

8/83

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Alex

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

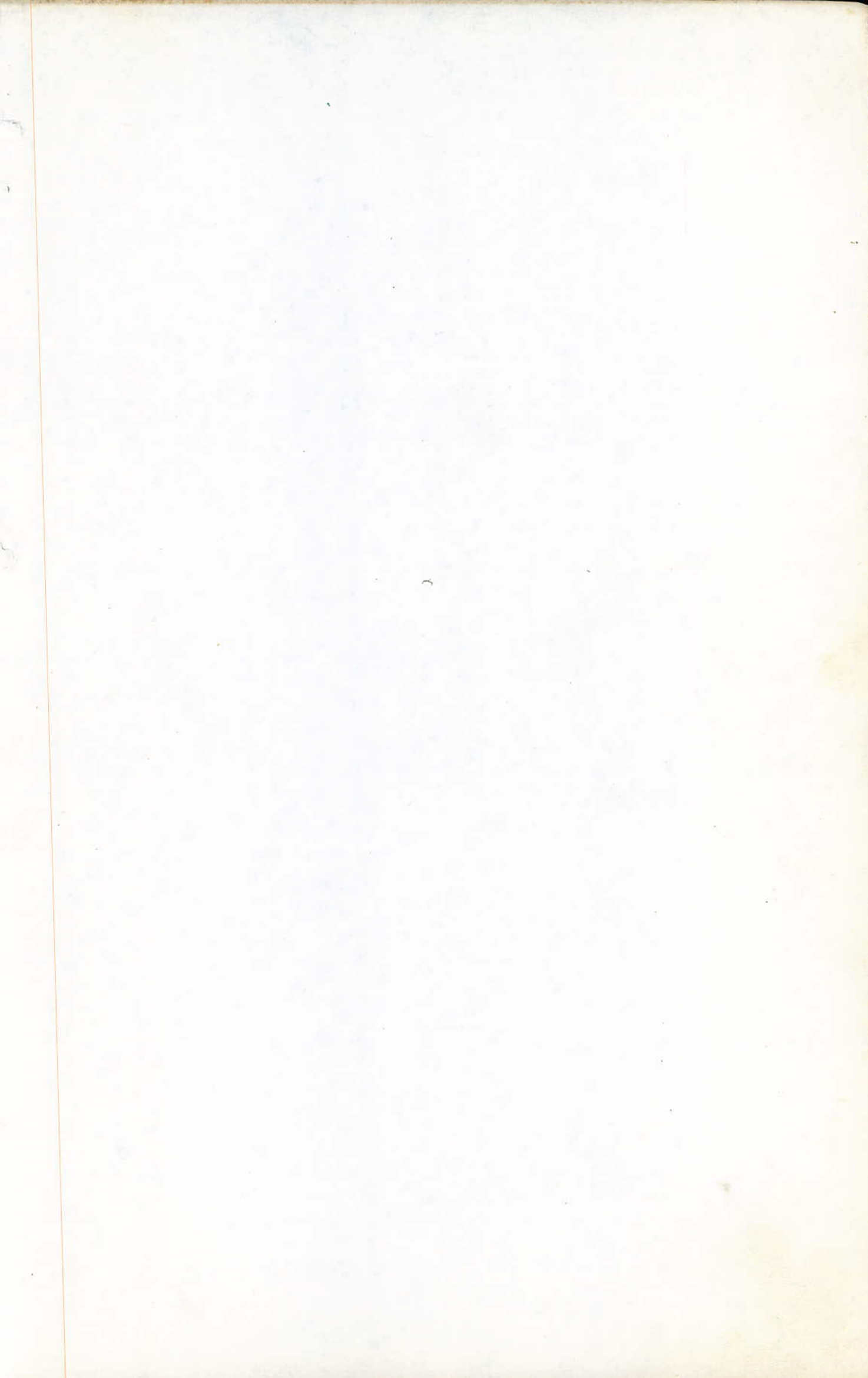
PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet :

ABSORPTION
DANS UNE
COLONNE GARNIE

Proposé par : J. AMANOWICZ Etudié par : NAMANE . AEK





DEDICACES

A tous les membres de ma famille.

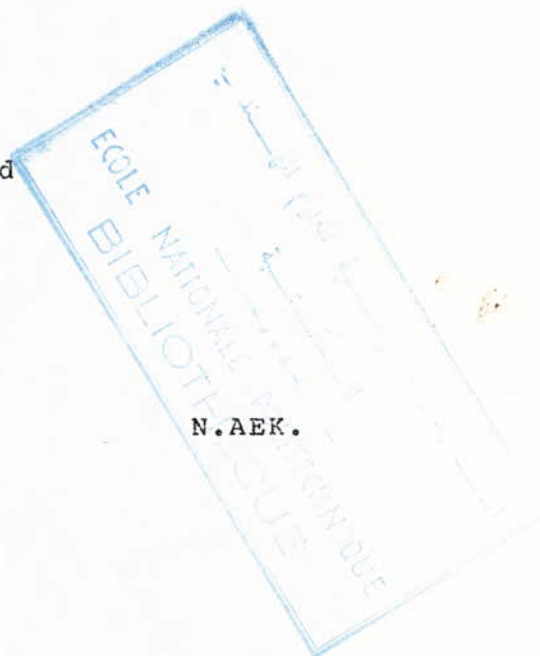
En particulier à

Feu mon père

ma mère

mon neveu Mahmoud

et à ma bonne étoile.



M E M B R E S D U J U R Y

* PRESIDENTE

MELLE K.ALIA

MAITRE DE CONFERENCES

* MEMBRES

MELLE F.BENSMAILI

MAITRE ASSISTANTE

MME G.NEZZAL

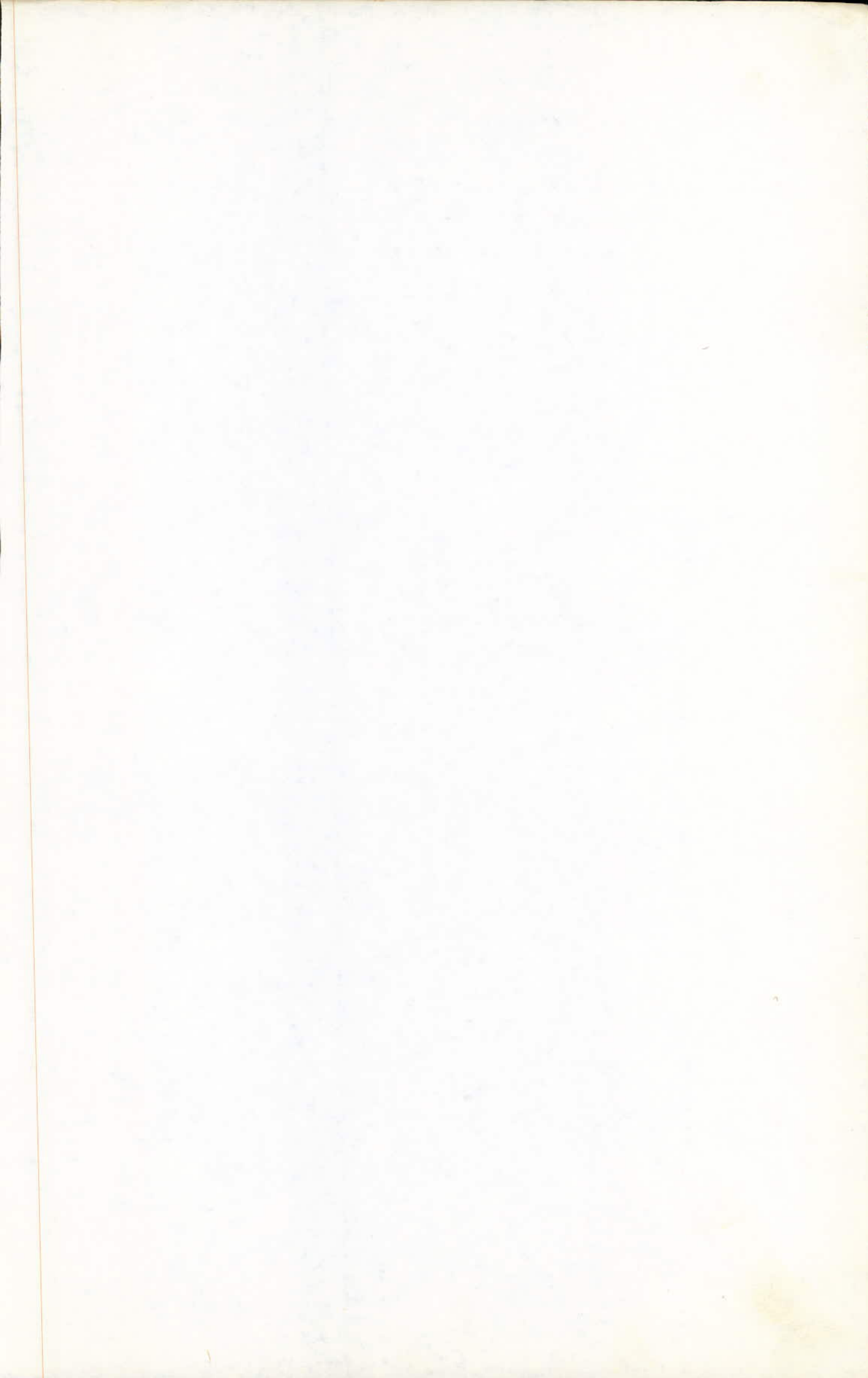
MAITRE DE CONFERENCES

MR J.AMANOWICZ

MAITRE DE CONFERENCES

MR J.GROCHOWSKI

MAITRE DE CONFERENCES



P L A N : INTRODUCTION

Partie théorique

- I. Lois fondamentales du transfert moléculaire
- II. Equation de bilan
- III. Modèle de représentation du transfert entre phases
- IV. Détermination des coefficients de transfert
- V. Calcul du nombre d'unité de transfert

Partie expérimentale

- I. Description de l'appareillage
- II. Mode opératoire
- III. Essai d'absorption :
 - III.1 Influence du débit de CO₂ sur la H.U.T O₂
 - III.2 " " " d'air " " " "
 - III.3 " " " liquide " " " "
- IV. Calcul des coefficients globaux de transfert de matière.

Conclusion

Annexee

- Etalonnage du débitmètre phase liquide
- " " " air
- " de l'orifice de CO₂
- Schéma et principe de fonctionnement de l'appareil d'orsat
- Détermination des caractéristiques du garnissage
- Etude hydrodynamique.

matériaux utilisés

INTRODUCTION :

Les opérations telles que la distillation, l'absorption de gaz, l'extraction par solvant... font appel au transfert de matière entre phases (liquide-liquide, liquide-vapeur) mises en contact de manière convenable.

Les différentes opérations se retrouvent à l'un des stades quelconques d'une unité industrielle (filtres, échangeurs, colonne, de distillation, sècheurs ...)

Si dans les appareils le transfert était infiniment rapide, les phases seraient en équilibre partout où elles seraient en contact. Les concentrations d'un soluté dans chaque phase seraient reliées par les lois d'équilibres thermodynamiques correspondant à la séparation envisagée, en réalité la vitesse de transfert est limitée et pour un mode de contact déterminé dépend :

* de facteurs moléculaires : les solutés diffusent dans un fluide par suite de l'agitation moléculaire due à une différence de concentration

* de facteurs hydrodynamiques agissant à 2 niveaux :

- transfert de matière par convection
- création d'une aire interfaciale plus ou moins importante par division de l'une des phases (gouttes ou bulles, répartition sur la surface des éléments du garnissage).

La conception d'une tour se fait toujours selon les besoins, et les détails de construction sont déterminés en grande partie par les propriétés du système selon la nature de la tâche et les propriétés du fluide, plusieurs types peuvent être élaborés (appareil à film tombant, tour garnie, colonne à plateaux...)

Cependant l'objectif principal est d'avoir une surface de contact la plus grande possible, de réaliser un contact intime entre le gaz et le liquide avec un prix de l'appareillage raisonnable et des dépenses opérationnelles relativement faibles.

Pour nos essais d'absorption nous avons utilisé une colonne de 76,2 mm (3 inches) garnie d'anneaux Raschig 10,5 x 7,8 x 10,35 mm avec tous les accessoires s'y accordant.

Sur cette unité peuvent être réalisés les études suivantes :

- pour un gaz et un liquide déterminées:

1 * étude du garnissage proposé

2 * perte de charge en fonction du débit de gaz (débit liquide nul) le gaz étant de l'air ou un gaz neutre.

3 * perte de charge pour plusieurs valeurs de débit liquide en fonction de débits de gaz.

4 * point de charge, d'engorgement.

5 * coefficient d'échange gaz et liquide en fonction :

5.1 du débit gaz

5.2 du débit liquide

5.3 composition du gaz.

Dans le contexte de ce travail, nous allons entreprendre l'étude des points 3, 4 et 5.

LOIS FONDAMENTALES DU TRANSFERT MOLECULAIRE

Principes de la Diffusion

La diffusion peut être définie comme étant un intermédiaire spontané de la miscibilité de 2 fluides placés en un contact mutuel qui s'accomplit sans aide extérieur (mécaniques ou autres) mais seulement sous l'effet d'un gradient de concentration ou de pression. Dans un mélange où les concentrations ne sont pas uniformes l'agitation moléculaire tend à rétablir l'uniformité des concentrations par un processus de diffusion moléculaire. Le système tendant vers un équilibre on aura diffusion moléculaire du milieu le plus concentré vers le moins concentré.

Ceci nous montre comment s'effectue le transfert de matière dans une seule phase par le procédé de la diffusion, cependant les problèmes pratiques importants sont le transfert de matière d'une phase vers une autre phase.

Exemple : l'air séchant les solides humides, extraction d'un produit dissout dans un solvant par un tiers-corps immiscible dans le premier, l'humidification de l'air, le refroidissement de l'eau dans les tours... ce sont là quelques applications pratiques englobant le transfert de matière entre 2 phases.

Théorie de la Diffusion

Admettons qu'on a un mélange binaire (donc constitué de 2 sortes de molécules) le déplacement de ces molécules est aléatoire mais l'existence d'un gradient de concentration entraîne une direction préférentielle remarquons qu'on a la diffusion moléculaire ou la contre-diffusion.

Généralement les 2 phénomènes sont simultanés en analogie avec le transfert se fait par convection et conduction et rarement par l'un des processus uniquement.

Diffusion moléculaire

Loi de PICK

Le taux de diffusion est donné par l'équation pour la composante A

$$\frac{N_A}{S} = -D_{MA} \cdot \frac{dy_A}{db}$$

- * D_{MA} : Diffusibilité de la composante A
- * b : Distance jusqu'à la frontière de la phase prise dans le sens de la diffusion.
- * y_A : Fraction molaire du constituant A
- * S : Aire perpendiculaire à la Direction du transfert de matière.

le même pour la composante B

$$\frac{N_B}{S} = -D_{MB} \cdot \frac{dy_B}{db}$$

Pour un système à 2 constituants dans lequel l'ensemble de la phase est immobile (échange par diffusion)

on a $N_A = -N_B$ d'où $\frac{N_A + N_B}{S} = 0 = D_{MA} \frac{dy_A}{db} - D_{MB} \frac{dy_B}{db}$

comme $y_A + y_B = 1 \Rightarrow \frac{dy_A}{db} = -\frac{dy_B}{db} \Rightarrow D_{MA} = D_{MB} = D$

La même diffusibilité molaire s'applique aux 2 composantes du mélange.

Des relations empiriques ont été élaborées pour calculer les coefficients de diffusibilités GILLILAND à proposer pour la phase gazeuse

$$D_{AB} = \frac{0,0043 T^{1,5}}{P \cdot (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

$$[T] = ^\circ K$$

$$[P] = \text{atm}$$

* M_A, M_B : masse molaire des constituants

* V_A, V_B : volume molaire des constituants liquides pris à la température normale d'ébullition.

ARNOLD a proposé pour la phase liquide

$$D_{AB} = \frac{0,01}{\Delta_A \cdot \Delta_B \cdot \eta^{0,5} \cdot (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)$$

Δ_A, Δ_B : facteurs correctifs

η : viscosité cinématique

EQUATIONS DE BILAN

Appareillages utilisés dans l'absorption

Les appareils industriels pour l'absorption de gaz sont classées en différents types mais leur principal objectif consiste à augmenter la surface de contact entre le liquide et le gaz. Plusieurs variétés et combinaisons existent ou sont possible. Dans le contexte de cette étude nous allons parler des colonnes garnies. Dans ces tours le courant liquide se subdivise pour donner une grande surface interfaciale (exigence qui est toujours difficile à satisfaire).

