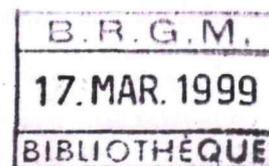


**DOCUMENT PUBLIC**

*Caractérisation de l'hydrodynamique de  
l'écoulement de la phase liquide et du  
transfert de la matière dans une colonne  
réactionnelle à garnissage, destinée à la  
bioréduction des sulfates*

*Rédigé sous la responsabilité de  
S. Foucher  
avec la collaboration de  
F. Battaglia-Brunet, S. Brochot, I. Ignatiadis, D. Morin*

février 1999  
R 40434



Mots clés : Colonne à garnissage, Bactéries sulfato-réductrices, Environnement, Métaux lourds, Maquette froide, Modélisation, Ecoulement, Hydrodynamique, Rétromélange, Dispersion, Coefficient volumique de transfert, Hydrogène.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Foucher S. avec la collaboration de F. Battaglia-Brunet, S. Brochot, I. Ignatiadis, D. Morin (1999) – Caractérisation de l'hydrodynamique de l'écoulement de la phase liquide et du transfert de la matière dans une colonne réactionnelle à garnissage, destinée à la biodégradation des sulfates. Rap. BRGM R 40434, 47 p., 8 fig., 7 tabl.

© BRGM, 1999, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## **Synthèse**

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet BIO ENV 1998 (PRD 605) concernant la mise en œuvre des bactéries sulfato-réductrices (BSR) pour le traitement des effluents pollués et éventuellement des sols par des métaux.

Un procédé en deux étapes a été mis au point pour le traitement d'effluents chargés à la fois par des sulfates et des métaux. La première phase de ce procédé consiste à produire biologiquement de l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) par bioréduction des sulfates, dans une colonne à garnissage, en utilisant comme source d'énergie pour les BSR de l'hydrogène, donneur d'électrons relativement peu onéreux et ne générant pas de sous produits polluants. Le gaz produit est ensuite utilisé comme réactif pour la précipitation des métaux sous forme de sulfures métalliques.

Afin de fournir des règles d'extrapolation et d'optimisation du réacteur biologique, des études pour déterminer des paramètres hydrodynamiques et de transfert ont été entreprises sur un pilote, avant inoculation.

Il s'agissait, dans le peu de temps imparti pour répondre à de tels objectifs, d'évaluer le comportement du réacteur pour différents débits de gaz et de liquide, en récupérant un maximum de données.

Le présent rapport présente le dispositif expérimental, les méthodes d'analyses et de modélisation mises en œuvre pour la caractérisation de la maquette froide et la synthèse des résultats obtenus concernant l'hydrodynamique de l'écoulement de la phase liquide et le transfert de matière. Enfin, l'utilité de tels résultats, tant pour la compréhension des phénomènes que pour l'optimisation du fonctionnement et l'extrapolation à l'échelle industrielle, est explicitée. Elle consiste notamment, grâce au modèle complet, à déterminer les caractéristiques géométriques ainsi que les limites de fonctionnement du réacteur industriel.

En ce qui concerne les principaux résultats, pour l'étude hydrodynamique, en prenant comme modèle celui des cellules à rétro mélange, les nombres de Péclet obtenus varient de 4 à 32 pour des débits de liquide et de gaz compris entre 10 et 100 l/h. La dispersion liquide augmente avec la vitesse de gaz et diminue avec celle du liquide. Pour l'étude sur le transfert de matière,  $k_L a$  est compris entre  $1.10^{-3} s^{-1}$  et  $7.10^{-3} s^{-1}$  pour les mêmes gammes de débits de gaz et de liquide. Ce coefficient augmente avec la vitesse de gaz mais la dépendance avec la vitesse de liquide n'est pas explicite.

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	7
<b>1. Dispositif expérimental et méthodes</b> .....	9
1.1. Dispositif expérimental et conditions opératoires .....	9
1.2. Méthode pour l'étude hydrodynamique de l'écoulement de la phase liquide.....	10
1.2.1. Principe.....	10
1.2.2. Mode opératoire.....	11
1.3. Méthode pour la détermination du coefficient volumique de transfert de l'hydrogène.....	11
1.3.1. Principe.....	11
1.3.2. Mode opératoire.....	12
<b>2. Hydrodynamique de l'écoulement de la phase liquide</b> .....	13
2.1. Modélisation.....	13
2.2. Simulation et détermination de paramètres.....	16
2.2.1. Modèle pour la simulation de la colonne .....	17
2.2.2. Interface .....	18
2.2.3. Simulation directe.....	19
2.2.4. Détermination de paramètres.....	20
2.2.5. Fichiers MATLAB et SIMULINK.....	20
2.3. Résultats .....	21
2.3.1. Dispersion liquide.....	21
2.3.2. Taux de rétention des phases.....	22
<b>3. Transfert de matière</b> .....	25
3.1. Modèle de détermination de $k_L a$ .....	25
3.2. Simulation et détermination du $k_L a$ .....	29

3.2.1. Modèle pour la simulation de la colonne .....	30
3.2.2. Interface.....	30
3.2.3. Simulation directe.....	31
3.2.4. Détermination de paramètres.....	32
3.2.5. Fichiers MATLAB et SIMULINK.....	32
3.3. Résultats .....	32
3.3.1. Obtention des $k_{La}$ pour l'oxygène.....	32
3.3.2. Obtention des $k_{La}$ pour l'hydrogène.....	35
<b>Conclusion</b> .....	<b>37</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>39</b>

## **Liste des annexes**

Annexe 1 - Plan de l'installation .....	41
Annexe 2 - Simulation hydrodynamique pour un débit liquide de 10 l/h et gaz de 30 l/h.....	42
Annexe 3 - Simulation hydrodynamique pour un débit liquide de 50 l/h.....	43
Annexe 4 - Simulation hydrodynamique pour un débit liquide de 100 l/h.....	44
Annexe 5 - Simulation du transfert pour un débit liquide de 10 l/h.....	45
Annexe 6 - Simulation du transfert pour un débit liquide de 50 l/h.....	46
Annexe 7 - Simulation du transfert pour un débit liquide de 100 l/h.....	47

## Liste des figures

Fig. 1 - Dispositif expérimental pilote .....	8
Fig. 2 - Photographies de l'installation pilote .....	10
Fig. 3 - Schéma du modèle de cellules à rétro mélange .....	13
Fig. 4 - Evolution du nombre de Péclet en fonction des débits de gaz et de liquide.....	22
Fig. 5 - Schéma du modèle utilisé pour la détermination du coefficient volumique de transfert de matière .....	25
Fig. 6 - Evolution du $k_L a$ obtenu avec l'écoulement piston parfait.....	34
Fig. 7 - Evolution du $k_L a$ obtenu avec l'écoulement piston dispersif .....	35
Fig. 8 - Graphe fournissant le $k_L a$ pour l'hydrogène.....	36

## Liste des tableaux

Tabl. 1 - Fichiers MATLAB et SIMULINK utilisés pour la simulation.....	20
Tabl. 2 - Récapitulatif des paramètres du modèle hydrodynamique.....	21
Tabl. 3 - Paramètres de dispersion liquide .....	21
Tabl. 4 - Temps de séjour et rétention liquide.....	22
Tabl. 5 - Conditions opératoires pour l'étude de transfert de matière.....	33
Tabl. 6 - Valeurs de $k_L a$ .....	33
Tabl. 7 - Valeurs obtenues en considérant l'écoulement liquide piston parfait .....	34

## Introduction

Le réacteur pilote de production biologique est constitué d'une colonne à garnissage noyée, fonctionnant à co-courant vers le haut (Charpentier, 1996). D'un point de vue purement dynamique, cette opération qui élimine l'engorgement est avantageuse, de plus l'hydrogène dissous étant consommé par la réaction biochimique, la pression partielle de celui-ci reste pratiquement constante et le procédé de bioréduction ne nécessite pas plus d'une unité de transfert. Le fonctionnement à co-courant permet alors de traiter de plus grands débits de gaz et de liquide dans une colonne de dimension donnée ou inversement de se contenter d'un plus petit appareil pour traiter des débits donnés.

