50376 1993 141

50376 1993 n° d'ordre : ¹⁰⁹⁵ 141

THESE

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE EN GEOSCIENCES Spécialité: Hydrogéologie Quantitative

par

Khalid ANOUAR



Rôle de la diffusion moleculaire gans les transferts de masse: Application aux milieux à double porosité

Soutenue le 18 Février 1993 devant la commision d'examen:

Président :	M ^r Jacques PAQUET, Professeur Lille I	
Rapporteurs:	M ^r Michel BAKALOWICZ, chargé de recherches C.N.R.S., Moulis M ^r Jean-Pierre FAILLAT, Professeur Brest	
Directeur de Thèse:	M ^r Norbert CRAMPON, Professeur Lille I	
Examinateurs:	M ^r Rachid BENYAKHLEF, Directeur Général REX-REMINEX (ONA) M ^r Francis LUCK, Responsable de Groupe, Centre de Recherches de la Compagnie Générale des Eaux (Anjou Recherches)	

RESUME

Les transferts de masse dans les milieux poreux saturés à double porosité ne peuvent être approchés par une fonction de transfert solution de l'équation classique de convection-dispersion. Cette dernière augmentée d'un terme source ou puits reflétant les échanges de soluté entre deux fractions de l'espace poral interessé par le flux de matière, permet d'obtenir des signaux asymétriques superposables aux courbes de restitution obtenues à partir des traçages expérimentaux sur colonne de laboratoire.

La comparaison des résultats de deux modèles conceptuels basés sur cette approche (modèle de capacitance et modèle de la sphère poreuse) a permis de mettre en évidence le rôle joué par la diffusion moléculaire lors du déplacement des solutés dans les milieux à double porosité.

La dispersion cinématique qui est due à la variabilité des vitesses microscopiques de chaque molécule et la diffusion moléculaire, sont deux phénomènes qui ont pour conséquence principale de dévier les particules de traceur de la trajectoire qui s'apparente le plus à une ligne droite entre l'entrée et la sortie d'un système traçage; ce rôle justifie le traitement de l'équation classique de dispersion-convection dans le cadre de la géométrie des fractales.

Cette approche nous a permis de reconstituer les différents régimes d'écoulement à partir des dimensions fractales et des vitesses interstitielles et de mettre l'accent sur le champs d'action de la diffusion moléculaire. Elle nous a permis par ailleurs, de suivre l'évolution de la dispersivité en fonction des distances d'investigation.

ABSTRACT

Mass transfer in saturated multiporous media can't be approached by a transfer function solution of the classical convection-dispersion equation. The latter, after addition of a sink or source term wich reflects exchange of solute between two fractions of the pore space concerned by mass flow, allows us to reproduce asymetric responses superimposable on the breakthrough curves obtained by tracer tests on laboratory packed column.

The comparison of the results of two conceptual models based on these principles (Capacitance and Porous Sphere ones) allowed us to clear the contribution of molecular diffusion when solute is moving through multiporous media.

Cinematic dispersion which is due to microscopic variability of particles velocity and molecular diffusion, are two phenomena wich main action is to deflect particles of tracer from the trajectory wich is closely connected to a straight line; these effects vindicate the treatement of the classical convection-dispersion equation in the frame of fractal geometry.

These approach allowed us to reconstitute the different flow rating from fractal dimensions and interstitial velocities and also to show the actionfield of molecular diffusion. Besides, it allowed us to follow the evolution of the dispersivity according to travelled distance.

AVANT-PROPOS

La tradition veut que cet espace soit consacré aux remerciements que l'impetrant fait aux personnes qui l'ont aidées, directement ou indirectement, tout le long des années qu'a duré son travail. Dans le respect de cette tradition, et par respect à toutes ces personnes; qu'il me soit permi, ici, de les citer et de leur faire part de mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur Norbert CRAMPON, Directeur de la Jeune Equipe, 231 "Hydrogéologie, structure et matériaux des milieux carbonatés" de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, m'a accueilli au sein de son équipe et m'a confié ce sujet, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Monsieur le Professeur Jacques PAQUET de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, a accepté de présider ce jury, je l'en remercie vivement.

Monsieur Michel BAKALOWICZ, Chargé de Recherches au C.N.R.S., a accepté la lourde tâche de rapporter ce mémoire, je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur le Professeur Jean-Pierre FAILLAT de l'Université des Sciences et Techniques de Brest, est également rapporteur de ce travail, ce dont je le remercie bien vivement.

Monsieur Rachid BENYAKHLEF, Directeur Général de la société REX-REMINEX à Casablanca (Omnium Nord Africain) qui a accepté d'examiner ce travail, qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Monsieur Francis LUCK, Responsable de Groupe au Centre de Recherches de la Compagnie Générale des Eaux (Anjou Recherches), qui a accepté d'examiner ce mémoire et qui m'a procuré le matériau industriel à la base d'une grande moitié de ce travail, qu'il en soit vivement remercié.

Je suis reconnaissant à Monsieur Hassan SMAOUI, Doctorant au Laboratoire de Mathématiques Appliquées de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sans qui les différents logiciels informatiques utilisés n'auraient pu voir le jour.

Je voudrais également remercier Monsieur Martial CARRIDROIT, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui a réalisé les photographies au microscope à balayage. Monsieur Daniel DEVRED, Maître de conférences à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse), qui a effectué les essais au porosimètre de Lobelle.

Pour l'ambiance agréable dans laquelle s'est déroulé ce travail, les discussions scientifiques ou non, leur sympathie, leur aide lors des coups de feu, les moments de détente, je remercie Mesdemoiselles K. Moufti, I. Quenton et Messieurs M. Carridroit, J.-P. Colbeaux, F. Delay, M. Dzikowski, B. El mansouri, L. Hanich, E. Hosseini, C. et A. Katir, Ch. Lamouroux, A. Maqsoud, je ne saurai oublier les autres chercheurs et personnels de l'Unité de Formation et de Recherches des Sciences de la Terre qui, un jour ou l'autre m'ont aidé.

Je dédie enfin ces quelques pages à mes parents, à mon épouse Rajae et à ma fille Dounia qui ont su attendre patiemment au cours de ces longues années l'achévement de ce travail.

INTRODUCTION GENERALE	
Première partie	
APPROCHE EXPERIMENTAL LA FLUORESCEINE SODIQUE	E ET ANALYTIQUE DE LA DIFFUSION DE DANS L'EAU ET DANS LA CRAIE
Chapitre I	5
DETERMINATION DIFFUSION MO SODIQUE DANS	N EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DECULAIRE DE LA FLUORESCEINE L'EAU
INTRODUC - MODELE - MODEL CONCLUSK	TION 5 E CYLINDRIQUE 9 E SPHÉRIQUE 1 3 ON 1 8
Chapitre II	
DÉTERMINATION DIFFUSION MO SODIQUE DANS	N EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DECULAIRE DE LA FLUORESCEINE LA CRAIE
INTRODUC I- MILIEU II- MILIEU CONCLUSK	TION
Deuxième partie	
MODELISATION DES PH RECHERCHE DES FACTEUR TEMPS DE SEJOUR	IENOMENES HYDRODISPERSIFS - RS MODIFIANT LES DISTRIBUTIONS DE
Chapitre III	
DISPERSION HY LES COURBES D	DRODYNAMIQUE - CONSEQUENCES SUR E RESTITUTION
INTRODUC III.1- Disp anormale, III.1	TION
.1 .1 .1	faisceau de tubes capillaires

CONCLUSION	36
Chapitre IV	37
MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSFERT DE MASSE DANS LES MILIEUX HETEROGENES	
INTRODUCTION	37
IV.1- Modèle de capacitance IV.1.1- Méthode de résolution numérique	
IV.1.2- Discretisation IV.1.3- Etude de la sensibilité du modéle	
aux différents paramètres	43
IV.1.3.1- Effet de la fraction mobile	
IV.1.3.2- Effet du coefficient de	43
transfert de masse	4 4
IV.2- Modéle de la sphére poreuse	45
IV.2.1- Discrétisation	4 6
IV.2.1.1- Espace	46
IV.2.1.2- Temps	
IV.2.1.2.1- 1 ^{ere} étape	47
IV.2.1.2.2-2 ^{ième} Etape	49
Chapitre V	53
INTERPRETATION DES TRAÇAGES SUR COLONNE DE LABORATOIRE	
INTRODUCTION	53
V.I- Présentation de la colonne	53
V.2- Présentation du matériau industriel	55
V.2.1- Microscopie électronique	55
V.2.2- Essais diffusits	
V.2.3- Essais au Picnometre	
V.2.3- Adsorption gazeuse B.E.I.	
V.2.4- Porosimetre de LOEBELL	5 /
v.2.5- Estimation de la porosite	E 0
V 2 6 Tragados réalisés et traitement des	
données expérimentales	5.8
V 3- Identification des paramètres	
CONCLUSION	
Troisième partie	
APPROCHE FRACTALE DES PHENOMENES HYDRODISPERSIFS	
Chapitre VI	77
ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DISPERSIVITE AVEC LA DISTANCE D'INVESTIGATION	
INTRODUCTION	77

VI.1- Mathématiques des Fractales
VI.1.2- Analyse theorique
VI.1.3- Conditions aux limites et initiales
VI.1.4- Détermination de la dimension
fractale 85
VI.1.5- Choix de l'échelle de mesure de $arepsilon$
VI 2- Algorithme prediction-correction 86
Vilz Algorithme prediction concertion
Chapitre VII87
MOUELE FRACTALE DE TRANSFERT DE MASSE
INTRODUCTION
Méthode de résolution (méthode des éléments
finis) 88
1110,
Chapitre VIII
APPLICATION ALLY RESULTATS DES TRACAGES SUR
Résultats et discussion
Conclusion
CONCLUSION GENERALE
BIBLIOGRAPHIE 111

.

.

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des variations naturelles des informations transportées par l'eau (quantité, qualité), est l'une des voies d'investigation qui s'offrent à l'hydrogéologue pour mieux comprendre les modalités de circulation des eaux souterraines. Les éléments dissous ou solides transportés fournissent alors une information globale sur le fonctionnement de l'ensemble ou tout au moins, d'une partie de l'hydrosystème.

Cependant, cette démarche est limitée dans deux cas:

- Si l'aquifère présente une forte hétérogénéité, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement dans les différentes parties de son hétérogénéité, donc de rechercher des marqueurs permettant de différencier les fonctionnements locaux.

- Si l'écoulement dans l'aquifère est trop lent pour qu'un marqueur naturel informe sur le fonctionnement, on fait alors appel, entre autres, à la technique du traçage pour connaître le fonctionnement des aquifères. L'injection d'un traceur, fournit à la sortie de l'hydrosystème une réponse caractérisant les modalités de déplacement des molécules de l'eau à travers l'aquifère.

Cette technique est également mise en œuvre dans un but appliqué qui consiste à connaître le devenir d'une pollution accidentelle. Etape de prévision, nécessaire à la définition des périmètres de protection.

Cependant, la technique du traçage se heurte à certaines difficultés, dont la première est liée à la nature du traceur qui est choisi pour caractériser l'écoulement de l'eau et pour prévoir le passage d'un polluant. A ce stade, le problème revient à connaître en fait les relations entre le traceur, son support (l'eau) et le milieu poreux constituant l'aquifère. Tant que l'écoulement est rapide, le comportement propre du traceur (diffusion, réactivité chimique, ...) est négligeable. En revanche, lorsque l'écoulement devient lent, cas de la plupart des nappes, le comportement du traceur intervient dans la forme de la réponse recueillie à la sortie de l'hydrosystème.

Pour faire la part du fonctionnement de l'aquifère et du comportement du traceur, l'approche classique consiste à recourir à des modèles dont les paramètres sont fixés (ou calés) plus ou moins arbitrairement.

L'intensification de l'exploitation des eaux souterraines dans la craie nécessite leur protection et, donc, la connaissance des conditions d'écoulement souterrains dans leur détail. Or, la craie présente un fort contraste de ses transmissivités et une porosité

élevée, caractères propres à faire apparaître dans les réponses des traçages, le comportement même du traceur utilisé.

Dans ces conditions, le recours aux modèles classiques présente des inconvénients, ou même des risques certains, en particulier concernant la confusion entre la réactivité chimique du traceur (adsorption - désorption par exemple) et sa simple diffusion moléculaire liée à une caractéristique physique du milieu.

Durant les deux dernières décennies, un effort considérable de recherches a été focalisé sur la description mathématique des courbes de restitution asymétriques obtenues à partir du déplacement de solutions miscibles dans des milieux poreux saturés. La vérification de la validité de ces modèles basée sur la reproductibilité des courbes expérimentales, ne peut être rigoureuse que si tous les paramètres du modèle sont mesurés et/ou estimés indépendamment des courbes de restitution à simuler. Les techniques expérimentales permettant de mesurer ces paramètres étant d'une réalisation lourde et complexe, ces derniers sont alors le plus souvent estimés par calage sur les données expérimentales (van Genuchten et Wierenga, 1977; van Genuchten et al., 1977; Gaudet et al., 1977; Rao et al., 1979).

Toutefois, il ne s'agit pas uniquement de faire de la science fondamentale pour comprendre et de représenter un phénomène avec un haut degré de précision. Il s'agit surtout de ne retenir, parmi les phénomènes générés par l'approche théorique fondamentale, que ceux qui sont prépondérants dans le problème concret posé. C'est le principe de l'approche systémique qui va chercher dans la science du connu la méthode utile et adaptée au problème à résoudre.

L'objectif essentiel vers lequel la première partie de ce travail est orientée est la détermination à l'aide de techniques experimentales simples, fiables et reproductibles, des coefficients de diffusion moléculaire de l'uranine dans l'eau et dans la craie (roche poreuse) consolidée et désagrégée. Ces expérimentations constituent l'étape préliminaire à la modélisation des transferts de l'uranine dans les milieux à double porosité, qui nous permettra à travers les deux dernières parties de ce mémoire d'interpréter les résultats de traçage effectués sur colonne de laboratoire et d'apporter notre contribution à la compréhension des phénomènes de transfert de masse dans les milieux hétérogènes.

La démarche à suivre pour développer un modèle prédictif décrivant le transfert de solutés peut être résumée comme suit: Partant d'un problème concret, des analyses simples (composition de l'eau, texture et composition du solide, température, ...)

- 2 -

suggérent quelques processus fondamentaux. Par exemple: la présence d'argile induit l'échange d'ions, ...

Ces processus étant reconnus, on établit un plan d'expérimentation en deux étapes:

- on cherche d'abord des conditions expérimentales simples permettant d'exciter simultanément un nombre minimum d'interactions. Une analyse qualitative des résultats expérimentaux doit permettre de confirmer ou d'infirmer le rôle de l'interaction supposée. Eventuellement des remises en cause des interprétations préliminaires doivent intervenir dès cette étape et de nouveaux processus doivent être invoqués.

- dans la seconde étape on met au point un modèle mathématique de représentation permettant d'ajuster les paramètres d'interaction sur les résultats quantitatifs des expériences. Il ne s'agit pas encore d'un modèle vraiment prédictif.

Ce n'est qu'après avoir passé en revue toutes les interactions qui se sont manifestées lors des expériences précédentes que l'on peut mettre en forme un modèle général prenant en compte l'ensemble des processus.

Ce nouveau modèle reçoit les valeurs des paramètres déterminés dans les étapes cidessus, il ne comporte donc aucun paramètre ajustable.

Revenant au problème concret initial, on établit un dernier plan d'expérimentation mettant en jeu tous les processus et l'on compare les résultats expérimentaux aux previsions du modèle sans aucun ajustement. C'est l'étape de validation qui, si elle réussit, permet d'affirmer que l'on a obtenu un modèle prédictif apportant la connaissance nécessaire à une action ultérieure sur le terrain. En cas d'echec il faut revenir aux étapes de mise en évidence et de quantification des interactions de base.

Les travaux antérieurs de Devred (1984) et de Kintzoungoulou (1990) sur la cinétique de sorption de l'uranine sur la craie (expériences menées en mode statique) confirment qu'il n'existe aucune affinité de type traceur-substrat.

Les travaux de Wang (1987) et de Porel (1988) sur le même couple traceursubstrat menés en mode dynamique montrent que le transfert de ce soluté dans une colonne remplie de granules de craies ne peut être explicité dans sa totalité par la solution classique de dispersion (alors qu'il l'est pour une colonne remplie de graviers).

Wang (1987), présente un modèle numérique qui tient compte de l'écoulement de type radial convergent en milieu verticalement hétérogène et de l'échange de type de diffusion moléculaire dans la matrice poreuse. Il arrive à reproduire à l'aide de ce modèle les courbes expérimentales de restitution obtenues sur le site de Béthune (Pas-de-Calais).

Porel (1988), arrive à une interprétation selon un modèle bicouche (Sauty, 1977), tout en mettant en évidence la superposition d'un écoulement intergranulaire et un transfert lié à la matrice ou aux fines.

On peut retenir de ces travaux les éléments suivants sur lesquels reposera cette étude: - Aucune affinité chimique entre la fluorescéine sodique et la craie.

- Incapacité de la solution classique de l'équation de dispersion de reproduire les courbes concentrations-temps obtenues sur la craie granulaire.

- Possibilité d'interpréter les phénomènes dispersifs qui prennent naissance dans un materiau tel que la craie par des modèles dispersifs sur lesquels seront greffés des termes source ou puits. Ces derniers pourront traduire l'existence de phénomènes de transfert de masse entre deux phases où le module vitesse est déterminant.

Première partie

APPROCHE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE DE LA DIFFUSION DE LA FLUORESCEINE SODIQUE DANS L'EAU ET DANS LA CRAIE

Chapitre I

DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLECULAIRE DE LA FLUORESCEINE SODIQUE DANS L'EAU

INTRODUCTION

Mis en contact, deux éléments chimiquement ou isotopiquement différents s'interpénétrent l'un l'autre. Ce phénomène peut se produire par convection (en particulier dans les gaz et les liquides) ou par diffusion. Dans le phénomène de convection, l'interpénétration se produit par des courants de matière localisés ou macroscopiques. De nombreux atomes ou molécules ont alors la même vitesse en un point et en un instant donnés. Dans le phénomène de diffusion par contre, chaque molécule ou atome se déplace de manière aléatoire, quasi-indépendamment des autres espèces diffusantes.

Seul le transport de matière par diffusion est envisagé dans le cadre de cette étude où nous tenterons de déterminer expérimentalement un paramètre physique de ce phénomène, en l'occurence le coefficient de diffusion moléculaire d'une espèce chimique, à savoir la fluorescéine sodique (appelée communément uranine). Ce colorant organique soluble dans l'eau et de toxicité négligeable est depuis fort longtemps utilisé comme traceur permettant de décrire le mouvement de l'eau souterraine. Il a l'avantage d'être facile à détecter et relativement bon marché. Son inconvénient est l'adsorption sur les minéraux argileux, les variations de stabilité avec le pH et la température, et la décomposition par la lumière.

C'est en 1855 que les bases théoriques des phénomènes de diffusion ont été établies par Fick. Elles expriment au même titre qu'un flux de chaleur ou qu'une densité de courant électrique, un flux d'atomes dans une direction donnée de l'espace qui est relié à la variation de la concentration spatiale par le coefficient de diffusion; dans ce cas, et c'est l'énoncé de la première loi de Fick, il exprime simplement la variation du

(1.1)

parcours quadratique moyen par unité de temps. La deuxième loi de Fick exprime la conservation des atomes de soluté, son expression aux dérivées partielles, du premier ordre en t et du second ordre en x, permet d'obtenir l'évolution de la concentration du soluté si une condition initiale et deux conditions aux limites sont imposées au système. L'analyse d'une telle évolution fournit ainsi une mesure du coefficient de diffusion moléculaire. Ce dernier dépend de la concentration du soluté dans le milieu étudié et est donc variable quand il existe un gradient de concentration. Cependant, quand celui-ci est très faible (concentration de la solution inférieure à 10⁻⁴ mole.l⁻¹), ses effets peuvent être négligés, et l'on peut alors traiter le coefficient de diffusion comme une constante (Calvet et Hubert, 1979).

En plus de sa dépendance vis-à-vis de la concentration du soluté, le coefficient de diffusion moléculaire caractérise une mobilité à une température définie; par conséquent, il obéit comme tous les phénomènes activés thermiquement à une relation exponentielle du type équation de Boltzmann, appelée relation d'Arrhenius dont l'expression est:

$$D_0 = D^\circ \exp(-Q/RT)$$

Q : Energie d'activation du système

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

T : Température absolue de diffusion (K)

D°: Facteur de fréquence de mêmes dimensions que D_o, sa valeur est celle de D_o

Les premières théories de la diffusion à l'état liquide ont consisté à envisager le déplacement de sphères dures (ions) à travers un fluide visqueux. Le solvant est alors assimilé à un milieu continu n'interagissant pas avec les particules, ou les ions, qui diffusent.

L'équation de Stokes-Einstein (1905) relie le coefficient de diffusion à la dimension r de la particule qui diffuse:

$$D_{o} = kT / 6\pi\eta r$$
(I.2)
k : Constante de Boltzmann (1,38.10⁻²³ J.K⁻¹)

 η : Viscosité dynamique de la solution (Kg.m⁻¹.s⁻¹ ou Pa.s)

Cette relation est dérivée de la théorie hydrodynamique et résulte d'un bilan entre la force de résistance au déplacement de la particule diffusante et l'effet de l'agitation thermique. Cette hypothése suppose que les ions ou molécules du soluté qui diffusent

soient de grande taille par rapport à ceux ou celles du solvant et que le déplacement s'effectue sans qu'il soit entravé par la présence des autres molécules de soluté (solution diluée).

Elle se prête cependant à plusieurs critiques dont la première fut émise par Sutherland (1905), qui proposa une relation tenant compte de la différence de taille entre les particules du solvant et celles du soluté.

Swalin (1905) au contraire, propose une théorie basée sur un mécanisme de fluctuations statistiques, mieux adaptée que les précédentes: un atome, considéré comme une sphère dure, est en mouvement dans le volume libre laissé par ses plus proches voisins jusqu'à ce qu'une fluctuation locale lui permette de s'échapper. Son modèle permet également de prévoir une augmentation de l'énergie d'activation (Q) avec la température.

Nernst (1905) cependant, relie le coefficient de diffusion moléculaire à la quantité d'électricité transférée à travers une unité de surface, par unité de gradient de potentiel par unité de temps; ce qui revient à faire une mesure de conductivité des espèces ioniques diffusantes. l'expression de sa relation est:

$$D_{0} = \frac{R T}{F^{2}} \left(\frac{(\gamma_{1} + \gamma_{2}) (\lambda_{1}^{0} \lambda_{2}^{0})}{\gamma_{1} |z_{1}| \lambda_{1}^{0} + \lambda_{2}^{0}} \right)$$
(1.3)

R : constante des gaz parfaits = 8,32 J.mole⁻¹ K⁻¹

F : Faraday = 96 500 C

T : température absolue (K)

Z₁ : valence du cation

 γ_1 , γ_2 : nombre respectif d'anions et de cations formés à partir d'une seule molécule $\lambda_1^0 \lambda_2^0$: conductivités équivalentes ioniques

Le calcul des coefficients de diffusion est basé sur des mesures de concentration du soluté qui diffuse dans le système expérimental. En connaissant les conditions aux limites du modèle, une relation peut être établie entre le coefficient de diffusion, les concentrations mesurées et la durée de la diffusion. Les méthodes expérimentales peuvent être classées en deux groupes:

- celles basées sur deux compartiments à concentrations différentes supposées uniformes et entre lesquels un transfert de masse se réalise par diffusion en régime quasi-stationnaire.

- celles dans lesquelles un soluté diffuse en régime non stationnaire.

Les concentrations en soluté dans le cas des méthodes du premier groupe sont déterminées au début et à la fin de l'essai. A partir du bilan des masses sur les deux compartiments, on peut dériver l'équation permettant le calcul du coefficient de diffusion.