Le liquide s'écoule en film mince ou en courant individuel pour mouiller tout le garnissage . En fait les pellicules ont tendance soit à s'épaissir ou à s'amincir en certains endroits et il en résulte les phénomènes suivants:

- * Le liquide s'écoule à travers la garniture en choisissant des chemins préférentiels.
 - * Une partie du liquide stagne
 - * Une partie du garnissage n'est pas concernée par le phénomène vu qu'elle reste sèche.
- C'est de là que provient les contre-performances d'une colonne.

Garnissage

Le garnissage employé dans les opérations de transfert de matière entre liquide et gaz doit permettre une distribution uniforme du liquide en film mince. Ceci entraînant une grande surface d'exposition offerte au gaz. Les qualités essentielles exigées d'un garnissage sont

- * une inertie chimique
- * une résistance mécanique et une légèreté
- * contenant des passages suffisants aux 2 écoulements sans donner lieu ni à une rétention excessive du liquide, ni à une perte de pression importante.
- * pouvant produire un contact intime entre le gaz et le liquide.

Des études faites ont montré qu'on pouvait obtenir un bon contact entre le liquide et le gaz en choisissant un garnissage dont le diamètre extérieur est 3 fois plus petit que le diamètre extérieur de la colonne.

Si ce rapport est inférieur à 3 le liquide aurait tendance à s'écouler le long de la paroi interne de la colonne.

Ces mêmes études ont montré que dans les colonnes à garnissage pour un système (gaz - liquide, l'aire interfaciale est généralement inférieure à l'aire du garnissage).

et on propose la correction suivante pour l'aire effective dans le cas où la phase liquide est de l'eau et pour des anneaux Raschig de diamètre variant de 25,4 - 50,8 mm.

$$a = \frac{0,85 V_l}{0,125 + V_l}$$

où V_l = débit d'eau rapporté à l'unité de section de la colonne ().

Bilan de matière et calcul de transfert

La méthode donnée n'est valable que dans le cas où une faible proportion de gaz est absorbée.

Si on considère que le gaz vecteur est pratiquement insoluble dans le liquide, le bilan de matière peut être calculé en considérant son débit (G_{MB}) constant. De même si on n'a pas de vaporisation du solvant on considère son débit constant (L_{MS}).

Dans ce cas le bilan de matière pour la colonne va s'écrire pour le gaz absorbé.

$$G_{MB} \left(\frac{Y_1}{1 - Y_1} - \frac{Y_2}{1 - Y_2} \right) = L_{MS} \left(\frac{x_1}{1 - x_1} - \frac{x_2}{1 - x_2} \right) \quad (II3)$$

où 1 et 2 indiquent respectivement le bas et le haut de la colonne.

Le bilan de matière entre le bas et le haut de la colonne est un point intermédiaire de composition x, y est donné par

$$G_{MB} \left(\frac{Y_1}{1 - Y_1} - \frac{Y}{1 - Y} \right) = L_{MS} \left(\frac{x_1}{1 - x_1} - \frac{x}{1 - x} \right) \quad (II4)$$

Autrement :

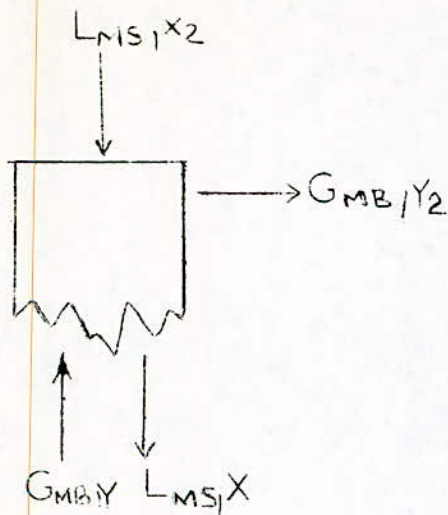
Bilan global

$$L_{MS} G_{MB} = L_{MS} G_{MB}$$

Bilan sur le constituant actif

$$L_{MS} x_2 + G_{MB} y_1 = L_{MS} x_1 + G_{MB} y_2$$

Pour une partie de l'échangeur.



$$G_{MB} \cdot Y + L_{MS} \cdot X_2 = G_{MB} \cdot Y_2 + L_{MS} \cdot X$$

d'où

$$Y = \frac{L_{MS}}{G_{MB}} X + \frac{G_{MB} Y_2 - L_{MS} X_2}{G_{MB}}$$

equation de la droite opératoire

Bilan sur une zone différentielle

La surface de garnissage d'un petit élément de la colonne d'une unité de section transversale a et de hauteur dZ est $a \cdot dZ$.

Le flux d'absorption dans cet élément de surface est donnée par

$$NA \cdot a \cdot dZ = Kg \cdot a \cdot (P - P^*) = GM \cdot dY = LM \cdot dx \quad (II.7)$$

$$\text{où } NA \cdot a \cdot dZ = Kg \cdot a \cdot (P - P^*) = GM \cdot dp_p = \frac{LM}{\beta M} \cdot dc \quad (II.8)$$

Pour intégrer ces équations sur toute la hauteur du garnissage, il est nécessaire de déterminer la relation entre $(Y - Y^*)$ et $(P - P^*)$ et la composition du gaz ou du liquide.

Le processus peut être simplifié en disant que la solubilité suit la loi d'HENRY.

et peut être représenté par conséquent par

$$Y^* = mx \quad \text{et } P = H \cdot C$$

avec cette hypothèse simplificatrice nous avons :

$$Y_1 - Y = \frac{LM}{GM} \cdot (x_1 - x)$$

$$Y_1^* - Y^* = m(x_1 - x)$$

La force motrice est donnée par

$$\Delta Y = Y - Y^* = Y_1 - Y_1^* + \left(m - \frac{LM}{GM}\right) (x_1 - x)$$

En différenciant l'équation

$$dy = \frac{LM}{GM} \cdot dx = \frac{LM/GM}{(LM/GM - m)} \cdot d \cdot \Delta Y$$

ou encore

$$\left. \begin{aligned} \Delta Y_1 &= Y_1 - Y_1^* \\ \Delta Y_2 &= Y_2 - Y_2^* \end{aligned} \right\} \Rightarrow dy = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_1 - \Delta Y_2} d\Delta Y$$

donc
$$\frac{K_G \cdot a \cdot P \cdot dz}{G_m} = \frac{dy}{\Delta Y} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_1 - \Delta Y_2} \cdot \frac{d\Delta Y}{\Delta Y}$$

équation qui peut être intégrée entre les compositions externes

$$\frac{K_G \cdot a \cdot P \cdot Z}{G_m} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_1 - \Delta Y_2} \cdot \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{d\Delta Y}{\Delta Y} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_1 - \Delta Y_2} \ln \frac{\Delta Y_1}{\Delta Y_2} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_{LM}}$$

La hauteur du garnissage dans la colonne est

$$Z = \frac{G_m \cdot (Y_1 - Y_2)}{K_G \cdot a \cdot P \cdot \Delta Y_{LM}} \quad (\text{II.9})$$

en terme de pression.

$$Z = \frac{G_m \cdot (P_1 - P_2)}{K_G \cdot a \cdot \Delta P_{LM}}$$

avec
$$\Delta P_{LM} = \frac{(P_1 - P_1^*) - (P_2 - P_2^*)}{\frac{P_1 - P_2^*}{P_2 - P_2^*}}$$

Nous pouvons donc dire que la force motrice moyenne pour l'ensemble du garnissage est égale à la moyenne logarithmique des forces motrices aux extrémités.

En faisant intervenir les débits liquide ou gazeux constant (GMB, LMS)

on a GMB : débit du constituant inerte.

$$GMB = G_m (1 - Y) \quad G_m = \frac{GMB}{(1 - Y)}$$

d'où
$$\begin{aligned} NA \cdot a \cdot dZ &= K_G \cdot a \cdot P (Y - Y^*) \cdot dZ \\ &= GMB \frac{d\left(\frac{Y}{1 - Y}\right)}{(1 - Y)} = \frac{GMB \cdot dY}{(1 - Y)^2} = LM_s \cdot \frac{dx}{(1 - x)^2} \end{aligned}$$

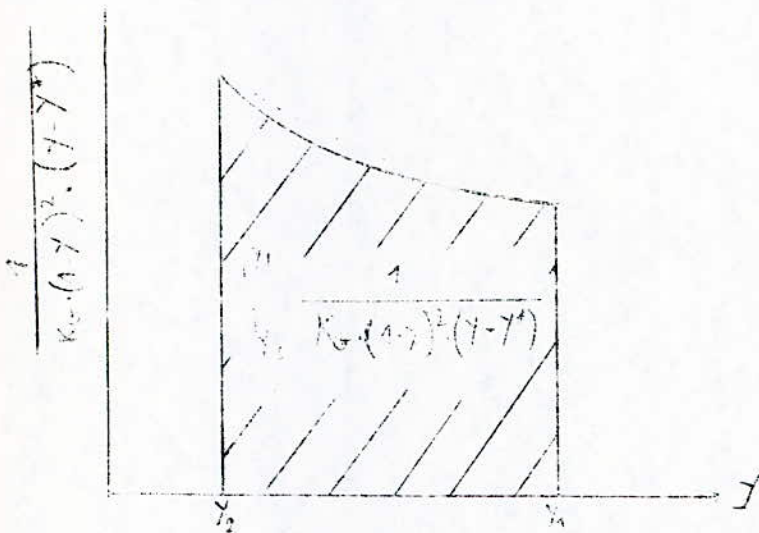
La hauteur du garnissage obtenu par intégration de l'équation

$$dZ = \frac{GMB}{K_g \cdot a \cdot P} \cdot \frac{dY}{(1 - Y)^2 \cdot (Y - Y^*)} \quad (\text{II.11})$$

Intégration qui se complique du fait que K_g dépend du débit du mélange liquide et de la pression partielle des inertes qui tous deux sont fonction de la concentration.

Cette difficulté est résolue en calculant K_g pour différentes valeurs de Y et l'intégrale est évalué graphiquement en portant

$$\frac{1}{K_g \cdot (1 - Y)^2 \cdot (Y - Y^*)} = f(y)$$



Puisqu'on est dans le cas de gaz à faible solubilité et par conséquent l'absorption est contrôlée par la diffusion dans la phase liquide et que tous les calculs ultérieurs seront basés sur le coefficient global K_1 il est préférable de calculer le flux de transfert en se basant sur la phase liquide : par un calcul analogue au précédent on a :

$$NA \cdot a \cdot dZ = K_L \cdot a \cdot (C^* - C) \cdot dZ = LM \cdot dx$$

$$= LM_s \cdot d \left(\frac{x}{1 - x} \right)$$

à faible concentration de soluté

$$1 - x \sim 1 \quad \text{et} \quad x = \frac{C \cdot M_s}{\rho L} = \frac{C}{\rho M}$$

$$\text{d'où } dZ = \frac{LM \cdot dx}{\rho M \cdot Kl \cdot a \cdot (x^* - x)}$$

$$\text{et } Z = \frac{LM}{\rho M \cdot Kl \cdot a} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x^* - x} \quad (12)$$

Dans le cas où la courbe d'équilibre et la ligne opératoire sont des droites, la différence moyenne des concentrations peut être considérée comme la moyenne logarithmique de la différence de concentration.

et la hauteur du garnissage est alors

$$Z = \frac{LM (x_1 - x_2)}{M \cdot Kl \cdot a \cdot \Delta x_{ML}} \quad (\text{II.13}) \quad \text{avec } \Delta x_{ML} = \frac{(x_1^* - x_1) - (x_2^* - x_2)}{\ln \frac{(x_1^* - x_1)}{(x_2^* - x_2)}}$$

MODELES DE REPRESENTATION DU TRANSFERT
ENTRE PHASE

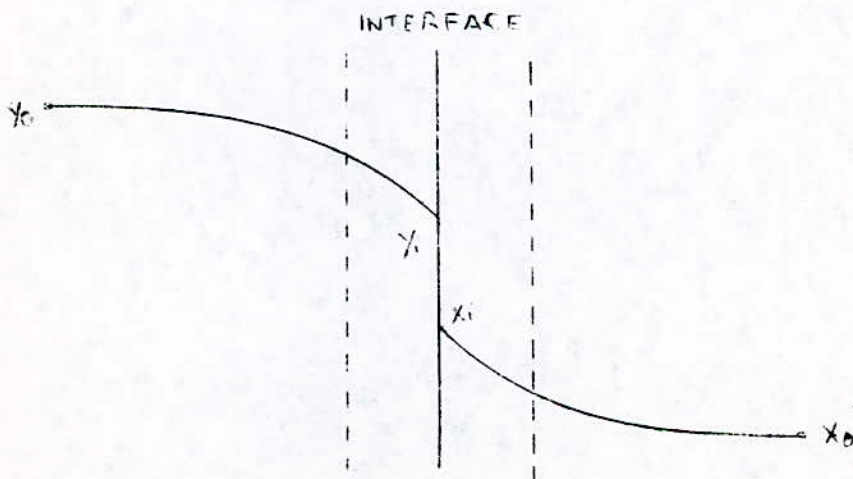
Transfert de matière entre phase liquide et phase gazeuse

Concept des 2 films.

NERNST a proposé de rendre compte du transfert de matière entre des surfaces solides et un liquide agité par l'existence d'une couche de liquide liée au solide et à travers laquelle le transfert se fait par diffusion moléculaire, suivant ce modèle la turbulence s'amortit à une certaine distance de la surface du solide, distance d'autant plus petite que l'intensité de l'agitation est grande.

Ce schéma a été étendu au cas de 2 phases fluides en contact par LEWIS et WHITMAN (1923) qui ont admis l'existence d'une telle couche et 2 films sont visualisés là où le soluté diffuse. La force des tensions interfaciales suffisent à provoquer l'amortissement de la turbulence et dans ce cas le transfert de matière se déroule selon ce schéma.

1. Diffusion du gaz à la surface du liquide
2. Solution dans le liquide
3. Diffusion de la surface vers l'intérieur du liquide

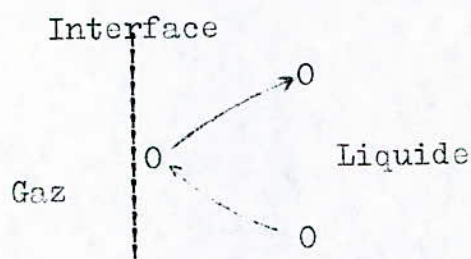


Théorie du renouvellement de l'interface

HIGBIE (1935) a critiqué le modèle de film appliqué aux échanges de bulles de gaz et un liquide, le temps de contact entre les 2 phases serait en effet trop court pour qu'un régime stationnaire puisse s'établir.

DANCKWERT (1951) a proposé un modèle pour l'échange entre un liquide turbulent et un gaz dans lequel la turbulence a pour effet de renouveler l'interface en y apportant des particules fluides de l'intérieur du liquide dont la composition est supposée uniforme tandis que des particules ayant séjournées un certain temps (θ) à l'interface sont emportées au sein du fluide.

Lorsqu'une particule est mise en contact avec le gaz elle est à concentration uniforme (la concentration moyenne de l'ensemble du fluide) jusqu'à l'interface où la concentration s'établit instantanément. S'il n'y a pas de résistance interfaciale à la valeur correspondant à l'équilibre avec le gaz. Celui-ci diffuse alors dans le liquide par un processus de diffusion non stationnaire.



En adoptant l'hypothèse de faible gradient de concentration l'équation s'écrit (pour le cas unidimensionnel).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad \text{2ème équation de FICK}$$

Equation résolue par KIPLING (pour des conditions limites particulières).

$$\frac{C_{Ai} - C_A}{C_{Ai} - C_{A0}} = \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D\theta}} \right)$$

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

à partir de cette équation on peut obtenir un coefficient instantané pour la particule de liquide.

soit θ le temps de contact de la particule avec le gaz, la valeur moyenne du coefficient de transfert pendant ce temps sera

$$\bar{k}_L = \frac{1}{\theta} \int_0^\theta k_L d\theta \quad \text{avec} \quad k_L = -D \left(\frac{\partial \operatorname{erf} x}{\partial x} \right)_{x=0}$$

malheureusement peu de travaux ont été fait jusqu'à ce jour et on possède peu de données pour étayer la veracité de cette théorie quoiqu'il en soit on ne peut l'infermer.