La mise en équation du réacteur pilote étant nécessaire pour permettre l'optimisation et son éventuelle extrapolation à l'échelle industrielle, des études d'hydrodynamique et de transfert ont été entreprises de façon à caractériser les écoulements de chacune des phases et d'obtenir le paramètre de transfert. Peu de travaux ayant été effectués sur cette configuration de réacteur et vu l'originalité du garnissage (différent des garnissages classiques en vrac type anneaux de Raschig et selles de Berl), cette étude en maquette froide méritait d'être effectuée.

Les modèles choisis sont simples, le but n'étant pas une étude purement fondamentale des phénomènes, à savoir le modèle piston avec dispersion axiale pour le liquide (discrétisé au moyen des cellules à rétro mélange) et le modèle piston parfait pour le gaz. D'autres modèles plus complexes (Tirnovéanu *et al.*, 1998) auraient pu être utilisés du type écoulement piston avec dispersion et zones stagnantes ou prenant en compte le flux de paroi, pour l'écoulement liquide.

Les résolutions mathématiques pour l'obtention des paramètres du modèle, ont été faites avec les logiciels MATLAB et SIMULINK, à partir des courbes expérimentales obtenues.

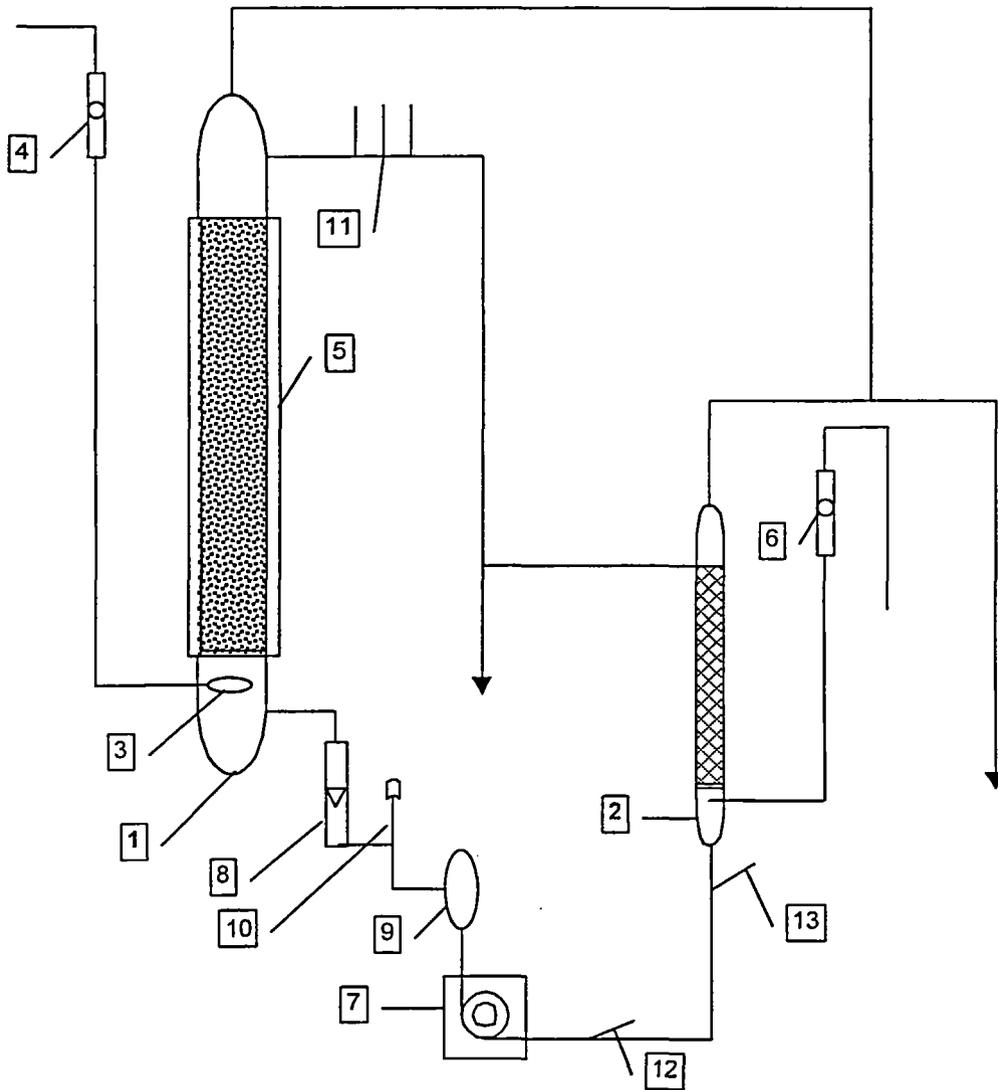


Fig. 1 - Dispositif expérimental pilote.

# 1. Dispositif expérimental et méthodes

## 1.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET CONDITIONS OPERATOIRES

Un plan détaillé de l'installation est fourni en annexe 1. Le dispositif expérimental est présenté sur les figures 1 et 2. Il est composé d'une colonne de réaction de 10 cm de diamètre et d'environ 3 m de hauteur (1) remplie d'un garnissage thermoplastique pour procédés biologiques (*Raushert*) ainsi que d'une colonne de stripping de 4 cm de diamètre et d'environ 1,5 m de hauteur (2) garnie d'un mélange d'anneaux de Rashig en verre et en céramique.

La colonne de réaction fonctionne à co-courant ascendant. Le gaz est distribué par une couronne d'alimentation percée de petits trous (3). Pour les expériences en maquette froide, le débit a été mesuré à l'aide d'un rotamètre à bille (4) (en maquette chaude, des débitmètres régulateurs massiques thermiques ont été utilisés). Elle est régulée en température par le biais d'une double enveloppe (5) connectée à un thermostat.

L'écoulement dans la colonne de stripping se fait à contre-courant avec un mouvement descendant du liquide. Un tube permet l'arrivée du gaz, dont le débit est contrôlé par un rotamètre à bille (6), en bas de cette colonne.

Une pompe doseuse (7) assure la circulation du liquide entre les deux colonnes. Le débit de liquide est mesuré au moyen d'un rotamètre à pointeau (8) avant l'entrée dans la colonne de réaction. Un pot antipulsion (9) ainsi qu'un clapet de contrepression (10) sont intercalés entre le débitmètre et la pompe pour respectivement atténuer les mouvements de cette dernière et éviter un retour du liquide de la colonne de réaction.

Trois ouvertures (11) sur la circulation du fluide en haut de la colonne de réaction permettent soit une prise d'échantillon, soit une mesure (pH, potentiel d'oxydoréduction, concentration en oxygène dissous). Une ouverture au bas de la colonne de stripping (12) sert d'injection et une ouverture sur la circulation du fluide avant la pompe (13) permet une mesure (conductivité, pH).

La phase liquide utilisée lors de ces études est l'eau de ville. La phase gaz pour la colonne de réaction est soit l'azote soit l'oxygène dans le cadre de la détermination du coefficient de transfert de matière.

Les débits de liquide varient entre 10 et 100 l/h et ceux de gaz entre 15 et 80 l/h (valeurs dépendant de la perte de charge au travers de la colonne).