Dans le cas des méthodes non stationnaires, les concentrations en soluté sont mesurées de façon continue dans une section donnée du champ de diffusion ou, après un temps de diffusion donné, on relève le profil des concentrations par exemple en subdivisant le modèle de diffusion en plusieurs tranches sur lesquelles on détermine une concentration moyenne. Le coefficient de diffusion peut être alors déduit à partir de l'équation de diffusion intégrée.

La technique utilisée ici pour la mesure de ce coefficient figure parmi les méthode du second groupe et se rapproche des méthodes utilisées pour évaluer l'effet d'obstruction des gels d'agar sur le coefficient d'autodiffusion (Slade et al., 1966; Djelveh et al., 1989) et pour la mesure des coefficients de diffusion moléculaire dans les produits alimentaires gélifiés (Belton et Wilson, 1982). Ces techniques utilisent des modèles constitués de solutions immobilisées par des proportions en poids décroissantes d'un gel d'agarose. L'extrapolation vers la concentration nulle en agarose, permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion dans l'eau.

Chapitre 1

I- MODELE CYLINDRIQUE

Le modèle est préparé à partir d'une solution d'uranine à 22500 µg.l⁻¹, additionnée de fractions en poids d'agarose (1; 1,5; 2; 2,5; 3 et 3,5%), soumise à l'agitation et chauffée jusqu'à fusion du gélifiant (à environ 100°C). Le mélange est coulé dans un moule cylindrique en plexiglas de 2,4 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur et refroidit à la température ambiante. Il est ensuite immergé dans dix fois son volume d'eau (90 ml pour 9 ml) préalablement thermostatée à 12°C. La solution est soumise à l'agitation de manière à réduire l'épaisseur de la couche limite au contact du cylindre d'agarose.

La teneur en uranine de la solution est mesurée en continu par fluorescence à 490 nm, à l'aide d'un fluorimètre TURNER 111, équipé d'une cuve à circulation de 2 cm de trajet optique. Le débit de la pompe peristaltique est réglé à 0,41 ml.s⁻¹. Le schéma de l'appareillage est donné en figure I.1.



Agitateur magnétique

Figure I.1: Schéma du dispositif expérimental

L'intersection entre un cylindre infini et une tranche de matière constitue un cylindre fini à travers lequel les transferts de masse s'effectuent radialement et axialement. Des solutions analytiques à l'équation aux dérivées partielles traduisant la seconde loi de Fick exprimée en coordonnées cylindriques (I.4), sont proposées par Crank (1975)

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{D_0}{r} \left(r \frac{\delta^2 C}{\delta r^2} + \frac{\delta C}{\delta r} \right)$$
(I.4)

pour les conditions initiales et aux limites suivantes:

 $C=C_0$; t=0; 0<r<R (R: rayon du cylindre)

$$\frac{\delta C}{\delta r} = 0 \quad ; \quad r = R \quad ; \quad t > 0$$

La convergence de ces solutions est conditionnée par les temps de diffusion sur lesquels s'effectue le calcul. Elles supposent l'immersion dans un volume réduit soumis à une agitation parfaite.

Posons:

 $\frac{M_t}{M_{\infty}}$: Rapport des masses de soluté ayant diffusé au temps t et à un temps infini

Pour la tranche de matière

pour des temps longs, la solution est:

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha (1 + \alpha)}{1 + \alpha + \alpha^{2} q_{n}^{2}} \exp\left(-\frac{D_{o} q_{n}^{2} t}{L^{2}}\right)$$
(1.5)

qn: racines positives non nulles de

 $\tan q_n = -\alpha q_n$ (1.6) $\alpha = \frac{V_L}{V_{Cyl}}; V_L \text{ et } V_{Cyl} \text{ sont les volumes respectifs de la solution d'immersion et du$

modèle.

Pour des temps courts:

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = (1 + \alpha) \left[1 - \exp\left(\frac{D_{o} t}{L^{2} \alpha^{2}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{D_{o} t}{L^{2} \alpha^{2}}\right)^{1/2} \right]$$
(1.7)

Pour le cylindre infini

pour des temps longs:

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha (1 + \alpha)}{4 + 4\alpha + \alpha^{2} q_{n}^{2}} \exp\left(-\frac{D_{0} q_{n}^{2} t}{L^{2}}\right) \qquad (1.8)$$

qn: racines positives non nulles de:

$$\alpha q_{n} J_{0} (q_{n}) + 2J_{1} (q_{n}) = 0$$
(1.9)

 J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1

Pour des temps courts:

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = \frac{(1+\alpha)}{(1+\alpha/4)} \left[1 - \exp\left\{4\left(1+\frac{\alpha}{4}\right)^{2} \left(\frac{D_{0} t}{L^{2} \alpha^{2}}\right)\right\}\right] \operatorname{erfc}\left[2\left(1 + \frac{\alpha}{4}\right) \left(\frac{D_{0} t}{L^{2} \alpha^{2}}\right)^{1/2}\right] \quad (1.10)$$

Le rapport $\frac{M_1}{M_{\infty}}$ pour la diffusion à travers le cylindre fini est obtenu en appliquant la loi de Newman (1930):

$$\begin{bmatrix} \underline{M}_{t} \\ \underline{M}_{\infty} \end{bmatrix}_{0} = 1 - \left\{ \begin{bmatrix} 1 & -\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \end{bmatrix}_{1} & \begin{bmatrix} 1 & -\frac{M_{t}}{M_{\infty}} \end{bmatrix}_{2} \right\}$$
(1.11)

Les indices 0, 1 et 2 correspondent respectivement aux cylindres fini, infini et à la tranche de matière. Il est donc possible de calculer un coefficient de diffusion pour chaque masse ayant diffusé à un instant donné.

La méthode de convergence de Newton pour la résolution des intégrales fut adoptée pour tous nos calculs.

Les résultats obtenus pour chaque fraction en agarose (pour chacune d'elles, les expériences ont été reconduites 3 fois), sont regroupés dans le tableau l.1.

L'extrapolation à une proportion nulle en gel (figure 1.2), donne un coefficient de diffusion moléculaire de l'uranine dans l'eau de $3,07 \ 10^{-5} \ cm^2.s^{-1}$ à $12^{\circ}C$.



Figure I.2 : Coefficient de diffusion moléculaire de la fluorescéine sodique à 12°C en fonction du pourcentage pondéral en agarose

Pourcentage en poids d'agarose	Coefficient de diffusion moléculaire moyen (10 ⁻⁵ cm ² .s ⁻¹)	
1	2,74	
1,5	2,61	
2	2,29	
2,5	1,93	
3	1,62	
3,5	1,49	

 Tableau I.1: coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau de la fluorescéine sodique pour différents pourcentages pondéraux en agarose

II- MODÉLE SPHÉRIQUE

Dans le but de vérifier la validité de ce résultat, et a fortiori celle de la méthodologie et de la théorie exposées ci-dessus; la même procédure expérimentale a été suivie pour élaborer un modèle sphérique à partir d'une solution d'uranine à 6750 µg.l⁻¹, avec des volumes de 26,6 ml pour le modèle et de 266 ml pour la solution d'immersion. Quatre essais à pourcentage en poids d'agarose décroissant de 2,5% à 1% ont été réalisés et reconduits trois fois.

La solution analytique de l'équation de diffusion monodimensionnelle exprimée en coordonnées sphériques (I.12) est donnée par Crank (1975):

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_0 \left(\frac{\delta^2 C}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta C}{\delta r} \right)$$
(1.12)

pour les conditions initiales et aux limites suivantes:

$$C = C_0; 0 < r < R; t = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad ; \quad r = R \quad ; \quad t > 0$$

Pour des temps longs:

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha (\alpha + 1) \exp (-D_{0}q_{n}^{2} t / \alpha^{2})}{9 + 9\alpha + q_{n}^{2}\alpha^{2}}$$
(1.13)

où q_n sont les racines positives non nulles de :

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2}$$
(I.14)

et $\alpha = \frac{V_L}{V_s}$, le rapport des volumes de la solution et de la sphère.

Sachant que pour les faibles valeurs de temps, les taux de soluté diffusant à travers la sphère sont très élevés, Carman et Haul (1954; in Crank, 1975) ont proposé une

solution à l'équation (I.12) dans le but de corriger les fortes valeurs qui seraient obtenues à partir de la relation (I.13).

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = (1 + \alpha) \left[1 - \frac{\gamma_{1}}{\gamma_{1} + \gamma_{2}} e \operatorname{erfc} \left\{ \frac{3\gamma_{1}}{\alpha} \right\} \left(\sqrt{\frac{D_{0}t}{r^{2}}} \right) \right] - \frac{\gamma_{2}}{\gamma_{1} + \gamma_{2}} e \operatorname{erfc} \left\{ - \frac{3\gamma_{2}}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{D_{0}t}{r^{2}}} \right) \right\}$$

+ les termes de plus hauts degrés

(l.15)

avec:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} \left\{ \left(\sqrt{1 + \frac{4}{3} \alpha} + 1 \right) \right\}$$
; $\gamma_2 = \gamma_1 - 1$ et e erfc $z = \exp z^2$ erfcz

On observe sur la figure 1.3 que les temps de diffusion pour atteindre la concentration d'équilibre entre la phase marquée et la phase non marquée sont supérieurs à ceux nécessaires au modèle cylindrique. Ceci est à mettre au compte des volumes mis en œuvre.

La figure I.3 montre que l'extrapolation à une valeur nulle en pourcentage d'agarose donne un coefficient de diffusion moléculaire de 1,25 10⁻⁵ cm².s⁻¹ à 12°C; du même ordre de grandeur que celui établi à l'aide du modèle cylindrique mais plus faible. Cet écart peut être attribué à la durée des expériences (4 jours en moyenne) car, comme il fut constaté lors des essais menés sur le modèle cylindrique, ce paramètre est influencé par le vieillissement des solutions d'uranine utilisées.



Figure I.3 : Coefficient de Diffusion moléculaire dans l'eau de la Fluorescéine sodique à12°C en fonction du pourcentage pondéral en agarose pour le modèle sphérique

La figure I.4 montre l'évolution de la concentration pour 3 pourcentages en agarose (2,5, 3 et 3,5% -modèle cylindrique-). On observe que plus le pourcentage est faible, plus l'évolution de la concentration est lente; alors que le phénomène inverse était attendu car plus le pourcentage en agarose est grand, plus grand est le temps de diffusion nécessaire à atteindre la concentration d'équilibre. Ces 3 expériences furent réalisées avec la même solution d'uranine, stockée pendant 96 heures dans les conditions de laboratoire.



Figure I.4 : Evolution de la concentration en uranine pour le modèle cylindrique (temps de stockage = 96 heures).

La figure 1.5, illustre 3 expériences de diffusion moléculaire à 1%, 1,5% et 2% en poids d'agarose effectués avec des solutions d'uranine renouvelées. L'évolution de la concentration, dans ce cas de figure, est respectée confirmant les conclusions précédentes.





Pour suivre l'influence de la perte de fluorescence sur la diffusion moléculaire de l'uranine, des essais à concentration fixe en agarose (1,5%) ont été réalisés à intervalles de temps variables avec la même solution d'uranine à 22500 μ g.l⁻¹ (Figure 1.6); le tableau 1.2 en résume les résultats et démontre la diminution du coefficient de diffusion avec le temps de stockage de la solution.



Figure 1.6 : Influence du temps sur la concentration en uranine (perte de fluorescence), entraînant une diminution du coefficient de diffusion moléculaire

Temps (heures)	Coefficient de diffusion moléculaire moyen (10 ⁻⁵ cm ² .s ⁻¹)
0	2,61
144	2,45
192	1,74

Tableau I.2 : Diminution du coefficient de diffusion de l'uranine avec le temps de stockage

Ce comportement ne peut être dû qu'à une diminution de la concentration de la solution suite à la photodécomposition ainsi qu'à l'oxydation des molécules fluorescentes, donnant ainsi naissance respectivement, à des produits de photolyse qui ont une absorption "anormale" et désactivent l'état excité et des produits d'oxydation responsables de l'extinction de fluorescence. Charrière (1974) ainsi que d'autres auteurs qu'il cite, ont observé le même phénomène.

CONCLUSION

La valeur à retenir pour le coefficient de diffusion moléculaire de l'uranine dans l'eau serait donc de 3,07 10⁻⁵ cm².s⁻¹ à 12°C (valeur établie sur le modèle cylindrique). En effet, elle semble être la plus proche de la valeur réelle par rapport à celle estimée à l'aide du modèle sphérique.

Cette valeur est supérieure à celle que donne l'équation de Stokes-Einstein pour une molécule de fluorescéine sodique assimilée à une sphère de rayon 2,75 Å, et qui est de 0,89 10⁻⁵ cm².s⁻¹ à 25°C (Rochon, 1978); elle même, deux fois plus élevée que celle qu'estiment à la même température Skagius et Neretnieks (1986) à partir de la relation de Hayduk-Laudie (in Reid et al., 1977) qui donne le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau en fonction de la viscosité de l'eau et du volume molaire du composé qui diffuse.

Ces valeurs issues de relations théoriques (sans aucune validation expérimentale) sont, à notre connaissance, celles habituellement utilisées pour simuler le transfert de l'uranine dans les systèmes-traçage.

Le tableau de synthèse suivant nous permettra à travers le rappel des conditions opératoires des essais sur les modèles cylindrique et sphérique, de mettre l'accent sur les points de différence qui permettent de pencher vers la valeur de 3,07 10⁻⁵ cm².s⁻¹ pour le coefficient de diffusion moléculaire de la fluorescéine sodique dans l'eau:

	Modèle cylindrique	Modèle sphérique
Volume de l'échantillon en cm ³	9	26,6
Concentration de l'essai en µg/l	22500	6750
Température en °C	12	12
Durée moyenne de l'essai en jours	2	4
Coefficient de diffusion moléculaire en cm ² .s ⁻¹	3,07.10 ⁻⁵	1,25.10 ⁻⁵

Tableau I.3: Comparaison des conditions opératoires des essais de diffusion sur les deux modèles physiques

Chapitre II

DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLECULAIRE DE LA FLUORESCEINE SODIQUE DANS LA CRAIE

INTRODUCTION

Si l'étude des phénomènes de diffusion dans les milieux liquides est d'un abord assez simple, son extension aux milieux granulaires saturés se complique du fait de l'existence d'espaces intergranulaires qui varient d'un remplissage à un autre et influencent donc les valeurs du coefficient de diffusion moléculaire calculé.

Le phénomène de diffusion moléculaire étant de nature aléatoire, on peut admettre que les lois de Fick sont applicables (si la condition de symétrie est respectée) dans le cas où ces remplissages sont effectués de manière complétement aléatoire et que le coefficient de diffusion calculé n'est représentatif que de l'echantillon sur lequel s'est effectué la mesure: un coefficient moyen, établi à partir de plusieurs echantillons, pourrait néanmoins être valable à condition de l'établir pour une classe dimensionnelle précise de grains.

Notons que la diffusion de solutés dans des milieux granulaires présentant la même texture porale que la craie, s'effectue dans deux phases: Dans l'espace intergranulaire et intragranulaire.

I- MILIEU GRANULAIRE

Le milieu poreux étudié consiste en un materiau crayeux ayant une granulométrie comprise entre 3,15 et 2 mm. Les blocs d'origine provenant d'une carrière située au

Sud de Nœux-les-Mines (Pas-de-Calais), sont concassés et tamisés pour recueillir la fraction désirée.

La craie saturée sous vide est placée dans le compartiment B de 7 cm de hauteur (Figure II.1) de la cellule de filtration (VACUFLO Ref. 06.157.103). L'ensemble est couvert d'une feuille millipore (pores de 0,2 mm) dont le rôle est d'éviter la dispersion des particules fines qui peuvent éventuellement se former, puis vissé au compartiment A de 3 cm de hauteur contenant la solution d'uranine à 22 500 μ g/l. Le diamètre de la cellule de diffusion (5 cm) est choisi de taille suffisamment grande par rapport à la taille des grains afin de limiter les effets de bordure.



Figure II.1 : Schéma de la cellule de diffusion

Le montage ainsi réalisé permet de suivre la diffusion de l'uranine dans les deux phases saturées, à savoir l'espace poral entre les grains et à l'intérieur de ces derniers.

L'agitation (2 oscillations/minute) est assurée par un agitateur oscillant. Elle doit être suffisante pour que la phase liquide contenue dans le compartiment A soit toujours homogène et pour que la structure de la phase solide dans le compartiment B ne soit pas perturbée.

10 échantillons sont ainsi préparés. Après le temps de diffusion fixé, la solution du compartiment A est récupérée et analysée au fluorimètre; on en déduit alors la masse diffusée à l'instant du prélévement. Les mesures sont effectuées à 12°C.

Le rapport $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ s'exprime par la relation de CRANK (1975) :

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha \left(1 + \alpha\right)}{1 + \alpha + \alpha^{2} q_{n}^{2}} \exp\left(-\frac{D_{m} q_{n}^{2} t}{L^{2}}\right) \qquad (II.1)$$

où q_n sont les racines positives de : tan q_n = - α q_n La valeur du rapport $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ est déterminée expérimentalement et l'utilisation de la fonction (II.1) permet d'obtenir le produit (D_mt) et de là la valeur de D_m. A l'aide de la méthode de Newton, on a pu l'estimer à 2,75 10⁻⁵ cm².s⁻¹.

Millington et Shearer (1971), montrent que pour tous les états de saturation en eau, le rapport D_m/D_0 entre les coefficients de diffusion moléculaire dans le milieu poreux et dans l'eau libre pour les milieux consolidés est supérieur à celui des milieux non consolidés. D'autres parts, de Cockborne et al. (1988), ont étudié l'évolution de ce rapport en fonction de l'état de compaction des matériaux considerés à humidité constante. Ils montrent que dans tout le domaine étudié (la densité variant de 0,8 à 1,5), D_m/D_0 croît avec la densité. Donc, le coefficient de diffusion moléculaire dans la craie consolidée, devrait être supérieur à 2,75 10⁻⁵ cm².s⁻¹.

Les travaux de Currie (1961) et Millington et Shearer (1971) sur la diffusion dans les milieux poreux, ont conduit à l'etablissement d'une relation entre le rapport des coefficients de diffusion dans le milieu poreux et dans l'eau, et la surface totale effective des pores interressés par le flux de matière.

$$\frac{D_{m}}{D_{0}} = \frac{\left[V_{intrag}/(V_{intrag}+V_{s})\right]^{2n} \left[1 - \phi^{2x}\right] \left[\phi - \phi^{2x}\right]}{\left[V_{intrag}/(V_{intrag}+V_{s})\right]^{2n} \left[1 - \phi^{2x}\right] + \left[\phi - \phi^{2x}\right]} + \phi^{2x}$$
(11.2)

V_{intrag} : Volume des vides intragranulaires V_s : Volume du solide [V_{intrag} / (V_{intrag} + V_s)]^{2x} : Porosité intragranulaire φ : Porosité totale x et n sont calculés à partir des identités suivantes :

$$\phi^{2x} = 1 - (1 - \phi)^{x}$$
 (II.3)

$$[V_{intrag} / (V_{intrag} + V_s)]^{2n} = 1 - [1 - V_{intrag} / (V_{intrag} + V_s)]^n$$
(11.4)

Leur modèle appliqué au modèle physique réalisé au laboratoire par Porel (1988), nous a permis d'obtenir un rapport D/D₀ = 0,627; ce qui laisse prevoir un coefficient de diffusion moléculaire dans la craie non consolidée d'environ 1,92.10⁻⁵ cm².s⁻¹, si l'on applique ce rapport à la valeur estimée par le modèle cylindrique soit 3,07 10⁻⁵ cm².s⁻¹

II- MILIEU CONSOLIDE

Porel (1988), en se basant sur la méthode décrite par Fenestra et col. (1984), estime expérimentalement le coefficient de diffusion moléculaire dans la craie consolidée (monolithe de craie) à $3,4.10^{-6}$ cm².s⁻¹, valeur plus faible que celle que l'on obtient pour le milieu granulaire car son système n'atteignait les concentrations d'équilibre qu'au bout d'un mois environ de contact avec la solution d'uranine; ce qui entraine des pertes de concentration dans la solution de contact.

Il observe que pour un bloc de craie de 10 mm d'epaisseur (e) la valeur moyenne des essais (D_c) est deux fois plus grande que celle qu'il obtient avec un bloc de 5 mm. On

pourrait énoncer le problème différemment pour rejoidre l'observation de Mandelbrot (1975): le paramètre étudié semble augmenter en valeur absolue quand la surface sur laquelle porte l'essai croît (inversement quand l'echelle d'investigation diminue).

Ces observations sembleraient traduire l'existence d'une diffusion anormale telle que celle rencontrée dans les systèmes ayant une géométrie fractale (Mandelbrot, 1975; Alexander et al., 1982; Gefen et al., 1983). Un objet est dit fractal quand il possède une symétrie de dilatation ou une "self-similarity". Dans un tel objet il n'y a aucune échelle de longueur caractéristique (même à une taille finie). Les objets fractals sont caractérisés par un nombre réel (que nous avons noté D_f) appelé la dimension fractale. Katz et Thompson (1985) montrent par ailleurs que les porosités mesurées sur des sables sont équivalentes à celles qu'ils calculent à l'aide d'un modèle fractal; ce qui prouve que c'est la géométrie de l'espace poral qui conditionne le phénomène de

diffusion moléculaire dans les milieux poreux indépendamment de l'espèce diffusante et de sa concentration.

Les coefficients de diffusion moléculaire dans un milieu poreux (D_c) et dans l'eau libre (D_c) sont liés par la relation (Bear et Verruijt, 1987):

$$D_{c} = \tau D_{0} \tag{II.5}$$

où τ est la tortuosité du milieu poreux, paramètre qui exprime l'effet de la configuration de l'espace poral occupé par l'eau dans un volume élémentaire représentatif; et défini comme étant le rapport entre la distance réellement parcourue par un traceur et la distance linéaire (x) qui lui correspond, Collins (1964, in Bear 1972). Si la distance réelle (x) est une distance fractale (x_f), on peut l'exprimer par:

$$x_{f} = \varepsilon^{1-D_{f}} \cdot x^{D_{f}}$$
(II.6)

ε représente le déplacement unité sur la trajectoire x_f

d'où
$$\tau = \frac{x_f}{x} = \varepsilon^{1-D_f} \cdot x^{D_f-1}$$
 (11.7)

la relation (II.5), devient: $D_c = \varepsilon^{1-D_f} \cdot x^{D_f-1} \cdot D_o$ (II.8)

posons pour l'essai avec e = 5 mm,
$$D_{c1} = \varepsilon^{1-D_f} \cdot x_1^{D_f-1} \cdot D_o$$
 (II.9)

et pour l'essai avec e = 10 mm,
$$D_{c2} = \epsilon^{1-D_f} \cdot x_2^{D_f^{-1}} \cdot D_0$$
 (II.10)

Nous verrons lors du chapitre VI les développements qui permettent de déterminer la dimension fractale d'un objet à partir de deux points de mesure. Pour le moment, notre but est de montrer que la diffusion moléculaire dans la matrice de la craie présente une géométrie fractale.

Le rapport des relations (II.9) et (II.10) aboutit à:

$$\frac{D_{c1}}{D_{c2}} = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^{(D_f - 1)}$$
(II.11)

$$D_{f} = \frac{\ln \left(\frac{D_{c1}}{D_{c2}}\right)}{\ln \left(\frac{x_{1}}{x_{2}}\right)} + 1$$

On obtient alors une dimension fractale

$$\mathsf{D}_{\mathsf{f}} = 2 \pm \mathsf{\xi} \tag{II.13}$$

ξ traduit les erreurs commises lors des lectures des concentrations; erreurs qui entachent par conséquent les valeurs des coefficients de diffusion moléculaire.

