

# Tentative d'écriture expérience 2D bulle centrale

Cécile Aprili

December 2023

## 1 Introduction

Nous cherchons à utiliser la différence de perméabilité entre des gaz pour les séparer. Pour cela nous utilisons une mousse aqueuse où les bulles agissent comme des conteneurs perméables. Cette méthode a déjà été prouvée efficace pour récupérer du méthane pur depuis un mélange  $CH_4 / CO_2$  (cf article [LSW<sup>+</sup>22]).

Dans notre cas nous cherchons à séparer le  $CO_2$  des autres gaz présents dans l'atmosphère. L'idée de principe est la suivante: quand on a deux bulles de différentes concentrations en  $CO_2$  séparées par un film, on sait que le  $CO_2$  qui a une perméabilité dix fois plus grande que l'azote, passe dans la phase liquide pour rejoindre ensuite la bulle la moins chargée en  $CO_2$ . Pour récupérer le  $CO_2$  il nous faut ajouter un écoulement dans la phase liquide de manière à ce qu'elle ne soit jamais saturée en  $CO_2$ . On récupère ainsi en sortie de la mousse un liquide chargé en  $CO_2$ . On se pose alors la question suivante : que se passe-t-il lorsque l'on a plusieurs bulles c.a.d dans la mousse. On cherche donc un coefficient de diffusion du  $CO_2$  dans une mousse aqueuse d'air chargée en  $CO_2$ .

Pour cela plutôt que de regarder les dynamiques de séparation de gaz, on regarde les dynamiques de mélange de gaz en faisant l'hypothèse que les deux fonctionnent de la même manière. Cela nous permet notamment de nous placer dans une configuration 2D afin de bien visualiser ces dynamiques. Pour cela on utilise une cellule de hele-shaw.

## 2 Expériences

Dans une cellule de hele-shaw de taille 15cm \* 70cm \* 2 mm on fait une mousse de SDS de concentration 10 g/L. Les bulles de la mousse sont remplis initialement à 100% de  $CO_2$ . On effectue trois sets d'expériences en faisant varier la taille caractéristique des bulles. Pour deux sets, le rayon moyen de bulles vaut

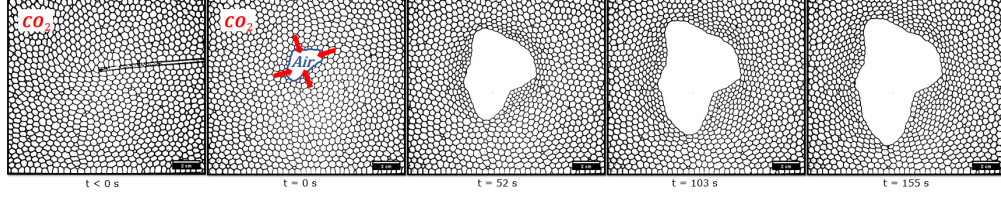


Figure 1: Une fois la cellule de Hele-Shaw remplie de mousse de  $CO_2$ , on injecte au milieu de celle-ci une bulle d'air de volume initiale  $V_0$  et on suit l'évolution de la bulle.

0.317 cm et pour le troisième 0.213 cm.

Une fois la mousse de  $CO_2$  préparée entre les deux plaques, on vient injecter au milieu de la cellule, une bulle d'air de volume initial  $V_0$  à l'aide d'une longue tige (cf fig.1). Au cours de l'expérience on observe que la bulle centrale grossit. En effet, naturellement le système veut atteindre un équilibre de concentration entre la bulle centrale et la mousse. Donc la mousse relargue du  $CO_2$  à la bulle centrale et inversement pour l'air.

### 3 Résultats

On définit la distance topologique d'une bulle comme étant le nombre minimum de films qui la séparent de la bulle principale (comme mis en avant sur la figure B-3). Ainsi lorsque l'on parle de couche de bulles on se réfère aux bulles ayant une même distance topologique. Les bulles de distance topologique 1 sont séparées de la bulle centrale par un seul film de savon.