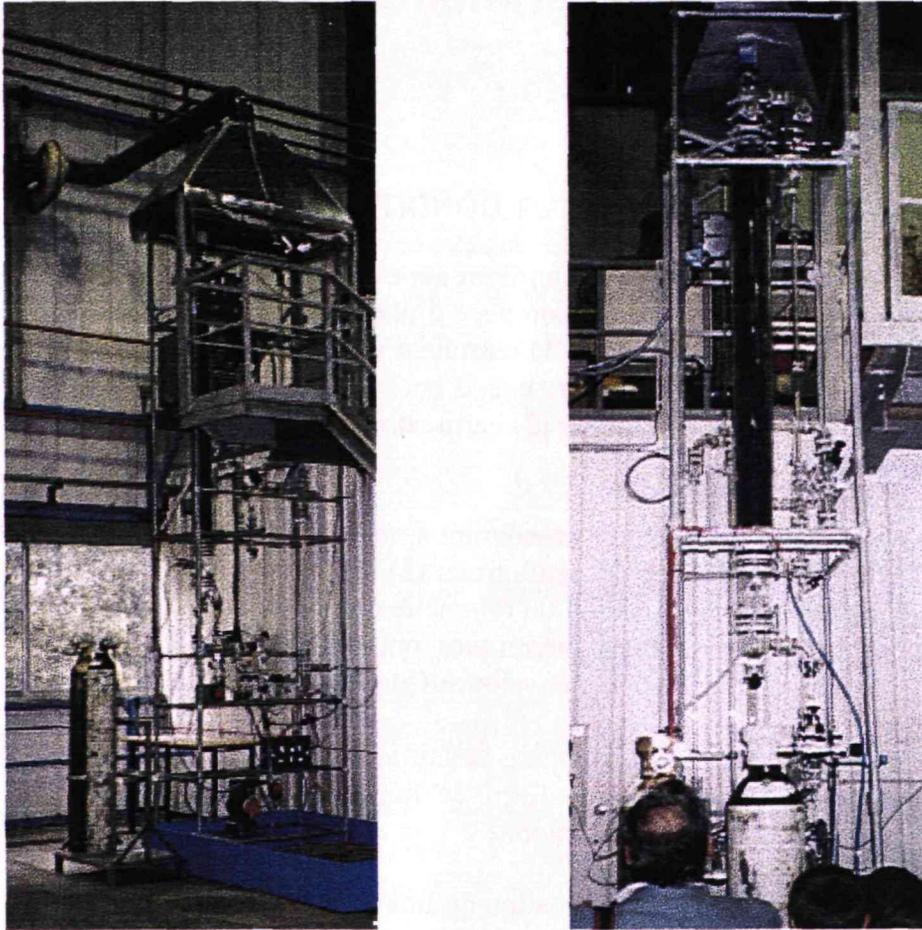


Fig. 2 – Photographies de l'installation pilote.

## 1.2. METHODE POUR L'ETUDE HYDRODYNAMIQUE DE L'ECOULEMENT DE LA PHASE LIQUIDE

### 1.2.1. Principe

La méthode consiste à utiliser un traceur salin, en l'occurrence du chlorure de lithium (LiCl) afin de déterminer les distributions du temps de séjour de la phase liquide.

Des signaux proportionnels aux concentrations de LiCl en entrée de la colonne et en sortie sont récupérés après injection rapide d'une quantité donnée de traceur en bas de la colonne de stripping. La conductivité d'une solution étant directement proportionnelle à la concentration des ions en solution, deux cellules conductimétriques reliées à une centrale d'acquisition (temps de scrutation égal à 1 seconde) sont utilisées pour la mesure en continu de la conductivité de la solution en mouvement dans le dispositif expérimental.

Pour analyser l'état de mélange, le modèle des cellules à rétromélange proposé par Nguyen-Tien *et al.* (1985) est adopté. Pour ce modèle, on considère que pour chacun des mélangeurs parfaits, une fraction  $\gamma$  du flux de liquide est recirculée vers le bas. Les paramètres du modèle ( $\gamma$  et taux de rétention de la phase liquide) sont déterminés en utilisant un programme informatique réalisé sous MATLAB. A partir du signal d'entrée de la colonne, la simulation du modèle est réalisée et fournit une courbe théorique du signal en sortie de colonne. En ajustant cette courbe théorique à la courbe expérimentale, il est possible d'obtenir les paramètres souhaités.

La modélisation et la simulation sont décrites de façon plus significative dans le chapitre 3.

### 1.2.2. Mode opératoire

Une solution contenant du LiCl à 10 mol/l (densité 1,187) est préparée. L'injection est réalisée au moyen d'une seringue de 20 ml.

Pour chaque nouveau couple de débits [gaz N<sub>2</sub>; liquide] de la colonne de réaction, les réglages des vannes et des hauteurs sont effectués pour avoir un écoulement stable (aucun gaz n'est envoyé dans la colonne de stripping). Lorsque le régime permanent est atteint, une injection rapide d'une quantité précise, préalablement pesée, de LiCl, est réalisée au niveau de l'ouverture en bas de la colonne de stripping (13) et on suit en entrée (12) et en sortie (11) de colonne l'évolution des signaux conductimétriques au cours du temps.

Le débit de gaz et/ou celui de liquide sont ensuite changés et la même démarche est entreprise. Lorsque le milieu est trop concentré et que les conductimètres sont saturés, la phase liquide est renouvelée.

## 1.3. METHODE POUR LA DETERMINATION DU COEFFICIENT VOLUMIQUE DE TRANSFERT DE L'HYDROGENE

### 1.3.1. Principe

Le but de ces expériences est de déterminer le coefficient volumique de transfert de matière :  $k_L a$  de l'hydrogène dans la colonne d'absorption. N'ayant pas de sonde à H<sub>2</sub>, des expériences entreprises déterminent le  $k_L a$  de l'oxygène et, à partir des théories de Higbie (1951) et de Danckwerts (1935), le  $k_L a$  pour l'hydrogène. En effet, ces théories de renouvellement de la surface de contact gaz-liquide conduisent à une dépendance de  $k_L$  en  $D^{1/2}$ , ce qui signifie que le rapport des  $k_L a$  de l'oxygène et de l'hydrogène est égal à la racine carrée du rapport des diffusivités.

La méthode utilisée est une méthode physique d'absorption et de désorption. C'est une méthode dynamique qui consiste à faire buller de l'azote dans la colonne puis à permuter brusquement pour envoyer de l'oxygène. La concentration en oxygène dissous

en haut de la colonne est mesurée au cours du temps au moyen d'une sonde à oxygène dissous (Orion ou Orbisphère).

Le modèle des cellules à rétromélange, déterminé grâce aux expériences d'hydrodynamique précédentes pour décrire l'écoulement liquide, est utilisé avec les paramètres optimisés. L'écoulement de la phase gaz est quant à lui assimilé à un réacteur piston parfait.

Le  $k_L a$  est déterminé en utilisant un programme informatique réalisé à l'aide du logiciel MATLAB. A partir des modèles rentrés et en couplant les équations du gaz et du liquide, la simulation est réalisée et fournit une courbe théorique de la concentration en oxygène dissous en sortie de colonne. En ajustant cette courbe théorique à la courbe expérimentale, le paramètre manquant du modèle à savoir  $k_L a$  est déterminé pour l'oxygène. Une fois celui-ci obtenu, la théorie donne le  $k_L a$  pour l'hydrogène.

La modélisation et la simulation sont décrites de façon plus détaillée au chapitre 3.

### **1.3.2. Mode opératoire**

Pour chaque nouveau couple de débits [gaz  $N_2$ ; liquide] de la colonne, les réglages des vannes et des hauteurs sont effectués pour avoir un écoulement stable (aucun gaz n'est envoyé dans la colonne de stripping). Lorsque le régime permanent est atteint, l'arrivée de gaz est brusquement permutée pour envoyer de l'oxygène et la remontée de la concentration en oxygène dissous est enregistrée en haut de colonne (11).

