{L^2 t'}\right) erfc\left[\frac{L}{2\sqrt{dt'}}\left(1 - t'/t_1\right)\right]$$

$$+\left[-\frac{2dt'}{L^2 t_2^2} + \frac{1}{2t'^2} - \frac{\sqrt{\pi}d}{L^2 t'}\right] erfc\left[\frac{L}{2\sqrt{dt'}}\left(1 - t'/t_2\right)\right]$$

$$+\left(\frac{2\sqrt{d}}{L} t'^{-\frac{3}{2}}\right)\left(\frac{-1}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} + \frac{t'}{2t_2}\right) \exp\left[-\frac{L^2}{4dt'}\left(1 - t'/t_2\right)^2\right]$$

$$+\left(\frac{2\sqrt{d}}{L} t'^{-\frac{3}{2}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} - \frac{t'}{2t_1}\right) \exp\left[-\frac{L^2}{4dt'}\left(1 - t'/t_1\right)^2\right]$$

$$Calcul\ de\ I_2 = \int_{t_1}^{t_2} \exp\left(\frac{L^2}{d\tau}\right) erfc\left[a\left(1 + t'/\tau\right)\right] \frac{d\tau}{\tau^3}$$

Commençons ici aussi par effectuer un changement de variable :

$$\tau_1 = a\left(1 + t'/\tau\right) \quad alors \quad \frac{d\tau}{\tau^3} = -ba\left(\frac{\tau_1}{a} - 1\right) d\tau_1$$

Il vient :

$$\frac{I_2}{ab} = -\int_{a(1+t'/t_2)}^{a(1+t'/t_1)} \exp\left[c\left(\frac{\tau_1}{a} - 1\right)\right] erfc(\tau_1)\left(\frac{\tau_1}{a} - 1\right) d\tau_1$$

soit :

$$\frac{I_2}{ab} = e^{-c} \int_{a\left(1+\frac{t'}{t_1}\right)}^{a\left(1+\frac{t'}{t_2}\right)} \exp\left(\frac{c}{a}\tau_1\right) erfc(\tau_1)\, d\tau_1$$

$$-\frac{e^{-c}}{a} \int_{a(1+t'/t_1)}^{a(1+t'/t_2)} \tau_1 \exp\left(\frac{c}{a}\tau_1\right) erfc(\tau_1)\, d\tau_1$$

Effectuons le changement de variable suivant : $\tau = \frac{c}{a}\tau_1$, il vient alors :

$$\frac{I_2}{ab} = \frac{a}{c} e^{-c} \int_{c(1+t'/t_1)}^{c(1+t'/t_2)} e^{\tau} erfc\left(\frac{a}{c}\tau\right) d\tau$$

$$-\frac{a}{c^2} e^{-c} \int_{c(1+t'/t_1)}^{c(1+t'/t_2)} \tau e^{\tau} erfc\left(\frac{a}{c}\tau\right) d\tau$$

Pour calculer cette intégrale, nous calculons successivement ses deux termes:

Le premier terme :

Commençons par intégrer par parties le premier terme. Il vient :

$$\frac{c\, I_{21}}{a\, e^{-c}} = \left[e^{\tau} erfc\left(\frac{a}{c}\tau\right) \right]_{c(1+t'/t_1)}^{c(1+t'/t_2)} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{a}{c} e^{\frac{c^2}{4a^2}} \int_{c(1+t'/t_1)}^{c(1+t'/t_2)} \exp\left[\left(\frac{a^2}{c^2}\right)\left(\tau - \frac{c^2}{2a^2}\right)^2 \right] d\tau$$

En effectuant le changement de variable $\tau_1 = \left(\frac{a}{c}\right)\left(\tau - \frac{c^2}{2a^2}\right)$ dans le second terme de cette intégrale, il vient :

$$\frac{cI_{21}}{a\,e^{-c}} = \exp\left[c\left(1+t'/t_2\right)\right]erfc\left[a\left(1+t'/t_2\right)\right] - \exp\left[c\left(1+t'/t_1\right)\right]erfc\left[a\left(1+t'/t_1\right)\right]$$

$$+e^{\frac{c^2}{2a^2}}\,erfc\left\{a\left[\left(1-\frac{c}{2a^2}\right)+\frac{t'}{t_1}\right]\right\} - e^{\frac{c^2}{2a^2}}\,erfc\left\{a\left[\left(1-\frac{c}{2a^2}\right)+\frac{t'}{t_2}\right]\right\}$$

En remplaçant les différents paramètres par leurs valeurs, il vient :

$$I_{21} = \frac{\sqrt{d\,t'}}{2L}e^{\frac{L^2}{d\,t_2}}erfc\left[a\left(1+t'/t_2\right)\right] - \frac{\sqrt{d\,t'}}{2L}e^{\frac{L^2}{d\,t_1}}erfc\left[a\left(1+t'/t_1\right)\right]$$

$$+\frac{\sqrt{d\,t'}}{2L}erfc\left[a\left(-1+t'/t_1\right)\right] - \frac{\sqrt{d\,t'}}{2L}erfc\left[a\left(-1+t'/t_2\right)\right]$$