CONCLUSION

Sapoval et al. (1985, 1986) en simulant la diffusion d'espèces ioniques sur un modèle carré, montrent que la limite du front de diffusion est un objet fractal ayant une dimension fractale de 1,76 \pm 0,02 qu'ils établissent également pour des modèles triangulaires ou alvéolés, ce qui appuye l'idée que ce résultat est "universel" pour les modèles bidimensionnels.

Havlin (1989) à l'aide d'un modèle simple de marche au hasard prenant en compte le fait que le déplacement quadratique moyen ($< r^2(t) >$) est proportionnel au temps de déplacement avec une puissance de 2/D_f (alors que l'on obtient pour la loi classique de Fick $< r^2(t) > = t$), il prévoit une dimension fractale supérieure à 2.

La dimension fractale que nous établissons est comprise entre ces deux valeurs, nous permettant ainsi de considerer que la diffusion moléculaire dans la matrice crayeuse revêt un caractère fractal.

La troisième partie de ce travail s'attache à étudier la (ou les) conséquence(s) physique(s) de l'existence de cette géométrie fractale. En effet, elle aura une influence certaine sur le transfert de masse (pollutions ou traceurs artificiels) dans les milieux à double porosité tels que la craie.

(11.12)

Deuxième partie

MODELISATION DES PHENOMENES HYDRODISPERSIFS - RECHERCHE DES FACTEURS MODIFIANT LES DISTRIBUTIONS DE TEMPS DE SEJOUR

Chapitre III

DISPERSION HYDRODYNAMIQUE - CONSEQUENCES SUR LES COURBES DE RESTITUTION

INTRODUCTION

Depuis quelques décennies, l'étude des mécanismes de dispersion suscite un intérêt croissant à cause du grand nombre de situations naturelles et de procédés industriels où ils entrent en jeu, à titre d'exemple citons:

- dans le domaine de l'hydrogéologie, la dispersion est liée au problème du devenir des polluants de diverses natures (produits chimiques d'origine agricole, jus de décharges, fuites de cuves de stockage, accidents de transports, rejets industriels,...)

- en agronomie, le transfert de l'eau et des engrais dans la zone racinaire contrôle la disponibilité de ces substances nutritives pour les plantes

- dans le génie chimique, la dispersion est étudiée pour améliorer l'efficacité des techniques de séparation fondées sur la chromatographie hydrodynamique, et des procédés industriels utilisant le milieu poreux comme surface d'échange solide-liquide ou liquide-liquide (réacteurs catalytiques)

- dans le génie pétrolier, elle intervient dans la récupération tertiaire du pétrole par injection de polymères et de surfactants.

Nous considérons ici le cas du traceur parfait pour lequel la dispersion résulte uniquement de la conjugaison des mécanismes de convection et de diffusion moléculaire. La dispersion est alors le reflet de la structure interne du champ de vitesses résultant de la géométrie aléatoire du milieu. D'autre part, la mesure de dispersion donne en général accés à une courbe complète (distribution des temps de séjour dans le cas d'une injection impulsionnelle de traceur) et non à une simple valeur moyenne comme dans le cas d'une mesure de porosité ou de perméabilité. Elle constitue donc une information beaucoup plus riche qu'une mesure de propriété moyenne et est un instrument privilégié de caractérisation du milieu poreux. En effet, on peut définir des échelles de longueur caractéristiques des milieux poreux à partir de mesures physiques telles que la perméabilité, la conductivité ou la porosité. Ces échelles sont associées à des grandeurs réelles telles que la taille des pores ou celles des grains et caractérisent une structure locale microscopique du milieu étudié. Dans ce sens, la perméabilité, la conductivité et la porosité peuvent être considérées comme des mesures "locales" car leur valeur globale est une moyenne volumique de ces paramètres à l'échelle microscopique.

La dispersion de traceurs dans un milieu poreux en présence d'un écoulement moyen est donc une mesure non locale qui fournit une "longueur de dispersion" permettant de caractériser les hétérogénéités du milieu. Elle est en effet sensible à la distribution des trajets d'écoulement à travers le matériau ainsi qu'à la présence de bras morts.

Dans sa version la plus simple, l'expérience consiste à marquer un écoulement en un point pour enregistrer la distribution des temps de transit (ou de séjour) en un autre point en aval de l'écoulement. Le problème que nous abordons est d'interpréter cette fluctuation de temps en terme de fluctuation spatiale propre au milieu poreux, et de définir ainsi une mesure de longueur macroscopique du milieu.

Du point de vue des longueurs qui caractérisent le milieu poreux, la diffusion simple ne fait pas intervenir d'échelle particulière et ne donne pas directement de renseignement spécifique sur la structure du milieu. Une exception est, cependant, le cas de la diffusion anormale dans un milieu fractal (Anouar et al.1992; Sapoval et al. 1985) : alors qu'une seule mesure de porosité ou de conductivité électrique ne peut donner de renseignement sur la nature et la dimension fractale du milieu, on peut espérer avoir accés à ces informations en étudiant la dépendance temporelle de la courbe de diffusion.

III.1- DISPERSION GAUSSIENNE, DISPERSION ANORMALE, LONGUEUR DE DISPERSION

Dans la première partie de ce travail, on a discuté le déplacement des particules de traceur dans l'eau (en présence ou en absence d'une phase solide) soumises au mouvement Brownien. Si la phase fluide n'est plus au repos, mais se déplace à travers un milieu poreux, d'autres mécanismes de mélange prendront naissance: la répartition des particules de traceur dans le système sera la résultante des effets des gradients de concentration et du champ de vitesse. Ce phénomène est appelé dispersion, et prend place dans le sens de l'écoulement et perpendiculairement à ce dernier.

Dans les cas les plus simples, la variation de la concentration moyenne C(x,t) de traceur à la sortie d'un système, vérifie une équation dérivée de la loi de Fick, où apparaissent seulement des variables macroscopiques.

$$\frac{\partial C(x,y,t)}{\partial t} = D_{L} \frac{\partial^{2} C(x,t)}{\partial x^{2}} + D_{T} \frac{\partial^{2} C(y,t)}{\partial y^{2}} - v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$
(111.1)

v represente la vitesse effective de l'écoulement orientée dans la direction Ox. Les coefficients D_L et D_T caractérisent respectivement la dispersion longitudinale et transversale par rapport à la direction moyenne de l'écoulement.

III.1.1- Dispersion longitudinale

L'action combinée (ou parfois individuelle) de différents mécanismes contribue dans le phénomène de la dispersion longitudinale. Les plus importants sont les suivants (Carberry et Bretton, 1958; Ebach et White, 1958; Klinkenberg et Sjenitzer, 1956, McHenry et Wilhelm, 1957):

-La diffusion moléculaire dans la direction du flux.

-Le mélange turbulent.

-Les processus de transport latéral couplés avec la vitesse et/ou la distribution du temps de séjour comprenant, (a) la diffusion de Taylor causée par l'interaction des profils de vitesse dans les pores avec la diffusion moléculaire latérale; (b) la séparation et le mélange ou l'interdiffusion des lignes de courant ayant des vitesses différentes autour des particules, et (c) le couplage des profils de vitesse causés par les instabilités dues à la viscosité des fluides ou à l'hétérogénéité de la porosité, avec la dispersion latérale.

-Les transferts de masse entre une matrice poreuse et une phase mobile, et la diffusion à l'intérieur de la matrice poreuse.

Afin de mieux appréhender l'importance des mélanges qui prennent naissance dans la direction du flux quand deux fluides miscibles sont en contact, on considérera dans un premier temps les phénomènes dispersifs dans un tube capillaire, puis dans un faisceau de tubes capillaire (représentant légerement mieux les milieux poreux); pour finalement, discuter de la dispersion longitudinale telle qu'elle est observée dans les remplissages de milieux poreux naturels ou modèles.
III.1.1.1 Dispersion dans un tube capillaire

Supposons que le tube soit rempli d'un liquide et qu'un second fluide soit injecté à l'une des extremités. Si les deux fluides ont la même viscosité, si les effets de la diffusion moléculaire sont négligeables et si le flux est laminaire, alors la concentration à l'effluent est facilement déterminée en intégrant l'équation de transfert pour les conditions aux limites et initiales adéquates. Les premières particules du fluide injecté n'apparaîtront à la sortie du système que lorsque la moitié du volume du capillaire sera injectée.

Dans ce cas, la diffusion moléculaire créera un mélange à l'interface des deux liquides. Le résultat en sera une zone de mélange qui se développera à une vitesse plus grande que ne pourra le prédire la diffusion moléculaire seule.

Taylor (1953) et Aris (1956) ont étudié le cas où le temps nécessaire pour que des changements appréciables en concentration apparaîssent (changements dus au transfert avec dispersion cinématique), est plus grand que celui pendant lequel la diffusion moléculaire agira pour donner des variations radiales de la concentration. Les équations théoriques dérivées par ces auteurs pour les conditions précitées montrent qu'une zone de mélange symétrique prend naissance entre les deux liquides. Cette zone se déplace à la vitesse moyenne imposée par le flux et se disperse comme s'il existait un coefficient de dispersion constant donné par la relation:

$$D_{L} = D_{0} + \frac{v^{2} a^{2}}{48 D_{0}}$$
(111.2)

où D_L est le coefficient de dispersion longitudinale, v est la vitesse moyenne (= débit / section d'écoulement) et a est le rayon du capillaire.

Taylor a montré que le rapport du temps de mélange par diffusion moléculaire et le temps pour que des variations appréciables en concentration apparaîssent est proportionnel à $\frac{v a^2}{D_0 L}$.

III.1.1.2- Dispersion dans un faisceau de tubes capillaires

De Jong (1958) et Saffman (1959, 1960) ont étudié le cas d'un réseau de capillaires orientés au *hasard*. Leur modèle mathématique est une description beaucoup plus consistante des milieux poreux que celle approchée par un faisceau de tubes. Cependant, leurs résultats ne peuvent être extrapolés aux matériaux naturels. Néanmoins cette analyse reste valable du point de vue conceptuel.

III.1.1.3- Dispersion dans les milieux poreux granulaires

La plupart des auteurs qui ont étudié la dispersion longitudinale dans ce cas, ont saturé à l'aide d'un liquide les granules contenus dans une colonne. Ensuite ils ont déplacé ce liquide à l'aide d'un autre et ont suivi la composition du liquide recueilli à la sortie de la colonne.

Presque toutes les données de la littérature (Perkins et Johnston, 1963) montrent que le coefficient de dispersion longitudinale, dû à la convection, pour les milieux non consolidés peut être représenté par la relation suivante:

$$\frac{D_{L}}{D_{0}} = 1,75 \frac{v d_{P}}{D_{0}}$$
(111.3)

où dp est le diamètre des particules, avec $\frac{v dp}{D_0}$ compris entre 2 et 50.

En outre, dans la zone où les effets de la diffusion moléculaire et de la dispersion cinématique sont importants, le coefficient de dispersion est la somme de ces deux coefficients:

$$\frac{D_{L}}{D_{0}} = \frac{1}{F\Phi} + 1,75 \frac{v \, dp}{D_{0}} \tag{111.4}$$

où F est le facteur de formation et Φ est la porosité du milieu granulaire.

Les phénomènes dispersifs dans les milieux poreux ne peuvent être rigoureusement représentés par une approche statistique basée sur un milieu équivalent formé de tubes capillaires. En effet, en comparant les expressions (III.2) et (III.3) on remarque que dans le cas des milieux poreux granulaires le coefficient de dispersion longitudinale est proportionnel à la vitesse moyenne de l'écoulement; alors que pour le cas d'un réseau de tubes capillaires ce coefficient est proportionnel au carré de la vitesse moyenne.

III.1.2- Dispersion transversale

Considérons une colonne horizontale remplie de granules d'un materiau poreux où un fluide déplace un autre sous des conditions hydrodynamiques stables. Une zone de mélange se développera dans la direction perpendiculaire à la direction du flux. Le mécanisme qui conduit à ce type de dispersion fut décrit par plusieurs auteurs (Perkins et Johnston, 1963) comme étant un "clivage" dans les lignes de courant avec un transfert de masse entre les lignes de courant par diffusion moléculaire. Si un

profil des concentrations est tracé le long d'une ligne perpendiculaire à la direction du flux, on observera un profil gaussien typique.

Le coefficient de dispersion transversale total correspond donc à la somme du coefficient de diffusion moléculaire dans le milieu poreux (qui est le même que celui utilisé dans la direction longitudinale du moment que l'hypothèse d'isotropie est retenue) et du coefficient de dispersion transversale dû au mouvement d'écoulement. Son expression dans le cas où le flux est laminaire dans les remplissages de milieux non consolidés est la suivante (Perkins et Johnston, 1963):

$$\frac{D_{\rm T}}{D_0} = \frac{1}{F\Phi} + 0.055 \frac{\rm v \ d_{\rm P}}{D_0} \tag{111.5}$$

Si le rapport $\frac{v \, d_P}{D_0}$ est supérieur à 100, la diffusion moléculaire ne peut plus homogénéiser les concentrations dans l'espace poral, la dispersion transversale étant dominante. Donc, au fur et à mesure que la vitesse moyenne augmente, on passe d'une région où la diffusion moléculaire transversale est prépondérante, à une région où concourt le transfert de masse avec le "clivage" des lignes de courant mais avec un temps de résidence insuffisant pour complètement homogénéiser les concentrations dans l'espace poral.

Les différents mécanismes de dispersion présentés ci-dessus donnent des contributions différentes à D_L et D_T . Cependant, à des vitesses d'écoulement insuffisamment élevées, le mécanisme dominant dans de nombreux milieux poreux réels à trois dimensions est la dispersion "géométrique". Celle-ci est associée à la trajectoire complexe des particules dans le volume poreux. Ce mécanisme conditionne l'évolution du coefficient D_L qui est proportionnelle à la vitesse effective v : celle-ci est dominante dans de nombreuses expériences sur des systèmes réels à trois dimensions pour lesquels on peut alors écrire approximativement, Bear et Verruijt (1987):

$$\mathsf{D}_{\mathsf{L}} = \alpha \,\mathsf{v} \tag{111.6}$$

Cette "longueur de dispersion" α (appelée dispersivité) est égale à la longueur de corrélation Lagrangienne du champ de vitesse d'écoulement. Dans les milieux non consolidés homogènes, ce paramètre est de l'ordre de la taille des grains (Bear et Verruijt, 1987); par contre dans les milieux poreux hétérogènes, il pourra être beaucoup plus important. Katz et Thompson (1985) montrent à travers une étude théorique, que la valeur de dispersion qu'ils obtiennent sur un massif dont les pores se ressèrent progressivement, simulant ainsi la diagenèse des roches naturelles, est de

l'ordre de grandeur des grains initiaux (milieu non consolidé). Le Groupe Poreux (1987) observe expérimentalement sur des massifs de billes de verre frittées, que la taille de cette hétérogenéité est toujours de l'ordre des grains du massif initial quel que soit le degré de frittage.

III.1.3- Dispersion Gaussienne

La dispersion dans un milieu poreux statistiquement homogène est classiquement décrite par l'équation macroscopique de convection-dispersion (III.1) dérivée de la loi de Fick. Du point de vue statistique, la dispersion est décrite comme étant un déplacement au hasard des particules à travers le milieu poreux: selon le théorème limite central, la dispersion devient gaussienne si elle résulte d'un grand nombre de déplacements élémentaires non liés. Ceci est valable quand la taille de l'echantillon est plus grande que celle de l'hétérogénéité la plus importante. Si cette hypothèse est vérifiée, la solution C(x,t) de l'équation (III.1) est fonction de la seule variable réduite $\xi = \frac{x - vt}{2\sqrt{D_1 t}}$

Dans les milieux poreux homogènes (sables ou graviers par exemple), les réponses obtenues pour une injection de type Dirac présentent une distribution gaussienne fidèlement reproduite par la solution de l'équation (III.1):

$$C(x,t) = C_0 \frac{1}{\sqrt{\pi D_L t}} exp^{-t^2}$$
(111.7)

Dans ce cas, le coefficient de dispersion est constant avec la distance et proportionnel à la vitesse moyenne.

III.1.4- Dispersion anormale

Par opposition au cas idéal cité dans le paragraphe précédent; on observe fréquemment dans les milieux hétérogènes (naturels ou artificiels) une dispersion anormale. Les distributions de temps de séjour obtenues avec de tels milieux présentent une longue queue de dispersion et ne peuvent plus être interprétées par les solutions de l'équation (III.1) même avec des conditions aux limites appropriées.

Cette dispersion anormale est observée également sur les milieux partiellement saturés. Cependant, ce caractère disparaît avec la distance et serait probablement dû à

un nombre de déplacements non corrélés qui ne serait pas suffisamment grand pour donner une réponse gaussienne à cause de phénomènes d'échange par exemple.

III.2- SUR L'ORIGINE DE L'ASYMETRIE DES COURBES DE RESTITUTION

L'interprétation des courbes de restitution asymétriques obtenues lors des traçages expérimentaux à l'aide de substances chimiques n'ayant aucune affinité avec les substrats considérés, a suscité une grande discussion durant les dernières decennies. Discussion qui fut entamée par Scheidegger et Larson (1958) qui essayèrent de lever le voile sur l'influence des conditions aux limites asymétriques applicables aux milieux finis. Cependant, l'asymétrie résultant de l'emploi de telles conditions aux limites est négligeable pour la plupart des milieux poreux. Les recherches se sont orientées par la suite sur la mise en évidence d'une cause liée à un phénomène physique tributaire de la nature du milieu considéré et/ou de la substance traçante.

Ainsi, Pfannkuch (1963), préconise l'emploi d'une solution traçante ayant une mobilité équivalente à celle de la solution à déplacer. Si cette condition n'est pas respectée, des effets de ségrégation gravifique peuvent apparaître entraînant ainsi l'étalement des courbes de restitution. L'intensité de ces effets dépend directement d'après Rose et Passioura (1971) de la perméabilité du milieu, de la différence de densité entre les deux phases liquides, de l'épaisseur du milieu sur laquelle opère la différence de densité. Ils arrivent ainsi à définir un facteur de ségrégation gravifique qui est inversement proportionnel à la vitesse de déplacement et à la taille du milieu poreux. Handy (1959), avance, à la lumière de résultats expérimentaux, que aucun phénoméne de digitation "viscous fingering" n'est observé tant que c'est le liquide injecté qui a la plus grande densité et non l'inverse.

D'autres causes inhérentes au modèle expérimental utilisé ont été rapportées tel que le remplissage imparfait de la colonne qui peut entraîner un flux non uniforme de la substance traçante, ce qui se traduit par de faibles temps d'arrivée suivis d'une longue trainée, conséquence d'un rééquilibrage lent par la diffusion moléculaire dans les zones stagnantes de la colonne. Des courbes de restitution similaires sont observées avec des matériaux insaturés et peuvent être attribuées à une mauvaise distribution du flux imposé par le contact faible à l'entrée du système (Nielsen et Biggar, 1961).

En outre, dans les milieux saturés, un flux important peut prendre naissance dans les zones proches des parois de la colonne suite à une porosité plus élevée comparée à celle du milieu. Ce type de flux a été discuté par Schwartz et Smith (1953), qui ont établi un seuil de 30 pour le rapport entre les diamètres de la colonne et des particules

formant le milieu poreux. En deçà de cette valeur, la vitesse à proximité des parois est supérieure à celle relevée dans le centre du remplissage.

Le déséquilibre dans le flux discuté plus haut ne donne pas nécessairement un écart par rapport à la distribution gaussienne des concentrations. En effet, en admettant que les traçages soient suffisamment longs, le déséquilibre latéral sera contrebalancé par la composante latérale de la dispersion. Par conséquent, un flux non uniforme se traduira par une gaussienne chaque fois que le temps caractéristique de la dispersion latérale est plus faible que le temps nécessaire pour déplacer l'équivalent d'un volume poral. Des études plus récentes ont mis en évidence l'influence de la distribution de la taille des particules du milieu poreux sur la répartition du nuage de traceur et sur son déplacement sous des conditions hydrodynamiques stables. Hulin et al. (1988). montrent que le coefficient de dispersion augmente d'un facteur 30 guand la porosité d'un remplissage réalisé à partir d'une mixture de billes de verre fritté de 325 et 95 um de diamètre, diminue de 30% à 12%. Guennelon et al. (1983) et Lemaître et al. (1986), ont étudié des mélanges binaires de sphères dont le rapport des diamètres est respectivement de 5,5 et 4. La porosité de ces mélanges binaires a un minimum situé aux alentours d'une proportion de 25% de petites billes. La dispersion obtenue dans un mélange de porosité minimum présente un caractère très anormal, avec une très longue queue aux temps longs. Le coefficent de dispersion basé sur le deuxième moment de la distribution des temps de transit augmente dans un rapport de plus de 10 à ce

.

minimum de porosité.

CONCLUSION

Cette dispersion "anormale" est d'autant plus accrue que l'espace poral est moins bien connecté (Charlaix et col., 1987). La limite étant appelée seuil de percolation au delà de laquelle tous les pores ne sont plus en communication. Dans ce domaine de porosité, l'évolution de la concentration macroscopique du traceur, moyennée sur un volume élémentaire représentatif de taille suffisamment importante par rapport à celle du pore, n'est plus décrite par l'équation usuelle de convection-dispersion, par contre, les résultats classiques de la théorie fractale ainsi que le concept de percolation (Broadbent et Hammersley, 1957) appliqués aux phénomènes de transfert de masse permet de mieux appréhender les hétérogénéités de tels milieux. C'est précisément en partant d'un problème de colmatage (bouchage de filtres de masques à gaz) que ces auteurs ont inventé le concept de percolation. Celui-ci décrit le comportement d'un réseau dégradé aléatoirement au voisinage d'un seuil de connexion ou seuil de percolation.

Chapitre IV

MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSFERT DE MASSE DANS LES MILIEUX HETEROGENES

INTRODUCTION

La conceptualisation mathématique des phénomènes de transport de solutés à l'échelle microscopique (c'est-à-dire au niveau poral) est difficile à cause de la géomètrie complexe de l'espace poral. De ce fait, la plupart des modèles mathématiques ont été développés en vue d'une description macroscopique du transport de solutés. Dans de tels modèles, une vitesse interstitielle moyenne et un coefficient de dispersion ont été utilisés (Brenner, 1962; Biggar & Nilsen, 1967). Ce concept de transfert par convection-dispersion a été satisfaisant pour simuler dans les conditions de laboratoire et de terrain le transport de solutés sans affinité vis-à-vis du substrat considéré. Cependant, cette approche a été moins satisfaisante pour décrire le transport de solutés dans des milieux granulaires ou structurés ainsi que dans les milieux poreux fracturés (Green et al., 1972; Rao et al., 1974; van Genuchten & Wierenga, 1976, 1977).

La forme dissymétrique des courbes d'élution obtenues sur matériaux granulaires ou sur matériaux insaturés a été généralement attribuée soit à la présence de pores en cul-de-sac (Coats & Smith, 1964; Phillip, 1968), soit à des portions immobiles ou stagnantes du volume d'eau remplissant les interstices (Skopp & Warrick, 1974; van Genuchten & Wierenga, 1976, 1977), ou bien à l'existence d'une distribution bimodale de diamètres de pores (Green et al., 1972; Rao et al., 1976). En général, ces concepts ont été greffés sur le modèle convectif-dispersif sous forme de termes source ou puits contenant des coefficients dont la détermination explicite est difficile; ils sont fréquemment estimés en calant ces modèles sur les données expérimentales. Une telle technique permet souvent de supperposer les courbes calculées et expérimentales, condition nécessaire mais non suffisante pour la vérification de la validité de ces modèles. En effet, la réalisation de méthodes expérimentales conduisant à l'estimation indépendante de ces coefficients a jusqu'ici avorté (Rao et al., 1979; Davidson et al., 1980).