Le débit de gaz et/ou celui de liquide est ensuite changé et la même démarche entreprise.

## 2. Hydrodynamique de l'écoulement de la phase liquide

### 2.1. MODELISATION

Dans le but d'analyser l'état de mélange de la phase liquide dans la colonne de réaction, l'écoulement de cette phase est assimilé à celui d'un réacteur piston avec dispersion axiale. Ce modèle est discrétisé par une série de N mélangeurs parfaits avec rétro-mélange, selon le modèle de réacteur proposé par Nguyen-Tien et *al.* (1985).

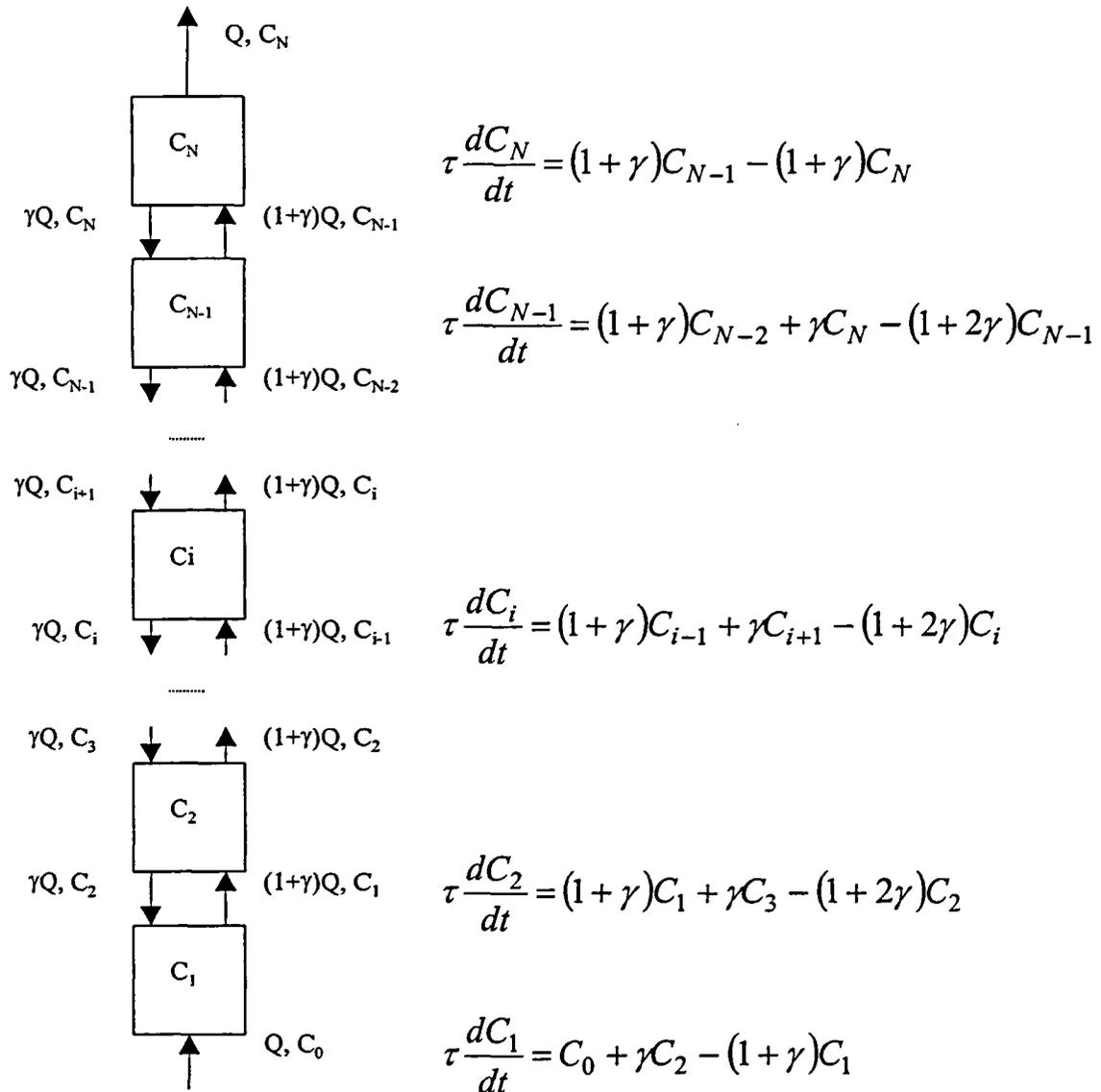
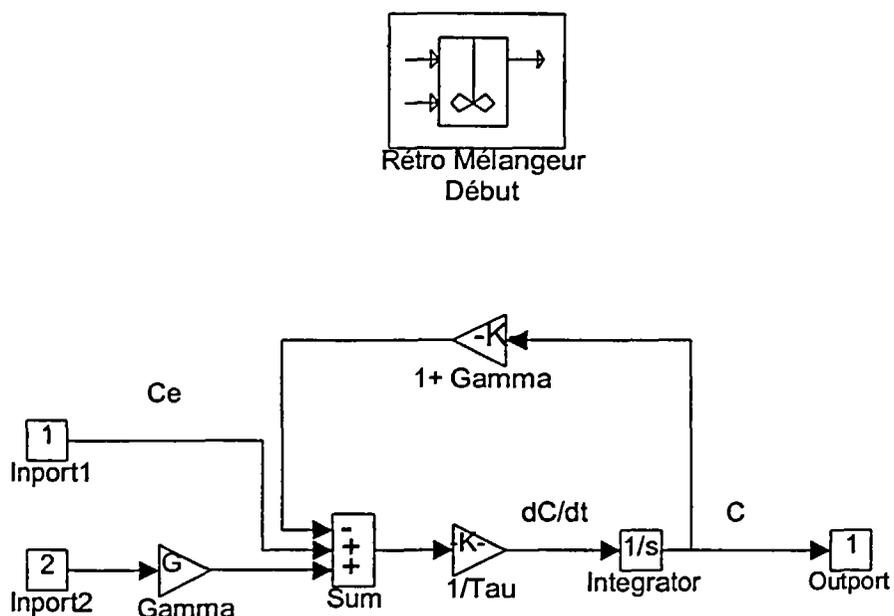


Fig. 3 - Schéma du modèle de cellules à rétro-mélange.

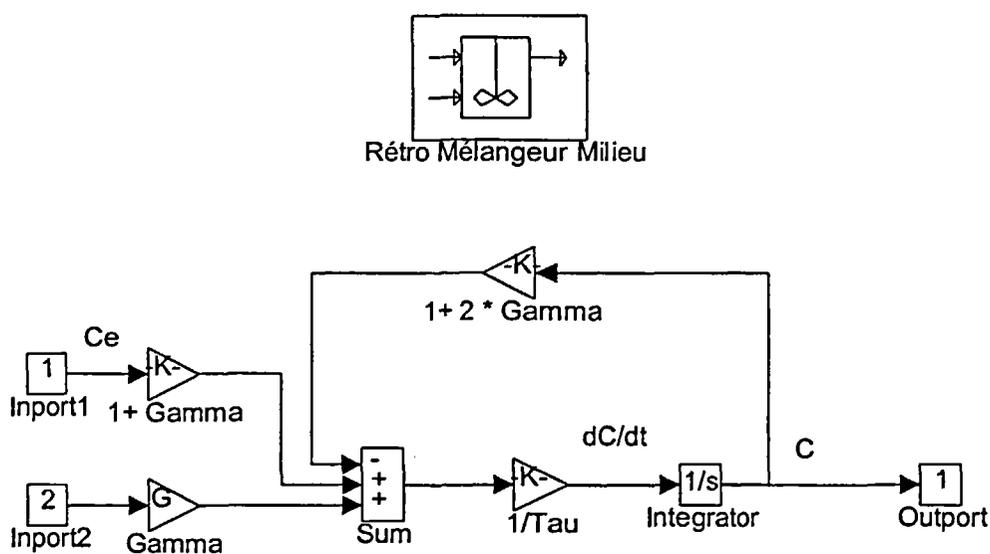
où Q est le débit liquide,  $C_0$  la concentration en entrée,  $C_N$  la concentration en sortie et  $C_i$  la concentration dans le  $i^{\text{ème}}$  mélangeur,  $\gamma$  le rétro-ratio (proportion du débit entrant en rétro-mélange),  $\tau = \varepsilon V/Q$  le temps de séjour dans un mélangeur,  $V = V/N$  le volume d'un mélangeur et  $\varepsilon$  la fraction du volume occupée par le liquide.