Les 2 théories précitées présentent toutes deux des faiblesses pour la 1ère : si la couche pelliculaire existe, elle n'est pas constante d'une part et d'autre part son épaisseur est variable et difficile à mesurer alors que pour la seconde le temps de contact (θ) est pratiquement impossible à estimer avec les appareils actuels.

Si le modèle faisant appel à la théorie de pénétration présente peut être à réalisme supérieur. Le peu de coefficient mesuré pour ce concept nous oblige à nous baser sur la théorie des 2 films vu que les difficultés peuvent être résolues d'une part et d'autre part existe assez de données expérimentales bien que cette théorie constitue une simplification exagérée.

DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT

Pour caractériser ce transfert de matière entre les 2 phases s'effectuant en régime stationnaire on définit un coefficient de transfert en rapportant le flux interfaciale à une différence de concentration moyenne du constituant à l'interface et dans la phase considérée.

$$K_L = \frac{N_A}{\Delta C_A} \quad (\text{IV.1}) \quad \text{avec} \quad \Delta C_A = C_A - C_A$$

cette différence de concentration joue le rôle d'une différence de potentiel pour le transfert et K_L est analogue à une conductance en électricité, son inverse est la résistance de transfert.

Il est évident que la diffusion d'un gaz vers l'interface doit diffuser de la même manière de l'interface vers l'intérieur du liquide. et par conséquent :

$$N_A = K_g \cdot (P - P_i) = K_l \cdot (C_i - C) \quad (\text{IV.2})$$

Remarquant que K_g et K_l dépendent de la nature du soluté, du solvant et des conditions de turbulence mais ne changent pratiquement pas avec la concentration du soluté.

L'équation ci-dessus a une application restreinte puisqu'elle nécessite la connaissance simultanée de K_l , K_g et de la relation d'équilibre entre P_i et C_i pour pouvoir calculer N_A .

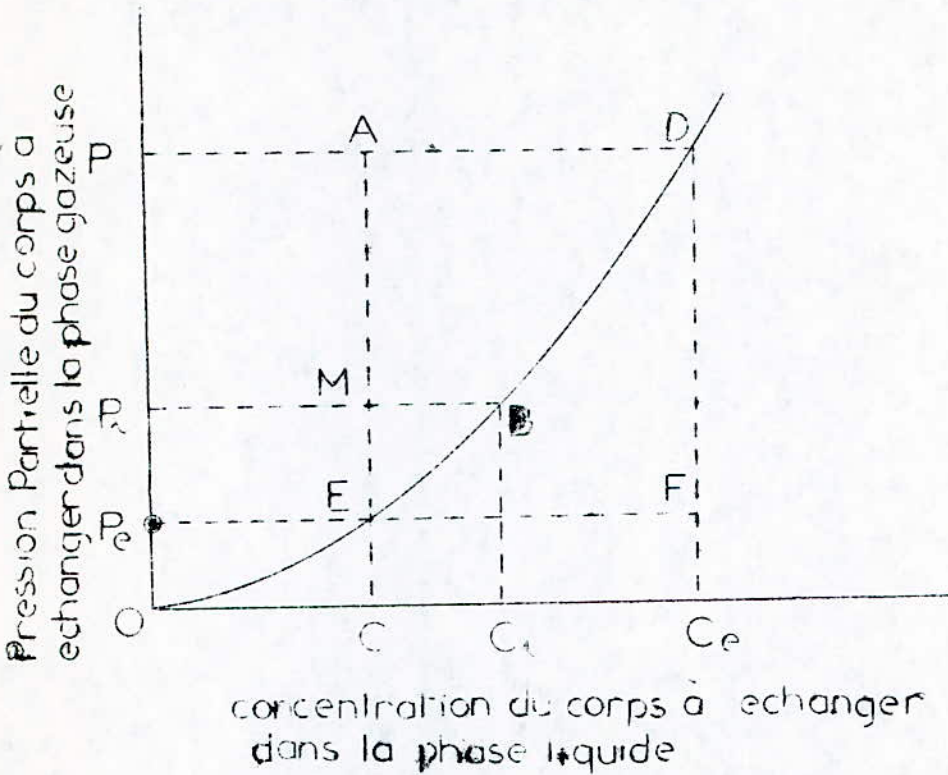
D'où l'avantage d'utiliser les coefficients de transfert globaux qui nous permettent de calculer N_A en faisant intervenir les concentrations et les pressions partielles à l'équilibre, données qui nous sont relativement accessibles.

$$N_A = K_g \cdot (P - P_e) = K_l \cdot (C_e - C) \quad (\text{III.3})$$

P_e : pression partielle du soluté au dessus de la solution de concentration e .

C_e : concentration de la solution en équilibre avec le soluté de pression partielle P_e .

La signification et la grandeur physique relative des forces motrices liquides et gazeuses sont mieux visualisées à l'aide du graphe reliant la pression partielle et la composition du liquide .



La force motrice globale en terme de pression ($P - P_e^$) est représentée par la distance A E .

*La force motrice ($P - P_i$) est représentée par AM.

La force motrice en terme de concentration ($C_e - C^$) est représentée par FE.

*La force motrice ($C_i - C$) est représentée par B.M .

*Les conditions à l'interface gaz-liquide sont représentées par la courbe d'équilibre.

Si l'on admet que les 3 points E, B, D sont sur une droite que la solubilité dans ce cas suit la loi d'HENRY $P_i = H C_i$

on déduit des équations

$$N_A = K_g \cdot (P - P_i) = K_l \cdot (C_i - C) \quad (\text{IV.3})$$

$$N_A = K_g \cdot (P - P_e) = K_l \cdot (C_e - C) \quad (\text{IV.4})$$

et des relations géométriques de la figure D.A.E.B.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H \cdot k_G}$$

Ceci exprime l'additivité des résistances de transfert.

$$\frac{1}{K_G} = \frac{H}{k_L} + \frac{1}{k_G}$$

H : constante d'HENRY mesurant la solubilité du gaz.

Lorsque H est petit (gaz très soluble cas de NH₃ dans l'eau) la résistance $\frac{1}{k_L}$ dans le film liquide devient négligeable et $\frac{1}{K_G} \approx \frac{1}{k_G}$ et c'est le film gazeux qui contrôle le flux d'échange.

Au contraire si H est grand (gaz peu soluble cas de CO₂ dans l'eau) $\frac{H}{k_L}$ est grand et la résistance dans le film liquide contrôle l'échange.

Il est ainsi possible de mesurer un coefficient de transfert dans une phase déterminée par une expérience portant sur un transfert entre 2 phases.

NOMBRE D'UNITE DE TRANSFERT

Unité de transfert

La méthode de calcul de l'unité de transfert de gaz vers le liquide a été proposé par COLBURN en 1939.

La profondeur exigée par une seule unité est appelée "hauteur d'unité de transfert" ou plus communément H.U.T et la hauteur totale du garnissage est alors $Z = N.U.T. H.U.T$

ou $N.U.T = \text{nombre d'unité de transfert}$

Le nombre d'unité de transfert N.U.T est donné par

$$N_{og} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(1-y).(y-y^*)} \quad (V.1)$$

$$N_g = \int_{Y_1}^{y_2} \frac{dy}{(1-y).(y-Y_1)} \quad (V.2)$$

$$N_{ol} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(1-x).(x-x^*)} \quad (V.3)$$

$$N_l = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(1-x).(x-x_1)} \quad (V.4)$$

Le choix de l'une des équations dépend des données en possession de l'expérimentateur et les hauteurs d'unités de transfert H.U.T par :

$$Hog = \frac{GMs}{Kg.a.} \quad (V.6)$$

$$HG = \frac{GMs}{Kg.a.} \quad (V.7)$$

$$Hol = \frac{LMS}{KL.a.} \quad (V.8)$$

$$HL = \frac{LMS}{KL.a.} \quad (V.9)$$

Les hauteurs globales sont reliées aux hauteurs partielles par les équations

$$HOG = HG + m \frac{GMB}{LMS} HL \quad \text{Pour Les Solutions diluées ou La diffusion équimolaire}$$

$$HOL = HL + \frac{LMS}{m GMB} HG.$$

Remarquons que les différentes relations trouvées jusqu'à maintenant ne sont applicables que dans le cas où il n'existe pas de réactions chimiques.

La méthode "H.U.T" est fréquemment utilisée pour différentes raisons :

* La procédure est simple, directe et rapide spécialement pour des estimations sommaires.

* "H.U.T" est plus facile à imaginer vu que sa dimension est une longueur.

Cette méthode est préférée aux 2 méthodes graphiques proposées par T.C.BAKER et WHITE toutes deux assimilant l'unité de transfert au plateau théorique.

1^{re} PARTIE
EXPI^{re}RI^{re}MENTALE

SYMBOLES UTILISES

- GL : débit liquide $\text{moles} / \text{h.m}^2$
- Gair : débit d'air "
- : débit de gaz carbonique
- : Volume de soude nécessaire pour titrer l'échantillon (Cm^3)
- Xs : Quantité de CO_2 absorbée par le solvant ($\frac{\text{moles de CO}_2}{\text{moles d'H}_2\text{O}}$)
- Ye : Composition du gaz à l'entrée (fraction molaire)
- Y_{sors} : Composition du gaz à la sortie mesurée par l'appareil d'orsat
- Ys.bm : " " " calculée à partir du bilan de matière.
- N.U.T : Nombre d'unité de transfert
- H.U.T : Hauteur d'unité de transfert.

PRINCIPE

Dans une colonne garnie d'anneaux RASCHIG de 11 mm environ nous envoyons là contre-courant notre mélange gazeux (AIR - CO₂) au bas de cette colonne et de l'EAU à son sommet. L'absorption de CO₂ se fera au niveau du garnissage. (en considérant que l'air est pratiquement insoluble dans l'eau).

Cette absorption est régie par différents coefficients dont on tâchera de calculer quelques uns tels que le N.U.T, Ha H.U.T, Kl.... et de voir comment varie ces facteurs avec les paramètres opératoires suivants :

- * débits d'eau (G_l)
- * débit d'air (C_{air})
- * débit de CO₂ (G_{CO₂})

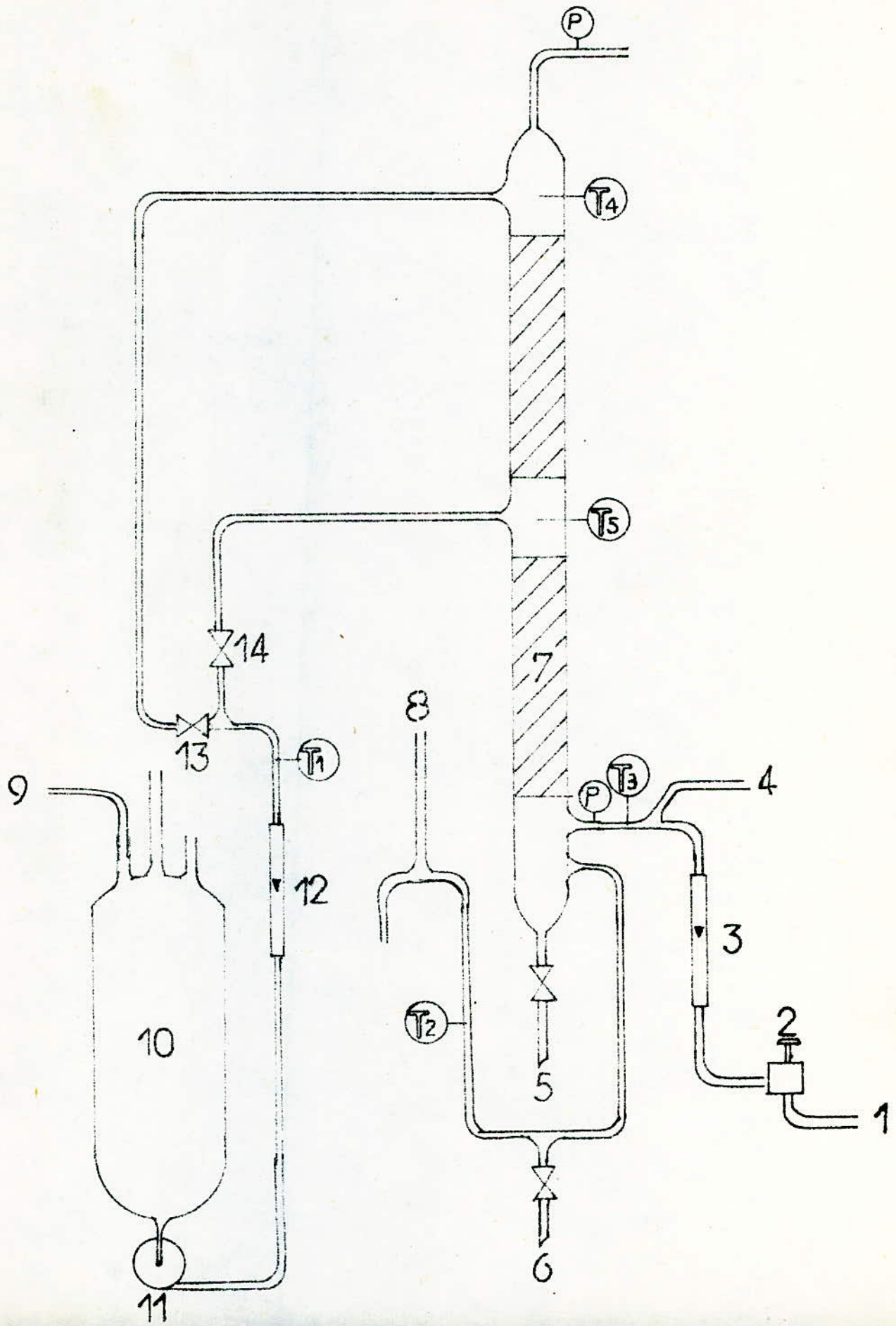
Comme on le constate plusieurs combinaisons sont possibles mais toutes ne donnent pas des résultats interprétables pour cela nous avons adopté le mode opératoire qui consiste à fixer 2 paramètres et faire varier le 3^{ème}.

Mode opératoire.

1. Mise en marche de l'appareillage :

- * La colonne est vidée en ouvrant les vannes 5 et 6 qui sont par la suite refermées.
- * On remplit le bac 10 d'eau courante.
- * On met en marche le compresseur.
- * On met en marche la pompe (11)
- * A l'aide de l'un des 2 robinets (13, 14) on ajuste le débit liquide
- * A l'aide de la vanne 2 on ajuste le débit d'air.

COLONNE D'ABSORPTION



- 1 - arrivée d'air
- 2 - d'étendeur
- 3 - débitmètre phase gazeuse (air)
- 4 - arrivée de gaz coarbonnique
- 5 - vanne de vidange de la colonne
- 6 - vanne de vidange du siphon
- 7 - garnissage
- 8 - orifice de sécurité ouvert à l'atmosphère
- 9 - alimentation d'eau courante
- 10 - bac d'alimentation
- 11 - pompe d'alimentation de la colonne en eau courante
- 12 - débitmètre phase liquide (eau)
- 13 - vanne d'alimentation des deux garnissages
- 14 - vanne d'alimentation du 1er garnissage

Sondes thermométriques.

- T1 : entrée du liquide
- T2 : sortie du liquide
- T3 : entrée de la phase gazeuse
- T4 : sortie de la phase gazeuse
- T5 : colonne entre les deux garnissage
- P : Prise de pression

2. Circuit gaz carbonique

* On ouvre le robinet d'admission (2)

* En se servant du compteur à gaz et du robinet du détendeur (4) on ajuste le débit de gaz carbonique.