A partir de mes expériences, je mesure l'évolution du rayon de la bulle centrale en fonction du temps (cf figure 2). Cette figure représentant le rayon effectif de la bulle centrale défini comme  $\sqrt{A/\pi}$ , où  $A$  est l'aire de la bulle centrale met en avant deux points.

Tout d'abord, on observe que la reproductibilité des expériences n'est pas parfaite, on a une erreur d'environ 10% sur nos expériences. En effet, on ne maîtrise pas parfaitement notre volume initial injecté ni le début exact de l'expérience. Pendant que l'on injecte notre bulle une partie des échanges gazeux se sont déjà faits et on ne commence à analyser les données qu'une fois que la tige est parfaitement retirée. Pour savoir à quel  $t_0$  correspond le début de notre analyse, on effectue un fit empirique sur les 100 premiers points (environ 10s) de chaque données. Ainsi on a  $R(t) = R_{0theo} + a(t - t_0)^b$  avec  $R_{0theo} = \sqrt{\frac{V_0}{\pi h_{cellule}}}$ . (cf. figure C-2)

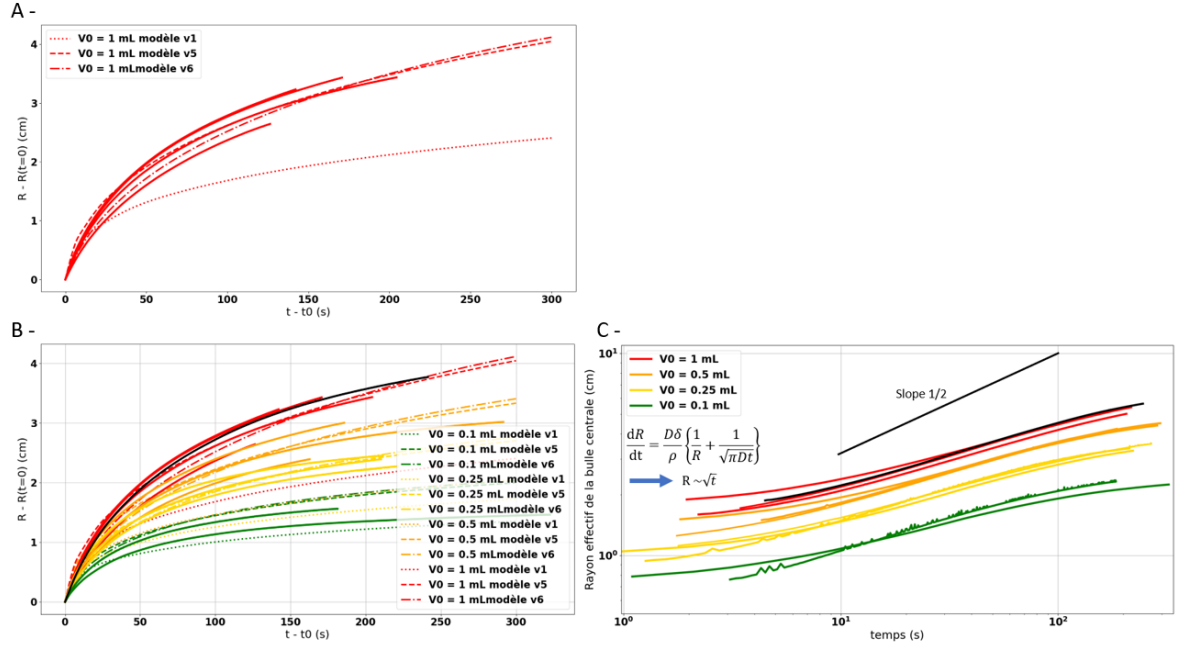


Figure 2: Cette figure montre l'évolution du rayon effectif de la bulle centrale pour différents volumes initiaux  $V_0$ . Les trois sets d'expériences sont tracés en traits plein. La courbe noir montre l'évolution du rayon de la bulle centrale de volume initial  $V_0 = 1$  mL d'azote. Les courbes en pointillés sont les modèles pour 20 couches concentriques. Pour v1 l'épaisseur des films est obtenue en utilisant la méthode des plateaux (cf fig.4) ( $\sim 1\mu$ ). Pour v5 l'épaisseur des films est obtenue en utilisant la méthode des plateaux ( $\sim 1\mu$ ) et le paramètre empirique  $\tau$  vaut 3. Pour v6 le film entre la bulle centrale et la première couche à une épaisseur déterminée par la méthode des plateaux ( $\sim 1\mu$ ) et  $\tau = 0.5$  les autres couches ont elles une épaisseur de 40 nm. La figure A présente les résultats pour un volume initial injecté  $V_0 = 1$  mL. La figure B présente les résultats pour différents  $V_0$  et la figure C, montre ces résultats en échelle logarithmique avec un temps et rayon non décalé.

La taille des bulles de la mousse ainsi que la composition de la bulle centrale (cf courbe noir de la figure 2) semble peu impacter l'évolution de la bulle centrale. On fera donc l'hypothèse que l'air n'est composé que d'azote.