IV.1- MODELE DE CAPACITANCE

Afin de lever le discrédit sur le rôle de l'existence de bras morts dans la dissymétrie des courbes de réstitution, nous avons utilisé un modèle conceptuel pour simuler les courbes expérimentales concentrations-temps. Ce modèle est très connu des pétroliers (Coats et Smith, 1964) et des chimistes du génie (Villermaux, 1972). Il est utilisé dans les méthodes de récupération tertiaire du pétrole et dans l'augmentation du rendement des colonnes chromatographiques.

Son principe consiste à subdiviser le milieu poreux en deux fractions; la première, dite fraction mobile qui sera le siège des transferts par convection-dispersion est approchée par l'équation classique de type Fick. La seconde, fraction immobile, où le transfert de masse s'effectue par échange avec la première est représentée par une relation aux dérivées partielles du premier ordre qui simule une cinétique d'échange linéaire, réversible et instantanée. Mathématiquement, il est formulé de la manière suivante:

$$f\frac{\partial C_m}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - v\frac{\partial C_m}{\partial x} - (1-f)\frac{\partial C_{imm}}{\partial t}$$
(IV.1)

(1-f)
$$\frac{\partial C_{imm}}{\partial t} = k (C_m - C_{imm})$$
 (IV.2)

Où k est le coefficient de transfert de masse de dimension $[T]^{-1}$, et f est la fraction mobile (%).

C'est donc un système de deux équations aux dérivées partielles à deux inconnues: C_m (concentration dans la phase mobile) et C_{imm} (concentration dans la phase immobile).

IV.1.1- Méthode de résolution numérique

La résolution des équations aux dérivées partielles formulant le modèle précité peut s'effectuer selon plusieurs méthodes (Le Pourhiet, 1988). Certaines de ces méthodes sont stables, d'autres le sont moins. Deux schémas de discrétisation se sont principalement dégagés de ces approches: le schéma explicite et le schéma implicite pur. Le premier est stable à condition que le pas de temps soit assez petit, ce qui pose un problème pour des simulations portant sur une longue durée; cependant, ce schéma reste de mise en œuvre numérique assez simple. Le second est stable sans condition, mais nécessite des calculs plus compliqués.

L'analyse des performances de ces méthodes à partir d'une formulation générale unique pour ces deux schémas, a conduit à l'introduction d'un schéma général pondéré appelé θ-schéma que nous adoptons pour la résolution du problème énoncé par les équations (IV.1) et (IV.2).

IV.1.2- Discrétisation

Espace:

La colonne de longueur L est discrétisée en Nx points espacés d'un pas h_x défini par: $h_x = \frac{L}{Nx}$

On définit les nœuds du maillage par: $x_i = i h_x$ i = 0, ..., Nx

Temps:

Entre le temps t=0 où l'injection a lieu, et la fin de l'expérience, la simulation dure un temps T. Ce temps est discrétisé en NT instants incrémentés d'un pas Δt telque $\Delta t = \frac{T}{NT}$ Les calculs s'effectuent à chaque instant t_n = n Δt ; n = 0, ..., NT

*terme temporel:

$$\frac{\partial C_{m}}{\partial t} = \frac{C_{mi}^{n+1} - C_{mi}^{n}}{\Delta t}$$

(IV.3)

*terme diffusif:

$$\frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} = \frac{C_{mi-1}^n - 2C_{mi}^n + C_{mi+1}^n}{h_x^2}$$
(IV.4)

*terme convectif:

Ce terme peut être approché à l'aide de trois schémas différents: amont, aval et centré. Pour avoir une approximation générale et unique on introduit le terme σ tel que:

$$\frac{\partial C_{m}}{\partial x} = (1-\sigma) \frac{C_{mi}^{n} C_{mi-1}^{n}}{h_{x}} + \sigma \frac{C_{mi+1}^{n} C_{mi}^{n}}{h_{x}}$$
(1V.5)

 σ = 0; schéma amont σ = 1/2; schéma centré σ = 1; schéma aval

En discrétisant séparemment les deux équations, on aboutit à un système linéaire de deux matrices carrées, où la matrice globale est quelconque, ce qui nécessite une résolution couteuse en temps et en mémoire. Pour éviter ce problème, on a suivi le développement suivant:

$$\frac{C_{mi}^{n}-C_{mi}^{n-1}}{\Delta t} + \frac{C_{immi}^{n}-C_{immi}^{n-1}}{\Delta t} = D \begin{bmatrix} C_{mi-1}^{n}-2C_{mi}^{n}+C_{mi+1}^{n} & C_{mi-1}^{n-1}-2C_{mi}^{n-1}+C_{mi+1}^{n-1} \\ \theta & \frac{1}{h^{2}x} + (1-\theta) & \frac{1}{h^{2}x} \end{bmatrix}$$

$$- v \left[\theta \left(\begin{pmatrix} C_{mi}^{n} - C_{mi-1}^{n} & C_{mi+1}^{n} - C_{mi}^{n} \\ (1 - \sigma) & \frac{1}{hx} + \sigma & \frac{1}{hx} \end{pmatrix} \right] + \left(\begin{pmatrix} C_{mi-1}^{n-1} & C_{mi+1}^{n-1} - C_{mi}^{n-1} \\ (1 - \theta) & \frac{1}{hx} + \sigma & \frac{1}{hx} \end{pmatrix} \right]$$
(IV.6)

$$\frac{C_{immi}^{n} - C_{immi}^{n-1}}{\Delta t} = k \left[\theta C_{mi}^{n} + (1 - \theta) C_{mi}^{n-1} + \theta C_{immi}^{n} + (1 - \theta) C_{immi}^{n-1} \right]$$
(IV.7)

i = 1,..., Nx

En substituant la valeur de Cⁿ_{immi} calculée à partir de l'équation (IV.7) dans l'équation (IV.6), on aboutit au système linéaire suivant:

$$\alpha C_{mi-1}^{n} + \beta C_{mi}^{n} + \gamma C_{mi+1}^{n} = \alpha' C_{mi-1}^{n-1} + \beta' C_{mi}^{n-1} + \gamma' C_{mi+1}^{n-1} + \lambda C_{immi}^{n-1}$$
(IV.8)

$$\begin{split} &i = 1, ..., Nx \\ &\alpha = f_1(\theta, \sigma, k, D, v, \Delta t) \\ &\beta = f_2(\theta, \sigma, k, D, v, \Delta t) \\ &\gamma = f_3(\theta, \sigma, k, D, v, \Delta t) \\ &\alpha' = g_1(\theta, \sigma, k, D, v, \Delta t) \\ &\beta' = g_2(\theta, \sigma, k, D, v, \Delta t) \\ &\beta' = g_3(\theta, \sigma, k, D, v, \Delta t) \\ &\lambda = h(\theta, \sigma, k, \Delta t) \end{split}$$

Si l'on note $b_{mi} = \alpha' C_{mi-1}^{n-1} + \beta' C_{mi}^{n-1} + \gamma' C_{mi+1}^{n-1}$ i = 1, ..., Nx

le système (IV.8) s'écrit sous forme matricielle comme suit:

 $AC_{m} = b_{m} + \lambda C_{imm}^{n-1}$ (IV.9) A: Matrice carrée tridiagonale de la forme $A = \begin{pmatrix} \beta & \gamma & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & \beta & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & \beta & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \beta & \gamma \\ 0 & 0 & 0 & \alpha & \beta \end{pmatrix}$

 b_m : Vecteur du second membre où s'expriment les conditions initiales et aux limites C_m et C_{Imm} : sont les vecteurs concentrations dans les phases mobile et immobile calculés en chaque point de la colonne suivant le maillage défini, calculés respectivement à l'instant t et à l'instant t-1.

L'algorithme qui en découle est le suivant:



Le programme informatique avec lequel sont effectuées ces étapes de calcul est écrit en Fortran sur Compaq 386 muni d'un coprocesseur arithmétique.

IV.1.3- Etude de la sensibilité du modéle aux différents paramètres

Pour connaître les effets et surtout la sensibilité du modèle aux différents paramètres qui seront approchés par calages successifs de la solution du système (IV.1 et IV.2), on ne fait varier qu'un seul paramètre à la fois, les autres étant fixés.

IV.1.3.1- Effet de la fraction mobile

Les paramètres utilisés dans cette discussion sont:

f = 0,24 - 0,28 - 0,32 $k = 3.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $v = 2,1.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ $D = 0,31.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ Masse injectée = 4,68.10⁻⁶ kg Débit = 1,053.10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}



Figure IV.1 : Courbes de restitution théoriques - Discussion sur l'effet de la fraction mobile

La variation de la fraction mobile induit des effets inverses à ceux de la vitesse d'écoulement. Plus cette fraction est faible, plus le temps modal est petit et le traceur apparaît rapidement avec une concentration maximale plus grande. Les effets de capacitance étant fonction du rapport entre les deux fractions mobile et immobile, ceci explique que pour une même vitesse de déplacement l'on obtient des réponses d'amplitudes plus importantes et plus rapides quand la fraction mobile diminue. IV.1.3.2- Effet du coefficient de transfert de masse

f = 0,28 $k = 9.10^{-7} \text{ s}^{-1} - 6.10^{-6} \text{ s}^{-1} - 3.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $v = 2,1.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ $D = 0,31.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ Masse injectée = 4,68.10⁻⁶ kg Débit = 1,053.10⁻⁶ m³.s^{-1}



Figure IV.2 : Courbes de restitution théoriques - Discussion de l'effet du coefficient de transfert de masse (k)

On observe sur la figure IV.2 qu'une très faible variation de ce coefficient entraîne des effets sensibles sur les courbes de restitution. Ces effets se manifestent surtout au niveau de la concentration maximale. Plus ce coefficient est faible et moins il y a d'echanges entre les deux fractions mobile et immobile. Cependant, la masse "perdue" au niveau du pic pour des coefficients élevés est "récuperée" par la queue de courbe.

IV.2- MODELE DE LA SPHERE POREUSE

Le modèle mathématique qui se rapproche le plus de la réalité physique du modèle expérimental adopté lors de cette étude est celui dit de la sphère poreuse. Ce modèle, également largement utilisé par les pétroliers; considère que le transfert par convection-dispersion a lieu dans l'espace intergranulaire, alors que le volume d'eau qui occupe l'espace intragranulaire se comporte comme un terme source ou puits. Les échanges de matière (de traceur) entre les deux fractions porales s'effectuent principalement par diffusion. L'équation aux dérivées partielles décrivant ce transfert dans un milieu à double porosité et ne présentant aucune affinité vis-à-vis de la substance traçante est:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_m}{\partial x} - W(x,t)$$
(1V.10)

W(x,t) est le terme source ou puits suivant que le flux de soluté est dirigé vers l'espace intergranulaire ou vers la matrice poreuse.

L'hypothèse de base sur laquelle repose ce modèle est que en chaque point x dans la colonne, existe un certain nombre de sphères poreuses de même diamètre à l'intérieur desquelles le soluté peut diffuser. Le nombre de sphères poreuses par unité de volume est considéré constant sur toute la colonne.

Le terme W(x,t) est calculé numériquement en résolvant l'équation de diffusion formulée par la deuxième loi de Fick en coordonnées sphèriques. Le schéma de discrétisation utilisé est un schéma implicite qui a l'avantage d'être aussi performant que la méthode de collocation orthogonale (Fong et Mulkey, 1990).

$$\frac{\partial C_{s}(r,t)}{\partial t} = D_{m} \nabla^{2} C_{s}(r,t) \qquad (IV.11)$$

Cette équation est résolue en chaque point x_i de la colonne pour les conditions suivantes:

$$C_{s}(x_{i}, r, t) = \begin{cases} 0; \ 0 \le r \le a, \ t = 0 \\ C_{m}(x_{i}, t); \ r = a, \ t > 0 \end{cases}$$
(IV.12)

où a est le rayon externe des sphères poreuses.

La masse totale, $M(x_i,t)$, de traceur à l'intérieur d'une seule sphère à n'importe quel emplacement de la colonne est calculée par:

$$M(x_{i},t) = 4\pi\phi \int_{0}^{a} r^{2} C_{s}(x_{i},r,t) dr \qquad (IV.13)$$

Connaissant le nombre de sphères poreuses (N_s) par unité de volume de la colonne, le terme $W(x_{ij}t)$ est calculé en chaque nœud par la relation:

$$W(x_{i},t) = \frac{N_{s}}{\Delta t} \left[M(x_{i},t+\Delta t) - M(x_{i},t) \right]$$
(IV.14)

avant d'être substitué dans la relation (IV.10) qui est résolue selon un schéma de différences finies avec les conditions initiales et aux limites:

$$C_{m}(x,t) = 0; \forall x \in [0,L], t=0$$
 (IV.15)

$$C_{m}(0,t) = \frac{aM}{Q} \exp(-at); \forall t > 0 \qquad (IV.16)$$

$$\left(\frac{\partial C_{m}}{\partial x}\right)_{x=L} = 0 \tag{IV.17}$$

La fonction d'injection t \rightarrow C_m(0,t), de type exponentielle décroissante est choisie à la place du Dirac parfait car elle simule mieux les conditions expérimentales d'injection.

Cette condition respecte la loi de conservation de masse. En effet, $\int_{0} QC_{m}(0,t) dt = M$.

IV.2.1- Discrétisation

IV.2.1.1- Espace La colonne de longueur L est discrétisée en Nx points espacés d'un pas h_x défini par: $h_x = \frac{L}{Nx}$

On définit les nœuds du maillage par:

$$x_i = i h_x$$
 $i = 0, ..., Nx$

De la même manière la sphère poreuse est discrétisée en Nr points espacés d'un pas h_r tel que $r_j = j h_r$ j = 0, ..., Nr

IV.2.1.2- Temps

Entre le temps t=0 où l'injection a lieu, et la fin de l'expérience, la simulation dure un temps T. Ce temps est discrétisé en NT instants incrémentés d'un pas Δt telque $\Delta t = \frac{T}{NT}$ Les calculs s'effectuent à chaque instant t_n = n Δt ; n = 0, ..., NT

IV.2.1.2.1- 1ère étape

Notons:

 C_{mi}^{n} : concentration C_{m} dans la colonne à la position x_{i} et à l'instant t_{n}

 C_{si}^{n} : concentration à la périphérie de la sphère à la position x_{i} et à l'instant t_{n}

 C_{sj}^{n} : concentration dans la sphère poreuse à la position r_{j} et à l'instant t_{n}

 W_i^n : terme source ou puits à la position x_i et à l'instant t_n

*terme temporel:

$$\frac{\partial C_{m}}{\partial t} = \frac{C_{mi}^{n+1} - C_{mi}^{n}}{\Delta t}$$
(IV.13)

*terme diffusif:

 $\frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} = \frac{C_{mi-1}^n - 2C_{mi}^n + C_{mi+1}^n}{h_x^2}$ (IV.14)

*terme convectif:

Ce terme peut être approché à l'aide de trois schémas différents: amont, aval et centré. Pour avoir une approximation générale et unique on introduit le terme σ tel que:

$$\frac{C_{mi}^{n}-C_{mi-1}^{n}}{\frac{\partial C_{m}}{\partial x}} = (1-\sigma_{m}) \frac{1}{h_{x}} + \sigma_{m} \frac{C_{mi+1}^{n}-C_{mi}^{n}}{h_{x}}$$
(IV.15)

 $\sigma_m = 0$; schéma amont $\sigma_m = 1/2$; schéma centré $\sigma_m = 1$; schéma aval

L'équation aux dérivées partielles qui traduit le modèle de la sphère de la poreuse peut donc s'écrire sous forme discrétisée de la manière qui suit:

$$\frac{C_{mi}^{n} - C_{mi}^{n-1}}{\Delta t} = D \begin{bmatrix} C_{mi-1}^{n} - 2C_{mi}^{n} + C_{mi+1}^{n} & C_{mi+1}^{n-1} - 2C_{mi}^{n-1} + C_{mi+1}^{n-1} \\ \theta & & \\ \theta & & \\ - v \begin{bmatrix} C_{mi}^{n} - C_{mi-1}^{n} & C_{mi+1}^{n} - C_{mi}^{n} \\ \theta & & \\ (1 - \sigma_{m}) & & \\ - v & & \\ - v \begin{bmatrix} C_{mi}^{n} - C_{mi-1}^{n} & C_{mi+1}^{n} - C_{mi}^{n} \\ \theta & & \\ (1 - \sigma_{m}) & & \\ - v & & \\ - v \end{bmatrix} + (1 - \theta) \begin{bmatrix} C_{mi-1}^{n} - C_{mi-1}^{n} & C_{mi+1}^{n} - C_{mi}^{n} \\ (1 - \sigma_{m}) & & \\ - v & \\ - v \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Le terme W(x,t) est considéré à l'instant (t-1) pour éviter d'introduire une inconnue supplémentaire.

$$\alpha C_{mi-1}^{n} + \beta C_{mi}^{n} + \gamma C_{mi+1}^{n} = \alpha' C_{mi-1}^{n-1} + \beta' C_{mi}^{n-1} + \gamma' C_{mi+1}^{n-1} - W_{i}^{n-1}$$
(IV.17)
i = 1, ..., Nx n = 1, ..., NT

avec

•

$\alpha = f_1(\theta, \sigma, D, v, \Delta t)$	(IV.18)
$\beta = f_2(\theta, \sigma, D, v, \Delta t)$	(IV.19)
$\gamma = f_3(\theta, \sigma, D, v, \Delta t)$	(IV.20)
$\alpha' = g_1(\theta, \sigma, D, v, \Delta t)$	(IV.21)
$\beta' = g_2(\theta, \sigma, D, v, \Delta t)$	(IV.22)
$\gamma' = g_3(\theta, \sigma, D, v, \Delta t)$	(IV.23)

L'équation (IV.17) s'écrit pour chaque nœud i:

$$i = 1 \qquad \alpha C_{m0}^{n} + \beta C_{m1}^{n} + \gamma C_{m2}^{n} = \alpha' C_{m0}^{n-1} + \beta' C_{m1}^{n-1} + \gamma' C_{m2}^{n-1} - W_{1}^{n-1} = b_{m}(1)$$

$$i = 2 \qquad \alpha C_{m1}^{n} + \beta C_{m2}^{n} + \gamma C_{m3}^{n} = \alpha' C_{m1}^{n-1} + \beta' C_{m2}^{n-1} + \gamma' C_{m3}^{n-1} - W_{2}^{n-1} = b_{m}(2)$$

$$\vdots$$

$$i = Nx \qquad \alpha C_{mNx-1}^{n} + \beta C_{mNx}^{n} + \gamma C_{mNx+1}^{n} = \alpha' C_{mNx-1}^{n-1} + \beta' C_{mNx}^{n-1} + \gamma' C_{mNx+1}^{n-1} - W_{Nx}^{n-1} = b_{m}(Nx)$$

On aboutit ainsi à un système linéaire de type $A_m C_m = b_m$ (IV.24)

$$\hat{O}\hat{U} = \begin{pmatrix}
\beta & \gamma & 0 & 0 & 0 \\
\alpha & \beta & \gamma & 0 & 0 \\
0 & \alpha & \beta & \gamma & 0 \\
0 & 0 & \alpha & \beta & \gamma \\
0 & 0 & 0 & \alpha & \beta
\end{pmatrix}$$
(IV.25)

$$C_{m} = \begin{pmatrix} C_{m1}^{n}, \dots, C_{mi}^{n}, \dots, C_{mNx}^{n} \end{pmatrix}$$
(1V.26)

$$\mathbf{b}_{m} = \begin{pmatrix} \mathbf{b}_{m1}^{n}, \dots, \mathbf{b}_{mi}^{n}, \dots, \mathbf{b}_{mNx}^{n} \end{pmatrix}$$
(IV.27)

La matrice A_m est appelée "matrice tridiagonale", ce type de matrice ne nécessite pas une inversion par les méthodes standards qui ne tiennent pas compte de sa structure particulière. Le système (IV.25) se résoud d'une manière directe par un algorithme connu sous le nom de TDMA (tridiagonal matrice algorithm) ou méthode de Thomas.

IV.2.1.2.2-2ième Etape

Cette étape est considérée comme l'actualisation de la concentration C_s pour le calcul du terme source (ou puits) W(x,t).

Les équations (IV.11) et (IV.12) peuvent être formalisées par:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{s}}{\partial t} = D_{m} \left[\frac{\partial^{2} C_{s}}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{s}}{\partial r} \right] \\ C_{s}(x_{i}, r, t) = 0 ; \forall r \in [0, a] ; t = 0 \\ C_{s}(x_{i}, r, t) = C_{m}(x_{i}, r) ; r = 0 ; \forall t > 0 \end{cases}$$
(IV.28)

En appliquant le même procédé de discrétisation que pour l'équation (IV.10), on aboutit au système linéaire suivant:

$$\alpha C_{sj-1}^{n} + \beta C_{sj}^{n} + \gamma C_{sj+1}^{n} = \alpha' C_{sj-1}^{n-1} + \beta' C_{sj}^{n-1} + \gamma' C_{sj+1}^{n-1}$$
(IV.29)

j = 1, ..., Nr

Оù

$$\alpha = f_1(\theta, \sigma, D_m, r_i, h_r, \Delta t)$$
(IV.30)

$\beta = f_2(\theta, \sigma, D_m, r_j, h_r, \Delta t)$	(IV.31)
$\gamma = f_3(\theta, \sigma, D_m, r_j, h_r, \Delta t)$	(IV.32)
$\alpha' = g_1(\theta, \sigma, D_m, r_j, h_r, \Delta t)$	(IV.32)
$\beta' = g_2(\theta, \sigma, D_m, r_j, h_r, \Delta t)$	(IV.33)
$\gamma' = g_3(\theta, \sigma, D_m, r_j, h_r, \Delta t)$	(IV.34)

Le système (IV.29) peut également s'écrire sous forme matricielle avec le produit d'une matrice tridiagonale par le vecteur concentration dans les différents nœuds de la sphère poreuse.

Pour illustrer les deux étapes de résolution, on donne le schéma de l'algorithme suivant:



Ν

Le programme informatique avec lequel sont effectuées ces étapes de calcul est écrit en Fortran sur Compaq 386 équipé d'un coprocesseur arithmétique.

L'étude de la sensibilité du modèle de la sphère poreuse ne se justifie plus dans ce cas car le seul paramètre ajustable est le coefficient de diffusion moléculaire dans la matrice poreuse. Ce paramètre fut déterminé expérimentalement dans ce but dans la première partie de ce travail.

Chapitre V

INTERPRETATION DES TRAÇAGES SUR COLONNE DE LABORATOIRE

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les deux modèles avec lesquels nous allons tenter d'interpréter les résultats de traçages effectués sur la craie et sur un matériau industriel à base d'alumine pure. Ces deux supports physiques ont en commun la propriété de présenter une porosité matricielle. L'influence de cette propriété sera examinée dans l'interprétation des traçages expérimentaux.

On entamera ce chapitre par l'application des deux modèles sur les données des traçages effectués sur la craie par Porel (1988) pour mettre en évidence le caractère anormal de la dispersion dans un tel milieu; ensuite on essaiera de confirmer ou d'infirmer ce résultat à l'aide des traçages réalisés avec le même traceur (la fluorescéine sodique) sur le matériau industriel dont on maîtrise un certain nombre de caractéristiques, notamment sa porosité matricielle.

V.I- Présentation de la colonne

La colonne utilisée consiste en un tube en plexiglas de 9 cm de diamètre intérieur et de 1,791 m de long. Elle est installée horizontalement pour simuler une nappe captive. Quatre piézomètres équipent la colonne et permettent d'effectuer les prélèvements et les injections. L'alimentation en eau est assurée par un système de trop-plein permettant de maintenir une charge constante (figure V.1). Les injections sont effectuées à l'aide d'une seringue contenant 10 ml de la solution traçante. La seringue est dotée d'une aiguille de 4 cm de long ce qui rend possible de réaliser des injections au centre de la colonne.