Le second terme

Commençons par l'intégrer par parties. Il vient :

$$-\frac{c^2 I_{22}}{a\,e^{-c}} = \left[\left(\tau-1\right)e^{\tau}erfc\left(\frac{a}{c}\tau\right)\right]_{c\left(1+t'/t_1\right)}^{c\left(1+t'/t_2\right)} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{a}{c}e^{\frac{c^2}{4a^2}}\int_{c\left(1+t'/t_1\right)}^{c\left(1+t'/t_2\right)}\left(\tau-1\right)\exp\left[-\frac{a^2}{c^2}\left(\tau-\frac{c^2}{2a^2}\right)^2\right]d\tau$$

Le premier terme de cette somme s'écrit :

$$\left[c\left(1+t'/t_2\right)-1\right]e^{c\left(1+t'/t_2\right)}erfc\left[a\left(1+t'/t_2\right)\right]-\left[c\left(1+t'/t_1\right)-1\right]e^{c\left(1+t'/t_1\right)}erfc\left[a\left(1+t'/t_1\right)\right]$$

qui donne le premier terme de I_{22} suivant :

$$-\frac{d^{\frac{3}{2}}t'^{\frac{3}{2}}}{2L^3}\left[c\left(1+t'/t_2\right)-1\right]e^{\frac{L^2}{dt_2}}erfc\left[a\left(1+t'/t_2\right)\right]$$

$$+\frac{d^{\frac{3}{2}}t'^{\frac{3}{2}}}{2L^3}\left[c\left(1+t'/t_1\right)-1\right]e^{\frac{L^2}{dt_1}}erfc\left[a\left(1+t'/t_1\right)\right]$$

En effectuant le changement de variable $\tau_1=\frac{a}{c}\left(\tau-\frac{c^2}{2a^2}\right)$ dans le second terme, celui-ci devient égal à :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{\frac{c^2}{4a^2}}\int_{a\left(1+t'/t_1\right)-\left(c/2a\right)}^{a\left(1+t'/t_2\right)-\left(c/2a\right)}\left[\left(c/a\right)\tau_1+\left(c^2/2a^2\right)-1\right]e^{-\tau_1^2}d\tau_1$$

$$=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{c}{a}e^{\frac{c^2}{4a^2}}\int_{a\left(1+t'/t_1\right)-\left(c/2a\right)}^{a\left(1+t'/t_2\right)-\left(c/2a\right)}2\tau_1 e^{-\tau_1^2}d\tau_1+\left(\frac{c^2}{2a^2}-1\right)e^{\frac{c^2}{4a^2}}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{a\left(1+t'/t_1\right)-\left(c/2a\right)}^{a\left(1+t'/t_2\right)-\left(c/2a\right)}e^{-\tau_1^2}d\tau_1$$

soit :

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{c}{a}e^{\frac{c^2}{4a^2}}\exp\left\{-\left[a(1+t'/t_1)-(c/2a)\right]^2\right\}-\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{c}{a}e^{\frac{c^2}{4a^2}}\exp\left\{-\left[a(1+t'/t_2)-(c/2a)\right]^2\right\}$$

$$+\left(\frac{c^2}{2a^2}-1\right)e^{\frac{c^2}{4a^2}}erfc\left[a\left(1+\frac{t'}{t_1}\right)-\frac{c}{2a}\right]-\left(\frac{c^2}{2a^2}-1\right)e^{\frac{c^2}{4a^2}}erfc\left[a\left(1+\frac{t'}{t_2}\right)-\frac{c}{2a}\right]$$

Le second terme de I_{22} est par conséquent:

$$-\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{c}\exp\left\{-\left[a(1+t'/t_1)-(c/2a)\right]^2\right\}+\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{c}\exp\left\{-\left[a(1+t'/t_2)-(c/2a)\right]^2\right\}$$

$$-\frac{a}{c^2}\left(\frac{c^2}{2a^2}-1\right)erfc\left[a(1+t'/t_1)-(c/2a)\right]+\frac{a}{c^2}\left(\frac{c^2}{2a^2}-1\right)erfc\left[a(1+t'/t_2)-(c/2a)\right]$$

et en remplaçant les paramètres par leurs expressions, il vient :

$$-\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{dt'}{L^2}\exp\left\{-\left[a(1+t'/t_1)-(c/2a)\right]^2\right\}+\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{dt'}{L^2}\exp\left\{-\left[a(1+t'/t_2)-(c/2a)\right]^2\right\}$$

$$-\frac{d^{\frac{3}{2}}t'^{\frac{3}{2}}}{2L^3}\left(\frac{2L^2}{dt'}-1\right)erfc\left[a(1+t'/t_1)-(c/2a)\right]+\frac{d^{\frac{3}{2}}t'^{\frac{3}{2}}}{2L^3}\left(\frac{2L^2}{dt'}\right)erfc\left[a(1+t'/t_2)-(c/2a)\right]$$