Par ailleurs, le volume initial d'air injecté modifie sensiblement l'évolution de la grosse bulle. La mémoire de la condition initiale perdure donc pendant toute notre expérience. Ces observations s'expliquent par le fait qu'à l'état initial la bulle centrale est pauvre en  $CO_2$  tandis que la mousse qui l'entoure est composée à 100% de  $CO_2$ . De cette façon, pour qu'il y ait un équilibre des concentrations en  $CO_2$  et en azote, la mousse déverse du  $CO_2$  dans la bulle d'air. Et, en parallèle, la bulle centrale libère de l'azote dans la mousse.

On mesure également l'évolution temporelle du rayon effectif moyen des bulles sur chaque couche topologique (cf. figure A-3). On observe que la première couche perd très rapidement son  $CO_2$  (rayon effectif de la première couche qui décroît jusqu'à  $t \sim 25s$ ) puis elle gagne de l'azote, effectivement on observe que le rayon effectif de la première couche croît jusqu'à  $t \sim 150s$ . La présence de ces deux temps caractéristiques permet de mettre en avant ici que les deux gaz ont des vitesses différentes. On retrouve que la solubilité du  $CO_2$  est plus grande que la solubilité de l'azote (cf.[San15]). Cette croissance puis décroissance de la taille des bulles se voit beaucoup moins à partir de la troisième couche de bulles. Enfin, toutes les couches semblent converger vers une taille de bulle de rayon uniforme.

De manière à trouver un coefficient de diffusion effectif du  $CO_2$  dans la mousse, nous comparons nos résultats expérimentaux aux travaux de l'article [EP50]. Dans leur travaux, Epstein et Plesset s'intéressent au problème 3D de la croissance d'une bulle dans un milieu sur-saturé en gaz. En regardant les flux de gaz au travers du film et en utilisant la conservation de la masse, ils obtiennent l'équation suivante :

$$R \frac{dR}{dt} = \frac{D\delta}{\rho} \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right) \quad (1)$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion du gaz dans le milieu,  $\delta$  la différence de concentration molaire initiale entre la solution et la bulle, et  $\rho$  la densité de la solution. On remarque en intégrant l'équation 1 qu'il y a une persistance du régime diffusif aux temps longs et aux temps courts, ainsi  $R \sim \sqrt{t}$ .

Le modèle 3D d'Epstein et Plesset est effectivement utilisé dans des cas 2D (cf article [PnLvEPRR17]) en rajoutant un coefficient empirique. Dans notre cas, pour comparer l'équation 1 aux données expérimentales de la figure 2 on les trace en échelle logarithmique. On voit directement que notre régime est sous-diffusif (pente inférieure à  $1/2$ ) et que le régime n'est pas linéaire. Ce graphique nous permet ainsi d'invalider le modèle de Epstein et Plesset en 3D.