La colonne fut remplie de granules de craie dont la granulométrie est comprise entre 2 et 3,15 mm. Les blocs d'origine provenant d'une carrière située au Sud de Nœux-lesMines (Pas-de-Calais), sont concassés et tamisés pour recueillir la fraction désirée. Les traçages sont effectués à l'uranine injectée à des masses différentes dans des conditions hydrodynamiques différentes (tableau V.1).

Les échantillons furent recueillis en deux points de la colonne: à 0,825 m et à 1,791 m du point d'injection et les concentrations déterminées à l'aide d'un fluorimètre Turner 111.



Figure V.1 : Schéma de la colonne horizontale du laboratoire

Traçages N°	Débit	Masse injectée
	(m ³ /s)	(µg)
1	1,05.10 ⁻⁶	4680
2	2,00.10 ⁻⁶	5560
3	4,21.10 ⁻⁶	21000

Tableau V.1: Conditions expérimentales des trois traçages à l'uranine sur la craie

V.2- Présentation du matériau industriel

Nous ne présenterons que les paramètres que nous avons su déterminer à l'aide de l'une ou l'autre des techniques d'analyse auxquelles nous avons pu accéder.

Ce matériau consiste en des billes d'alumine pure. Nous avons pu l'obtenir chez Procatalyse (fabriquant) par l'intermédiaire de Rhône-Poulenc où il est utilisé comme catalyseur. Après tamisage, nous n'avons retenu que la fraction comprise entre 2 mm et 1,6 mm.

Sur cette fraction ont été effectuées les analyses suivantes:

- Microscopie électronique
- Essais diffusifs (cf. 1^{ère} partie, chapitre II)
- Essais au Picnomètre
- Adsorption gazeuse B.E.T.
- Porosimètrie mercure

V.2.1- Microscopie électronique

Elle fut réalisée au laboratoire de Géochimie Sédimentaire de LILLE I.

La figure V.2 montre la structure d'un grain d'alumine de 2 mm de diamètre observé à différents grossissements au microscope électronique à balayage. On remarque que pour tous les grossissements, le matériau présente la même texture poreuse; observable même à la taille du cristale.

V.2.2- Essais diffusifs

La même procédure que celle détaillée dans la première partie de ce travail concernant la détermination du coefficient de diffusion moléculaire de l'uranine dans les milieux granulaires, fut appliquée aux granules d'alumine. La valeur que nous avons relevée sur ce matériau est de 1,25.10⁻⁹ m².s⁻¹. Cette dernière, correspond au coefficient de diffusion apparent incluant la diffusion moléculaire dans la phase intergranulaire et dans la matrice.



Figure V.2: Structure d'un grain d'alumine de 2mm de diamètre observé au M.E.B.

V.2.3- Essais au Picnomètre

Cette méthode permet de déterminer le poids volumique de la matière solide formant les grains en l'absence de tout vide. La relation permettant le calcul de ce paramètre est la suivante:

$$\gamma_{s} = \rho_{s} g \left[ML^{-2}T^{-2} \right]$$
 (V.1)

avec

 ρ_{s} : masse volumique du solide [ML⁻³] $\rho_{s} = \frac{M_{s} \rho_{w}}{M_{T1} - M_{T2} + M_{s}}$ (V.2)

ΟÙ

 M_s est la masse du solide (60 g), ρ_w la masse volumique de l'eau, M_{T1} et M_{T2} sont respectivement les masses du picnomètre rempli d'eau, pour un même repère avant et après introduction du matériau ($M_{T1} = 715,9$ g et $M_{T2} = 758,9$ g).

g : accéleration de la pesanteur [LT-2]

Pour les granules d'alumine la masse volumique que nous avons estimée est de 3,53 g.cm⁻³ donnant ainsi un poids volumique de 34,62 kN.m⁻³.

Cette technique permet également d'approcher la valeur de la porosité (ϕ) à partir de la relation:

$$\phi = \frac{\rho_s - \rho_d}{\rho_s} \tag{V.3}$$

où ρ_d est la masse volumique seche (d=dry),

 $\rho_{d} = \frac{\text{masse de l'échantillon après étuvage (68,4 g)}}{\text{Volume total (40 cm^3)}}$ et est égale dans ce cas à 1,71 g.cm-3 soit un poids volumique de16,78 kN.m⁻³. La porosité est alors estimée égale à 0,52. Notons ici qu'il s'agit de la porosité intergrains, car l'essai au picnomètre ne nécessite aucune pressurisation du matériau ce qui pourrait entraîner l'invasion par l'eau des pores intragranulaires.

V.2.3- Adsorption gazeuse B.E.T.

Elle fut réalisée au laboratoire de Chimie Organique de l'Université de LILLE I. Cette méthode consiste à relever en fonction de la pression P, le volume V de gaz qui est adsorbé à l'équilibre sur la surface du solide. On travaille en général avec de l'azote et à basse température pour augmenter les volumes fixés. L'interprétation des résultats est basée sur la théorie de l'adsorption superficielle en couches moléculaires multiples. L'isotherme d'adsorption à la forme:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m K} + \frac{(K - 1)P}{K V_m P_0}$$

où Po est la pression de saturation du gaz, K une constante et Vm le volume maximum de gaz adsorbé en une seule couche moléculaire.

Les paramètres K et V_m sont déterminés à l'aide d'un tracé graphique de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$. A partir de V_m, on calcule aisément la surface spécifique si on connaît la

surface qu'occupe une molécule de gaz à l'état adsorbé.

Cette technique fournit la surface totale accessible au gaz tandis que les techniques de perméabilité ne donnent que la surface disponible pour l'écoulement.

Nous avons pu estimer la surface spécifique des granules d'alumine à 330 m².g⁻¹. Cette valeur élevée explique les observations effectuées en microscopie électronique.

V.2.4- Porosimètre de LOEBELL

Cet essai fut effectué à l'Institut de Génie Rural de l'Ecole Polytechnique Fédérale de LAUSANNE.

Il permet de connaître le volume de solide (V_s) contenu dans la cellule d'analyse (V_t) (ou pot à pression). La porosité (intergranulaire) est alors calculée à partir de la relation:

$$\Phi = \frac{V_1 - V_s}{V_1} \quad . \quad 100$$

Cet essai a porté sur 5 échantillons, les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Echantillon N°	V _t (cm ³)	V _s (cm ³)	$V_{t} - V_{s}$ (cm ³)	Porosité (%)
1	87,28	30	57,28	65,63
2	87,28	29,2	58,08	66,54
3	87,28	29	58,28	66,77
4.	87,28	29	58,28	66,77
5	87,28	30	57,28	65,63
Moyennes	87,28	29,44	57,84	66,27

Tableau V.2: Résultats de l'essai au porosimètre de LOEBELL

La valeur moyenne de cet essai est de 66,27 %, et elle est assez proche de celle estimée par picnométrie.

V.2.5- Estimation de la porosité matricielle des granules d'alumine

10915 g de granules d'alumine furent déversés dans la colonne de 1,791 m qui représente un volume total de 11393,85 cm³.

Le volume des vides est estimé égal à 7550,64 cm³ sachant que d'après le tableau V.2, pour un volume total de 87,28 cm³ on atteint 57,84 cm³ de vide.

Le volume du solide est alors de 3843,74 cm³. Le volume des vides à l'intérieur des granules d'alumine serait de 1764,65 cm³ en considérant qu'ils ont une densité sèche de 1,71.

La porosité matricielle est donc égale à 46 % conférant à l'ensemble de la colonne une porosité totale d'environ 80 %. Valeur très élevée, mais en accord avec les résultats de l'adsorption gazeuse B.E.T. (grande surface spécifique) et les observations en microscopie électronique.

Après cette série d'analyse, nous pouvons considérer que le milieu modèle présente pratiquement les mêmes caractéristiques physiques que les granules de craie, le tableau de synthèse suivant nous aidera à mieux apprécier les quelques éléments de comparaison dont nous disposons:

·	GRANULES DE CRAIE	GRANULES D'ALUMINE	
Densité	1,59 (Vachier, 1980)	1,71	
Porosité intergrains	45 %	67 %	
Porosité intragrains	_41,6 %	46_%	
Porosité totale	67,9 %	80 %	

Tableau V.3: Comparaison entre les porosités des granules de craie et d'alumine

V.2.6- Traçages réalisés et traitement des données expérimentales

Nous avons réalisé quatre traçages à l'uranine pour des débits constants: 100, 200, 300 et 400 cm³/min sur la colonne décrite plus haut (§ V.I) remplie par les granules

d'alumine de 2mm de diamètre. La solution d'uranine est injectée dans le piézomètre P₁ et prélevée à la sortie.

Une deuxième colonne de 0,75 m fut utilisée pour suivre l'évolution des concentrations en un point intermédiaire évitant ainsi de faire des prélévements sur la première colonne, ce qui correspondrait en fait à des concentrations en résident et non plus en flux.

Les différentes caractéristiques de ces huit traçages sont résumées dans le tableau V.4; Les courbes de restitution après lissage des données brutes par la méthode des trapèzes sont présentées en figures (V.6 et V.7).

Traçage	Masse	Débit	Vitesse de	Restit	ution
	injectée		Darcy	(%)	
N°	(µg)	(m³.s-1)		1,791m	0,75m
			(m.s ⁻¹)		
1	1000	1,67.10 ⁻⁶	2,63.10-4	90	98
2	1000	3,34.10 ⁻⁶	5,25.10 ⁻⁴	96	98
3	1000	5,00.10 ⁻⁶	7,86.10-4	97	97
4	1000	6,67.10 ⁻⁶	10,49.10-4	99	100

Tableau V.4: Conditions expérimentales des quatre traçages à l'uranine sur les granules d'alumine

A partir des valeurs du tableau V.4 et des figures (V.6 et V.7), nous observons que: 1) les taux de restitution massique observés, exprimés par $\int_0^{\infty} QC(t)dt / M$, sont proches de 100%, ce qui signifie que la distance de bon mélange est atteinte à 0,75 m du point d'injection. Ces taux diminuent légérement avec le débit.

2) L'étalement des courbes s'accentue quand le débit diminue. Alors que la montée s'effectue de manière brusque.



Figure V.6: Allure des courbes de restitution de l'uranine à 1,791 m du point d'injection après lissage des données brutes des quatre traçages.



Figure V.7: Allure des courbes de restitution de l'uranine à 0,75 m du point d'injection après lissage des données brutes des quatre traçages.

V.3- Identification des paramètres

Les figures V.8 et V.9 montrent les ajustements numériques des courbes de restitution réalisées sur les granules de craie, à la sortie et au piézomètre intermédiaire respectivement par le modèle de capacitance et le modèle de la sphère poreuse.

Les simulations obtenues à l'aide du modèle de capacitance (figures V.8), ne reproduisent fidélement que la partie ascendante et le pic des courbes expérimentales. L'écart par rapport aux concentrations formant les queues de courbes semble s'accentuer avec le débit pour les courbes observées à la sortie. Cet écart est très marqué pour les simulations des courbes de restitution au piézomètre intermédiaire.

Le problème majeur rencontré lors du calage de ce modèle, fut la détermination de l'unique valeur des paramètres d'ajustement (D_L, v, f et k) qui donnerait la meilleure concordance avec les courbes expérimentales.

Stalkup (1970), propose une méthode graphique pour déterminer le coefficient de dispersion et la fraction mobile à partir des volumes injecté (Vinj) et poral (Vp) liés par la relation:

$$\lambda = \frac{\frac{V_{inj}}{V_p} - 1}{\sqrt{\frac{V_{inj}}{V_p}}}$$
(V.4)

Cette méthode est dérivée de la méthode graphique de Perkins et Johnston (1963) qui déterminent le coefficient de dispersion dans le cas d'un déplacement miscible où le mélange entre la solution traçante et le fluide saturant le milieu est uniquement dû à la dispersion longitudinale, en reportant sur papier de probabilité λ en fonction du pourcentage de concentration à la sortie du système. Dans ce cas D_L est calculé à l'aide de la relation:

$$D_{L} = v L \left(\frac{\lambda_{90} - \lambda_{10}}{3,625} \right)^{2}$$
 (V.5)

où λ_{10} et λ_{90} sont respectivement les valeurs de λ qui correspondent à 10% et 90% de la concentration du soluté, v est la vitesse moyenne de déplacement et L est la longueur du milieu.

Stalkup montre que pendant la phase ascendante de la courbe de restitution, il n'y a virtuellement pas de temps pour que le transfert de masse entre fractions mobile et immobile prenne place. Par conséquent, le système réagit comme un milieu homogène. Sur cette base il suggère que la fraction mobile devrait être égale au nombre de volumes poraux injectés quand une concentration de 50% est recueillie à l'effluent.

Dans son analyse, il assume que pour un milieu homogène, la concentration 50% devrait être recueillie quand l'équivalent d'une fois le volume poral est injecté. Ce qui n'est pas toujours le cas. Brigham et al. (1961), montre effectivement que plus le nombre de Peclet est faible, plus l'écart par rapport au couple (50%, Vinj = Vp) est grand. Si cet écart est seulement fonction du nombre de Peclet, une modification de la méthode de Stalkup pourrait être utilisée pour déterminer les deux paramètres f et Pe à partir de la phase ascendante de la courbe de restitution. Cependant, Correa et al. (1987) trouvent que cet écart réagit également en fonction du coefficient de transfert de masse, sauf pour les faibles valeurs de celui-ci (ou pour les valeurs élevées du nombre de Peclet). Donc, la méthode Stalkup devrait être utilisée avec les restrictions imposées par les conditions que nous venons de discuter.

Nous avons préféré à ces méthodes graphiques la méthode des moindres carrées qui consiste à minimiser la somme des déviations standards absolues selon la relation:

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (Ci-Cci)^2}{n}}$$

(V.6)

où Ci est la concentration mesurée, Cci sa valeur calculée et n est le nombre de valeurs. On a retenu la valeur de 5% comme étant la valeur seuil.

Si l'un des paramètres de calage (f ou k) est choisi arbitrairement, l'autre peut prendre (dans une certaine limite) n'importe quelle valeur. Cependant, une représentation de la déviation standard en fonction du coefficient de dispersion pour plusieurs couples (f,k) montre un minimum qui correspond au couple de paramètres conduisant au meilleur calage (Baker,1977). Ainsi nous avons arrêté nos calages pour les couples permettant d'obtenir la valeur la plus faible de E.

Les figures V.9 et V.10 montrent respectivement les meilleurs calages des courbes expérimentales réalisées sur les granules de craie et d'alumine, obtenus par ajustement numérique de la solution approchée du modèle de la sphère poreuse. On observe dans l'ensemble une excellente concordance.

Les paramètres identifiés par les deux modèles numériques sont résumés dans les tableaux V.5 et V.6 pour les granules de craie et dans le tableau V.7 pour les granules d'alumine. On observe (tableau V.5) que le coefficient de transfert de masse varie linéairement en fonction de la vitesse moyenne comme l'ont déjà rapporté plusieurs auteurs (Coats et Smith, 1964; Baker, 1977; Stalkup,1970; Deans, 1963; Bretz et Orr, 1986). Si le transfert de l'uranine dépendait seulement de la diffusion

moléculaire, k devrait être indépendant de la vitesse. La dépendance du coefficient de transfert de masse vis-à-vis de la vitesse de déplacement, indique que la diffusion moléculaire, dans ce cas, n'est pas le seul phénomène qui gouverne les mécanismes de capacitance. Ceci n'explique tout de même pas les écarts notés aux temps longs.

Il semble, d'après les travaux de Rao et al. (1980), que le coefficient de transfert de masse ne dépendrait pas que de la vitesse moyenne mais également de plusieurs paramètres liés au système étudié. Pour les milieux granulaires il dépendrait de la forme des grains, de leur taille, des porosités inter et intragranulaires ainsi que du coefficient de diffusion moléculaire. En effet, ces auteurs trouvent que le coefficient de transfert de masse diminue quand le temps de diffusion augmente dans les expériences menées en Batch. Dans les expériences de traçages par contre, le temps de diffusion entre fractions mobile et immobile est une fonction inverse de la vitesse moyenne de déplacement (Taylor, 1953). Donc, la valeur de k est amenée à croître quand la vitesse augmente.

Bretz et Orr (1986), montrent également dans leur discussion que ce paramètre est fonction de la distance d'investigation pour la même vitesse de déplacement: k diminue, jusqu'à une valeur asymptotique, au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point d'injection. Valeur asymptotique qui semble être rapidement atteinte dans les expériences sur la craie puisque aucun changement dans ce paramètre n'est observé entre le piézomètre intermédiaire et la sortie du système pour chaque débit.

Rao et al. (1980), donnent une expression du coefficient de transfert de masse (k_s) dû à la diffusion moléculaire, cette expression est dérivée de la seconde loi de Fick et relie ce coefficient au coefficient de diffusion moléculaire dans le milieu poreux (D_m), au nombre de Peclet diffusif (Pe_s) déterminé à partir du modèle de la sphère poreuse, à f_s l'équivalent de la fraction mobile du modèle de capacitance et au rayon (r) des particules formant le milieu poreux et assimilées à des sphères:

$$k_{s} = \frac{D_{m} \phi_{interg}}{r^{2}} \left\{ f_{s} q_{1}^{2} \left[1 + \frac{0.1 \delta}{(1 - \delta)} \frac{Pe_{s}}{f_{s}} \right] \right\}$$
(V.7)

avec la condition $\frac{1}{Pe_s} \ge 0,1$

$$f_{S} = \frac{\phi_{interg}}{\phi_{interg} + \phi_{intrag}}$$
(V.8)

 ϕ_{interg} et ϕ_{intrag} sont respectivement les porosités inter- et intragrains.

$$Pe_{s} = \frac{r^{2} v}{D_{m} L}$$

(V.9)

avec L, longueur du milieu.

où q est une racine positive non nulle de:

$$\tan q = \frac{3q_1(1 - f_s)}{3(1 - f_s) + (f_s q_1^2)}$$
(V.10)

et δ est donnée par:

$$\delta = 0,14472 \ln \left(\frac{167}{f_s q_1^2}\right)$$
 (V.11)

Les différentes valeurs que prend k_s pour les différents traçages sur les granules de craie et d'alumine sont donnés respectivement dans les tableaux V.6 et V.7.

On remarque que ces valeurs sont inférieures à celles calculées (tableaux V.5 (craie) et V.8 (alumine)) par le modèle de capacitance ; ainsi, dans ce dernier une partie des transferts de masse entre les deux fractions mobile et immobile est régie par la diffusion moléculaire.

Donc si la diffusion moléculaire n'est pas le seul phénomène à contrôler les échanges entre les zones stagnantes et les zones soumises au flux, son influence n'est néanmoins pas à négliger parmi celle des causes qui augmentent la dispersion du nuage de traceur et de là, l'étalement des réponses obtenues sur des matériaux tels que la craie.

Stalkup (1970), propose une interprétation basée sur le modèle de capacitance mais où la zone immobile est subdivisée en deux fractions en proportions inégales et où le traceur serait échangé à des taux différents avec la fraction mobile. Chacune d'elles serait donc caractérisée par un coefficient de transfert de masse. Il arrive ainsi à reproduire les courbes expérimentales qu'il obtint sur des matériaux présentant les mêmes hétérogénéités que celui utilisé pour cette étude. Cependant, si le coefficient de transfert le plus élevé représente la composante diffusive du terme d'échanges, son deuxième coefficient est moins bien défini.

On remarque également dans le tableau V.5 la dépendance de la fraction mobile vis-àvis de la vitesse moyenne. Plus cette dernière augmente, plus l'espace interressé par le flux diminue. Dans les interprétations des expériences de traçages sur colonne de laboratoire rapportées dans la littérature (Bretz et Orr, 1986; Baker, 1977), on observe également cette variation, mais aucune corrélation avec la vitesse ne peut être établie. Cependant, dans les travaux de Baker (1977), un des trois matériaux carbonatés qu'il a étudiés montre une évolution de la fraction mobile proche de celle décrite par le tableau V.5.

Ce paramètre représente en fait une partie de la porosité intergranulaire (si l'on considère que la porosité matricielle n'est pas concernée par le flux du solvant). Cependant, il ne rend pas compte de la porosité cinématique. Prenons l'exemple du premier traçage. La fraction mobile est de 0,85; la porosité intergrains estimée lors du remplissage de la colonne est de 0,45. La porosité cinématique (ω_c) dans ce cas est de 0,38. Or, avec cette valeur on obtient une vitesse intestitielle ($v = Q/S\omega_c$) de 1,66.10⁻⁴ m.s⁻¹ quatre fois plus faible que celle du tableau V.5. Les questions que peut soulever cette remarque restent en suspens à ce niveau de l'étude. La troisième partie de ce travail aménera quelques éléments explicatifs.

Les paramètres hydrodispersifs calculés par les deux modèles sont assez proches. On remarque que le coefficient de dispersion augmente avec la distance et le débit. Plusieurs auteurs pensent que si la distance d'investigation est suffisamment importante, l'équation classique de dispersion-convection peut être utilisée pour représenter tous les phénomènes d'échange avec un coefficient de dispersion apparente (D_a) supérieur au coefficient de dispersion longitudinale. Passioura (1971) et Rao et al. (1980) montrent que D_a peut être calculé à partir de la relation:

$$D_{a} = D_{L} + (1 - f_{s}) \frac{v^{2} b^{2}}{15D_{m}}$$
(V.12)

Ce coefficient permet d'obtenir une bonne concordance avec les résultats expérimentaux tant que:

$$(1 - f_s) \frac{D_m L}{v b^2} > 0.3$$
 (V.13)

même si les coefficients de dispersion longitudinale varient avec la distance quand la longueur du milieu n'est pas assez grande (Bretz et Orr, 1986).

Pour Han et al. (1985), les coefficients de dispersion calculés à partir des expériences de traçage sur colonnes de laboratoire approchent d'une valeur asymptotique quand

$$\frac{LD_0}{vb^2} \left(\frac{1-\phi}{\phi}\right)^2 \ge 0.3 \tag{V.14}$$
Les deux expressions (V.13) et (V.14) traduisent le rapport des temps nécessaires à la diffusion moléculaire pour agir sur la taille d'un agrégat et du flux (à la vitesse v) sur la taille de la colonne. Les taux diffusifs dans la relation (V.14) sont exprimés à travers le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau (D_0) qui est toujours supérieur à celui relevé dans le matériau. Donc, le coefficient de dispersion longitudinale atteint sa valeur asymptotique plus rapidement qu'avec la relation (V.13) qui, elle, tient compte de l'influence introduite par l'hétérogénéité matricielle du matériau.

Les valeurs de la dispersivité longitudinale calculées par les deux modèles semblent assez proches. On remarque par ailleurs que ce paramètre qui traduit une longueur d'hétérogénéité du milieu est toujours supérieur à la taille des grains (2 mm). Pour les milieux homogènes (sables ou graviers), la dispersivité est pratiquement égale à la taille des grains.

CONCLUSION

Le modèle de la sphère poreuse paraît décrire d'une manière plus raisonnable les mélanges qui peuvent se produire lors des déplacements de solutions miscibles dans des milieux qui possédent des caractéristiques géométriques les plus adéquates avec les hypothèses de base retenues pour ce modèle: une distribution uniforme de sphères poreuses de taille égale avec des pores plus petits que ceux délimités par les sphères. En effet, les courbes de restitution sont mieux reproduites par ce modèle qui, même s'il décrit avec plus de précision que le modèle de capacitance l'évolution des gradients de concentration, ne reflête cependant pas toute les causes physiques qui concourent à disperser le nuage de traceur.

Les retards dans la restitution complète du traceur sont en partie imputables à la diffusion moléculaire dans la porosité matricielle qui, cependant, ne serait pas le seul phénomène à mettre en cause. Son influence est mise en évidence par les phénomènes capacitifs qui se manifestent surtout après le passage du maximum de concentration, et confortée par l'approche échanges diffusifs entre porosité de matrice et porosité de texture.