Enfin, L'intégrale I_2 s'écrit :

$$I_2 = \frac{d}{L^2}\frac{1}{t'}e^{\frac{L^2}{dt_2}}erfc\left[a\left(1+t'/t_2\right)\right]-\frac{d}{L^2}\frac{1}{t'}e^{\frac{L^2}{dt_1}}erfc\left[a\left(1+t'/t_1\right)\right]$$

$$+\frac{d}{L^2}\frac{1}{t'}erfc\left[a\left(-1+t'/t_1\right)\right]-\frac{d}{L^2}\frac{1}{t'}erfc\left[a\left(-1+t'/t_2\right)\right]$$

$$-\frac{d^2}{L^4}\left[c\left(1+t'/t_2\right)-1\right]e^{\frac{L^2}{dt_2}}erfc\left[a\left(1+t'/t_2\right)\right]+\frac{d^2}{L^4}\left[c\left(1+t'/t_1\right)-1\right]e^{\frac{L^2}{dt_1}}erfc\left[a\left(1+t'/t_1\right)\right]$$

$$-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{d^{\frac{3}{2}}}{L^3\sqrt{t'}}\exp\left\{-\left[a\left(1+t'/t_1\right)-\left(c/2a\right)\right]^2\right\}+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{d^{\frac{3}{2}}}{L^3\sqrt{t'}}\exp\left\{-\left[a\left(1+t'/t_2\right)-\left(c/2a\right)\right]^2\right\}$$

$$-\frac{d^2}{L^4}\left(\frac{2L^2}{dt'}-1\right)erfc\left[a\left(1+t'/t_1\right)-\left(c/2a\right)\right]+\frac{2d}{L^2t'}erfc\left[a\left(1+t'/t_2\right)-\left(c/2a\right)\right]$$

Finalement, nous pouvons écrire l'expression de I :

$$I[t_1;t_2;t;d]=\left(\frac{2dt'}{L^2t_1^2}-\frac{1}{2t'^2}+\frac{\sqrt{\pi}d}{L^2t'}\right)erfc\left[a\left(1-\frac{t'}{t_1}\right)\right]$$

$$+\left(-\frac{2dt'}{L^2t_2^2}+\frac{1}{2t'^2}-\frac{\sqrt{\pi}d}{L^2t'}\right)erfc\left[a\left(1-\frac{t'}{t_2}\right)\right]$$

$$+\left(\frac{2\sqrt{d}}{L}t'^{\frac{-3}{2}}\right)\left(\frac{-1}{\sqrt{\pi}}-\frac{1}{2}+\frac{t'}{2t_2}\right)\exp\left[-a^2(1-t'/t_2)^2\right]$$

$$+\left(\frac{2\sqrt{d}}{L}t'^{\frac{-3}{2}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}+\frac{1}{2}-\frac{t'}{2t_1}\right)\exp\left[-a^2(1-t'/t_1)^2\right]$$

$$+\frac{d}{L^2t'}e^{\frac{L^2}{dt_2}}erfc\left[a(1+t'/t_2)\right]-\frac{d}{L^2t'}e^{\frac{L^2}{dt_1}}erfc\left[a(1+t'/t_1)\right]$$

$$+\frac{d}{L^2t'}erfc\left[a(-1+t'/t_1)\right]-\frac{d}{L^2t'}erfc\left[a(-1+t'/t_2)\right]$$

$$-\frac{d^2}{L^4}\left[c(1+t'/t_2)-1\right]e^{\frac{L^2}{dt_2}}erfc\left[a(1+t'/t_2)\right]$$

$$+\frac{d^2}{L^4}\left[c(1+t'/t_1)-1\right]e^{\frac{L^2}{dt_1}}erfc\left[a(1+t'/t_1)\right]$$

$$-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{d^{\frac{3}{2}}}{L^3\sqrt{t'}}\exp\left\{-\left[a(1+t'/t_1)-(c/2a)\right]^2\right\}$$

$$+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{d^{\frac{3}{2}}}{L^3\sqrt{t'}}\exp\left\{-\left[a(1+t'/t_2)-(c/2a)\right]^2\right\}$$

$$-\frac{d^2}{L^4}\left(\frac{2L^2}{dt'}-1\right)erfc\left[a(1+t'/t_1)-(c/2a)\right]$$

$$+\frac{2d}{L^2t'}erfc\left[a(1+t'/t_2)-(c/2a)\right]$$