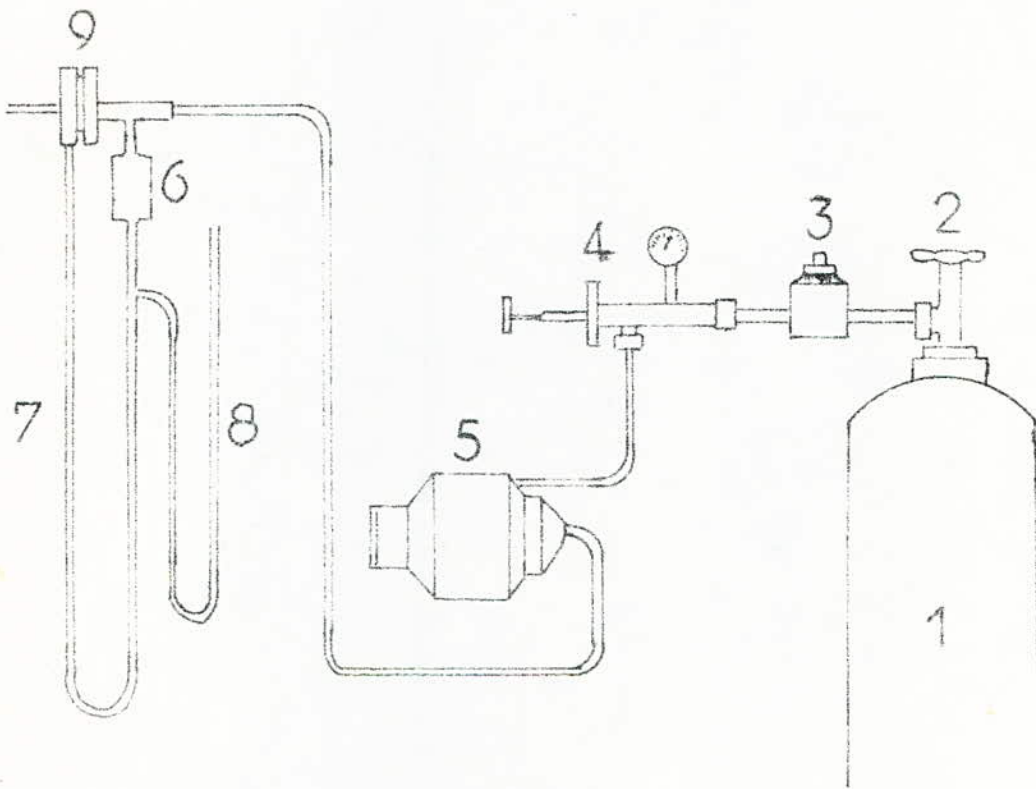
3. Détermination de la composition du liquide.

Pour cela nous procédons comme suit :

* Après avoir vider le fond de la colonne (robinet 5) on prélève une quantité suffisante de produit.

* 20 ml de produit sont dilués dans 50 ml d'eau distillée et titrée par de la soude 0,01 N. Nous utilisons laphenophtaline comme indicateur coloré opérations répétées toutes les 10 mn.

CIRCUIT GAZ CARBONIQUE



Circuit gaz carbonique

- 1 - bouteille de gaz carbonique
- 2 - robinet d'ouverture
- 3 - résistance chauffante
- 4 - détendeur
- 5 - compteur à gaz
- 6 - élément de sécurité
- 7 - manomètre à eau
- 8 - manomètre à mercure
- 9 - orifice d'admission du CO₂ dans le circuit.

Determination du temps nécessaire à l'obtention du régime permanent.

Le titrage précédent est régi par les réactions successives :



Comme on le constate une mole de CO_2 capte 2 moles de NaOH .



Les résultats de l'analyse (temps que met le système pour atteindre le régime permanent) sont regroupés dans le tableau I.

On constate qu'après 100 mn le régime permanent (cela se traduisant par une constance dans le volume de NaOH ajouté) est atteint.

Pour les essais ultérieurs, les prélèvements pour l'analyse ne seront fait que 120 mn après pour plus de sureté.

Determination de la courbe d'équilibre

Etant en présence d'un gaz très peu soluble nous allons obtenir des solutions très diluées et la courbe d'équilibre sera par conséquent une droite, dont la pente sera déterminée à partir de la loi d'HENRY. (1) $p = H.X$.

ou P : Pression partielle de CO_2 (mm de Hg)

X : Fraction molaire de CO_2 dans la phase liquide (fr.mol)

HENRY: Constante d'HENRY. $h = 1,0810^6$ mm de Hg/fr.mol à 20°C .

En supposant le mélange gazeux comme parfait on peut appliquer la loi de DALTON régissant le mélange de gaz parfait (2) $p = y.P$.

ou p : pression partielle de CO_2 (mm de Hg)

y : fraction molaire de CO_2 dans la phase gazeuse (fr.mol)

P : pression totale (pression atmosphérique) (mm de Hg)

En égalisant (1) et (2) on obtient :

$$H.X = y.P \quad y = \frac{H.X}{P} \quad \text{on pose } m = \frac{H}{P}$$

on aura $y = m.x$ ou m sera la pente de la droite d'équilibre

$$m = \frac{1,0810^6}{760} = 1421,05$$

Conditions opératoires

G = 45 Kg/h

GAIR = 5000 l/h = 6,45 Kg/h

GC02 = 490 l/h = 0,75 Kg/h

Temps mn	Volume de NaOH Ajouté (ml.)		
	1er essai	2ème essai	3ème essai
5	4,5	5	5
15	5,4	5,2	5,3
25	5,8	5,7	5,8
35	6	5,7	6
45	6,5	6,7	6,7
55	7	6,9	7
65	7,4	7,3	7,3
75	7,5	7,4	7,5
85	7,5	7,5	7,5
95	7,5	7,5	7,5
105	7,5	7,5	7,5

Tableau I

Influence du débit de CO₂ sur la H.U.T. ol.

Dans cette partie expérimentale nous avons fait varier le débit de CO₂ à chaque essai en maintenant constant les débits liquide et gazeux. L'expérience a été réitérée pour 2 débits liquides différents. D'après les travaux effectués précédemment sur cette unité, il a été montré qu'il est préférable de travailler à de grands débit d'eau d'air et de faibles débits de gaz carbonique.

Pour chaque essai nous avons calculer la H.U.T.ol. et regrouper tous les résultats dans les tableaux II et III.

Exemple de calcul : 1ère colonne du tableau II.

$$GL = 19736,84 \text{ Kg/h.m}^2 = 1096,49 \text{ k moles/hm}^2$$

$$GAIR = 1025,73 \text{ Kg/h.m}^2 = 35,37 \text{ k moles/hm}^2$$

$$GCO_2 = 62,05 \text{ Kg/h.m}^2 = 1,41 \text{ k moles/hm}^2$$

Le volume de soude nécessaire pour doser le produit de l'absorption est $V_{NaOH} = 4,8 \text{ ml}$

1 - Nombre de moles de CO₂ absorbées

La relation $V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} = V_{sol} \cdot N_{sol}$ nous permet de calculer le nombre de moles de NaOH fixées par le gaz carbonique.

$$\left. \begin{array}{l} N_{NaOH} = 0,01 \text{ mole/L} \\ V_{NaOH} = 4,8 \text{ ml} \\ V_{sol} = 20 \text{ ml} \end{array} \right\} \implies N_{sol} = \frac{0,01 \cdot 4,8}{20} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l}$$

Nous avons montré précédemment (réaction de titrage) qu'une mole de CO₂ capte 2 moles de NaOH d'où le nombre de moles de CO₂ absorbées est

$$X_s = \frac{2,4 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles/l} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{1000/18} = 2,16 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles de CO}_2}{\text{moles d'H}_2\text{O}}$$

$$X_s = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ moles de CO}_2 / \text{Moles d'H}_2\text{O}$$

2- Composition du gaz à l'entrée de la colonne.

$$y_e = \frac{GC_{O_2}}{GC_{O_2} + GAIR} = \frac{1,41}{1,41 + 35,37} = 0,0383 \text{ ft.mol.}$$

3- Composition du gaz à la sortie de la colonne.

Cette composition est obtenue de 2 façons différentes.

- 1 - Directement mesurée par l'appareil d'Orsat (voir annexe)
- 2 - Indirectement par le bilan de matière.

$$\frac{Y_s}{1 - Y_s} = \frac{Y_e}{1 - Y_e} - \frac{G_l}{GAIR} = \frac{X_s}{1 - X_s}$$

Comme $X_s \ll 1 \implies 1 - X_s \approx 1$ d'où

$$\frac{Y_s}{1 - Y_s} = \frac{Y_e}{1 - Y_e} - \frac{G_l}{GAIR} - X_s$$

$$Y_s = 0,0377$$

Par l'appareil d'Orsat on obtient $Y_{s_{Ors}} = 0,0350$

4- Calcul du nombre d'unité de transfert. NUT_{ol} .

L'intégration de l'équation différentielle (V3) vue précédemment donne :

$$NUT_{ol} = \frac{X_s}{\left(\frac{y_e}{m}\right) - X_s - \left(\frac{y_s}{m} - X_e\right)} \cdot \ln \frac{\frac{y_e}{m} - X_s}{\frac{y_s}{m} - X_e}$$

En considérant que la concentration de CO_2 dans l'eau distillée est négligeable. $X_e \approx 0$

$$NUT_{ol} = \frac{X_s}{\left(\frac{y_e}{m} - X_s\right) - \frac{y_s}{m}} \cdot \ln \frac{\frac{y_e}{m} - X_s}{\frac{y_s}{m}}$$

Application numérique :

$$NUT_{01} = 1,63$$

5- Calcul de la hauteur d'unité de transfert HUT_{01}

La hauteur du garnissage est $Z = 1,30$ m

$$HUT_{01} = \frac{Z}{NUT_{01}} = \frac{1,3}{1,63} = 0,80 \text{ m}$$

$$HUT_{01} = 0,80 \text{ m}$$

Interprétation des résultats

En augmentant le débit de CO_2 tout en gardant le débit d'air constant (on augmente la concentration du gaz à l'entrée) et on constate que la HUT_{01} augmente avec le débit de gaz carbonique donc on a une diminution de l'efficacité de la colonne (celle-ci augmentant avec une diminution de la HUT_{01}).

D'autre part on constate que la HUT_{01} varie avec le débit liquide (ce qui était prévisible puisque la pente de la courbe opératoire augmente avec le débit liquide) on a une meilleure absorption de cette expérience. On déduit qu'il est préférable de travailler à de grand débit de liquide et d'une concentration de gaz à l'entrée assez faible.

Dans ce cas le meilleur taux d'absorption est obtenue (pour le débit liquide de : $23026,32 \text{ Kg/hm}^2$ pour le rapport

$$\frac{GAIR}{GCO_2} = 16$$

Variation de la HUT OL avec Debit de CO₂
pour

$$GL = 1096,49$$

$$GAIR = 35$$

$$\phi + 19736,84 \text{ Kg/hm}^2$$

$$= 1015 \text{ Kg/hm}^2$$

G_1 Kmoles/hm ²	1096,49	1096,49	1096,49	1096,49
G_{air} Kmoles/hm ²	35,37	35,32	35,19	35,37
G_{CO_2} Kmoles/hm ²	1,41	1,78	3,43	4,00
V.NaOH ml.	4,3	5,9	10,1	11
$X_s 10^5$ moles de CO ₂ moles d'H ₂ O	2,16	2,66	4,55	4,95
Y_e f. mol.	0,0383	0,0481	0,0858	0,1020
Y_s ORS f.mol.	0,0350	0,0460	0,0850	0,0980
Y_s BM f.mol.	0,0377	0,0473	0,0876	0,1010
N.U.T ol	1,63	1,56	1,31	1,18
H.U.T ol (m)	0,80	0,84	0,99	1,10

Tableau II

Variation de la HUT OL avec le Debit de CO2

GL = 1279,24

= 23026,32 Kg/hm²

GAIR = 35

= 1015 Kg/hm²

G_1 Kmoles/hm ²	1279,24	1279,24	1279,24	1279,24
G_{air} Kmoles/hm ²	35,03	34,95	35,16	34,93
G_{CO2} Kmoles/hm ²	1,43	1,93	2,87	3,33
V.NaOH ml.	5,2	6,8	8,6	9,6
$X_s 10^5$ moles de CO2 moles d'H2O	2,34	3,06	3,87	4,32
Y_e F; mol.s	0,0391	0,0531	0,0754	0,0871
Y_s ORS f.mol.	0,0360	0,0510	0,0730	0,0850
Y_s BM f.mol.	0,0383	0,0521	0,0743	0,858
N.U.T _{ol}	1,93	1,73	1,32	1,23
H.U.T _{ol} (m)	0,67	0,75	0,98	1,06

Tableau III

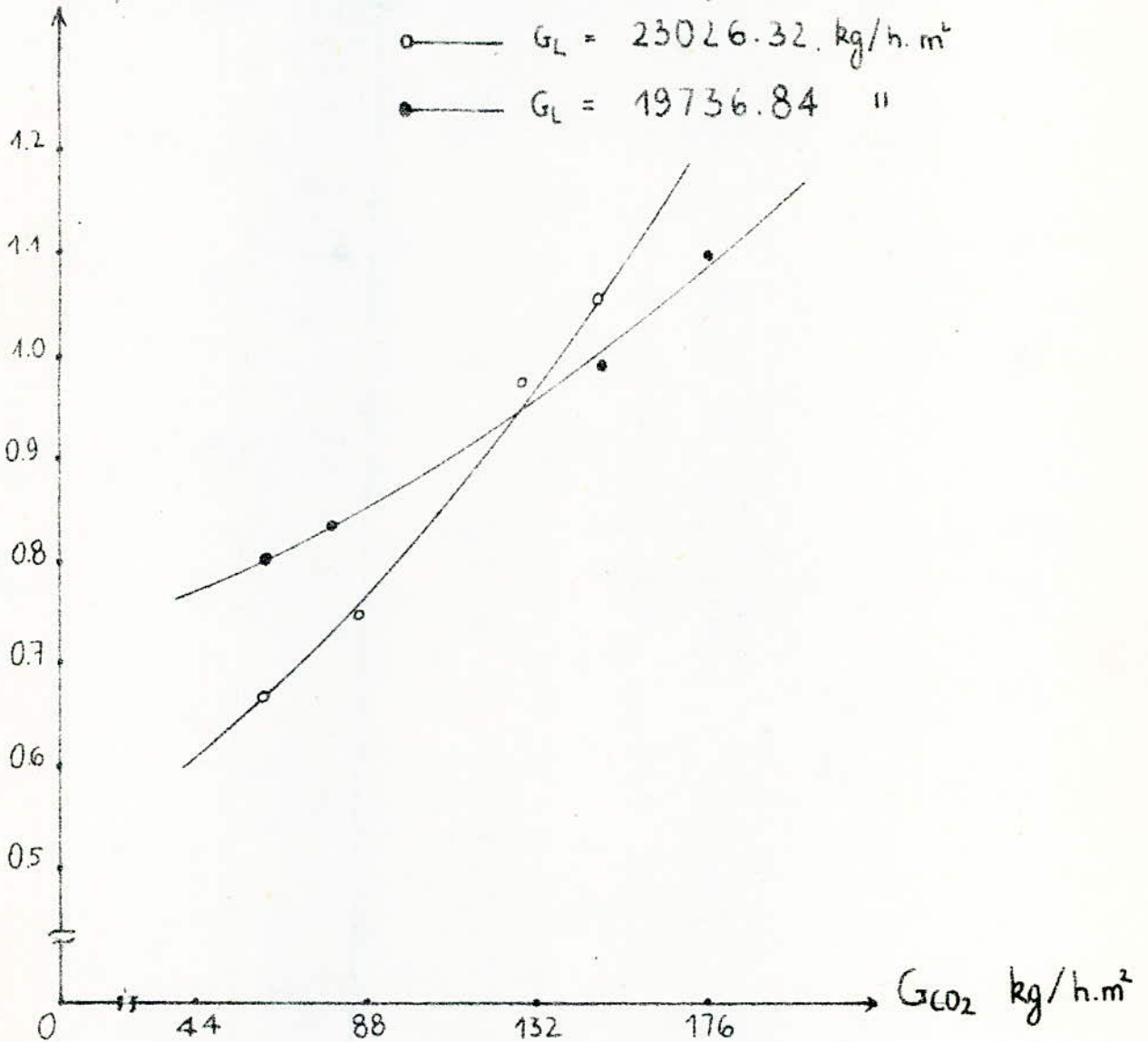
$$H.U.T_{OL} = f(G_{CO_2})$$

POUR. $G_{AIR} = 1015 \text{ kg/h.m}^2$

○ — $G_L = 23026.32 \text{ kg/h.m}^2$

● — $G_L = 19736.84 \text{ "}$

H.U.T_{OL} (m)



Influence du debit d'air sur la $H.U.T_{01}$

Cette partie experimentale a ete faite en gardant les debits d'eau et de gaz carbonique constants et faisant varier le debit d'air . Les resultats experimentaux et les calculs sont regroupés dans le tableau IV

Interpretation:

Contrairement aux 2 premieres experiences nous remarquons ici que la hauteur d'unite de transfert globale diminue avec l'augmentation du debit d'air et nous obtenons un meilleur taux d'absorption pour un melange gazeux à l'entrée assez dilué.