Si la diffusion moléculaire n'est pas le seul phénomène physique à mettre en cause dans la dissymétrie des courbes de restitution obtenues sur la craie, on pourrait soupçonner l'influence de la distribution du champ de vitesse dont l'effet serait souligné par les écarts croissants entre les courbes simulées par le modèle de la sphère poreuse et les courbes expérimentales au fur et mesure que l'on augmente les débits. Ce caractère semble cependant se dissiper quand on observe les calages effectués sur les granules d'alumine. L'explication est à rechercher dans la distribution des tailles des grains car l'une des hypothèses de base du modèle de la sphère poreuse est que le milieu à étudier doit présenter une taille homogène de grains: dans le cas des granules d'alumine, le remplissage correspond à une fraction comprise entre 2 mm et 1,6 mm de diamètre; alors que pour la craie, la granulométrie présente une distribution continue entre 3,15 et 2 mm.

L'allure dissymétrique des courbes de restitution ainsi que leur interprétation à travers l'équation de dispersion-convection usuelle augmentée d'un terme source ou puits, témoignent du caractère "anormal" de la dispersion dans les milieux étudiés. La seule hétérogénéité que présentent ces milieux (tout en tenant compte des points discutés dans le chapitre III qui peuvent induire un écart par rapport à la réponse gaussienne type) est l'organisation de l'espace intéressé par les flux diffusif ou convectif en pores intergranulaires et intragranulaires. Ceci expliquerait alors les valeurs de dispersivité qui, dans tous les cas, sont supérieures à la taille des grains.

La tendance du coefficient de dispersion longitudinale vers une valeur asymptotique quand la distance de parcours augmente, est dépendante du coefficient de diffusion moléculaire dans le matériau étudié. Les coefficients de diffusion mesurés dans la première partie de ce travail correspondent en fait aux taux de diffusion dans la matrice et dans l'espace intergranulaire. La diffusion dans la matrice seule serait donc plus faible et aurait plus d'influence sur l'évolution du coefficient de dispersion longitudinale.



Figure V.8a: Ajustement des courbes expérimentales obtenues sur matériau crayeux à la sortie de la colonne. Calages par le modèle de capacitance



Figure V.8b: Ajustement des courbes expérimentales obtenues sur matériau crayeux au piézomètre intermédiaire. Calages par le modèle de capacitance



Figure V.9a: Ajustement des courbes expérimentales obtenues sur matériau crayeux à la sortie de la colonne. Calages par le modèle de la sphère poreuse



Figure V.9b: Ajustement des courbes expérimentales obtenues sur matériau crayeux au piézomètre intermédiaire. Calages par le modèle de la sphère poreuse.

-

Débit (m ³ .s ⁻¹)	1,053	.10 ⁻⁶	2.1	0-6	4,21	1.10-6
Masse injectée (kg)	4,68	.10 ⁻⁶	5,56	.10 ⁻⁶	21.	10 ⁻⁶
Point de prélevement (m)	1,791	0,825	1,791	0,825	1,791	0,825
fraction mobile (%)	0,85	0,85	0,68	0,68	0,57	0,57
Coefficient de transfert k (s ⁻¹)	4.10 ⁻²	4.10 ⁻²	9.10 ⁻²	9.10 ⁻²	2.10 ⁻¹	2.10 ⁻¹
Coefficient de dispersion D _L (m ² .s ⁻¹)	1.10 ⁻⁵	0,5.10 ⁻⁵	3,2.10 ⁻⁵	0,8.10 ⁻⁵	12.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁵
vitesse moyenne (m.s ⁻¹)	7,9.10-4	8,2.10 ⁻⁴	13,2.10-4	14,8.10 ⁻⁴	32.10 ⁻⁴	33.10-4
Dispersivité α (m)	0,013	0,006	0,024	0,005	0,038	0,003

Tableau V.5: Paramètres de calage pour le modèle de capacitance (granules de craie)

Débit (m ³ .s ⁻¹)	1,053.10 ⁻⁶		2.10 ⁻⁶		4,211.10 ⁻⁶	
Masse injectée (kg)	4,68	.10 ⁻⁶	5,56.10 ⁻⁶		21.10 ⁻⁶	
Point de prélevement (m)	1,791	0,825	1,791	0,825	1,791	0,825
Coefficient de diffusion moléculaire (m ² .s ⁻¹)	2,75.10 ⁻⁹	2,75.10 ⁻⁹	2,75.10 ⁻⁹	2,75.10 ⁻⁹	2,75.10 ⁻⁹	2,75.10 ⁻⁹
Coefficient de dispersion D _L (m ² .s ⁻¹)	1,3.10 ⁻⁵	0,5.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻⁵	0,8.10 ⁻⁵	5,6.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁵
vitesse moyenne (m.s ⁻¹)	6.10 ⁻⁴	8.10-4	12,1.10 ⁻⁴	14,8.10 ⁻⁴	28.10 ⁻⁴	30.10 ⁻⁴
Dispersivité α (m)	0,022	0,006	0,031	0,005	0,020	0,004
Nombre de Peclet diffusif Pe _s	0,49	1,41	0,98	2,61	2,27	5,29
Coefficient de transfert diffusif K _s (s ⁻¹)	2,2.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³	2,3.10 ⁻³	2,9.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	3,7.10 ⁻³

Tableau V.6 : Paramètres de calage pour le modèle de la sphère poreuse (granules de craie)

- 72 -

Chapitre V









Figure V.10: Ajustement par le modèle de la sphère poreuse des courbes expérimentales obtenues sur les granules d'alumine à 1,791 m du point d'injection.

Débit (m ³ .s ⁻¹)	1,66.10 ⁻⁶	3,33.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁶	6,66.10 ⁻⁶
Masse injectée (kg)	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	1.10-6	1.10 ⁻⁶
Point de prélevement (m)	1,791	1,791	1,791	1,791
Coefficient de diffusion moléculaire (m ² .s ⁻¹)	1,25.10 ⁻⁹	1,25.10 ⁻⁹	1,25.10 ⁻⁹	1,25.10 ⁻⁹
D _L (m ² .s ⁻¹)	0,5.10 ⁻⁵	2,3.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻⁵	4,8.10 ⁻⁵
v (m.s ⁻¹)	6.10 ⁻⁴	12.10 ⁻⁴	18.10 ⁻⁴	22.10 ⁻⁴
α (m)	0,008	0,019	0,021	0,022
Nombre de Peclet diffusif Pe _s	0,27	0,54	0,80	0,98
Coefficient de transfert diffusif Ks (s ⁻¹)	8,10.10 ⁻³	8,26.10 ⁻³	8,44.10 ⁻³	8,56.10 ⁻³

Tableau V.7: Paramètres hydrodispersifs établis sur les granules d'alumine par calages successifs de la solution approchée du modèle de la sphère poreuse.

Débit (m ³ .s ⁻¹)	3,33.10 ⁻⁶	6,66.10 ⁻⁶
Masse injectée (kg)	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶
Point de prélevement (m)	1,791	1,791
fraction mobile (%)	0,50	0,50
Coefficient de transfert k (s ⁻¹)	0,8.10 ⁻¹	3.10 ⁻¹
Coefficient de dispersion D _L (m ² .s ⁻¹)	2.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵
vitesse moyenne (m.s ⁻¹)	15.10-4	28.10 ⁻⁴
Dispersivité α (m)	0,013	0,014

Tableau V.8: Paramètres hydrodispersifs établis sur les granules d'alumine par calages successifs de la solution approchée du modèle de capacitance.

Troisième partie

APPROCHE FRACTALE DES PHENOMENES HYDRODISPERSIFS

Chapitre VI

ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA DISPERSIVITE AVEC LA DISTANCE D'INVESTIGATION

INTRODUCTION

Les deux modèles discutés dans le chapitre précédent reposent sur des paramètres dont la détermination, hors calages successifs de la solution approchée, est impossible expérimentalement.

Pour contourner cette difficulté, en ayant présent à l'esprit le but fixé au début de cette étude, i.e. l'interprétation des courbes asymétriques obtenues sur des matériaux hétérogènes à double porosité; la variation spatiale de la dispersivité fut étudiée à la lumière des résultats classiques de la théorie des fractales.

En considérant que la trajectoire empruntée par le nuage de traceur est de nature fractale, on arrive à exprimer les divers paramètres caractéristiques du transfert de masse (x, v, D_L et α) par des relations fractales à partir de l'expression analytique de l'équation de dispersion-convection pour une injection de type Dirac.

Exprimés sous leur forme fractale, ces paramètres permettent de reformuler l'équation différentielle de convection-dispersion; qui, une fois résolue à l'aide d'un schéma de différences finies, permet de prédire les valeurs de ces différents paramètres.

Nous proposons également un algorithme de type prédicteur-correcteur permettant de calculer la dispersivité en tout point de l'espace parcouru par le nuage.

Enfin, ces relations sont testées sur des données de traçages expérimentaux réalisés sur colonne au laboratoire. Les résultats sont interpretés et discutés dans le chapitre VIII.

De nombreuses études sur les phénomènes dispersifs, menées au laboratoire ou sur le terrain, tendent de plus en plus à montrer que la dispersivité ne peut être une caractéristique intrinséque, donc invariant, pour un milieu poreux donné quelle que soit l'échelle d'investigation (Anderson, 1984; Goblet, 1981, 1986; Grisak et

Pickens, 1981; Crampon et al., 1982; Smith et Schwartz, 1980, 1981; Porel, 1988). En effet, tous ces auteurs, et d'autres par ailleurs, s'accordent sur le fait que la dispersivité traduit bien une longueur d'hétérogénéité, qui croît avec la distance.

Pour de nombreux auteurs, cet accroissement n'est pas infini: la dispersivité atteint une valeur asymptotique si la distance parcourue devient suffisamment grande (Gelhar et al., 1979; Matheron et de Marsily, 1980; Peaudecerf et Sauty, 1978). En revanche, d'autres auteurs pensent que cette valeur asymptotique n'est jamais atteinte (Smith et Schwartz, 1980, 1981).

Cette discordance sur le problème de stabilisation de la valeur de la dispersivité avec la distance nous a amené à envisager cette étude dans le cadre de la théorie des fractales.

Le traitement de l'équation de dispersion-convection dans le cadre de la géométrie des fractales pourrait se justifier par le fait que les trajectoires dessinées par les molécules du traceur entre l'entrée et la sortie du système traçage sont d'autant plus sinueuses que les effets de la dispersion hydrodynamique (terme qui regroupe deux composantes hydrodispersives: la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique qui est due à la variabilité des vitesses microscopiques de chaque molécule) sont marqués. La diffusion moléculaire et la dispersion cinématique ont pour effet de dévier les molécules d'eau ou de traceur de la trajectoire imposée par la convection. Donc, toute augmentation de la valeur de la dispersion pour un traceur "parfait" dans un milieu donné reflétera un écart de plus en plus grand par rapport à la trajectoire qui s'apparente le plus à une ligne droite entre l'entrée et la sortie du système.

VI.1- Mathématiques des Fractales

En géométrie euclidienne, on peut facilement mesurer une ligne droite de longueur L. Si nous utilisons une unité de mesure ε , on a:

 $L = N \varepsilon. \tag{V1.1}$

Où N est le nombre de mesures unité ε dont nous avons besoin pour couvrir la longueur L. Cette mesure étant conduite dans une dimension topologique noté D_t (ε est implicitement une valeur destinée à tendre vers zéro).

Pour rester cohérent avec le fait que L reste constante; si on divise ε par deux, alors N se multiplie par deux. Ainsi, on arrive à définir des surfaces et des volumes car ce

concept peut être étendu à des fonctions continûment différentiables dans un espace de dimension n.

Si l'on tente d'appliquer la relation (VI.1) à une longueur non linéaire (par exemple, la distance parcourue par une particule de traceur), on aura un produit N. ε non constant (Mandelbrot, 1967), car L est fonction de ε (échelle de mesure).

$$L(\varepsilon) = N \varepsilon. \tag{V1.2a}$$

Si on note $L(\varepsilon)$ longueur de la trajectoire on a:

 $\lim_{\epsilon \to 0} L(\epsilon) = \lim_{\epsilon \to 0} N.\epsilon = \infty$ (VI.2b)

Deux questions se posent à ce niveau:

i) est ce que la mesure de cette distance est constante?

1

ii) cette mesure s'effectue-telle dans une dimension D_t qui rend la longueur de cette distance constante ?

La réponse est oui pour les deux questions, il a été montré (Mandelbrot, 1967) que la relation suivante par analogie avec (1) est vraie pour des lignes tortueuses :

$$F = N \epsilon^{T} = cste$$
 (VI.3)

F : mesure de la trajectoire indépendamment de ε .

Df: est la dimension qui rend F constante

La surprise de ce rapport est que la dimension D_f peut prendre des valeurs non entières, dans ce cas, elle est appelée dimension fractale.

 $D_f = 1$ topologie de dimension 1 (ligne droite)

 $1 < D_f < 2$ topologie de dimension intermédiaire donnée (trajectoire de la particule)

 $D_f = 2$ topologie de dimension 2 (une aire)

On peut exprimer la longueur L(ϵ), fonction du pas de mesures, en fonction de celle (F) qui est indépendante de ϵ en combinant les expressions (VI.2a) et (VI.3):

$$L(\varepsilon) = \frac{F}{\varepsilon^{D_{f}}} \varepsilon = F. \varepsilon^{1-D_{f}}$$
(VI.4)

On peut généraliser cette relation en remplaçant 1 dans ϵ^{1-D} f par D_t on obtient ainsi la quantité fractale:

$$\Delta(\delta) = F \,\delta^{D_{t} \cdot D_{f}} \tag{V1.5}$$

Si $D_t = 1$ (Δ et δ sont des quantités linéiques) $D_t = 2$ (Δ et δ sont des quantités surfaciques) $D_t = 3$ (Δ et δ sont des quantités volumiques)

Si l'expression $\Delta(\delta)$ fractale est exprimée dans une dimension D_t inférieure à D_f , alors $\Delta(\delta)$ tend vers l'infini quand d tend vers zéro.

Si l'expression $\Delta(\delta)$ fractale est exprimée dans une dimension D_t supérieure à D_f alors $\Delta(\delta)$ tend vers zéro quand d tend vers zéro.

D'après la relation (VI.5), une condition nécessaire et suffisante pour que $\Delta(\delta)$ soit constante, est que $\Delta(\delta)$ soit exprimée dans une dimension fractale D_f.

VI.1.1- Estimation de la dimension fractale

Soit L(ϵ) une longueur fractale mesurée en utilisant plusieurs valeurs du pas ϵ . Ainsi, on construit une courbe Log(L(ϵ)) = f(Log(ϵ)) dont la pente est 1-D_f (figure 1). En effet:

$$L(\varepsilon) = F. \varepsilon^{1-D_{f}} \pm Log(L(\varepsilon)) = Log(F. \varepsilon^{1-D_{f}}) = Log(F) + Log(\varepsilon^{1-D_{f}})$$



Figure VI.1: Variation logarithmique de la longueur L en fonction du pas ε .

D'une façon générale, la relation (VI.5) nous permet d'écrire:

 $Log(\Delta(\delta)) = Log(F) + (D_t - D_f) Log(\delta)$ est une droite de pente $(D_t - D_f)$

$$D_{t} - D_{f} = \frac{Log(\Delta(\delta)) - Log(F)}{Log(\delta)}$$

d'où:
$$D_{f} = D_{t} - \frac{Log(\Delta(\delta)) - Log(F)}{Log(\delta)}$$
(VI.6)

VI.1.2- Analyse théorique

Dans cette partie on établit, à la lumière des généralités du paragraphe précédent, les relations liant les paramètres hydrodynamiques fractales et non fractales. Notons L_f la longueur de la trajectoire d'une particule, et L_s la distance euclidienne entre le point de départ et le point d'arrivée de la particule (figure VI.2).



Figure VI.2: trajectoire aléatoire d'une particule en mouvement

Dans l'expression (VI.4), si l'on prend $L_s = \varepsilon$, alors N= 1 et d'après la relation (VI.3), on aura:

$$F = L_s^{D_f}$$
.

En substituant dans l'expression (VI.4), on aura:

$$L_{f} = \varepsilon^{1-D_{f}} L_{s}^{D_{f}}$$
(VI.7)

Cette relation peut être généralisée à un point x_f quelconque (fig.1) sur la trajectoire de la particule:

$$x_{f} = \varepsilon \int_{s}^{1-D_{f}} x_{s}^{D_{f}}$$
 pour $\varepsilon \le x_{s} \le L_{s}$ (VI.8)

On définit le terme fractale τ_f par:

$$\tau_{f} = \frac{x_{f}}{x_{s}} = \varepsilon \frac{1 - D_{f}}{x_{s}} x_{s}^{D_{f}-1}$$
(VI.9)

Ce terme mesure la tortuosité de la trajectoire de la particule.

si
$$D_f > 1$$
 alors $\lim \tau_f = \infty$

On peut définir une relation entre la vitesse fractale (v_f) et la vitesse d'une particule parcourant une trajectoire droite (v_s) en dérivant par rapport au temps la relation (8), on aura:

$$v_{f} = \frac{dx_{f}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\epsilon^{1-D_{f}} x_{s}^{D_{f}} \right) = \epsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1} \frac{dx_{s}}{dt}$$
$$v_{f} = \epsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1} v_{s} \qquad (VI.10)$$

si D_f = 1(*ie: la dimension fractale devient une dimension topologique*) alors $v_f = v_s$.

La variation macroscopique de la concentration à la sortie d'un système suite à une injection de type Dirac, se traduit par l'équation aux dérivées partielles (VI.11) répondant aux conditions initiales et aux limites:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{L} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial C}{v} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{M}{\omega_{c} S} \delta(x) \delta(t)$$
(VI.11)

 C(x,t=0) = 0 $\forall x > 0$ (VI.11a)

 $C(x=0,t) = M\delta(t) / Q$ $\forall t > 0$ (VI.11b)

$$C(\infty,t) = 0 \qquad \forall t > 0 \qquad (\forall l.11c)$$

Où:

 D_L : coefficient de dispersion macroscopique longitudinale [L²/T]

v : vitesse effective de l'écoulement [L/T]

M : masse injectée [Kg]

 ω_c : porosité cinématique (sans dimension)

S : section de colonne [L²]

 $\delta(x)$: impulsion Dirac spatiale [L]

 $\delta(t)$: impulsion Dirac temporelle [T] Q : débit [L³/T]

Si D_L est constant:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{1}{v} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{M}{\omega_c S} \delta(x) \delta(t)$$
(VI.12)

La solution analytique pour les conditions (VI.11a, VI.11b et VI.11c) est donnée par Zuber (1974):

$$C(x,t) = \frac{M}{Q\sqrt{4 \pi D_{L} t}} exp[-\frac{(x - vt)^{2}}{4D_{L} t}]$$
(VI.12a)

v : vitesse effective [L/T]

A une distance x constante, la dérivée par rapport au temps de l'équation (VI.12a) s'annule pour le temps modal t_m donné par :

$$t_{m} = \frac{-3\alpha + \sqrt{9\alpha^{2} + x^{2}}}{v}$$

 α : dispersivité [L]

Si $\alpha = 0$, on retrouve l'expression du temps de transfert par convection pure $t_c = \frac{x}{v}$. Il est bien évident que t_m sera d'autant plus grand (en comparaison avec t_c) que les effets de la dispersion hydrodynamique seront plus importants. Le traitement de l'équation (12) dans le cadre de la géométrie fractale pourrait se justifier par le fait que la dispersion hydrodynamique regroupe les effets de la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique.

En utilisant la relation (VI.8), l'équation (VI.12) devient:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{L} \frac{\partial^{2} C}{\partial x_{f}} \left(\frac{\partial x_{f}}{\partial x_{s}} \right)^{2} - v \frac{\partial C}{\partial x_{f}} \frac{\partial x_{f}}{\partial x_{s}} + \frac{M}{\omega_{c} S} \delta(x_{f}) \delta(t)$$
(VI.13)
Or $\frac{\partial x_{f}}{\partial x_{s}} = \varepsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1}$

Par conséquent:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{L} \left(\varepsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1} \right)^{2} \frac{\partial^{2} C}{\partial x_{f}^{2}} - \left(v \varepsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1} \right) \frac{\partial C}{\partial x_{f}} + \frac{M}{\omega_{c} S} \delta(x_{f}) \delta(t) \qquad (VI.14)$$

VI.1.3- Conditions aux limites et initiales

La transformation (VI.8) conserve les conditions initiales et aux limites pour une distance fractale. En effet:

Conditions aux limites

- quand $x_s \longrightarrow \infty$, puisque $D_f > 1$ alors $x_f \longrightarrow \infty$ si $C(x_s,t) = 0$ pour $x_s \longrightarrow \infty$ alors $C(x_f,t) = 0$ pour $x_f \longrightarrow \infty$ - quand $x_s \longrightarrow 0$, puisque $D_f > 1$ alors $x_f \longrightarrow 0$ si $C(x_s,t) = 0$ pour $x_s \longrightarrow 0$ alors $C(x_f,t) = 0$ pour $x_f \longrightarrow 0$

Conditions initiales

 $C(x_s, t = 0) = 0$ pour tout x_s

Donc en particulier pour tout x_f , l'équation (VI.12) et les conditions (VI.11 a, b et c) deviennent :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{L}^{f} \frac{\partial^{2} C}{\partial x_{f}^{2}} - v_{f} \frac{\partial C}{\partial x_{f}} + \frac{m}{\omega_{c} S} \delta(x_{f}) \delta(t) \qquad (V1.15)$$

$$C(x_{f}, t=0) = 0 \qquad \forall x_{f} > 0 \qquad (V1.15a)$$

$$C(\infty,t) = 0 \qquad \forall t > 0 \qquad (\forall 1.15c)$$

avec: $D_{L}^{f} = D_{L} (\epsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1})^{2}$ (VI.16)

 $v_{f} = v \epsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1}$ (VI.17)

D'après Bear (1972), il existe une relation entre le coefficient de dispersion macroscopique et la vitesse interstitielle de la forme : $D_L = \alpha v$ Donc si on pose:

$$D_{L}^{f} = \alpha_{f} v_{f}$$

$$D_{L}^{f} = \alpha_{f} (\epsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1}) v_{f}$$
(VI.18)

Par identification, on en déduit l'expression fractale de la dispersivité:

$$\alpha_{f} = \alpha \left(\epsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1} \right)$$
(VI.19)

VI.1.4- Détermination de la dimension fractale

La relation (VI.8) peut s'écrire sous la forme: $x_f = \lambda x_s^{D_f}$, avec $\lambda = \epsilon^{1-D_f}$ en divisant les deux membres par t_m:

$$\frac{x_{f}}{t_{m}} = \lambda \frac{x_{s}^{D_{f}}}{t_{m}}$$

Si l'on dispose de deux points de mesure x_{s1} et x_{s2} sur la trajectoire du nuage de traceur, la dimension D_f peut être déterminée par :

$$D_{f} = \frac{Log(\frac{I_{m1}}{I_{m2}})}{Log(\frac{x_{s1}}{x_{s2}})}$$
(VI.20)

N.B: Log $x = \log_e x$

VI.1.5- Choix de l'échelle de mesure de ϵ

La difficulté fondamentale de l'application de la géométrie fractale aux processus de transfert de masse provient des expressions (VI.2b) et (VI.4) qui montrent que la longueur d'une courbe purement fractale augmente quand le pas de mesure ε tend vers zéro. La valeur effective et la variabilité spatiale de ε restent un problème ouvert. Cependant, on peut choisir deux valeurs limites (supérieure et inférieure) entre lesquelles ε pourra varier. Ce choix se justifiera dans notre cas par le fait que ε ne

1

peut dépasser la taille d'un grain si l'on considère que le déplacement élémentaire d'une particule de traceur s'effectue sur une longueur égale au diamètre moyen des grains; et ne peut être inférieur à la plus faible granulométrie.

$$G_{inf} < \epsilon < d_g$$

Où:

Ginf : Granulométrie inférieure

d_q : diamètre moyen des grains

VI.2- Algorithme prédiction-correction

L'algorithme permet de prédire dans une première phase le coefficient de dispersion macroscopique ainsi que la vitesse interstitielle à partir de l'équation (VI.14) qui est résolue suivant un schéma de différences finies (Crank-Nicolson) pour les conditions initiales et aux limites discutées au paragraphe VI.1.3. Ensuite, les paramètres ainsi déterminés sont utilisés pour calculer en tout point x_f les paramètres hydrodispersifs sous leur forme fractale, ce qui constitue la phase de correction. L'algorithme s'agence de la manière suivante:

Début de l'algorithme

Phase de prediction

- a) Initialisation D_L, v
- b) itération (k)
 - b.1) calcul de C_c (résolution de l'équation (VI.14))
 - b.2) test $|C_c-C_o| < seuil$

```
si oui aller à b.3
si non ____
modifier D<sub>L</sub>, v
```

```
itération (k+1)
```

aller à b.1

Phase de correction

b.3) Calcul en tout point x_f de D_L^f , v_f et α_f

Fin de l'algorithme

C_C: Concentration calculée

Co: Concentration observée (expérimentale)

Chapitre VII

MODELE FRACTALE DE TRANSFERT DE MASSE

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, toujours à l'aide d'une approche fractale du problème de transfert de masse, nous allons établir la solution approchée par la méthode des éléments finis de l'équation aux dérivées partielles qui traduit le transfert de masse dans les milieux poreux.