La modélisation est effectuée à l'aide de la boîte à outils SIMULINK de MATLAB pour la modélisation et la simulation de processus dynamiques. Le modèle de colonne est donc décomposé en modèles de mélangeurs parfaits avec rétro-mélange. Trois cas se présentent :

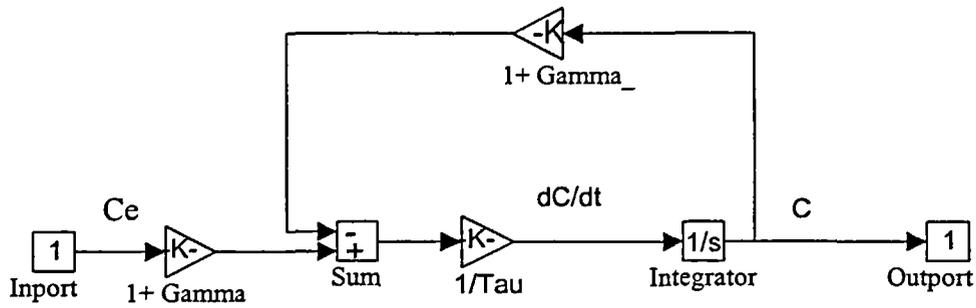
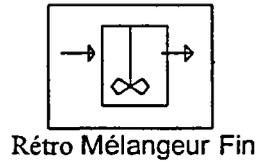
- *le rétro-mélangeur de début avec sommation pondérée des deux entrées :*



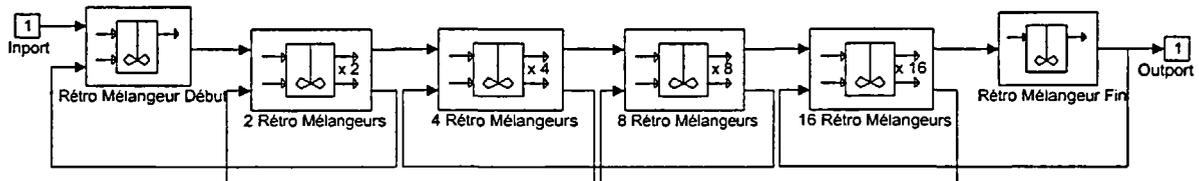
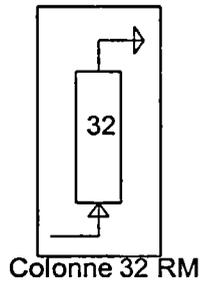
- *les rétro-mélangeurs du milieu avec sommation pondérée des deux entrées différente :*



- le rétro-mélangeur de fin avec pondération de l'unique entrée :



La colonne est modélisée à l'aide de 32 rétro-mélangeurs (1 de début, 30 de milieu et 1 de fin). En effet, d'après Nguyen-Tien *et al.* (1985), si on prend suffisamment de réacteurs (supérieurs à 27), le modèle se ramène à un piston dispersif.



Les paramètres de la colonne sont le temps de séjour total dans la colonne (le temps de séjour moyen dans chaque rétro-mélangeur est le 32<sup>ème</sup> du temps de séjour total) et le rétro-ratio :

**Colonne à 32 Rétro Mélangeurs (Mask)**

Block name: Colonne 32 RM

Block type: Colonne à 32 Rétro Mélar

Colonne à 32 Rétro Mélangeurs

Temps de séjour

10

Rétro-ratio

0.1

OK

Cancel

Help

Tous ces modèles sont stockés dans les bases de modèles :

DTS.M	Accès aux bases des différents modèles utiles à la détermination d'une DTS.
RM_C.M	Base des rétro-mélangeurs ne manipulant que la concentration tels que décrits ci-dessus.
COLONNES.M	Base des colonnes avec différents nombres de rétro-mélangeurs.
TESTCOL1.M	Permet la simulation de différentes colonnes avec une entrée pulse et observation des sorties.
TESTCOL4.M	Permet la simulation de différentes colonnes avec une entrée échantillonnée (tableau [temps ; concentrations]) + une entrée pulse et observation de l'entrée totale et des sorties.

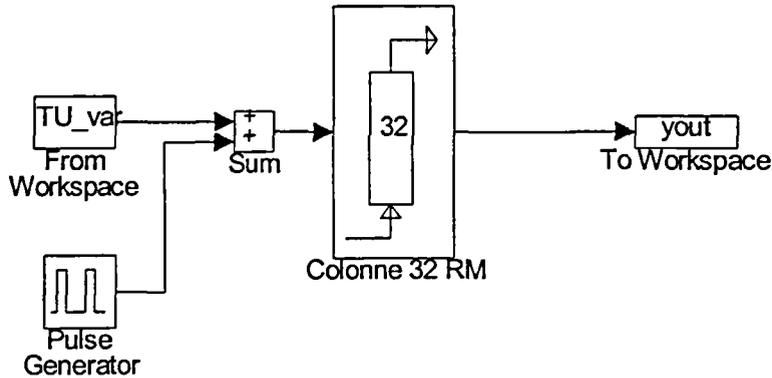
## 2.2. SIMULATION ET DETERMINATION DE PARAMETRES

La simulation doit permettre de retrouver le profil d'un signal en sortie de colonne à partir de l'échantillonnage du signal en entrée pour un jeu de paramètres donnés : temps de séjour total de la colonne et rétro-ratio. La détermination de paramètres doit permettre d'obtenir les paramètres de la colonne prédisant une sortie aussi proche que possible d'une sortie échantillonnée pour une entrée donnée.

Un modèle dédié à la simulation est lancé à partir d'une interface commune pour la simulation directe de la colonne ou la détermination des paramètres.

### 2.2.1. Modèle pour la simulation de la colonne

Le modèle SIMULINK suivant (fichier S\_COL.M) intervient pour la simulation :



A partir d'une entrée tabulée (variable tableau TU\_var initialisée dans MATLAB) et un pulse, il donne une sortie tabulée (variable tableau yout dans MATLAB). L'ajout d'un pulse est nécessaire pour palier le manque d'informations du pulse échantillonné (problème de saturation et de pas d'échantillonnage lors de l'acquisition). Les seuls paramètres à modifier directement dans ce modèle sont la largeur du pulse et son instant de départ :

**Pulse Generator (Mask)** ✖

---

Block name: Pulse Generator  
 Block type: Pulse Generator (Mask)

Pulse Generator.

---

Pulse period (secs):

Pulse width:

Pulse height:

Pulse start time:

La période est suffisamment grande pour ne générer qu'un pulse lors de la simulation. La hauteur est un paramètre modifiable à partir de l'interface.

## 2.2.2. Interface

L'interface suivante (fichier UI\_COL.M) facilite l'utilisation du modèle :

Pour lancer cette interface, il faut taper, dans l'environnement de MATLAB, la commande : » ui\_col.