Par consequent la $H.U.T_{01}$ n'est pas seulement une fonction du debit liquide comme on le supposait auparavant . Cette variation n'a pu etre expliquée, une hypothese a été emise par COOPER, CHRISTL, et PERRY:

est celle de la recirculation du gaz à l'interieur du garnissage. Pour une comparaison de notre travail avec celui entrepris par ces 3 chercheurs nous allons tracer $H.U.T_{01} = f(UG \text{ air})$.

(En remarquant que ces derniers se sont servi d'une colonne de diametre de 762 mm une hauteur de garnissage de 2,18 m et des anneaux Raschig de 50,8 mm)

Tableau de valeur donné par COOPER, CHRISTL et PERRY.
pour $G_1 = 66406 \text{ kg/h.m}^2$

UG m/s	0,025	0,046	0,057	0,098	0,16	0,26
$H.U.T_{01}$ m	1,62	1,12	1	0,90	0,85	0,84

Variation de la HUT O2 avec le débit d'Air
pour

$$G_1 = 1084,31$$

$$G_{CO2} = 3,20$$

$$= 19517,54 \text{ Kg/hm}^2$$

$$= 140,83 \text{ Kg/hm}^2$$

G_1 Kmoles/hm ²	1084,31	1084,31	1084,31	1084,31
G_{air} Kmoles/hm ²	58,82	71,71	87,40	103,82
G_{CO2} Kmoles/hm ²	3,22	3,23	3,21	3,20
V.NaOH ml.	6,7	6,2	5,3	4,6
$X_s 10^5$ moles de CO2 moles d'H2O	3,01	2,79	2,25	2,07
Y_e f.mol.	0,0518	0,0430	0,0354	0,0300
Y_s ORS f.mol.	0,0490	0,0420	0,0330	0,0280
Y_s BM f.mol.	0,0513	0,0426	0,0351	0,0298
N.U.T _{ol}	1,76	2,57	3,13	3,96
H.U.T _{ol} (m)	0,74	0,51	0,42	0,33

Tableau IV

Pour comparer notre travail avec celui entrepri par COOPER, CHRISTEL et PEERY (NORMAN Chap.6 Page 193) nous allons tracé $H.U.T_{ol} = f(U_G)$

ou U_G est la vitesse superficielle du gaz

Les différents résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

Pour $G_L = 19517,54 \text{ kg/h.m}^2$

$G_{AIR} \text{ M}^3/\text{s } 10^3$	1,67	2,03	2,48	2,95
$U_G \text{ m/s}$	0,36	0,45	0,54	0,65
$HUT_{ol} \text{ (m)}$	0,74	0,51	0,42	0,33

L'allure de notre courbe est conforme aux resultats obtenus par COOPER, CHRISTEL, et PEERY

Cette 2^{ieme} experience vient confirmer le fait est qu'il est preferable de travailler à de grand debit d'air et de liquide et de faible debit de CO_2 .

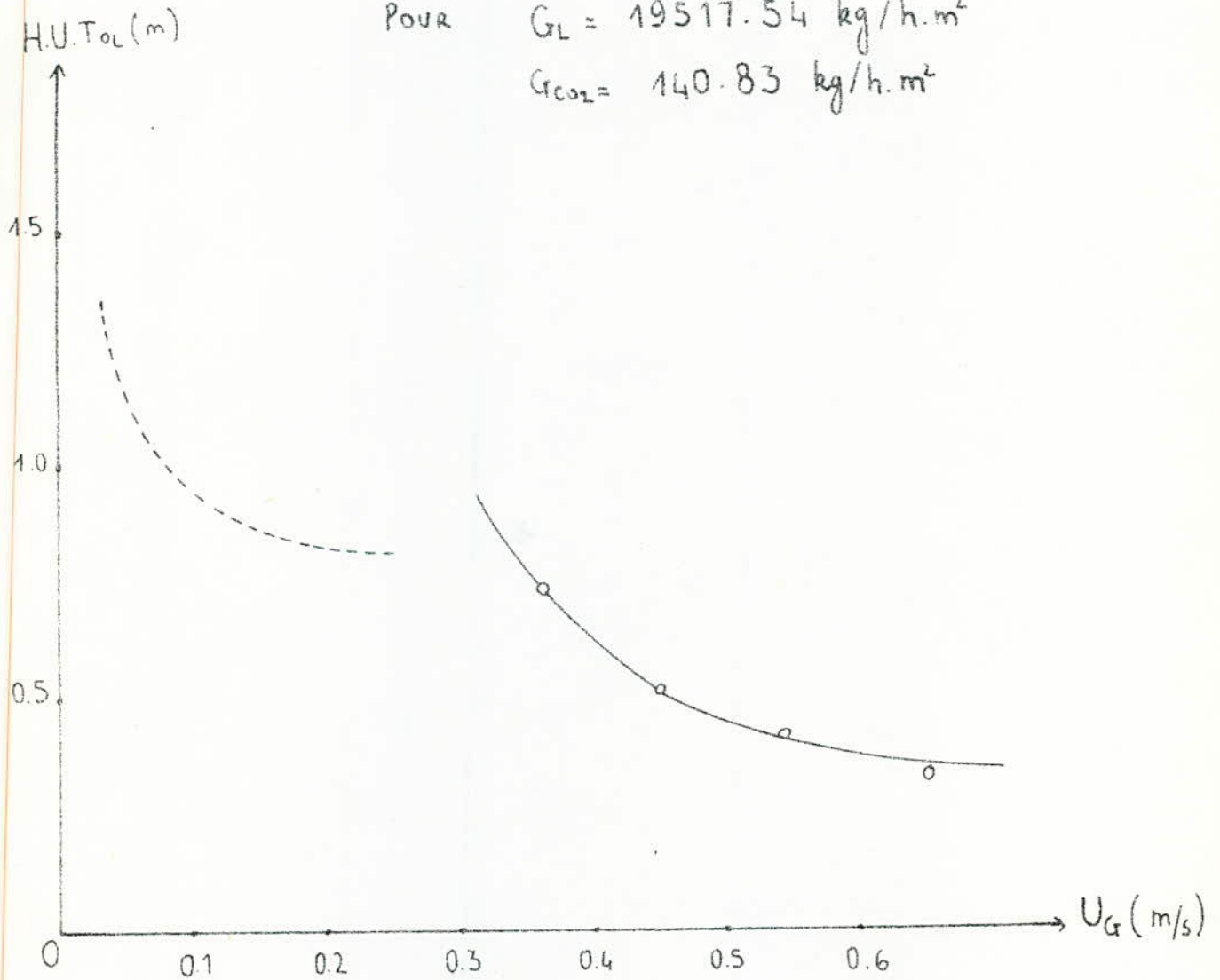
Le meilleur taux d'absorption est obtenu pour $L = 19517,54 \text{ kg/h.m}^2$

pour un rapport de $\frac{G_{AIR}}{G_{CO_2}} \approx 21$

$$H.U.T_{OL} = f(U_G)$$

POUR $G_L = 19517.54 \text{ kg/h.m}^2$

$G_{CO_2} = 140.83 \text{ kg/h.m}^2$



Influence du débit liquide sur la $H.U.T_{O_1}$.

Dans cet essai on fait varier le débit liquide en gardant le débit d'air et de CO_2 constants.

Cette expérience a été réitérée pour 3 débits différents de CO_2 . Les résultats et calculs sont regroupés dans les tableaux V, VI, VII.

* Interpretation:

Le besoin d'effectuer un bon contact entre le liquide et le gaz est l'exigence la plus difficile à satisfaire.

Le débit liquide affecte inévitablement la $H.U.T_{O_1}$ puisque c'est l'un des principaux facteurs qui nous permet de déterminer la surface mouillée du garnissage.

Avec faible débit liquide, quelque soit la distribution initiale du liquide, une grande partie de la surface de la garniture n'est pas mouillée par le liquide en écoulement. A ce niveau le taux d'absorption diminue.

La mesure que le débit du liquide augmente, le pourcentage de la surface mouillée augmente aussi, l'absorption s'améliore jusqu'à un débit critique (d'ordinaire assez élevé) on a la surface entière de la garniture qui est mouillée et en devient efficace. A ce niveau on obtient un taux d'absorption maximum.

Quelques travaux (Norman chap 7 p 219) ont montrés que la $H.U.T_{O_1}$ diminue avec le débit liquide, jusqu'à ce que ce débit dépasse la valeur critique citée précédemment puis cette dernière reste constante et au niveau de l'engorgement elle augmente puisqu'en ce point le débit gazeux commence à entraver le mouvement descendant du liquide, des accumulations localisées du liquide commencent à paraître, la rétention du liquide s'accroît. Tous ces phénomènes entraînent une augmentation de la $H.U.T_{O_1}$ vu que l'efficacité de la colonne diminue.

Nos courbes sont conformes aux constatations faites précédemment.

$$G_{AIR} = 2025,40 \text{ Kg/hm}^2$$

$$G_{CO_2} = 100,66 \text{ Kg/hm}^2$$

G_1 Kmoles/hm ²	365,50	548,25	731,00	1913,74	1084,31	1279,24	1461,99	1644,74	1827,49
G_{air} Kmoles/hm ²	71,77	71,77	72,16	71,69	71,82	71,82	71,12	71,19	71,19
G_{CO_2} Kmoles/hm ²	2,27	2,29	2,23	2,21	2,24	2,23	2,22	2,26	2,23
V NaOH mL	4	4,2	4,3	4,4	4,5	4,5	4,5	4,5	4,3
$X_s 10^5$ moles de CO ₂ moles d'H ₂ O	1,80	1,89	1,94	1,98	2,03	2,03	2,03	2,03	1,94
Y_e fr. mol.	0,0307	0,0309	0,0300	0,0299	0,0303	0,0302	0,0303	0,0307	0,0303
Y_s ORS f. mol.	0,0280	0,0280	0,0280	0,0270	0,0280	0,0280	0,0280	0,0280	0,0280
Y_s BM f. mol.	0,0306	0,0307	0,0298	0,0297	0,0300	0,0298	0,0299	0,0303	0,0298
N.U.T _{ol}	2,79	2,04	2,52	2,87	3,06	3,13	3,08	2,83	2,43
H.U.T _{ol} (m)	0,72	0,64	0,52	0,46	0,43	0,42	0,42	0,46	0,53

Tableau V

$$G_{AIR} = 2027,40 \text{ Kg/hm}^2$$

$$G_{CO_2} = 147,63 \text{ Kg/hm}^2$$

G_1 Kmoles/hm ²	341,13	548,25	730,99	1005,12	1187,86	1279,24	1370,61	1644,74	1827,49
G_{air} Kmoles/hm ²	72,04	72,31	71,71	72,06	71,71	71,66	71,71	71,46	71,11
G_{CO_2} Kmoles/hm ²	3,30	3,33	3,32	3,35	3,35	3,33	3,36	3,35	3,36
V NaOH ml	5,5	6,1	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
$Xs10^5$ moles de CO ₂ moles d'H ₂ O	2,47	2,75	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
Ye f. mol.	0,0448	0,0440	0,0443	0,0444	0,0447	0,0444	0,0443	0,0448	0,045
Ys ORS f. mol.	0,0430	0,0420	0,0420	0,0420	0,0420	0,0420	0,0420	0,0420	0,042
Ys BM f. mol.	0,0445	0,0421	0,0440	0,0440	0,0443	0,0439	0,0443	0,0436	0,044
N.U.T _{ol}	1,54	2,26	2,26	2,25	2,20	2,25	2,18	2,20	1,92
H.U.T _{ol} (m)	0,84	0,58	0,58	0,58	0,58	0,59	0,60	0,59	0,68

Tableau VI

$$G_{AIR} = 2027,40 \text{ Kg/hm}^2$$

$$G_{CO2} = 194,60 \text{ Kg/hm}^2$$

G_1 Kmoles/hm ²	365,50	548,25	730,99	913,74	1084,31	1279,24	1461,99	1644,74	1827,49
G_{air} Kmoles/hm ²	70,84	70,84	71,13	71,07	71,32	71,32	71,21	71,58	71,80
G_{CO2} Kmoles/hm ²	4,41	4,42	4,44	4,41	4,41	4,44	4,44	4,38	4,35
V. NaOH ml.	7	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7	6,3
$X_s 10^5$ moles de CO ₂ moles d'H ₂ O	3,15	3,38	3,38	3,38	3,38	3,38	3,38	3,15	2,84
Y_e f. mol.	0,0586	0,0588	0,0587	0,0584	0,0582	0,0586	0,0587	0,0577	0,057
Y_s ORS f. mol.	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560	0,055
Y_s BM f. mol.	0,0584	0,0585	0,0584	0,0584	0,0577	0,0580	0,0581	0,0570	0,056
N.U.T _{ol}	1,45	1,70	1,71	1,74	1,75	1,72	1,72	1,51	1,23
H.U.T _{ol} (m)	0,90	0,76	0,76	0,76	0,75	0,74	0,76	0,86	1,06

Tableau VII.

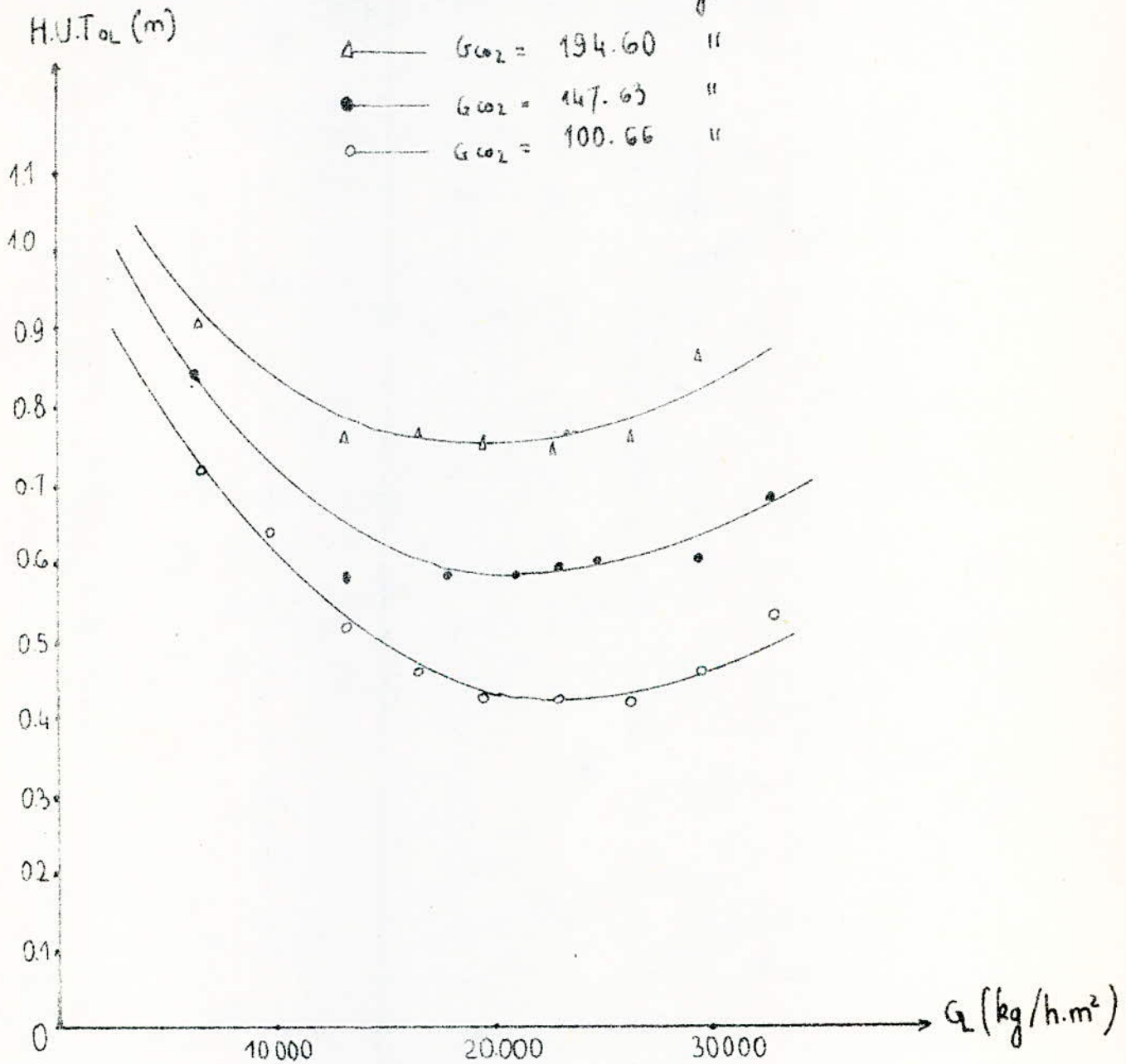
$$H.U.T_{OL} = f(G_L)$$

Pour $G_{AIR} = 2025.40 \text{ kg/h.m}^2$

Δ — $G_{CO_2} = 194.60$ "

\bullet — $G_{CO_2} = 147.63$ "

\circ — $G_{CO_2} = 100.66$ "



Dans cette série d'expérience un phénomène inattendu s'est manifesté, on constate que la H.U.Tol est non seulement fonction du débit liquide, du débit d'air (vu précédemment) mais aussi du débit de gaz carbonique ou autrement de la concentration du gaz à l'entrée (y_e).