Presque tous les auteurs qui ont étudié ce problème, ont considéré constant le coefficient de dispersion macroscopique, et de ce fait ils n'en tiennent pas compte dans les opérations d'intégration de l'équation de transfert. L'analyse bibliographique qui est donnée dans le chapitre précédent montre que ce paramètre est sujet à des variations en fonction de la distance de transfert.

Le but des développements effectués dans ce chapitre est de discuter l'expression de transfert de masse en tenant compte de la variation spatiale du coefficient de dispersion. Cette discussion est basée sur les résultats des traçages expérimentaux détaillés dans la deuxième partie de ce travail.

Pour le cas d'un écoulement monodimensionnel l'équation de transfert dans les milieux poreux s'écrit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \ \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \quad (v(x)C(x))$$
(VII.1)

Pour rester cohérent avec le mode opératoire adopté lors des traçages expérimentaux, cette équation est résolue pour les conditions initiales et aux limites traduisant une injection ponctuelle de type exponentielle décroissante dans un milieu fini:

$$C(x,0) = 0 \qquad \forall x \in]0, L[\qquad (VII.1a)$$

$$C(0,t) = \frac{Ma}{Q} \exp(-at) \qquad \forall t > 0 \qquad (VII.1b)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=L} = 0 \qquad \forall t > 0 \qquad (VII.1c)$$

Dans le chapitre précédent nous avons établi les expressions fractales de la vitesse effective de l'écoulement et de la dispersion macroscopique. Ces expressions sont maintenant utilisées pour dériver la relation (VII.1). On rappelle leurs expressions:

$$D_{L}^{f} = D_{L} (\epsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1})^{2}$$
(VII.2)
$$v_{f} = v \epsilon^{1-D_{f}} D_{f} x_{s}^{D_{f}-1}$$
(VII.3)

Méthode de résolution (méthode des éléments finis)

La discrétisation en temps et en espace suit le même raisonnement que celui détaillé pour les deux modèles étudiés dans la deuxième partie de ce travail:

$$x_{i} = ih$$
 $i = 0, ..., N$ $h = \frac{1}{N}$
l'intervalle [0,L] est subdivisé en N sous-intervalles $K_i = [x_i, x_{i+1}]$

Supposons que la solution C du problème énoncé par les relations (VII.1,VII.1a,VII.1b et VII.1c) soit suffisamment régulière, ce type de problème est appelé dans le langage mathématique, problème mêlé de Dirichlet-Neuman. Multiplions l'équation (VII.1) par une fonction "test" ψ et intégrons sur]0,L[:

$$\int_{0}^{L} \frac{\partial C}{\partial t} \psi(x) \, dx = \int_{0}^{L} \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \psi(x) \, dx - \int_{0}^{L} \frac{\partial}{\partial x} \left(v(x)C(x) \right) \psi(x) \, dx \qquad (VII.4)$$

En utilisant la formule de Green, on obtient:

$$\int_{0}^{L} \frac{\partial C}{\partial t} \psi(x) \, dx = \left[D(x) \, \frac{\partial C}{\partial x} \, \psi(x) \right]_{0}^{L} - \int_{0}^{L} D(x) \, \frac{\partial C}{\partial x} \, \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx - \left[v(x) \, C \, \psi(x) \right]_{0}^{L} + \int_{0}^{L} v(x) \, C \, \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx \qquad (VII.5)$$

D'après les relations (VII.2) et (VII.3), on a:

$$D(x=0) = 0$$
 et $v(x=0) = 0$; ainsi que $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=L} = 0$

L'expression (VII.5) se réécrit alors:

$$\int_{0}^{L} \frac{\partial C}{\partial t} \psi(x) dx = -\int_{0}^{L} D(x) \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx - v(L) C(L,t) \psi(L) + \int_{0}^{L} v(x) C(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \quad (VII.6)$$

La résolution de l'équation (VII.6) par la méthode des éléments finis, revient à construire une approximation de la solution C(x,t) de la forme:

$$C(x,t) = \sum_{i=1}^{N} C_{i}(t) \phi_{i}(x)$$
(VII.7)

Si on discrétise l'intervalle de temps en NT pas de durée Δt et si on pose t = n Δt , avec n=0,....,NT; on peut noter C(x_i,n Δt) = Cⁿ_i

La relation (7) se réécrit sous la forme:

$$C(x,t) = \sum_{i=1}^{N} C_{i}^{n} \varphi_{i}(x)$$
 pour tout n=0,...NT (VII.8)

où φ (x) est la fonction de base associée au nœud i. Elle est définie par:

 $\varphi_i(x_j) = \delta_{ij}$ où δ_j est le symbole de Kronecker

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

L'expression analytique de cette fonction est donnée par:

$$\varphi_{i}(x) = 1 - \frac{\left|x - x_{i}\right|}{h} \quad \text{si } x \in [\chi_{-1}, \chi_{+1}]$$
 (VII.9)

 φ_i (x) = 0 si x n'appartient pas à l'intervalle définit dans (VII.9) Les fonctions de base se redéfinissent comme suit:

- $\varphi_{0}(x) = \frac{-x}{h} + 1 \qquad x \in [0, x]$ $\varphi_{i}(x) = 1 + \frac{x \cdot x_{i}}{h} \qquad x \in [x_{i-1}, x]$ $\varphi_{i}(x) = 1 \frac{x \cdot x_{i}}{h} \qquad x \in [x_{i}, x_{i+1}]$ $\varphi_{i}(x) = 0 \qquad \text{ailleurs}$
- $\varphi_{N}(x) = \frac{x \cdot x_{N}}{h} \qquad x \in [x_{N-1}, x_{N}]$

On applique la méthode de Galerkin qui consiste à prendre les fonctions test égales aux fonctions de base:

$$\psi(\mathbf{x}) = \varphi_{\mathbf{i}}(\mathbf{x}) \qquad (\forall \mathbf{i}.10)$$

L'approximation par différences finies de $\frac{\partial C}{\partial t}$ donne:

$$\frac{C_{i}^{n} - C_{i}^{n-1}}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t} + 0(\Delta t^{2})$$
(VII.11)

En négligeant le terme $0(\Delta t^2)$ et en substituant les relations (VII.10) et (VII.11) dans (VII.6), on a:

$$\int_{0}^{L} \frac{C_{j}^{n} - C_{j}^{n-1}}{\Delta t} \varphi_{j}(x)dx = -\int_{0}^{L} D(x) \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{j=1}^{N} C_{j}^{n-1} \varphi_{j}(x)\right) \varphi_{j}'(x)dx - v(L) C_{N}^{n} \varphi(L)$$
$$+ \int_{0}^{L} v(x) \left(\sum_{j=1}^{N} C_{j}^{n-1} \varphi_{j}(x)\right) \varphi_{j}'(x)dx \qquad (VII.12)$$

 $\phi_i(x)$ est la dérivée première par rapport à x de la fonction ϕ

Or $\varphi et \varphi'_{i}(x)$ sont nulles en dehors de l'intervalle $[\chi_{-1}, \chi_{i+1}]$, donc le domaine d'intégration se réduit de [0,L] à $[\chi_{-1}, \chi_{i+1}]$. L'expression (VII.12) devient:

$$\int_{x_{i-1}}^{x} \frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{\Delta t} \phi_i(x) dx = -\int_{x_{i-1}}^{x} D(x) \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{j=1}^{N} C_j^{n-1} \phi_j(x)\right) \phi_i(x) dx - v(L) - C_N^n$$

 φ_i (L)

+
$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} v(x) \left(\sum_{j=1}^{N} C_j^{n-1} \varphi_j(x) \right) \varphi_j(x) dx$$
 (VII.13)

i = 1,...,N

Après réarrangement de l'expression (VII.13), on obtient la forme simplifiée:

$$\int_{x_{i-1}}^{x} \frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{\Delta t} \phi_i(x) dx = \sum_{j=1}^N C_j^n \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \left[- D(x)\phi_j(x) + v(x)\phi_j(x) \right] \phi_i(x) dx$$
$$- v(L) C_N^n \phi_i(L) \qquad (VII.14)$$

i=1,...N

Sachant qu'un nœud i admet 2 voisins i-1 et i+1, le nombre d'inconnues dans la relation (VII.14) se réduit à trois. En d'autres termes la sommation (VII.14) se réduit à :

$$\frac{C_{i}^{n} - C_{i}^{n-1}}{\Delta t} \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \varphi_{i}(x) dx = C_{i-1}^{n} \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \left[- D(x)\varphi_{i-1}^{i}(x) + v(x)\varphi_{i-1}(x) \right] \varphi_{i}^{i}(x) dx$$

$$+ C_{i}^{n} \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \left[- D(x)\varphi_{i}^{i}(x) + v(x)\varphi_{i}(x) \right] \varphi_{i}^{i}(x) dx$$

$$+ C_{i+1}^{n} \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \left[- D(x)\varphi_{i+1}^{i}(x) + v(x)\varphi_{i+1}(x) \right] \varphi_{i}^{i}(x) dx$$

$$- v(L) C_{N}^{n} \varphi_{i}(L) \qquad (VII.14)$$

i=1,...N

Pour alléger les notations posons:

$$\alpha(i) = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \left[-D(x)\phi_{i-1}(x) + v(x)\phi_{i-1}(x) \right] \phi_i(x) dx \qquad i=1,...N \quad (VII.15)$$

$$\beta(i) = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \left[-D(x)\phi_i(x) + v(x)\phi_i(x) \right] \phi_i(x) dx \qquad i=1,...N-1 \quad (VII.16)$$

$$\beta(N) = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \left[-D(x)\phi_N(x) + v(x)\phi_N(x) \right] \phi_N(x) dx - v(L)$$
(VII.17)

$$\gamma(i) = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \left[-D(x)\phi_{i+1}(x) + v(x)\phi_{i+1}(x) \right] \phi_{i}(x) dx \qquad i=1,...N-1 \quad (VII.18)$$

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \varphi_i(x) dx = \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2} = \S \qquad i=1,...N-1 \qquad (VII.19)$$

Le système (VII.14) s'écrit alors:

$$\alpha(i) C_{i-1}^{n} + \left(\frac{S_{i}}{\Delta t} - \beta(i)\right) C_{i}^{n} - \gamma(i) C_{i}^{n-1} = \frac{C_{i}^{n-1}}{dt}$$
(VII.20)

Le système (VII.20) ainsi défini constitue une matrice tridiagonale dont la résolution sera effectuée grâce à la méthode TDMA.

Chapitre VIII

APPLICATION AUX RESULTATS DES TRAÇAGES SUR COLONNE EXPERIMENTALE

Dans le but de vérifier la validité des relations établies dans les deux chapitres précédents et qui nous ont permis de proposer un nouveau modèle de transfert de masse, nous les avons appliquées sur les données des traçages expérimentaux effectués au laboratoire sur les granules de craie et d'alumine et dont le mode opératoire est détaillé dans la deuxième partie de ce travail.

Résultats et discussion

Les tableaux VIII.1 et VIII.2 résument les paramètres hydrodispersifs estimés à partir des traçages sur les granules de craie et d'alumine, calculés grâce à l'algorithme prédicteur-correcteur détaillé dans le chapitre VI.

Les figures VIII.1 et VIII.2 montrent la variation de la dispersivité en fonction de la distance fractale parcourue par le traceur. On constate que sur toute la gamme des débits étudiés, ces courbes semblent croître sans présenter de valeur asymptotique. On pourrait penser que la distance de bon mélange n'est pas atteinte pour notre modèle expérimental. Cependant, à partir de la relation (VI.19) on voit que α_f est amenée à croître indéfiniment avec x_s.

Notons que pour un milieu homogène ne présentant pas de géométrie fractale ($D_f = 1$); la relation (VI.19) se réduit à $\alpha_f = \alpha$; la dispersivité mesurée n'est plus "echelledépendante".

Arya et al. (1985), présentent une expression fractale de la dispersivité à partir d'une approche basée sur le déplacement Brownien des particules. Dans leur analyse, la dispersivité diminue quand la dimension fractale augmente et leur relation ne permet pas de retrouver l'expression classique de convection-dispersion quand le milieu étudié est homogène. Stephen et al. (1988), grâce à l'approche stochastique des phénomènes hydrodispersifs établissent l'expression fractale de la dispersivité dans un capillaire puis dans un réseau de capillaires présentant une géométrie fractale. Leur expression pour un tube est la suivante: $\alpha_f = \alpha \ (\epsilon^{1-D_f} \ x_s^{D_f^{-1}})$, notons qu'elle diffère de notre relation (VI.19) d'un facteur D_f .

Ceci pourrait expliquer le fait que leur relation prévoie généralement de faibles degrés de "scale-dependence" par rapport à ceux que montrent leurs données de traçages.

La dispersivité calculée à partir de l'équation (VI.19) semble varier selon une fonction parabolique suivant les trois débits étudiés sur la craie (figure VIII.2). En effet, pour des vitesses élevées on obtient une réponse gaussienne traduisant un écoulement où seule la dispersion cinématique intervient. La distribution gaussienne des concentrations est également obtenue quand le nuage de traceur est entrainé dans un champ de vitesses faible car le temps moyen de transit est plus grand que le temps nécessaire au phénomène de diffusion moléculaire (ou plus généralement aux phénomènes d'échanges entre le milieu poreux et le nuage de traceur) pour homogénéiser la distribution des concentrations entre les macropores (porosité intergrains) et les micropores (porosité intragrains ou matricielle). Cependant, dans le domaine intermédiaire des vitesses, les effets de la diffusion moléculaire sont entravés par la dispersion cinématique qui devient de plus en plus dominante. Ce comportement est à rapprocher de celui des dimensions fractales calculées pour chacun des trois traçages (tableau VIII.2), sachant bien qu'elles furent estimées indépendamment des dispersivités.

L'analyse de ces dimensions montre que lors des traçages effectués sur un milieu poreux à double porosité, la diffusion moléculaire; terme qui devrait donc intervenir dans l'expression de la dispersivité, opère depuis les plus faibles débits (où elle est dominante) pour ne plus avoir d'effet sensible dans les phénomènes de transfert de masse quand on se rapproche des valeurs élevées pour le nombre de Reynolds. L'évolution des dimensions fractales en fonction de la vitesse de déplacement montre effectivement un comportement calqué sur celui de la dispersivité (figure VIII.2).

La même évolution des dimensions fractales avec le débit est rapportée par les expériences de traçage sur le matériau industriel (tableau VIII.3). Le calcul des dimensions dans ce cas fut basé sur les temps d'arrivée du traceur et non plus sur les temps modaux. En effet, les courbes de restitution de la figure (V.6) montrent des pics très étalés sur le temps.

La remarque que nous avons soulevée au cours de la discussion du chapitre V et concernant la différence entre les vitesses estimées à partir des calages et celles calculées à partir des porosités cinématiques (ω_c) évaluées à l'aide des fractions mobiles; se justifie quand on fait la comparaison entre les expressions de V₁ et V_s.

Elles s'expriment par rapport à la même unité de temps, par contre les longueurs des trajets différents $(V_f > V_s)$.

Dans l'expression V = Q/S ω_c , la porosité cinématique ne donne aucun renseignement sur la géométrie du milieu; cependant, les valeurs que l'on calcule pour ce paramètre restent valables mais doivent être accompagnées du terme ($\epsilon^{1-D_f} D_f x_s^{D_f^{-1}}$) de la

relation (VI.10) pour pouvoir se faire une idée plus précise sur la fraction de l'espace poral intéressée par le flux ainsi que de la distribution du champ de vitesses.

T	Dispersion	Vitesse moyenne	Dispersivité	<u>.</u>
Iraçages	Longitudinale	(m.e-1)	(m)	Dimension fractale
N°	(11.5.7)	(11.5)	(,	indetaile
1	1,3.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁴	_0,02	1,125
2	3,8.10 ⁻⁵	12.10 ⁻⁴	0,03	1,179
3	5,6.10 ⁻⁵	28.10 ⁻⁴	0,02	1,001

Tableau VIII.1: Paramètres hydrodispersifs estimés sur les granules de craie par calages successifs à $x_s = 0.825m$ et 1.791m



figure VIII.1(a,b,c): Variation de la dispersivité en fonction de la distance fractale parcourue par le traceur dans des conditions hydrodynamiques différentes.



Figure VIII.2 : Evolution de la dispersivité et de la dimension fractale en fonction de la vitesse moyenne de déplacement dans les granules de craie.

	Dispersion	Vitesse moyenne	Dispersivité	
Traçages	Longitudinale (m ² .s ⁻¹)	(m.s ⁻¹)	(m)	Dimension fractale
N°	(···· -)			
1	0,5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁴	0,008	1,14
2	2,3.10 ⁻⁵	12.10 ⁻⁴	0,019	1,20
3	3,8.10 ⁻⁵	18.10 ⁻⁴	0,021	1,22
4	4,8.10 ⁻⁵	22.10 ⁻⁴	0,022	1,15

Tableau VIII.2: Paramètres hydrodispersifs estimés par calages successifs à $x_s =$ 1,791m sur le matériau industriel





Figure VIII.3: Variation de la dispersivité dans les granules de craie en fonction de la distance fractale parcourue par le traceur sous des conditions hydrodynamiques différentes.

Débit (m ³ .s ⁻¹)	1,053.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁶	4,211.10 ⁻⁶
Masse injectée (kg)	4,68.10 ⁻⁶	5,56.10 ⁻⁶	21.10 ⁻⁶
Point de prélevement (m)	1,791	1,791	1,791
Dimension fractale	1,125	1,16	1,001
D ^f (m ² .s ⁻¹)	6,92.10 ⁻⁵	23,67.10 ⁻⁵	5,71.10 ⁻⁵
v _i (m.s ⁻¹)	5,52.10-4	13,76.10 ⁻⁴	27,27.10 ⁻⁴
α _i (m)	0,125	0,169	0,02

Tableau VIII.3: Paramètres hydrodispersifs établis sur les granules de craie par calages successifs de la solution approchée du modèle fractale.

.


Figure VIII.4: Comparaison des traçages à l'uranine sur la craie et des courbes simulées par le modèle fractale.

Chapitre VIII

Débit (m ³ .s ⁻¹)	1,666.10-6	3,333.10-6	5.10 ⁻⁶	6,666.10 ⁻⁶
Masse injectée (kg)	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶
Point de prélevement (m)	1,791	1,791	1,791	1,791
Dimension fractale	1,14	1,20	1,22	1,15
D ^f (m ² .s ⁻¹)	3,48.10 ⁻⁵	26,17.10 ⁻⁵	44,39.10 ⁻⁵	38,67.10 ⁻⁵
v _f (m.s ⁻¹)	5,6.10-4	21,48.10 ⁻⁴	29,92.10 ⁻⁴	31,9.10 ⁻⁴
α ₁ (m)	0,062	0,122	0,148	0,121

Tableau VIII.4: Paramètres hydrodispersifs établis sur les granules d'alumine par calages successifs de la solution approchée du modèle fractale

`



 $Q = 3,33.10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$





Figure VIII.5: Comparaison des traçages à l'uranine sur les granules d'alumine avec les courbes simulées par le modèle fractale.

Conclusion

La reformulation de l'équation classique de dispersion-convection à partir de l'expression analytique des différents paramètres hydrodispersifs nous a permis de reproduir dans leur totalité les courbes de restitution obtenues sur deux matériaux hétérogènes. Cette hétérogénéité est liée à l'existence de deux types de porosité: intergranulaire et intragranulaire.

A l'aide de l'expression fractale de la dispersivité (VI.19), on montre que cette dernière est amenée à croître indéfiniment avec la distance parcourue par le nuage de traceur.

L'évolution des dimensions fractales avec les vitesses effectives de déplacement des particules de traceur (figure VIII.6 b), peut nous renseigner sur la dominance des effets diffusifs et/ou convectifs. En effet, dans le domaine des vitesses les plus faibles, où la diffusion moléculaire est en grande partie à l'origine des flux de matière; les dimensions fractales calculées diminueront depuis la valeur relevée en mode stationnaire (par exemple pour la craie $2\pm\epsilon$), jusqu'à une valeur minimale, reflétant ainsi une diminution de l'espace occupé par le nuage de traceur au fur et à mesure que le temps pour qu'une particule se déplace sous l'effet du seul gradient de concentrations soit de plus en grand par rapport au temps de déplacement sous l'effet du champ de vitesses croissant.

A partir de ce minimum, et pour des vitesses croissantes, les dimensions fractales vont augmenter traduisant ainsi une occupation plus importante de l'espace intéressé par le flux sous les effets combinés de la diffusion moléculaire et de la dispersion cinématique. Cette evolution se poursuivra jusqu'à un maximum à partir duquel les trajectoires dessinées par les particules du nuage de traceur entre l'entrée et la sortie du système seront de plus en plus rectilignes sous l'effet de la convection dominante. Les dimensions fractales calculées dans ce domaine de vitesses vont tendre alors vers la dimension topologique.

L'évolution que nous venons de décrire sera donc caractéristique de chaque type de remplissage, car c'est la géométrie de l'espace poral qui conditionnera la géométrie du champ de vitesse.

En portant le nombre de Peclet dynamique (Pe = v x/D) en fonction du nombre de Peclet diffusif (Pe = v l/D_m) de plusieurs expériences de traçage sur colonne de laboratoire; Pfannkuch (1963), donne un graphe de synthèse (figure VIII.6 a) sur lequel il définit les régimes d'écoulement qui correspondent à des répartitions variables entre les rôles joués par la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique de la même manière que celle que nous venons de décrire. La dimension fractale calculée pour des conditions hydrodynamiques stables, ne devrait pas changer si l'on augmente les distances d'investigation; il serait donc possible de prévoir les déplacements des nuages de traceurs (ou polluants) à des échelles plus faibles (i.e. sur de grandes surfaces). Une étude en cours sur la nappe de la craie du Nord-pas-de Calais (France), nous permettra de vérifier cette conclusion.



Figure VIII-6 a: Répartition des différents régimes d'un déplacement miscible (d'après PFANNKUCH, 1963)



Vitesse effective

Figure VIIL. 6 b:

Reconstitution des régimes d'écoulement à partir des vitesses effectives et des dimensions fractales

Conclusion générale

,

La démarche à suivre pour développer un modèle prédictif décrivant le transfert de solutés citée dans l'introduction générale de ce mémoire, est basée sur le principe des méthodes déductives de contrôle farouchement défendues par Popper (1984) et selon lesquelles, une hypothèse une fois avancée ne peut être que soumise à des tests empiriques.