Les paramètres du modèle sont :

Paramètre	Description	Variable
Temps de séjour	Temps de séjour total dans la colonne prenant en compte le débit, le volume et la fraction liquide.	TauTotal
Rétro-ratio	Proportion du débit entrant participant au rétro-mélange.	Gam
Hauteur pic	Hauteur du pulse ajouté à l'entrée expérimentale pour palier le défaut d'échantillonnage.	HautPic
E/S	Facteur d'échelle appliqué à la sortie expérimentale pour tenir compte de la différence d'étalonnage entre l'entrée et la sortie.	RatioES

Les données expérimentales sont enregistrées dans un fichier avec l'extension .PRN obtenu par sauvegarde au format PRN (fichier texte séparé par des blancs) d'une feuille de calcul EXCEL formée de trois colonnes :

1. instant d'échantillonnage,
2. entrée calée à 0,
3. sortie calée à 0.

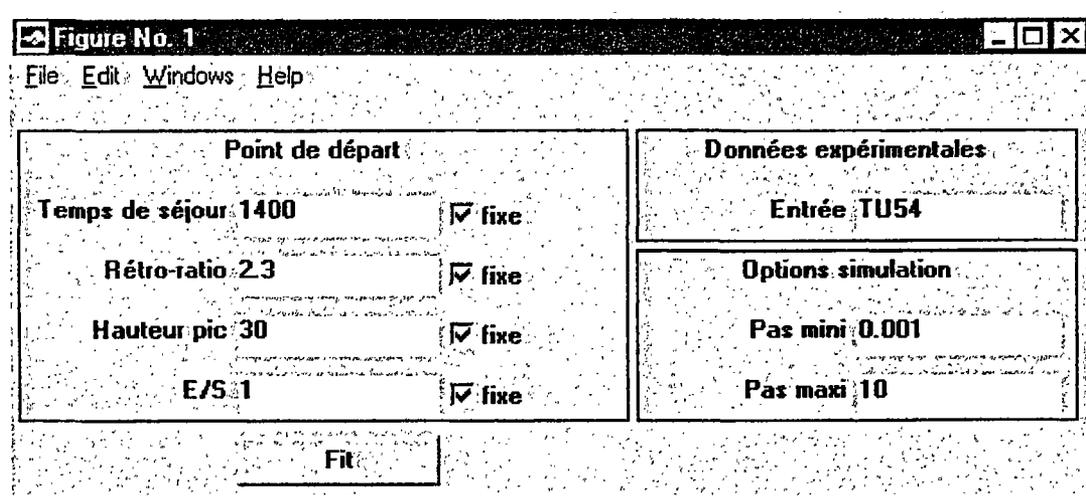
Le nom du fichier à traiter (sans l'extension .PRN) est entré dans le champ « Entrée » des « Données expérimentales ». Les options de simulation les plus appropriées sont :

- pas mini = 0.001,
- pas maxi = 10.

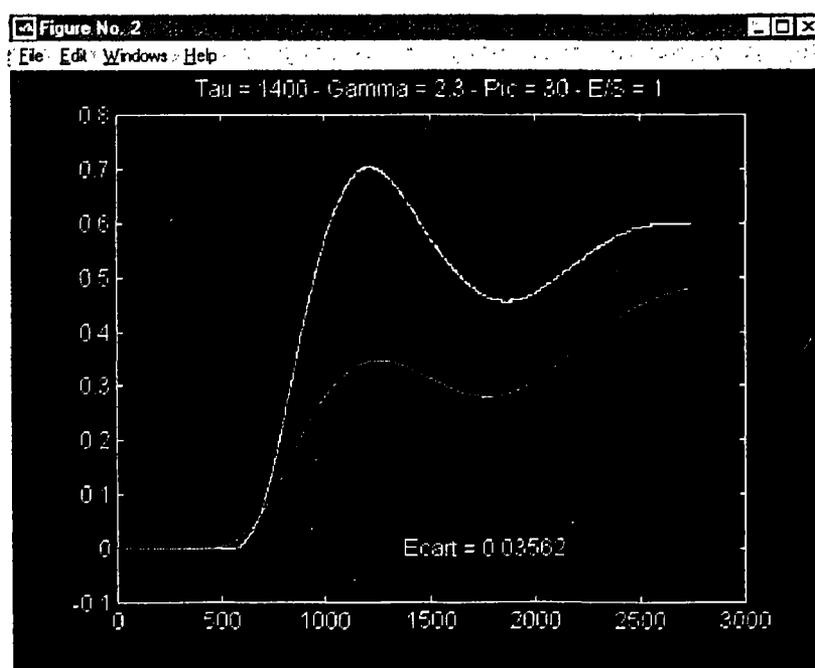
### 2.2.3. Simulation directe

Pour effectuer une simulation directe, il faut :

- cocher la case « fixe » de tous les paramètres du modèle (point de départ),
- entrer les valeurs des paramètres,
- entrer le nom du fichier des données expérimentales (sans l'extension),
- vérifier les options de simulation,
- presser le bouton « Fit ».



Un graphe donne alors la sortie expérimentale en jaune et la sortie calculée en violet, ainsi que les valeurs des paramètres et l'écart quadratique entre les deux courbes :



## 2.2.4. Détermination de paramètres

Pour effectuer une détermination de paramètres, il faut :

- cocher la case « fixe » de tous les paramètres connus du modèle et enlever la coche sur ceux à déterminer (point de départ),
- entrer les valeurs des paramètres connus et une valeur de départ de recherche pour ceux à déterminer,
- entrer le nom du fichier des données expérimentales (sans l'extension),
- vérifier les options de simulation,
- presser le bouton « Fit ».

Un graphe donne alors la sortie expérimentale en jaune et la sortie calculée en violet, ainsi que les valeurs des paramètres et l'écart entre les deux courbes, à chaque itération (points calculés lors de la recherche).

A la fin de la recherche, un nouveau graphe donne les états du système : concentrations dans les différents mélangeurs au cours du temps.

## 2.2.5. Fichiers MATLAB et SIMULINK

Un tableau récapitule les différents fichiers utilisés ainsi que leur contenu :

Fichier	Description
AJUS_COL.M	Fonction MATLAB lançant la simulation directe ou la détermination de paramètres du modèle de colonne.
COLONNES.M	Base des colonnes avec différents nombres de rétro-mélangeurs.
DTS.M	Accès aux bases des différents modèles utiles à la détermination d'une DTS.
EC_COL.M	Fonction MATLAB lançant la simulation du modèle de colonne, calculant l'écart quadratique entre la sortie expérimentale et la sortie calculée et affichant le graphe de ces deux courbes.
RM_C.M	Base des rétro-mélangeurs ne manipulant que la concentration tels que décrits ci-dessus.
S COL.M	Modèle SIMULINK pour la simulation du modèle de colonne.
TESTCOL1.M	Permet la simulation de différentes colonnes avec une entrée pulse et observation des sorties.
TESTCOL4.M	Permet la simulation de différentes colonnes avec une entrée échantillonnée (tableau [temps ; concentrations]) + une entrée pulse et observation de l'entrée totale et des sorties.
UI_COL.M	Script MATLAB de l'interface de simulation/détermination de paramètres.

*Tabl. 1 - Fichiers MATLAB et SIMULINK utilisés pour la simulation.*

### 2.3. RESULTATS

L'optimisation simultanée de l'ensemble des paramètres étant longue et difficile, parfois même divergente, la recherche de ceux-ci s'effectue dans un premier temps par simulation directe pour un « dégrossissage » puis en effectuant une détermination d'un ou plusieurs paramètres avec comme valeurs de départ celles obtenues auparavant.

L'ensemble des simulations est présentée en annexe.

Le tableau 2 fournit pour différents couples de débits gaz/liquide, les valeurs des paramètres du modèle.