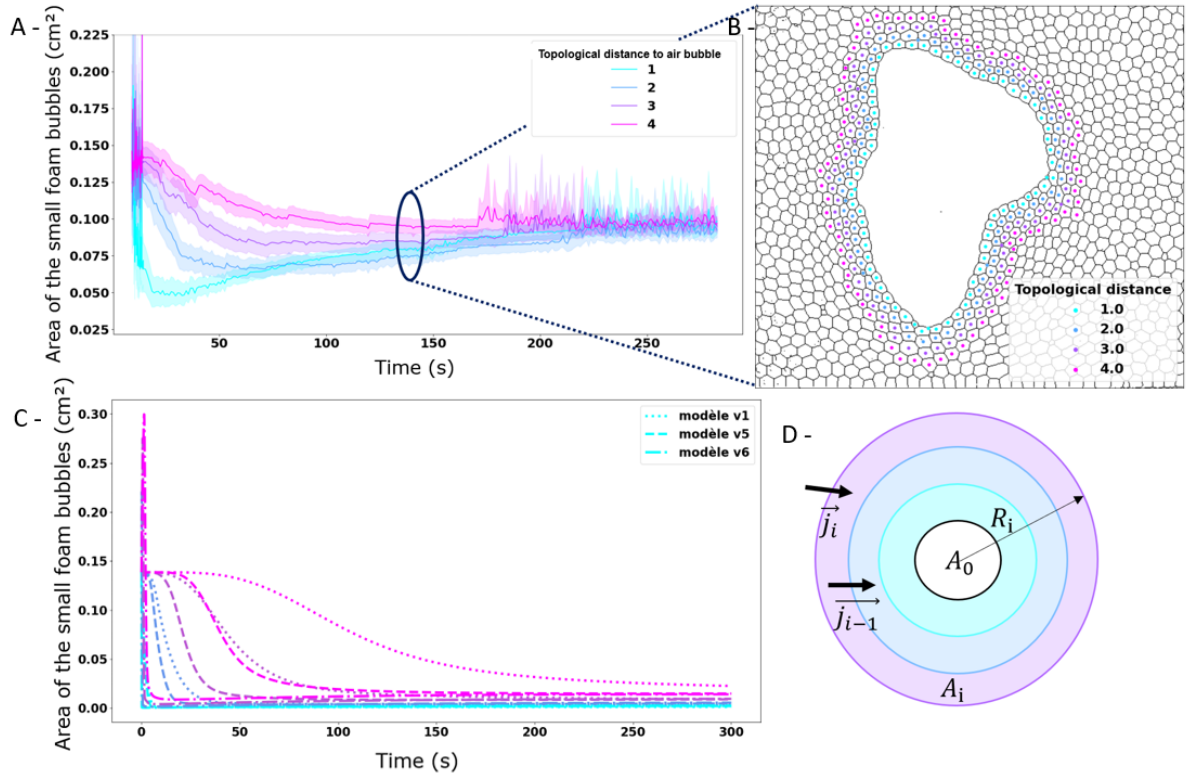


Figure 3: A - Evolution du rayon moyen des quatre premières couches de bulles autour de la bulle centrale. Ces données expérimentales correspondent à  $V_0 = 0.25\text{mL}$  avec une mousse de petites bulles. B- Image montrant l'expérience à  $t = 140s$ . C- Evolution du rayon moyen des quatre premières couches pour  $V_0 = 0.25\text{mL}$  pour les modèles v1, v5, et v6 dans les mêmes conditions que pour la figure 2.

La solution au problème 2D équivalent (cf [Cra75]) est la suivante :

$$R \frac{dR}{dt} = \frac{4\delta D}{\rho\pi^2} I\left(\frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right) \quad (2)$$

Avec :

$$I(X) = \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{v^2}{X^2}}}{v[J_0^2(v) + Y_0^2(v)]} dv \quad (3)$$

Cette formule est compliquée et peu utilisée, mais on remarque que l'intégrale  $I$  dépend uniquement de la variable auto-similaire  $\frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}$ . Sur le graphique 4 on observe deux régimes, un premier où les différentes expériences ont un régime commun aux temps longs avec une courbe légèrement convexe et un deuxième régime, aux temps courts, où  $R \frac{dR}{dt}$  est constant. A l'inverse  $I(\frac{R}{\sqrt{\pi Dt}})$  est concave aux temps longs et équivalente à la fonction identité aux temps courts. On invalide ainsi aussi la géométrie 2D sur notre problème. Par conséquent, on en déduit que l'on ne peut pas considérer le milieu effectif de la mousse comme un milieu isotrope et constant dans le temps.