Or jusqu'à maintenant les travaux ayant eus pour thème le système CO₂ - AIR - EAU ont montré que la H.U.Tol ne dépendait que du débit liquide. Ou alors certains chercheurs (DANCKWERTS et KENNEDY) ont constaté que le taux d'absorption d'une colonne (son efficacité) était nettement inférieur à celui donné par les équations de SHERWOOD et HOLLOWAY.

Ils ont suggéré l'existence d'une barrière énergétique à la surface du liquide et seulement une fraction de molécules gazeuses possédant une énergie suffisante en contact avec le liquide pouvant la traverser et être absorbé.

D'autre part RIXON (1948) a montré qu'il existe un grand écart de concentration de gaz carbonique dans la phase gazeuse entre l'entrée et le point le plus bas de la colonne et il en a déduit qu'au niveau du collecteur l'absorption est de l'ordre de 45 à 76 % de l'absorption totale.

Une autre hypothèse peut être avancée est celle de la désorption au niveau du recueillement de l'échantillon (phénomène d'autant plus important que la concentration à l'entrée l'est).

La solubilité du gaz carbonique étant très faible (100 Kg/m³ H₂O absorbe 0,14 Kg de CO₂) son absorption est très difficile.

Pour les calculs ultérieurs on se basera sur les expériences faites à de faibles débits de gaz carbonique.

Calcul des coefficients globaux de transfert de matière.

La relation nous permettons de calculer les coefficients d'échanges est :

$$H.U.T_{01} = \frac{L}{K_L \cdot a}$$

ou L : débit molaire du liquide kmoles/hm²

a : surface spécifique du garnissage m²/m³

K_L : coefficient du transfert de matière kmoles/hm²

son inverse $\frac{1}{K_L}$ représente la résistance globale offerte au transfert.

Nous allons calculer K_L pour G_{AIR} = 2025,40 Kg/hm²

$$G_{CO_2} = 100,66 \text{ Kg/hm}^2$$

et comparer nos K_L à ceux donner par l'équation de SHERWOOD et HOLLOWAY.

$$\frac{K_L \cdot a}{D} = \alpha \left(\frac{L}{M} \right)^{1-n} \left(\frac{M}{P.D} \right)^{0,5}$$

pour des anneaux RASCHIG de $\frac{1}{2}$ inches.

on a $\alpha = 280$

$$n = 0,35$$

pour cela nous allons convertir nos unités en unités anglo-saxonnes
Les différents calculs sont regroupés dans le tableau suivant.

$$a = 129,59 \text{ sq.ft/CU.ft}$$

Gl Lb/ sq.ft.hr	1347,37	2021,05	2694,74	3368,42	3997,19	4715,79	5389,47	6063,16
H.U.Tol ft	2,36	2,10	1,71	1,51	1,38	1,38	1,51	1,74
K_{lexp} Lb/ sq.ft.hr	4,40	7,43	12,16	17,21	22,35	26,37	27,54	26,89
$K_{lHol + SHER}$ Lb/sq.ft.hr	13,39	17,43	21,02	24,30	27,16	30,24	32,98	35,60

Tableau VIII

On a représenté sur le même graphique K_{lexp} et $K_{l.sh+hol} = f(GL)$
on remarque notre courbe est conforme à l'équation de SHERWOOD et HOLLOWAY quand on se trouve loin du point
d'engorgement.

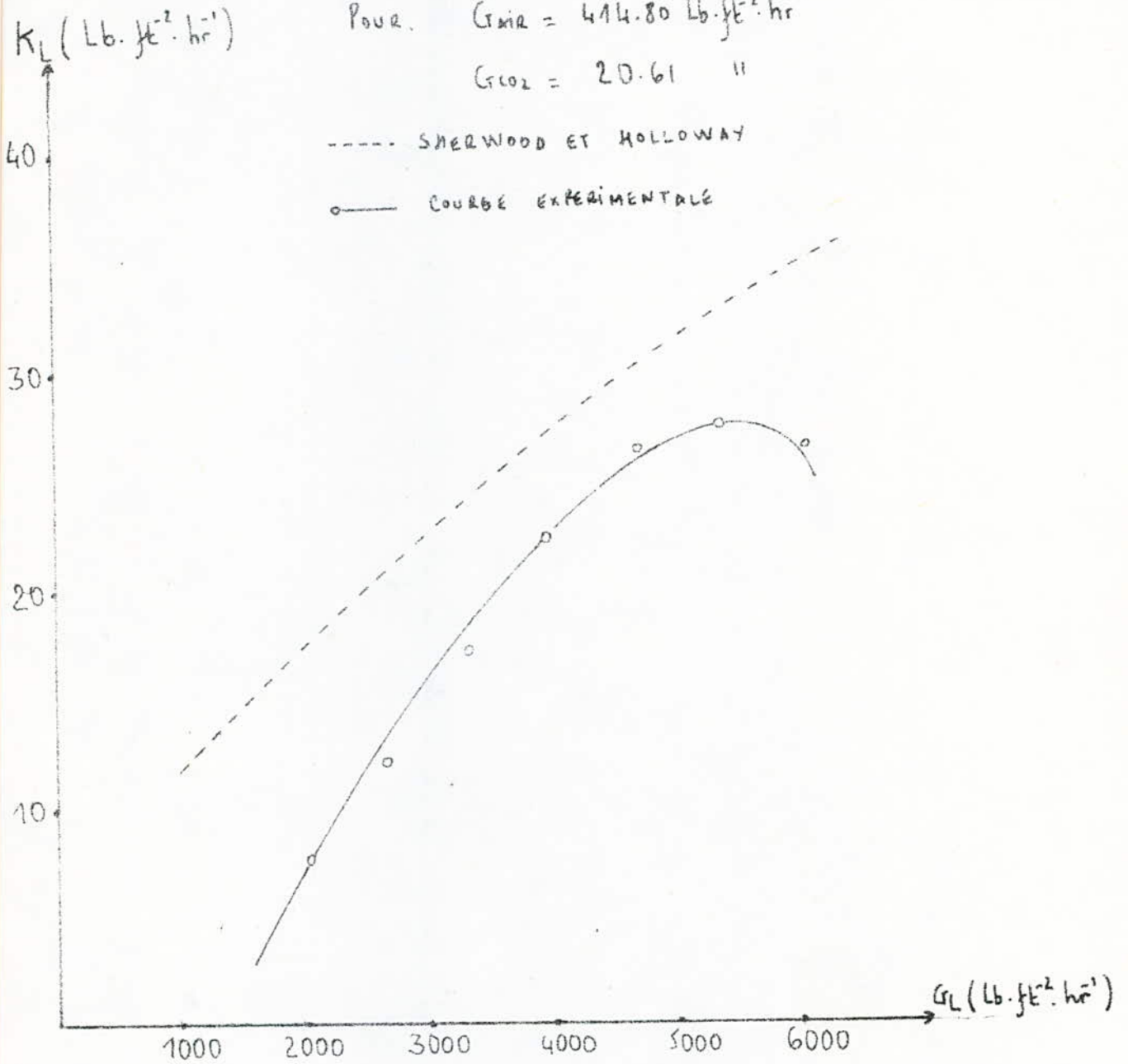
$$K_L = f(G_L)$$

Pour. $G_{\text{air}} = 414.80 \text{ lb. ft}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$

$G_{\text{CO}_2} = 20.61 \text{ "}$

----- SHERWOOD ET HOLLOWAY

○ — COURBE EXPERIMENTALE



Determination de la zone de fonctionnement optimale.

Vu le nombre assez restreint d'expériences les conditions optimales de fonctionnement n'ont pu être déterminées, néanmoins une zone de fonctionnement optimale a pu être cernée.

Pour le faire nous avons tracé pour les débits liquides utilisés la courbe $\text{LOG}(g) = f(\text{Log})L$. Ou G est le débit gazeux donnant pour L la plus faible H.U.T ol.

Les résultats de cet analyse sont :

L Kg/hm ²	9868,50	19517,54	20601,89	23026,32
Log L	3,994	4,290	4,314	4,362
G KKg/hm ²	2027,40	3010,78	2025,40	1015
Log G.	3,307	3,479	3,307	3,006

Nous avons ensuite tracé sur le même graphe la courbe

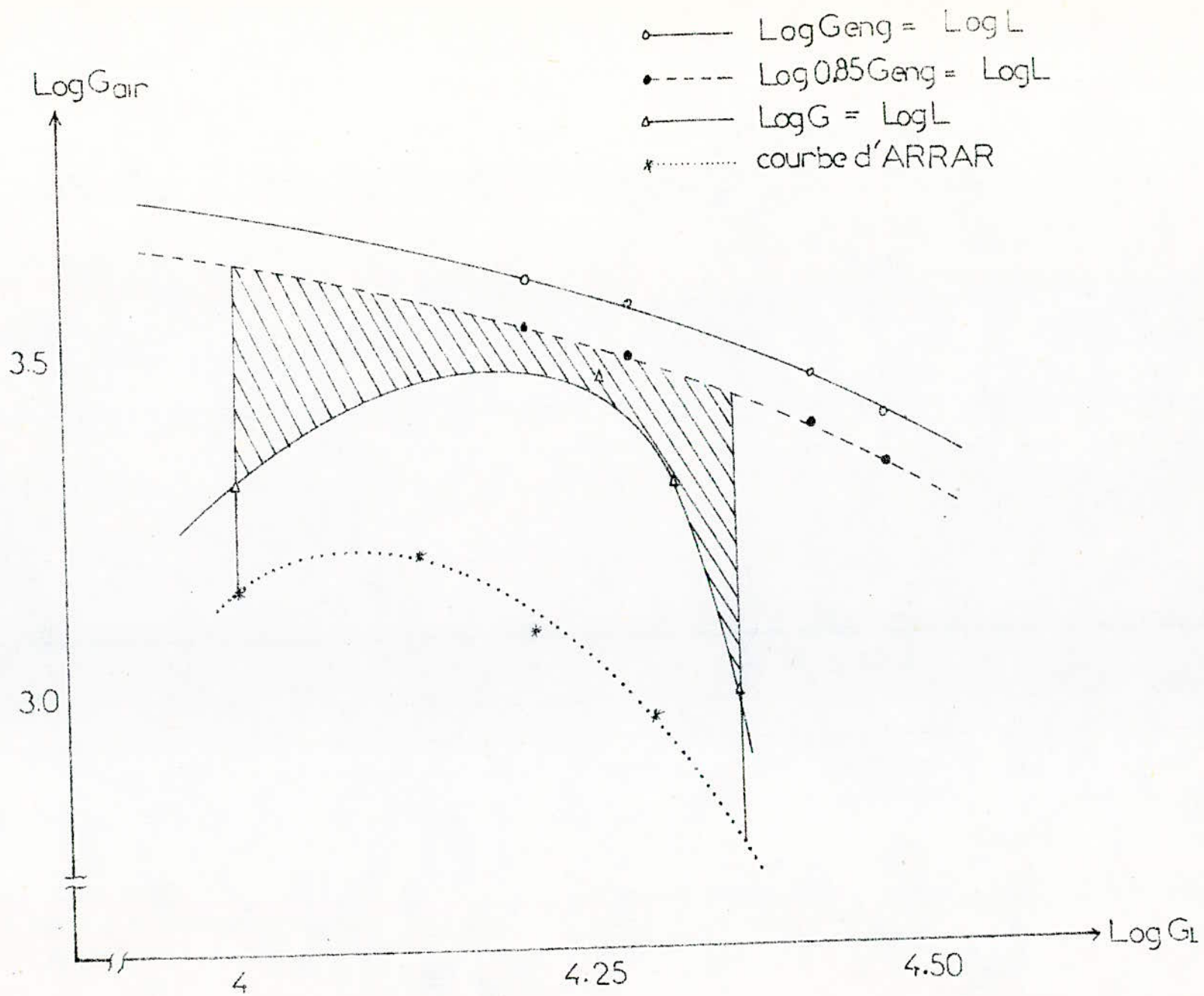
$$\text{Log}G_{\text{eng}} = f(\text{Log}L)$$

à partir des résultats de l'étude d'hydrodynamique.

comme le débit d'engorgement est très imprecis pour mieux cerner la zone de fonctionnement optimale nous avons tracé

$$\text{Log } 0,85 G_{\text{eng}} = f(\text{Log}L).$$

L Kg/hm ²	16447,37	19517,54	26537,96	29844
LogL.	4,216	4,290	4,424	4,475
G _{eng} Kg/hm ²	4085	3728	2900	2500
Log G _{eng}	3,611	3,572	3,462	3,398
0,85G _{eng} (Kg/hm ²)	3472,25	3168,80	2465,	2125
Log 0,85 G _{eng}	3,541	3,501	3,392	3,327



CONCLUSION GENERALE

Vu le nombre d'expériences assez restreint, il serait délicat de tirer des conclusions précises, cependant ce nombre nous a permis de :

- confirmer les pts de charges et d'engorgement
- vérifier la reproductibilité d'expériences

de vérifier aussi que :

- * les hauteurs d'unités de transfert déterminées pour le système CO₂ - AIR - EAU sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par les travaux de COOPER - CHRISTL - PERRY.
- * les coefficients d'échange de matière déterminées par nos expériences sont bien régies par l'équation de SHERWOOD et HOLLOWAY.
- * et finalement de restreindre la zone de fonctionnement optimale délimitée par Mr ARRAR.
- ** nos expériences suggère pour une étude ultérieure de travailler à des rapports

$\frac{GAIR}{GCOE}$ de l'ordre de 25

) pour un débit d'air de l'ordre de 3000 Kg/hm²

et $\frac{GEau}{GAIR}$ de l'ordre de 8

ANNEXE

Pour pouvoir faire une étude d'absorption dans une colonne la maîtrise des instruments de mesures des débits s'imposent puisque d'elle dépend l'exactitude des calculs ultérieurs.

* Etalonnage du débitmètre phase liquide.

Le procédé d'étalonnage adopté est le suivant

- la position du flotteur étant fixée nous mesurons le volume V de liquide obtenu durant le temps t.