Le problème posé au début de cette étude, était celui de l'interprétation des signaux asymétriques obtenus lors des traçages à l'uranine (fluorescéine sodique) sur un remplissage de granules de craie.

Les études précédentes effectuées par d'autres chercheurs de notre équipe sur le couple craie-uranine ont permis d'écarter toute interaction (chimique ou physique) entre ce substrat et la solution traçante.

Par comparaison avec les résultats des traçages à l'uranine sur des graviers, où l'équation classique de convection-dispersion décrit en totalité les déplacements de ce soluté alors qu'elle avorte quand on l'applique sur les granules de craie, il apparaît clairement que la structure de ce substrat crayeux hiérarchisant l'espace intéressé par le flux de matière en deux classes distinctes de porosité (intra- et intergranulaire), a une part certaine dans la dissymétrie des courbes de restitution.

L'influence de cette organisation porale sur les déplacements de l'uranine sera conditionnée par les gradients de concentrations établis entre les deux fractions porales. Pour représenter cette condition, deux modèles conceptuels sont retenus: le premier, dit modèle de capacitance, où l'espace poral est représenté par une fraction siège des transferts convectifs et une deuxième fraction "immobile", avec des transferts de masse de type capacitifs entre les deux. Le second modèle appelé modèle de la sphère poreuse, considère que le milieu est formé de sphères poreuses de même taille; et où le transfert convectif prend place dans la porosité intergranulaire alors que les concentrations en soluté à l'intérieur des sphères changent seulement par diffusion moléculaire suivant l'orientation des gradients de concentrations vers les sphères ou vers l'espace intergranulaire.

La vérification de la validité de ces modèles est basée sur la reproductibilité des courbes de restitution, et ne peut être rigoureuse que si tous leurs paramètres sont déterminés indépendamment des signaux à simuler.

La première partie de ce travail est consacrée à la détermination expérimentale du coefficient de diffusion moléculaire de l'uranine à l'aide de techniques expérimentales simples et fiables. Les valeurs qui lui étaient attribuées jusqu'à présent dans la littérature découlaient de relations théoriques non vérifiées expérimentalement, ou bien étaient établies par calages successifs.

- 108 -

Détermination expérimentale du coefficient de diffusion moléculaire de l'uranine dans l'eau:

En utilisant une technique qui se rapproche des méthodes usitées dans le secteur agroalimentaire pour évaluer l'effet d'obstruction des gels d'agar sur le coefficient d'autodiffusion et pour la mesure des coefficients de diffusion moléculaire dans les produits alimentaires gélifiés; nous avons étudié deux modèles physiques: cylindrique et sphérique, afin de vérifier la validité des équations mises en jeu et de tester la reproductibilité du résultat obtenu.

La valeur retenue pour le coefficient de diffusion moléculaire de l'uranine dans l'eau est de 3,07.10⁻⁹ m².s⁻¹ à 12°C.

Nous avons également pu mettre en évidence l'influence de la diminution de la concentration des solutions d'uranine suite à la photodécomposition ainsi qu'à l'oxydation des molécules fluorescentes, sur le coefficient de diffusion moléculaire.

Détermination du coefficient de diffusion moléculaire de l'uranine à la fois dans l'espace intergranulaire et dans les granules de craie et d'alumine:

Le modèle physique utilisé consiste en un cylindre de plexiglas scindé en deux compartiments par un filtre millipore. Le premier compartiment est rempli par le matériau étudié et le second reçoit la solution d'uranine. Ce test nous a permi de retenir pour les granules de craie et d'alumine les coefficients respectifs de 2,75.10⁻⁹ m².s⁻¹ et 1,25.10⁻⁹ m².s⁻¹ à 12°C.

Détermination du coefficient de diffusion moléculaire de l'uranine dans la matrice crayeuse:

Grâce à cette étude nous avons pu mettre en évidence le caractère "anormal" de la diffusion moléculaire dans les monolithes de craie. Ce test fut mené par Porel (1988) sur deux blocs de craie de 5 et 10 mm d'épaisseur.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous utilisons les coefficients de diffusion moléculaire de l'uranine dans les granules de craie et d'alumine dans le modèle de la sphère poreuse afin de comparer ses résultats de calage avec ceux du modèle de capacitance. Ces calages, consistent à reproduire les courbes de restitution concentrations-temps obtenues par traçages à l'uranine à l'echelle de la colonne de laboratoire.

Nous montrons que le modèle de capacitance reproduit moins fidélement les courbes de restitution que le modèle de la sphère poreuse. Cependant, ce dernier, même s'il nous a permi de mettre l'accent sur le rôle de la diffusion moléculaire; ne reflête pas toutes les causes physiques à l'origine de la dissymétrie des courbes de restitution.

La dispersion cinématique et la diffusion moléculaire ont pour conséquence principale de dévier les particules de traceur de la trajectoire qui s'apparente le plus à une ligne droite entre l'entrée et la sortie d'un système traçage; conséquence qui justifie le traitement de l'équation classique de dispersion-convection dans le cadre de la géométrie des fractales.

Grâce à cette approche nous avons pu établir dans la troisième partie de ce travail, un modèle prédictif permettant de reproduire dans leur totalité les courbes de restitution obtenues par traçage en colonne de laboratoire pour les granules de craie et d'alumine. Nous arrivons, à partir de l'analyse de l'évolution des dimensions fractales en fonction des vitesses interstitielles, à reconstituer les différents régimes d'écoulement correspondant à des répartitions variables entre les rôles joués par la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique.

Enfin, nous montrons à partir de l'expression fractale de la dispersivité confortée par des observations expérimentales, que ce paramètre qui traduit une longueur d'hétérogénéité est amené à croître avec la distance d'investigation.

PERSPECTIVES

On ne peut prétendre avoir établi un modèle prédictif que si son application est étendue à l'echelle du terrain.

Une étude en cours concernant la nappe de la craie du Nord-Pas-de-Calais (France), nous permettra de vérifier la validité de l'approche fractale des phénomènes hydrodispersifs. Bibliographie

.

,

Alexander S. and R. Orbach (1982), *Density of states on fractals : << Fractons >>*. J. Phys. (Paris), Lett., 43 : L625-L631

Anderson, M.P. (1979), Using models to simulte the movement of contaminants through groundwater flow systems. C.R.C. Crit. Rev. Environ. Control, 9:97-156.

Anderson M.P. (1984), *Movement of contaminants in groundwater: groundwater transport advection and dispersion, in Groundwater Contamination*. National Academy Press, Washington: 37-45.

Anouar K., H. Smaoui, E. Carlier et N. Crampon (1992), Détermination expérimentale du coefficient de diffusion moléculaire de la fluorescéine sodique dans l'eau et dans les milieux poreux. Revue des Sci. de l'eau. (à paraître)

Aris R. (1956), On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. Proc. Royal Soc. of London, 235: 67-77

Arya A., T.A. Hewett, R. Larson et L.W. Lake (1985), *Dispersion and reservoir heterogeneity*. 60th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Las Vegas Sept. 22-25, SPE 14364

Baker L.E. (1977), *Effects of dispersion and dead-end pore volume in miscible flooding*. Soc. Pet. Eng. J., June: 219-227

Bear J. (1972), *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier Publishing Compagny, Inc., N.Y. 764p.

Bear J. et A. Verruijt (1987), Modeling groundwater flow and pollution (Theory and applications of transport in porous media). Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland. 414p.

Belton P.S. and R.H. Wilson (1982), An experimentally simple method for measuring diffusion in food gels. J. Food Technol. 17: 531-539

Biggar J.W. et D.R. Nielsen (1967), *Miscible displacement and leaching phenomenon*. In R.M. Hagan, H.R. Haise et T.W. Edminster (ed.) Irrigation of agricultural lands. Agronomy 11: 254-274. Am. Soc. Agron., Madison, Wis. Brenner H. (1962), The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finit length. Numerical value. Chem. Eng. Sci., 17: 229-243

Bretz R.E. et Orr F.M.Jr. (1986), Interpretation of miscible displacements in laboratory cores. Fifth Symposium on enhanced oil recovery of the Society of Petroleum Engineers and the Department Of Energy, Tulsa, USA, SPE/DOE 14898: 251-264

Brigham W.E., P.W. Reed et J.N. Dew (1961), *Experiments on mixing during miscible displacement in porous media*. Soc. Pet. Eng. J., March: 1-8

Broadbent S.R. et Hammersley J.S. (1957), Proc. Camb. Phil. Soc., 53: 629-642

Calvet R. et A. Hubert (1979), *Détermination du coefficient de diffusion moléculaire de solutés dans des milieux poreux saturés en eau*. Ann. Agron., 30: 233-245

Carberry J.J. et Bretton R.H. (1958), Axial dispersion of mass in flow through fixed beads. AIChE J., 4: 367-374

Charlaix E., J.P. Hulin et T.J. Plona (1987), *Experimental study of tracer dispersion in sintered glass porous materials of variable compaction*. J. Phys. Fluids 30: 1690-1698

Charrière R. (1974), *Perfectionnements à la mesure de traceurs fluorescents. Applications à l'hydrogéologie*. Thèse 3e cycle, Université de Grenoble, 197 p.

Coats K.H. and B.D. Smith (1964), *Dead-end pore volume and dispersion in porous media*. Soc. Pet. Eng.J. Trans. AIME, 231 : 73-84

Cockborne A.M. de, M. Jauzein, P. Stengel and R. Guennelon (1988), Variation du coefficient de diffusion de NO_3 dans les sols: influence de la teneur en eau et de la porosité. Ann. Agron.; 10: 98-107

Correa A.C., K.K. Pande, H.J. Ramey et W.E. Brigham (1987), *Prediction and interpretation of miscible displacement performance using a transverse matrix diffusion model.* 62nd Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Dallas Sept. 27-30, SPE 16704: 1-27

Crampon N., B. Droz et G. Porel (1982), *Complémentarité des traçages d'essai et des études hydrodynamiques pour la connaissance de la répartition spatiale des caractéristiques d'un milieu calcaire fissuré. Exemple de la craie sur le site expérimental de Béthune*. Colloque Orléans, les milieux discontinus en hydrogéologie, document B.R.G.M., n°45, 233-252

Crank J. (1975), *The mathematics of diffusion*. Second edition, Clarendon Press, Oxford, 414 p.

Currie J.A. (1961), Gaseous diffusion in porous media. Science, 130: 100-102

Davidson J.M., P.S.C. Rao, R.E. Green et H.M. Selim (1980), *Evaluation of conceptual models for solute behavior in soil-water systems*. In A. Banin et U. Kafkafi (ed.) Agrochemicals in soils. Int. Soil Sci. Soc. (1976) 241-251, Pergammon , N.Y.

Deans H.A. (1963), A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media. Soc. Pet. Eng. J. Trans. AIME, 228: 49-52

Devred D. (1984), Causes de restitution incomplète de traceurs sur le site expérimental de Béthune (Pas-de-Calais). DEA Géol. Appl., Université de Lille, 51p.

De Jong G. J. (1958), Longitudinal and transverse diffusion in granular deposits. Trans., AGU, 39: 67-74

Djelveh G., J.B. Gros and B. Bories (1989), An improvement of cell diffusion method for the rapid determination of diffusion constants in gels or foods. J. Food Sci.; 54: 166-169

Ebach E.A. et R.R. White (1958), *Mixing of fluids flowing through beads of packed solids*. AIChE J., 4: 161-169

Fenestra S., J.A. Cherry, E.A. Sudicky and Zia Haq (1984), *Matrix diffusion effects on contaminant migration from an injection well in fractured sandstone*. Groundwater, 22: 307-316

Fick A. (1855), Über Diffusion. Pogg. Ann. Phys.; Vol. nº 94, 59

Fong F.K. et Mulkey L.A. (1990), *Comparison of numerical schemes solving a spherical particle diffusion equation*. Water Resou. Res., 26: 843-853

Gaudet J.P., H. Jegat, G. Vachaud and P.J. Wierenga (1977), *Solute transfert, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand*. Soil Sci. Soc. Am. J; 41: 665-671

Gefen Y., A. Aharony and S. Alexander (1983), *Anomalous diffusion on percolating clusters*. Phy. Rev. Lett., 50 : 77

Gelhar L.W., A.L. Gutjahret and R.L. Naff (1979), *Stochastic analysis of macrodispersion in a stratified aquifer*. Water Resou. Res., 15: 1387-1397

Goblet P. (1981), *Modélisation des transferts de masse et d'énergie en aquifère*. Thèse Doct. Ing., Université P. et M. Curie, Paris, 224p.

Green R.E., P.S.C. Rao et J.C. Corey (1972), Solute transport in aggregated soil. *Tracer zone shape in relation to pore-velocity distribution and adsorption*. Proc. 2nd Symp. Fundamentals of transport phenomena in porous media. IAHR-ISSS, Guelph, Canada. 2: 732-752

Grisak G.E. and J.F. Pickens (1981), An analytical solution for solute transport through fractured media with matrix diffusion. J. of Hydrol., 52: 47-57

Groupe poreux (Charlaix E., J.P. Hulin and T.J. Plona) (1987), *Experimental study of tracer dispersion in sintered glass porous materials of variable compaction*. Phys. Fluids, 30: 1690-1698

Guennelon R., A. Zeiliguer et A.M. de Cockborne (1983), *Effets texturaux sur la porosité et la dispersivité hydrodynamique. Proceedings du colloque sur la "variabilité spatiale des processus de transfert dans les sols"*. Avignon, 24-25 Juin 1982, Ed. INRA, les colloques de l'INRA n°15, 133-138

Handy L.L. (1959), An evaluation of diffusion effects in miscible displacement. Pet. Trans. AIME, 216: 382-384 Han N.W., J. Bakhta et R.G. Carbonell (1985), Longitudinal and lateral dispersion in packed beads: Effect of column length and particle size distributions. AIChE J., 31: 277-288

Havlin S. (1989), *Molecular diffusion and reactions. The fractal approach to heterogeneous chemistry*. Ed. D. Avnir, J. Wiley and Sons Ltd, 251-269

Hulin J.P., E. Charlaix, T.J. Plona, L. Oger et E. Guyon (1988), *Tracer dispersion in sintered glass beads with a bidisperse size distribution*. AIChE J., 34: 610-617

Katz A.J. and A.H. Thompson (1985), *Fractal sandstone pores: Implication for conductivity and pore formation*. Phys. Rev. Lett., 54 : 1325-1328

Kintzoungoulou G. (1990), Interactions traceurs-terrains naturels: analyse, méthodologie d'étude en laboratoire et application à l'étude comparative de la sorptiondésorption de deux traceurs fluorescents. DEA Analyse géographique du milieu physique, ressources et risques naturels. Université de Lille I. 76p.

Klinkenberg A. et F. Sjenitzer (1956), *Holding-time distributions of the gaussian type*. Chem. Eng. Sci. 5:258-270

Lemaître J., M. Cintré, J.P. Troadec and D. Bideau (1986), *Dispersion d'un traceur dans un mélange binaire de sphères*. C.R. Acad. Sci. Paris, 306 : 1309-1316

Le Pourhiet A. (1988), *Résolution numérique des équations aux dérivées partielles*. Cepadues Editions 457p.

Mandelbrot B.B. (1967), How long is the coastiline of Great Britian? statistical selfsimilarity and fractionnal dimension. Science, 155: 636-638

Mandelbrot B.B. (1975), Les objets fractals: forme, hasard et dimension. Paris, Flammarion cop., 190p.

Mandelbrot B.B. (1983), *The Fractal geometry of Nature*. W.H. freeman, New-York: 468 p.

Mandelbrot, B.B. et Van Ness, J. W. (1968), *Fractionnal Brownian motions*, *fractionnal noises and applications*. SIAM Rev., 10: 422 p.

Matheron G. and G. de Marsily (1980), *Is transport in porous media always diffusive?* A counter example. Water Resour. Res., 16: 901-917

Mc Henry K.W. et R.H. Wilhelm (1957), Axial mixing of binary gas mixtures flowing in a random bed of spheres. AIChE J., 3: 83-87

Millington R.J. and R.C. Shearer (1971), *Diffusion in aggregated porous media*. Soil Sci.; 3: 372-378

Nernst (1905), In Corrosion, protection, *traitements de surface par les métaux liquides.* D. Duc, D. Marchive, D. Treheux et P. Guiraldenq; Bull. Centre D'études des métaux. XIII, n°1, (1975); 1-53

Newman A. (1930), *Temperature distribution in internally heated cylinders*. Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.; 24: 44-54

Nielsen D.R. et Biggar J.W. (1961), *Miscible displacement: 1.* Soil Sci. Soc. Am. Proc., 25: 1-5

Passioura J.B. (1971), *Hydrodynamic dispersion in aggregated media:* 1. Soil Sci. 111: 339-334

Peaudecerf P. and J.P. Sauty (1978), Application of a mathematical model to the characterization of dispersion effects on groundwater quality. Prog. Wat. Tech., 10: 443-454

Perkins T.K et O.C. Johnston (1963), *A review of diffusion and dispersion in porous media*. Soc. Pet. Eng. J., 228: 70-84

Pfannkuch H.O. (1963), Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 18: 215-270

Phillip J.R. (1968), *Diffusion, dead-end pores and linearlized adsorption in aggregated media*. Aust. J. Soil Res. 6: 21-30

Pickens J.F. and G.E. Grisak (1981), *Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer*, Water Resou. Res., 17: 1191-1211

Popper K. (1984), La logique de la découverte scientifique, Ed. Payot, 290 p.

Porel G. (1988), Transfert de soluté en aquifère crayeux: causes de modifications des résultats de traçages. Thèse 3^è cycle, Université de Lille I, 327 p.

Rao P.S.C., R.E. Green, V. Balasubramanian et Y. Kanehiro (1974), *Field study of solute movement in a highly aggregated oxisol with intermittent flooding*. J. Environ. Qual. 3: 197-202

Rao P.S.C., R.E. Green, L.R. Ahuja et J.M. Davidson (1976), *Evaluation of a capillary bundle model for describing solute dispersion in aggregated soils*. Soil Sci. Soc. Am. J. 40: 815-820

Rao P.S.C., J.M. Davidson, R.E. Jessup et H.M. Selim (1979), *Evaluation of conceptual models for describing non-equilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils*. Soil Sci. Soc. Am. J. 43: 22-28

Rao P.S.C., D.E. Rolston, R.E. Jessup and J.M. Davidson (1980), *Solute transport in aggregated porous media : Theoretical and experimental evaluation*. Soil Sci. Soc. Am. J.; 44 : 1139-1146

Reid R.C., J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood (1977), *The properties of gases and liquids*. 3rd ed., Mc Graw-Hill, New-York

Rochon J. (1978), *Propagation de substances miscibles en interaction physicochimique avec le substrat: approche simplifiée pour l'interaction en hydrogéologie.* Thèse Doct. Ing., Université de Grenoble, 239p.

Rose D.A. et J.B. Passioura (1971), *Gravity segregation during miscible displacement* experiments. Soil Sciences, 111: 258-265

Ross B. (1986), *Dispersion in fractured fractal networks*. Water Resou. Res., 22: 823-827

Saffman P.G. (1959), A theory of dispersion in porous media. J. Fluid Mech., 6: 321-349

Saffman P.G. (1960), Dispersion due to molecular diffusion and macroscopique mixing in flow through a network of capillaries. J. Fluid Mech., 7: 194-208

Sapoval B., M. Rosso et J.F. Gouyet (1986), Simulation of fractal objects obtained by intercalation in layered compounds. Solid State Ionics 18/19 : 232-235

Sapoval B., M. Rosso et J.F. Gouyet (1985), *The fractal nature of a diffusion front and the relation to percolation.* J. Phys. Lett.; 46 : L149-L156

Sauty J.P. (1977), Contribution à l'identification des paramètres de dispersion dans les aquifères par interprétation des expériences de traçage. Thèse Doc. Ing., Université de Grenoble, 157p.

Scheidegger A.E. (1957), *The physics of flow through porous media*. Univ. of Toronto Press, (Toronto)

Scheidegger A.E. and V.C. Larson (1958), *Asymmetry of the concentration front during miscible displacement in porous media*. Can. J. Phys., 36: 1476-1482

Scher H. et E.W. Montroll (1975), Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. Phys. Rev., B12: 2455

Schwartz C.E. et J.M. Smith (1953), Flow in packed beads. Ind. Eng. Chem., 45: 1209-1218

Skagius K. et I. Neretnieks (1986), *Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks*. Water Resour. Res.; 22: 389-398

Skopp J. et A.W. Warrick (1974), A two-phase model for the miscible displacement of reactive solutes through soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 38: 545-550

Slade A.L., A.G. Cremers et H.C. Thomas (1966), *The obstruction effect in the self-diffusion coefficients of sodium and cesium in agar gels.* J. Phys. Chem., 70: 2840-2844

Smith L. and F.W. Schwartz (1980), *Mass transport: 1. A stochastic analysis of macroscopic dispersion*. Water Resour. Res., 16: 303-313

Smith L. and F.W. Schwartz (1981), *Mass transport : 2. Analysis of uncertainity in prediction*. Water Resour. Res., 17: 351-369

Stalkup F.I. (1970), *Displacement of oil by solvent at high water saturation*. Soc. Pet. Eng. J., Decembre: 337-348

Stephen W., T. Wheatcraft and W. Scott (1988), An Explanation of scale-dependant dispersivity in heterogeneous aquifer using concepts of fractal geometry. Water Resour. Res., 24: pp 566-578

Stokes-Einstein (1905), In Corrosion, protection, *traitements de surface par les métaux liquides*. D. Duc, D. Marchive, D. Treheux et P. Guiraldenq; Bull. Centre D'études des métaux. XIII, n°1, (1975); 1-53

Sudicky E.A. and J.A. Cherry (1979), *Field observations of tracer dispersion under natural flow conditions in an unconfined sandy aquifer.* Water pollut. Res. Can., 14: 1-7

Sutherland (1905), In Corrosion, protection, *traitements de surface par les métaux liquides*. D. Duc, D. Marchive, D. Treheux et P. Guiraldenq; Bull. Centre D'études des métaux. XIII, n°1, (1975); 1-53

Swalin (1905), In Corrosion, protection, *traitements de surface par les métaux liquides*. D. Duc, D. Marchive, D. Treheux et P. Guiraldenq; Bull. Centre D'études des métaux. XIII, n°1, (1975); 1-53

Taylor G. (1953), Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. Proc. Roy. Soc. A, 219: 186-203

Vachier P. (1980), Identification des phénomènes intervenant lors du transport de solutés en solution adueuse dans le milieu crayeux. Ann. agron., 31 (1): 19-32

Van Genuchten M. Th. et P.J. Wierenga (1976), *Mass transfer studies in sorbing porous media. 1. Analytical solutions.* Soil Sci. Soc. Am. J. 40: 473-480

Van Genuchten M. Th. et P.J. Wierenga (1977), Mass transfer studies in sorbing porous media. 2. Experimental evaluations with tritium(${}^{3}H_{2}O$). Soil Sci. Soc. Am. J. 41: 272-278

Van Genuchten M. Th., P.J. Wierenga and G.A. O'Connors (1977), *Mass transfer studies in sorbing porous media: 3. Experiment evaluation with 2,4,5-T.* Soil Sci. Soc. Am. J; 41: 278-285

Villermaux J. (1972), Analyse des processus chromatographiques linéaires à l'aide de modèles phénoménologiques. Chem. Eng. Sci. 27: 1231-1243

Villermaux J. (1981), Theory of linear chromatography, in:"Percolation processes, theory and applications", NATO advanced studies institute E33 Sijtoff and Noordhoff eds.

Wang H.Q. (1987), Modélisation des transferts de masse en milieu saturé à double porosité. Application aux écoulements convergents en craie fissurée semi-confinée et multicouche. Thèse de Doct., Université Paris XI, Orsay, 273p.

Zuber A. (1974), *Theoritical possibilities of two-well pulse method*. Isotop. Techn. in Groudwater Hydrology. Vol. 2 IAEA, Vienna: 277-294.