On peut utiliser les plateaux de la figure 4 pour calculer une perméabilité effective de la première couche. En effet par définition du rayon effectif :

$$R \frac{dR}{dt} = \frac{1}{2\pi} \frac{dA}{dt} \quad (4)$$

Or :

$$\frac{dA}{dt} = j_{CO_2} + j_{air} = 2\pi R(k_{CO_2}\Delta x_{CO_2} + k_{air}\Delta x_{air}) \quad (5)$$

Avec  $\Delta x$  la différence de fraction molaire en gaz entre la bulle principale et la mousse. Donc  $\Delta x_{CO_2}\big|_{t=0} = 1 - \Delta x_{air}\big|_{t=0} = 1$ .

Ainsi :

$$R \frac{dR}{dt}\bigg|_{t=0} = R(t=0)(k_{CO_2} - k_{air}) \quad (6)$$

On évalue la différence de perméabilité ( $k_{CO_2} - k_{air}$ ) en utilisant le graphique B-4. Et on connaît le rapport de deux perméabilités ( $\frac{k_{air}}{k_{CO_2}} = 0.01736$ ) grâce à la littérature.

On obtient à partir de la courbe bleu  $k_{air} = 2.06e - 5$  et  $k_{CO_2} = 0.00119$  et  $k_{air} = 3.18e - 5$  et  $k_{CO_2} = 0.00183$  à partir de la courbe orange. Lorsque l'on néglige la couche de surfactants on obtient que la perméabilité d'un gaz vaut  $k = \frac{D_l H}{h_{film}}$  avec  $D_l$  le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide,  $H$  la constante de Henry et  $h_{film}$  l'épaisseur du film [PM65]. Ainsi à partir des perméabilités mesurées on trouve une épaisseur initiale de films d'un peu près un micromètre.

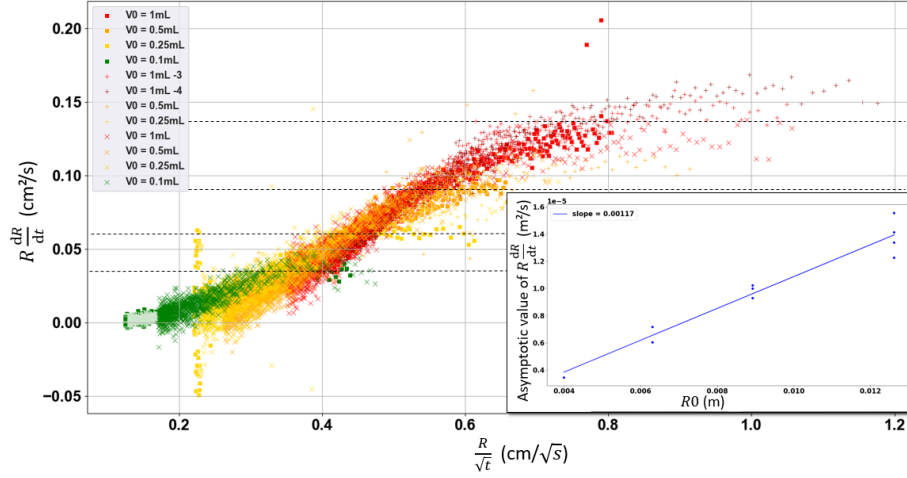


Figure 4: A - Ce graphique montre  $R \frac{dR}{dt}$  en fonction de la variable  $\frac{R}{\sqrt{t}}$  dans le cas des résultats expérimentaux présentés sur la figure 2, on retrouve des plateaux qui correspondent à un régime constant aux petits instants. B - Ce graphique montre la valeur asymptotique obtenu dans la figure A en fonction du rayon effectif initial théorique (bleu) et mesuré (orange). (J'ai enlevé mesuré du coup)