Le débit volumique G_1 est alors donné par :

$$G_1 = \frac{V}{t} \text{ (L/S)}$$

En multipliant par la masse volumique du liquide nous obtenons le débit massique (Kg/S)

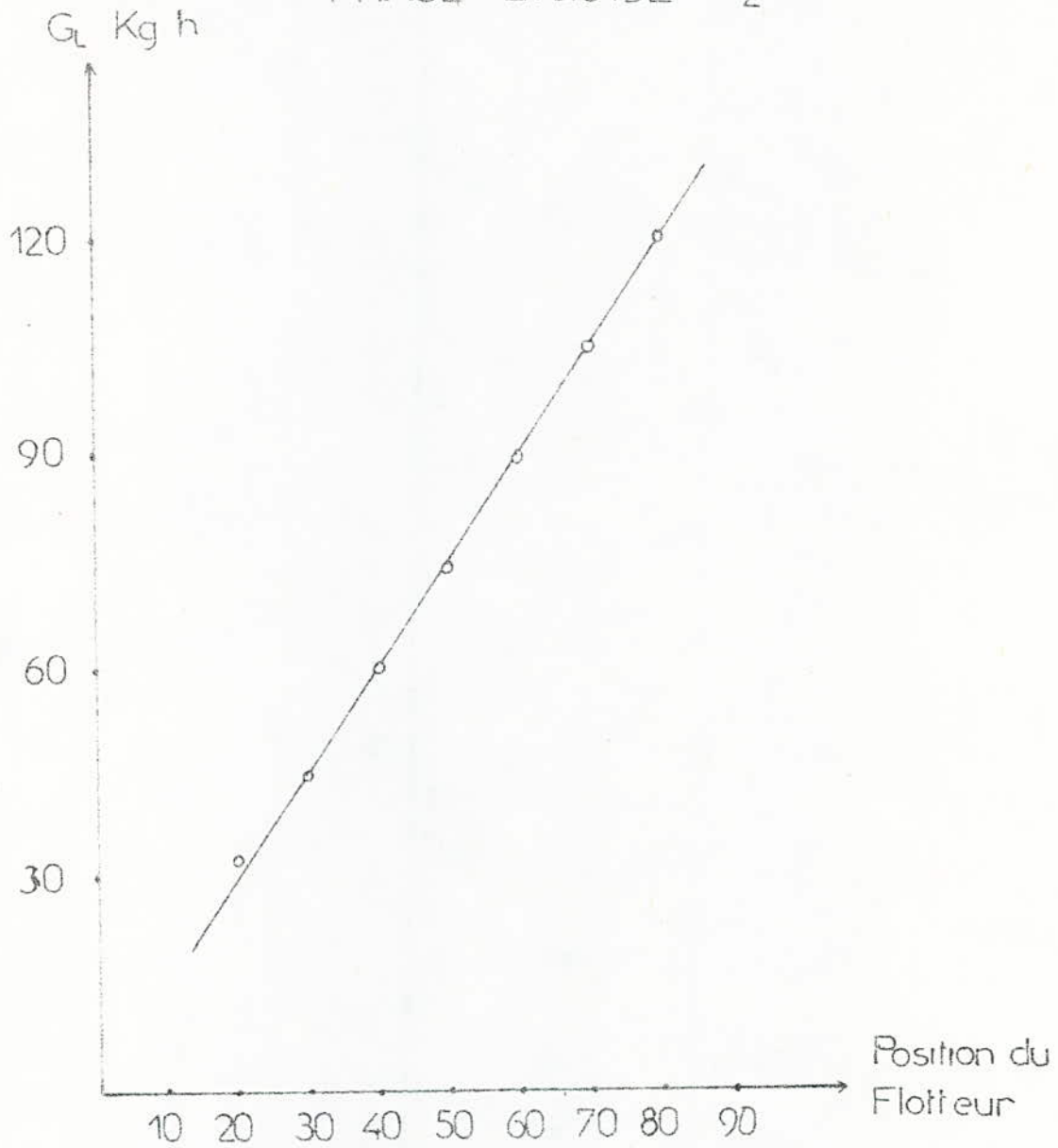
résultats de l'étalonnage.

Position du flotteur	Volume V(l)	Temps t ()	G_1 Kg/h
20	1,12	120	33,60
30	1,50	120	45,00
40	1,51	90	60,40
50	1,37	90	74,80
60	1,61	65	89,17
70	1,90	65	105,23
80	1,51	65	120,30

Ce tableau va nous permettre de tracer la courbe d'étalonnage

$$G_1 = f(\text{Position du flotteur}).$$

COURBE D'ETALONNAGE
DEBIMETRE
PHASE LIQUIDE H₂O



Étalonnage du débitmètre Air

le procédé dans ce cas est tout autre :

Après avoir positionner le flotteur nous faisons arriver l'air dans un récipient de 11 litres rempli d'eau qui est renversé dans un bac plein d'eau.

L'air pénétrant dans le récipient mettra un temps t pour chasser les 11 litres d'eau contenues dans ce dernier.

L'expérience est refaite pour d'autres positions du flotteur.

Le débit volumique est donné par $G_{AIR} = \frac{11}{t}$ (L/S)

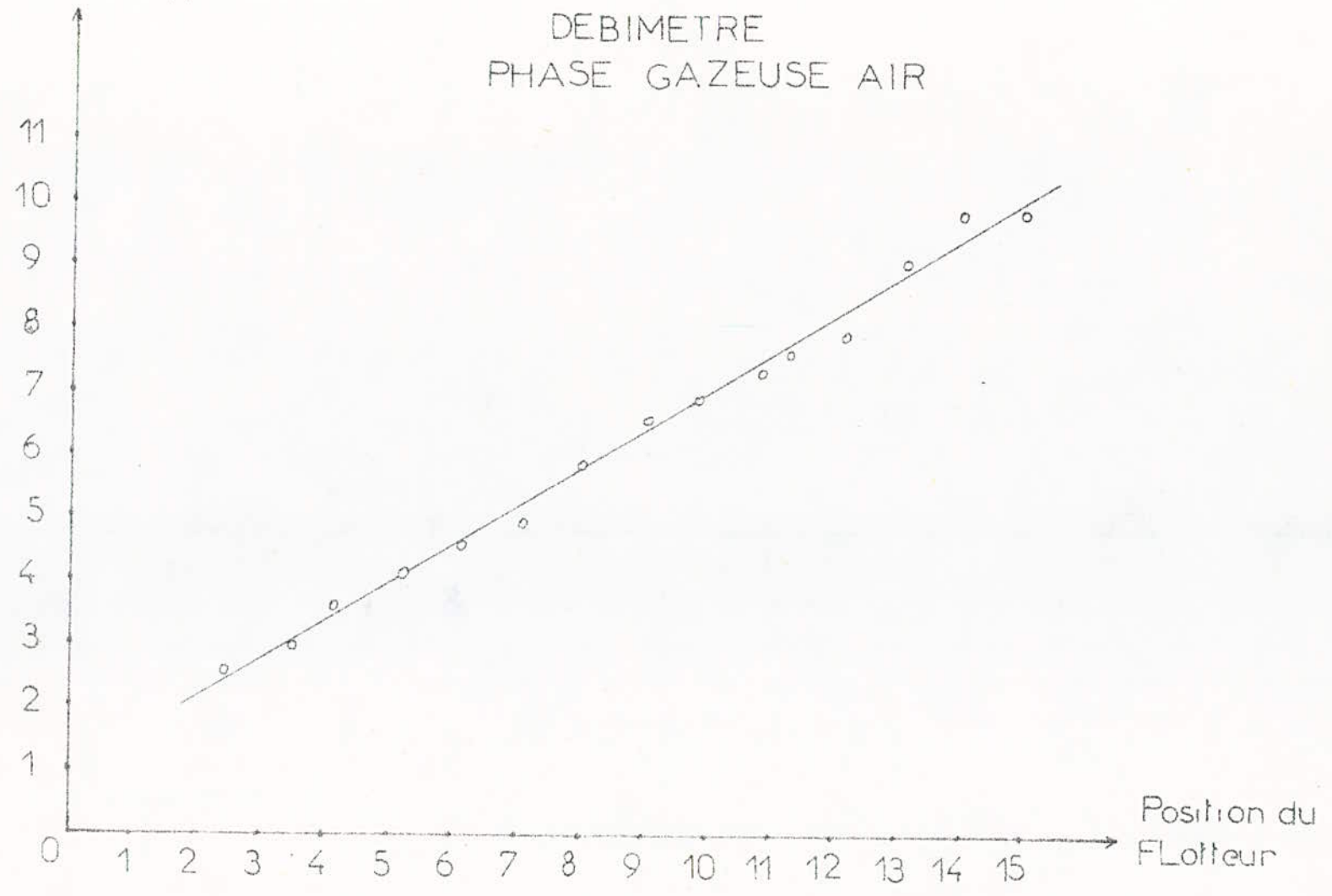
Pour avoir le débit massique on multiplie par la masse volumique après s'être ramené aux conditions standards ($P = 760\text{mm de Hg}$, $T = 273^{\circ}\text{K}$).

Résultats de l'étalonnage.

Position du flotteur	débit volumique m^3/h
2,4	2,68
3,5	2,96
4,2	3,56
5,2	4,18
6,1	4,55
7,1	4,80
8,0	5,82
9,0	6,60
9,8	6,80
10,8	7,34
11,4	7,63
12,2	7,95
13,1	9,09
14	9,9
15	9,88

$G_{air} \text{ m}^3/h$

COURBE D ETALONNAGE
DEBIMETRE
PHASE GAZEUSE AIR



Etalonnage de l'orifice de CO₂.

est branché en serie, l'orifice est un compteur un gaz à la bouteille de gaz carbonique. Nous faisons passer un certain debit gazeux provoquant une denivellation () du manometre à eau, nous lisons sur le compteur le volume de gaz (Vg) l'ayant traversé pendant le temps t.

Le debit volumique est donné par $GV = \frac{VG}{t}$ (L/S)

Le debit massique est obtenu en multipliant le debit volumique (VG) par la masse volumique du gaz carbonique ()

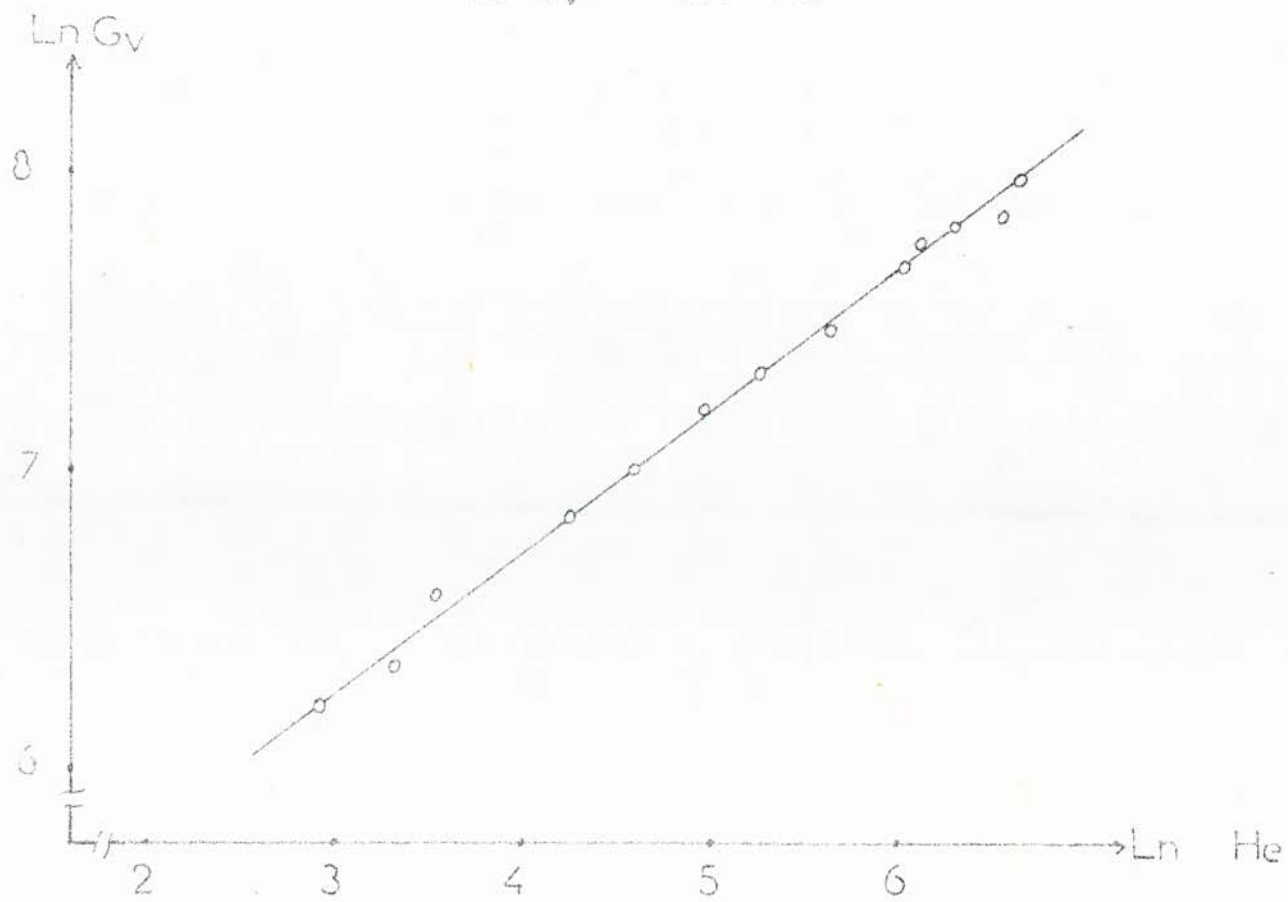
La courbe $\ln Gv = f(\ln \quad)$ sera alors notre courbe d'etalonnage.

Résultats de l'etalonnage.

V(l)	t(s)	Gv(L/H)	lnGv	(mm)	ln
30	37,5	2080	7,97	765	6,64
20	28	2571,43	7,85	618	6,43
20	29	2482,76	7,81	535	6,28
20	31	2322,58	7,75	461	6,13
20	33,3	2162,16	7,68	413	6,02
20	41,8	1722,49	7,45	276	5,62
20	47,3	1522,20	7,32	186	5,23
20	55	1309,10	7,18	139	4,93
20	65,5	1049,24	7,00	99	4,59
10	38,5	935,06	6,84	70	4,25
10	51	705,88	6,56	35	3,56
10	62	580,64	6,36	28	3,33
10	73,4	490,46	6,20	18	2,89
10	100,5	358,21	5,88	11	2,40
10	129,2	278,64	5,63	7	1,94

COURBE D'ETALONNAGE
DE L'ORIFICE

$\ln G_v$ $\ln H_e$



APPAREIL D'ORSAT

Cet appareil nous permet de déterminer la quantité de CO_2 contenue dans le mélange gazeux sortant de la colonne.

L'orifice (8) est relié au sommet de la colonne à travers une colonne remplie de silicagel (cristaux absorbant l'humidité de l'air) Après avoir vidanger le cylindre gradué on fait pénétrer dans ce dernier une quantité bien déterminée de mélange (100 ml) puis on isole cette quantité.

En ouvrant le robinet (6) les 100ml de mélange sont mis en contact avec une solution de soude sursaturée dans les colonnes de KOHN, (la soude possède la propriété d'absorbée le gaz carbonique).

L'absorption de CO_2 entraîne une dépression à l'intérieur du cylindre se traduisant par une élévation du niveau du mercure. Élévation qui nous indique la quantité de CO_2 absorbé.

(Les différentes opérations reposent sur le principe des vases communicants).

Détermination de la quantité de CO_2 contenue dans l'air.

Les différents résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

er essai	Quantité de CO_2 absorbée	0	0,1	0 ⁺	0 ⁺	0 ⁺	0	0 ⁺	0	0	0	0 ⁺
ème essai	" ml	0	0 ⁺	0 ⁺	0 ⁺	0 ⁺	0 ⁺	0,1	0 ⁺	0 ⁺	0 ⁺	0 ⁺

0⁺ : Le niveau du mercure est légèrement supérieur au 0 du cylindre gradué mais la différence est difficilement mesurable par la suite on considérera la quantité de CO_2 dans l'air comme nulle (0,0315 %).

Analyse du gaz contenu dans la bouteille.

Les différents résultats sont regroupés dans le tableau.

Quantité de absorbée ml	1er essai	99,4	99	99	99,8	99,8	99,8	100	100	100	100
	2ie essai	99,8	100	99,8	100	100	100	100	100	100	100

100 le niveau du mercure est légèrement inférieur à 100.

On peut estimer que l'erreur systématique qu'on commet avec l'appareil est de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^3$.

CALCUL D'ERREUR

Soit les valeurs expérimentales suivantes :

$$G_1 = 19736,84 \text{ Kg/hm}^2 = 1096,49 \text{ kmoles/hm}^2$$

$$G_{\text{AIR}} = 1025,73 \text{ Kg/hm}^2 = 35,37 \text{ kmoles/hm}^2$$

$$G_{\text{CO}_2} = 62,05 \text{ Kg/hm}^2 = 1,41 \text{ kmoles/hm}^2$$

$$\text{on a : } y_e = 0,0383 \text{ ft.mol.}$$

$$y_{\text{BrS}}^s = 0,0350 \text{ ft.mol.}$$

$$y_{\text{Bm}}^s = 0,0377 \text{ ft.mol.}$$

Comparons l'erreur commise sur la lecture à la différence relative des compositions du gaz à l'entrée et à la sortie de la colonne.