Débit liquide (l/h)	Débit gaz (l/h)			
10	30			
	$\tau$ (s) 4940			
$\gamma = 7$				
50	30	47	63	80
	$\tau$ (s) 1250	$\tau$ (s) 1340	$\tau$ (s) 1325	$\tau$ (s) 1300
	$\gamma = 1.55$	$\gamma = 1.71$	$\gamma = 1.82$	$\gamma = 1.92$
	15	30	47	80
100	$\tau$ (s) 657	$\tau$ (s) 655	$\tau$ (s) 665	$\tau$ (s) 687
	$\gamma = 0.5$	$\gamma = 0.86$	$\gamma = 0.86$	$\gamma = 1.23$

Tabl. 2 - Récapitulatif des paramètres du modèle hydrodynamique.

#### 2.3.1. Dispersion liquide

Dans le cadre du modèle choisi, le nombre de Péclet ( $Pe = uL/D$  avec  $u$  la vitesse du liquide,  $D$  la dispersion liquide et  $L$  la hauteur de liquide) est relié au nombre de cellules à rétromélange et au paramètre de rétromélange selon la formule :

$$Pe = \frac{2N}{1 + 2\gamma}$$

Ceci signifie que  $\gamma$  est proportionnel à la dispersion liquide.

Débit liquide (l/h)					
10		50		100	
$Q_{G/vh}$	$\gamma$	$Q_{G/vh}$	$\gamma$	$Q_{G/vh}$	$\gamma$
30	7	30	1.55	15	0.5
		47	1.71	30	0.86
		63	1.82	47	0.86
		80	1.92	80	1.23

Débit liquide (l/h)					
10		50		100	
$Q_{G/vh}$	Pe	$Q_{G/vh}$	Pe	$Q_{G/vh}$	Pe
30	4.27	30	15.6	15	32
		47	14.5	30	23.5
		63	13.8	47	23.5
		80	13.2	80	18.5

Tabl. 3 - Paramètres de dispersion liquide.

Globalement, il est constaté une croissance de la dispersion liquide (décroissance du nombre de Péclet) avec la vitesse de gaz et une décroissance avec la vitesse de liquide (croissance du nombre de Péclet). Ces résultats semblent confirmer ceux trouvés par Iliuta *et al.* (1996), néanmoins les valeurs de Péclet obtenues dans notre cas sont plus grandes, ce qui signifie que le mélange axial dû à la dispersion axiale est négligeable. Il est délicat d'analyser plus finement les résultats obtenus dans la mesure où l'erreur cumulée est relativement importante: erreur sur les mesures, erreur due à la modélisation et erreurs d'optimisation multipliées d'autant plus que l'optimisation se fait sur plusieurs paramètres.

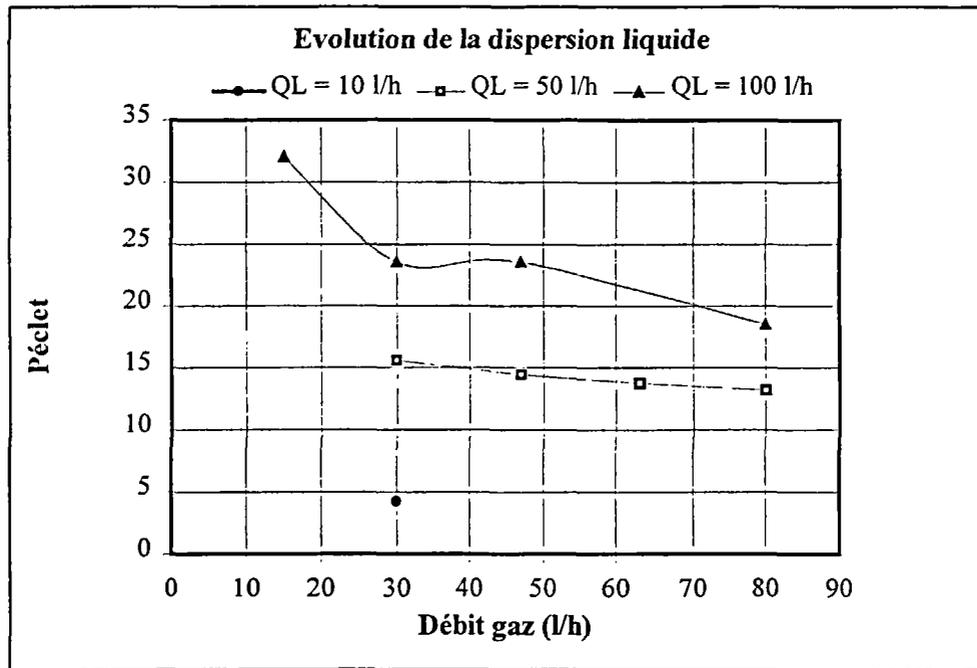


Fig. 4 - Evolution du nombre de Péclet en fonction des débits de gaz et de liquide.

### 2.3.2. Taux de rétention des phases

D'après la description du modèle,  $\tau = \frac{\varepsilon V}{Q}$

Débit liquide (l/h)					
10		50		100	
$Q_{Gvh}$	$\varepsilon_L * V$	$Q_{Gvh}$	$\varepsilon_L * V$	$Q_{Gvh}$	$\varepsilon_L * V$
30	13,7	30	17,4	15	18,3
		47	18,6	30	18,2
		63	18,4	47	18,5
		80	18,1	80	19,1

Tabl. 4 - Temps de séjour et rétention liquide.

Il est illusoire de vouloir comparer les rétentions des phases, le volume utile de la colonne ayant varié selon les expériences. De façon générale, celui-ci se situe entre 18 et 19 litres ce qui permet de conclure que pour des vitesses de liquide élevées (50 et 100 l/h) la rétention liquide peut être assimilée à 1 alors que pour une vitesse plus faible (10 l/h), cette approximation n'est plus valable.



### 3. Transfert de matière

#### 3.1. MODELE DE DETERMINATION DE $k_{La}$

Le modèle d'écoulement de la phase liquide pour la détermination du coefficient volumique de transfert de matière gaz-liquide est le même que pour l'étude hydrodynamique. L'écoulement de la phase gaz est représenté par un piston parfait, discrétisé sur l'ensemble des cellules à rétro-mélange.