## 4 Le modèle

Afin de mieux comprendre les dynamiques d'échanges du  $CO_2$  à travers la mousse 2D nous proposons un modèle à N couches concentriques. La bulle centrale est initialement remplie d'air est entourée de couches cylindriques initialement remplis de  $CO_2$ . On permet ensuite au système d'évoluer avec des flux de  $CO_2$  et d'azote passant d'une couche à l'autre. Ces flux de matière sont poussés par la différence de concentration des gaz à la manière du modèle de Princen et Mason dans leur article [PM65]. Ainsi d'une couche  $i + 1$  à une couche  $i$  on a un flux (cf fig D-3) :

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^{air} + \vec{j}_i^{CO_2} = 2\pi R_i h_{cyl} \left[ k_{air}(c_{i+1}^{air} - c_i^{air}) + k_{CO_2}(c_{i+1}^{CO_2} - c_i^{CO_2}) \right] \vec{e}_r \quad (7)$$

On propose trois variantes de ce modèle. Dans la version v1 du modèle, on utilise les valeurs de perméabilités déterminées expérimentalement ( $k_{air} = 2.06e-5$  et  $k_{CO_2} = 0.00119$ ). En comparant le modèle aux données expérimentales (cf fig.2) on observe que le modèle marche bien aux temps courts (en effet la perméabilité est calculée sur les temps courts) mais au temps longs, le modèle est trop lent. Les perméabilités calculées correspondent à des films très épais de taille caractéristiques  $\sim 1\mu m$ . Ce qui est l'ordre de grandeur d'un film qui vient d'être créé et qui n'est pas encore à l'équilibre (entre pression de laplace et pression de disjonction il a un nom cet équilibre?). En effet lorsque l'on injecte une bulle d'air dans une mousse on crée de nouveaux films qui entourent la bulle

centrale (cf figure 5). Ces films relaxent ensuite, leur épaisseur évolue en :

$$h(t) \sim h(t=0)(1 + \frac{1}{\tau})^{-1/2} \quad (8)$$

Avec  $\tau \sim \frac{\eta R_{PB} r_1^2}{2\gamma h(t=0)^2}$ .

On obtient la formule d'évolution de la perméabilité suivante :

$$k_{gaz} = k_{gaz}(t=0)(1 + \frac{1}{\tau})^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

On propose donc deux nouvelles versions du modèle, la version v5 où tous les films relaxent en suivant l'équation (8) (courbe en traits de la figure 2) et la version v6 du modèle où uniquement la première couche de film du modèle relaxe. Dans la version v6 les autres couches sont fixées à une épaisseur de film caractéristique de 40 nm (courbe en traits-points de la figure 2).  $\tau$  est déterminée de manière empirique de manière à ce que le modèle corresponde le plus possible aux données pour  $V_0 = 1mL$ .

On observe que nos deux modèles encadrent les expériences, c.a.d, le modèle v5 est légèrement plus convexe que les expériences et le modèle v6 est légèrement moins convexe. La réalité des expériences se situe sûrement entre les deux versions. En effet, une partie des films des couches supérieures ont été recrées par des réarrangements au moment d'injecter la bulle centrale et d'enlever la tige permettant d'injecter la bulle centrale. De plus, une fois la tige retirée, la bulle grossit ce qui engendre d'autres réarrangements, qui sont cependant moins fréquents que lorsque l'on prépare l'expérience. Ces réarrangements créent de nouveaux films à d'autres temps, et induisent des mouvements d'advection. Les bulles passent d'une couche à une autre, on néglige ici totalement ce phénomène.