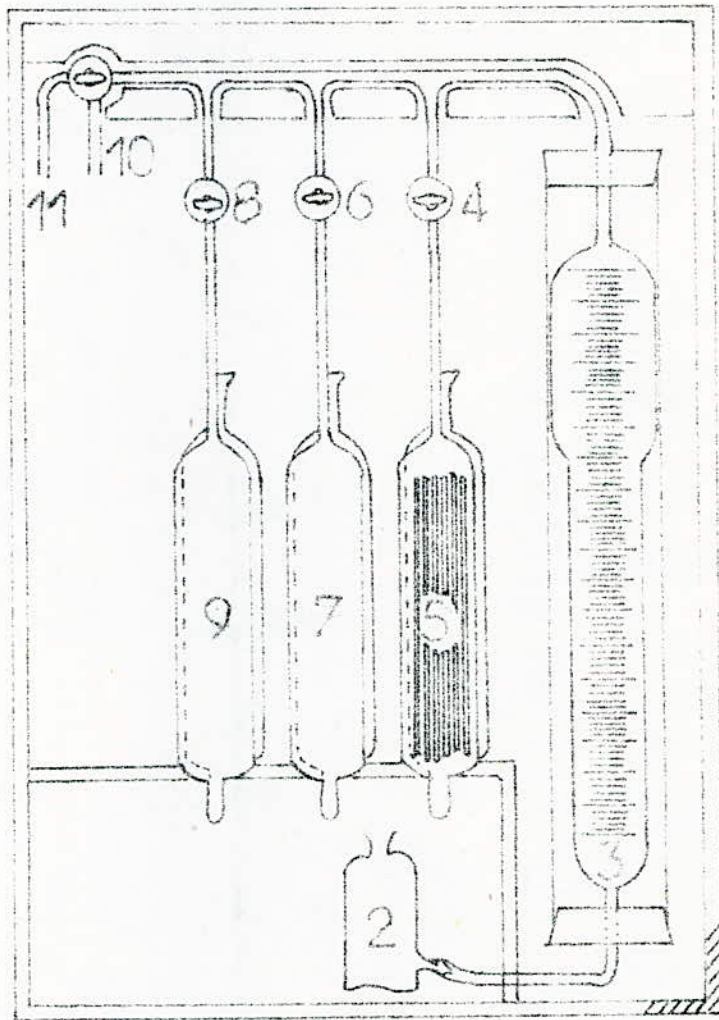
$$1 \quad y_1 = \frac{y_e - y_{\text{Bm}}^s}{y_e} \cdot 100 = 1,57 \%$$

On a considéré précédemment que la lecture était faite à $\pm 0,1$ près

$$2 \quad y_2 = \frac{0,1 \cdot 100}{3,5} = 2,86 \%$$

On constate que l'erreur commise sur la lecture est supérieure à la différence relative des compositions du gaz entre l'entrée et la sortie de la colonne. Et par conséquent l'utilisation de l'appareil d'orsat pour la vérification du bilan de matière est à déconseiller dans notre cas.

APPAREIL D'ORSAT

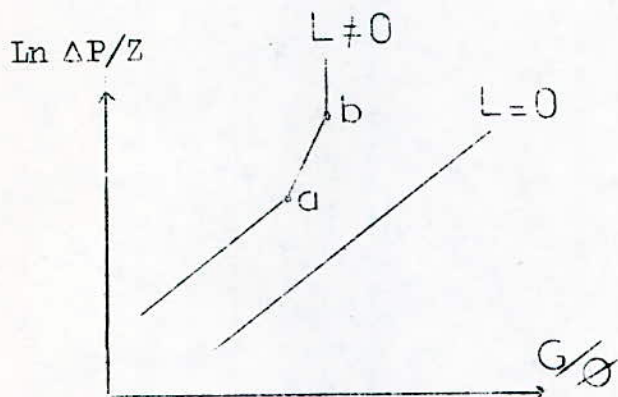


1

- * 1 : boîtier
- * 2 : bouteille contenant du mercure
- * 3 : éprouvette graduée
- * 4. 6. 8 robinets de mise en contact du mélange gazeux avec la solution absorbante
- * 5. 7. 9 Colonnes de KOHN (absorbants)
- * 10 Orifice de refoulement du gaz
- * 11 Orifice d'admission du gaz

Etude hydrodynamique :

Lorsque dans une colonne garnie on augmente progressivement le débit de gaz tout en gardant le débit liquide fixe, le logarithme de la perte de charge par unité de longueur de garnissage $\ln \frac{\Delta P}{Z}$ varie en fonction du logarithme de G/ϕ
ou V_{g} est en section droite de la colonne



"a" est appelé point de charge
au delà du point anguleux "b"
commence la zone d'engorgement

le but de cette étude est de déterminer pour différents débits liquides les débits gazeux provoquant l'engorgement vu que la capacité des colonnes est déterminée par ces conditions d'engorgement.

Le mode opératoire consiste à fixer un débit liquide et à augmenter le débit gazeux en relevant à chaque fois la perte de charge affichée sur le tableau de contrôle,

les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants.

$$L = 16447,37 \text{ Kg/hm}^2$$

$$T = 285^\circ \text{K}$$

$$P = 766 \text{ mm de Hg}$$

G.	Kg/h	$\Delta P \cdot 100^{-2} \text{ N/m}^2$	$\Delta P/Z \text{ N/m}^3$	Ln $\Delta P/Z$	Ln G/ ϕ
	4,41	0,7	53,85	3,99	6,87
	5,26	0,8	61,54	4,12	7,05
	6,05	1,6	123,08	4,81	7,19
	6,91	1,6	123,08	4,81	7,23
	7,70	1,9	146,15	4,99	7,43
	8,55	2,7	207,69	5,34	7,54
	9,41	3,1	238,46	5,47	7,63
	10,26	3,9	300,00	5,70	7,72
	11,05	4,9	376,92	5,93	7,79
	12,70	6,6	507,69	6,23	7,93
	13,55	7,4	569,23	6,34	7,99
	14,48	8,7	669,23	6,51	8,06
	15,26	10,5	807,69	6,69	8,12
	16,12	12,1	930,77	6,84	8,17
	16,91	14,5	1115,38	7,02	8,22
	17,76	16,8	1292,31	7,16	8,27
	18,63	19,7	1515,38	7,32	8,32
	19,41	24,4	1876,92	7,54	8,36

$$L = 19717,54 \text{ Kg/Hm}^2$$

$$T = 235^\circ \text{K}$$

$$P = 765 \text{ mm de Hg}$$

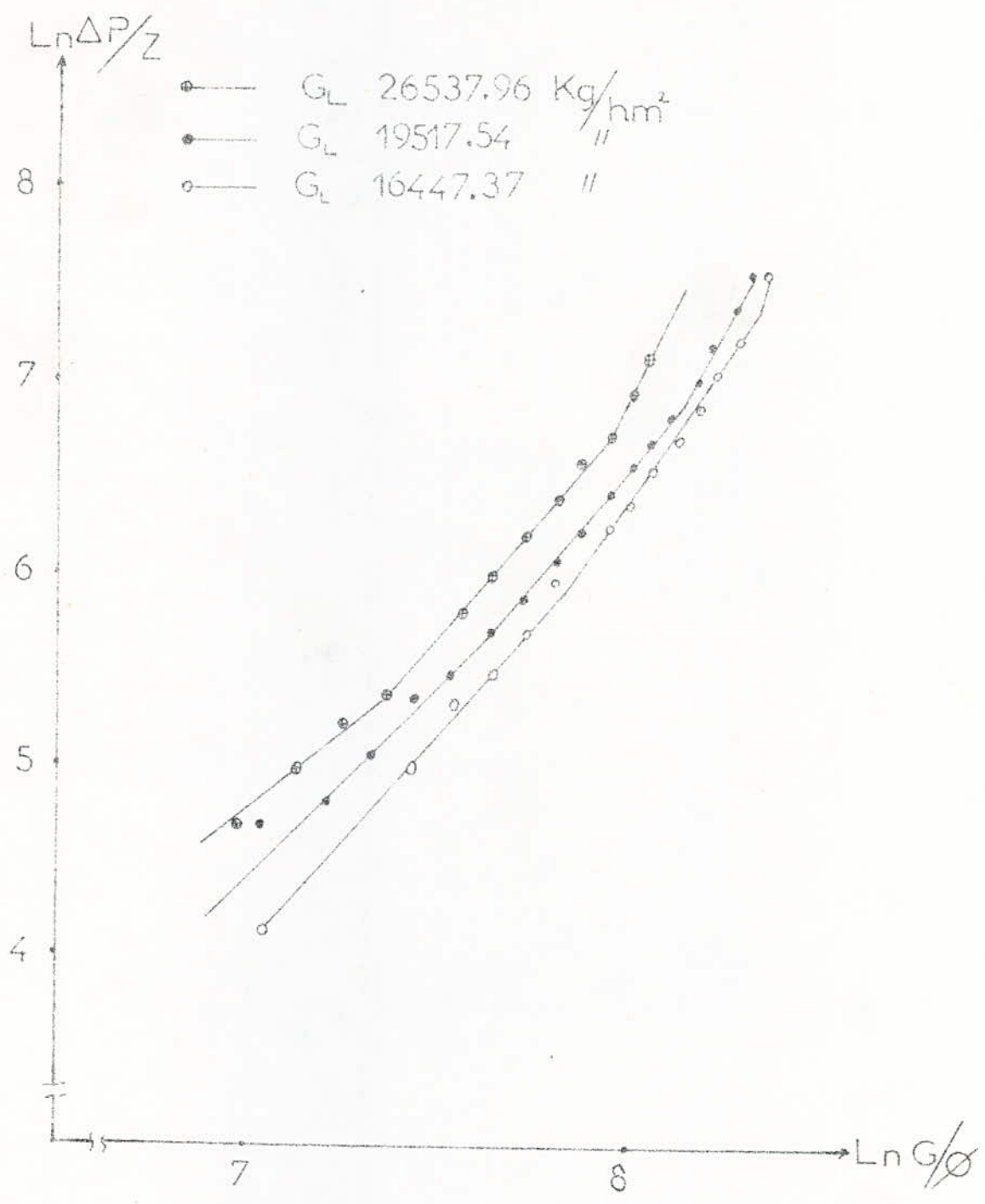
G. Kg/h	$\Delta P 10^{-2} \text{ N/m}^2$	$\Delta P/Z \text{ N/m}^3$	Ln $\Delta P/Z$	Ln G/Ø
5,27	1,1	107,69	4,68	7,05
6,07	1,4	123,08	4,81	7,20
6,86	1,6	153,35	5,04	7,32
7,71	2	215,38	5,37	7,43
8,57	2,8	238,46	5,47	7,54
9,43	3,1	300	5,70	7,63
10,28	3,9	353,85	5,86	7,72
11,07	4,6	430,77	6,07	7,80
11,93	5,6	492,31	6,20	7,87
12,79	6,4	607,69	6,44	7,94
13,58	7,9	684,61	6,53	8,00
14,44	8,9	792,31	6,68	8,06
15,29	10,3	915,38	6,82	8,12
16,15	11,9	1061,54	6,97	8,17
16,94	13,8	1292,31	7,16	8,22
17,80	16,8	1576,92	7,36	8,27
18,66	20,5	1838,46	7,52	8,32

$$L = 26537,96 \text{ Kg/mm}^2$$

$$T = 294^\circ \text{K}$$

$$P = 755 \text{ mm de Hg}$$

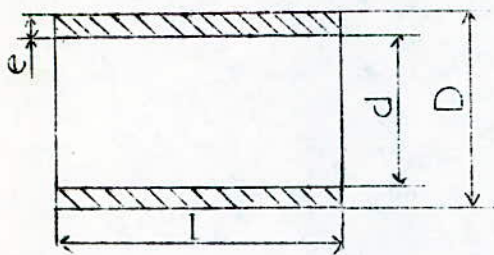
G.	Kg/h	$\Delta P 10^{-2}$	N/m^2	$\Delta P/Z$	N/m^3	Ln	$\Delta P/Z$	Ln	G/ ϕ
	3,30		0,6		46,15		3,83		6,58
	4,08		1,0		76,92		4,34		6,80
	4,86		1,4		107,69		4,68		6,97
	5,63		1,9		146,15		4,98		7,12
	6,41		2,4		184,62		5,22		7,25
	7,19		2,8		215,38		5,37		7,36
	8,74		4,3		330,77		5,80		7,56
	9,52		5,2		400,00		5,99		7,64
	10,29		6,3		484,62		6,18		7,72
	11,07		7,8		600,00		6,40		7,80
	11,85		9,4		723,08		6,58		7,86
	12,63		10,8		830,77		6,72		7,93
	13,40		13,4		1030,77		6,94		7,99
	14,18		15,7		1207,69		7,10		8,04
	14,96		-		-		-		8,10



Détermination des caractéristiques du garnissage

* Dimension du garnissage

Le garnissage employé est composé d'anneaux RASCHIG et de morceaux de cylindre dont le diamètre extérieur est approximativement égal à la longueur.



d : diamètre intérieur
 D : diamètre extérieur
 e : épaisseur
 l : longueur

On mesure les dimensions d, D, l d'un échantillon de 100 éléments du garnissage et nous procurons comme dimension du garnissage la moyenne arithmétique des mesures.

$$D = \frac{100}{\sum_{i=1}^{100}} \frac{D_i}{100}$$

$$d = \frac{100}{\sum_{i=1}^{100}} \frac{d_i}{100}$$

$$l = \frac{100}{\sum_{i=1}^{100}} \frac{l_i}{100}$$

$$e = \frac{D - d}{2}$$

L'analyse nous donne

$$D = 10,5 \text{ mm}$$

$$d = 7,8 \text{ mm}$$

$$l = 10,35 \text{ mm}$$

$$e = \frac{10,5 - 7,8}{2} = 1,35 \text{ mm}$$

Nous avons par conséquent un garnissage composé d'anneaux RUSCHIG de dimensions : 10,5 . 10,35 . 1,35 mm.

* Surface spécifique d'un élément est :

$$S_p : \left(D \cdot L + d \cdot l + 2 \left(\frac{D^2 - d^2}{4} \right) \right) \cdot \pi =$$

$$S_p : 672,6810^{-6} \text{ m}^2 / \text{particule.}$$

Après nous comptons le nombre de particules contenues dans un litre (n). $n = 632$ particules.

La surface spécifique du garnissage est alors donnée par :

$$a = Sp \cdot Np.$$

Où Np est le nombre de particules contenues dans un M^3 $Np = n \cdot 1000$

$$a = 632 \cdot 10^3 \cdot 672,6810^{-6} = 425,13 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

* Détermination de la porosité

Après avoir rempli une éprouvette graduée de 1 litre, de garnissage nous la pesons (masse m_1)

la 2ème opération consiste à remplir l'éprouvette d'eau jusqu'à ce que cette dernière couvre entièrement les grains et peser (masse m_2).

La masse d'eau occupant le volume libre de l'éprouvette est $m_2 - m_1$ son volume est $V = \frac{m_2 - m_1}{\rho_L}$ ou ρ_L est la masse volumique de l'eau 1 Kg/l.

la porosité ξ est alors donnée par la relation :

$$\xi = \frac{m_2 - m_1}{\rho_L \cdot VT} \quad \text{ou } VT \text{ est le volume total du garnissage}$$

dans l'éprouvette est égale à un litre.

Application numérique :

$$\left. \begin{array}{l} m_1 = 1,365 \text{ Kg} \\ m_2 = 2,045 \text{ Kg} \end{array} \right\} \xi = \frac{2,045 - 1,365}{1 \cdot 1} = 0,73$$

Bibliographie

I

- I AMMANOWICZ.J. Tableau de valeur
E.N.P.A Dpt.G.C 1979-1980
- II AMMANOWICZ.J. Cours de transfert de matiere
1er Semestre 1981-1982
- III NORMAN.W.S. Absorption, Distillation AND
COOLING TOWERS
Chap.3,4,6,7. Ed. LONGMANS. 1961
- IV PERRY AND CHILTON. CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK.
Ed. McGRAW HILL 1973
- V SHERWOOD AND PIGFORD. Absorption AND Extraction
Chap.2,3,5,7. Ed.McGRAW HILL 1952
- VI TECHNIQUE DE L'INGENIEUR
Tome 2 Page J 2482
- VII Z.ARAAR Absorption dans une colonne garnie
Projet fin d'étude ENPA Juin 1982
- VIII TREYBAL Mass Transfer Opérations
Ed. McGRAW HILL.