$\tau$  dépend de la vitesse de création des films hors cette dernière varie d'une expérience à l'autre entre  $V_1 = 10e - 2m/s$  et  $V_2 = 10e - 3m/s$ . En utilisant la loi de Frankel on peut alors estimer l'épaisseur initiale des films :  $h_0 = 2.68 R_{PB} C_a^{2/3}$ . On trouve  $h_0(V_1) \sim 1e - 6$  soit  $\tau(v_1) \sim 5$  et  $h_0(V_2) \sim 1e - 7$  soit  $\tau(v_2) \sim 500$ . Ainsi, on peut ajuster  $\tau$  pour mieux coïncider à chaque expériences.

La figure C-3 montre l'évolution de l'aire moyenne des bulles sur les couches 1 à 4. En comparant cette figure aux données expérimentales A-3 on observe que les couches supérieures se vident bien, cependant elles se vident un peu trop, (est-ce que c'est pas du à l'effet du nombre de couches? -). En fait qd on fait tourner le modèle avec 10 couches les bulles se regonflent pas plus. Dans les expériences on a pas 20 couches supérieurs partout, rappel j'avais choisi 20 couches car c'était la limite ou on ne voyait pas de différences entre les expériences en système ouvert ou fermé. Pour  $V_0 = 1mL$  les couches se vident moins). Dans le cas du modèle v5 et V6 on retrouve bien que la couche 1 se regonfle, cependant dans le cas v6 toutes les couches gonflent et ensuite se vident



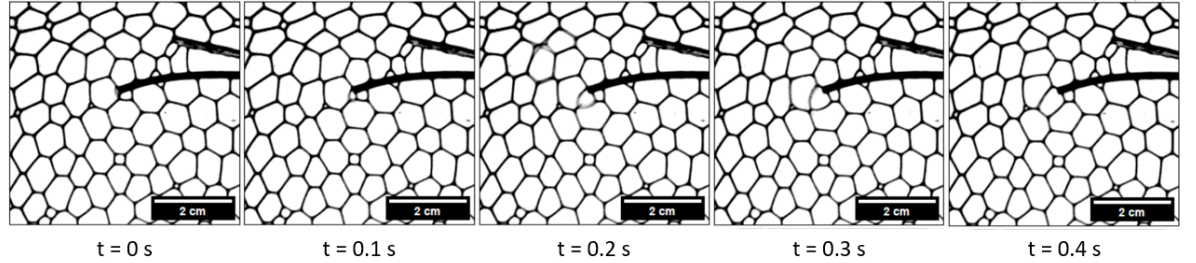


Figure 5: Lorsque l’on injecte une bulle dans une mousse on observe la création de nouveaux films, ses nouveaux films sont créés avec une vitesse moyenne que l’on calcule en estimant le périmètre théorique de la bulle centrale et le temps d’injection. Dans nos expériences, cette vitesse moyenne vaut entre  $1e - 2m/s$  et  $1e - 3m/s$ .

drastiquement (pb de résolution modèle ou de  $\tau \ll 1$  ? - $\tau$  non même pour  $\tau = 10$  on a le problème).

## 5 Conclusion

## References

- [Cra75] J. Crank. The mathematics of diffusion. *Oxford University Press*, 1975.
- [EP50] P. S. Epstein and M. S. Plesset. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *The journal of Chemical Physics*, 18(11):1505–1509, 1950.
- [LSW<sup>+</sup>22] Yi-Chen Lin, Katerina Setnickova, David K. Wang, Yi-Fan Chu, Vladimir Sima, Ya-Yu Chiang, Petr Uchytíl, and Hui-Hsin Tseng. Innovative water-based dynamic liquid bubble membrane generation device for gas/vapour separation. *Chemical Engineering Journal*, 450:138233, 2022.
- [PM65] H. M. Princen and S. G. Mason. The permeability of soap films to gases. *Journal of Colloid Science*, 20(1062), 1965.
- [PnLvEPRR17] Pablo Peñas López, Benjamin van Elburg, Miguel A. Parrales, and Javier Rodríguez-Rodríguez. Diffusion of dissolved  $CO_2$  in water propagating from a cylindrical bubble in a horizontal hele-shaw cell. *Phys. Rev. Fluids*, 2:063602, Jun 2017.

- [San15] R. Sander. Compilation of henry’s law constant (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15:4399–4981, 2015.