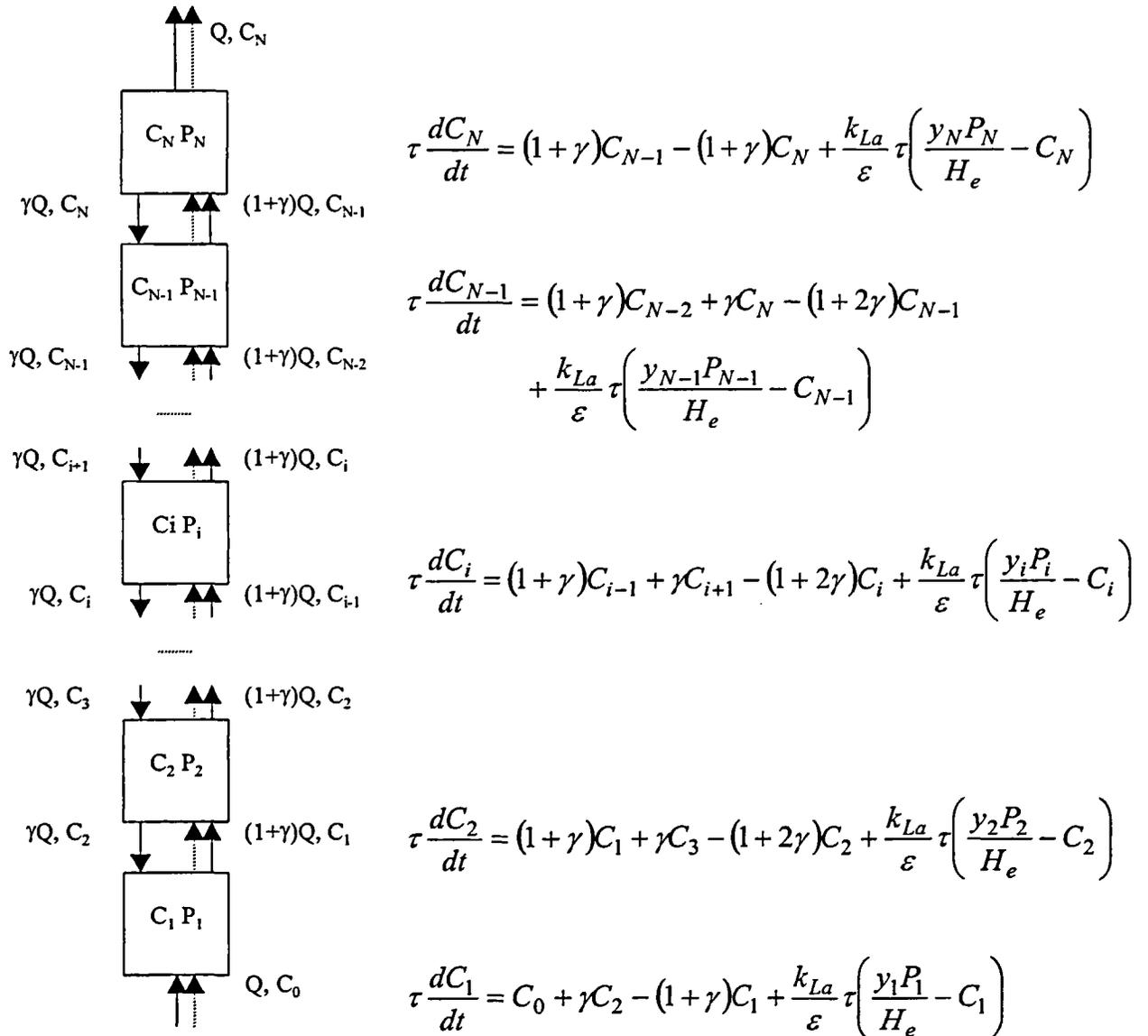


Fig. 5 - Schéma du modèle utilisé pour la détermination du coefficient volumique de transfert de matière.

où  $Q$  est le débit liquide,  $C_0$  la concentration en entrée,  $C_N$  la concentration en sortie et  $C_i$  la concentration dans le  $i^{\text{ème}}$  mélangeur,  $\gamma$  le rétro-ratio (proportion du débit entrant en rétro-mélange),  $\tau = \epsilon V / Q$  le temps de séjour dans un mélangeur,  $V = V / N$  le volume d'un mélangeur,  $\epsilon$  la fraction du volume occupée par le liquide,  $k_{La}$  le coefficient volumique de transfert de l'O<sub>2</sub> en phase liquide,  $y_i$  la fraction de O<sub>2</sub> en phase gazeuse,  $P_i$  la pression dans le  $i^{\text{ème}}$  mélangeur et  $H_e$  la constante de Henry.

Quand le gaz est de l'oxygène pur,  $y_i = 1$ . Au début de l'alimentation en gaz,  $y_i$  est nul et devient égal à 1 au bout du temps nécessaire pour atteindre le  $i^{\text{ème}}$  mélangeur. On

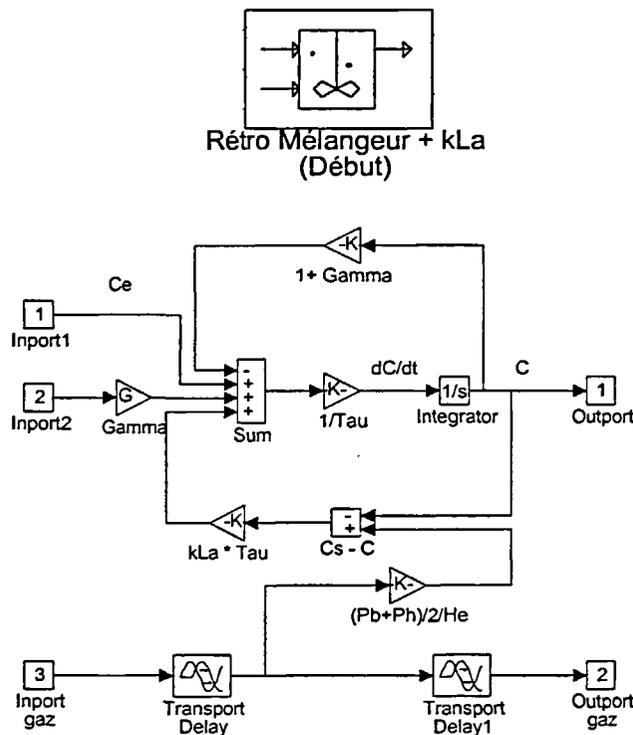
$$\text{a donc : } y_i(t) = y_0 \left( t - \left( i - \frac{1}{2} \right) r_\tau \tau \right)$$

où  $r_\tau$  est le rapport entre le temps de séjour du gaz dans un mélangeur et celui  $\tau$  du liquide et  $y_0(t)$  la fraction de gaz en alimentation prise comme la fonction échelon à l'instant 0.

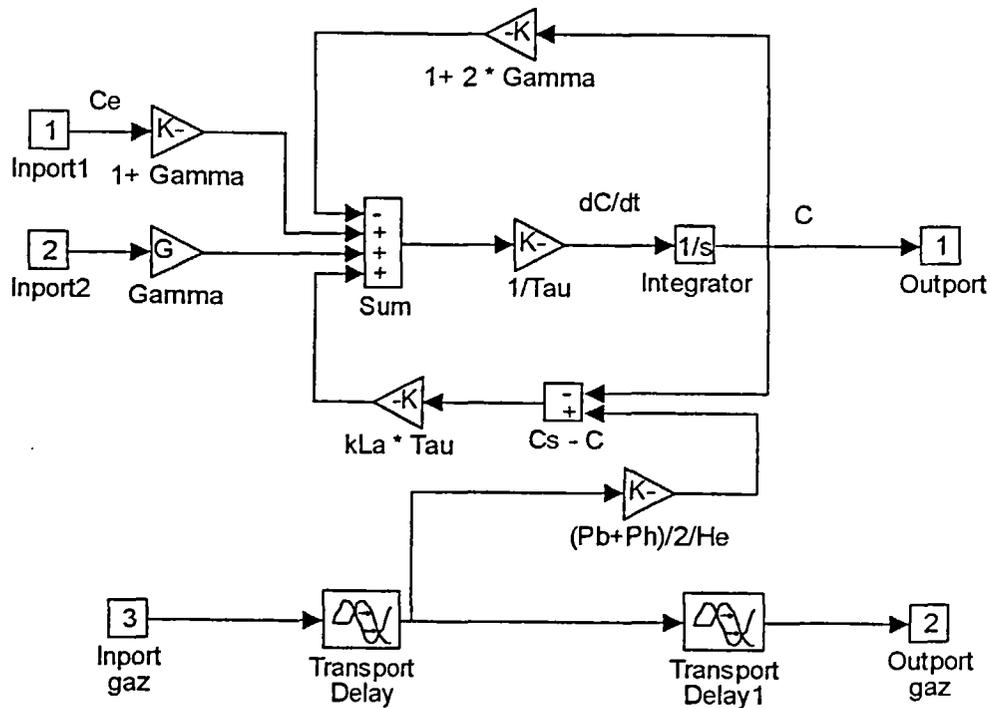
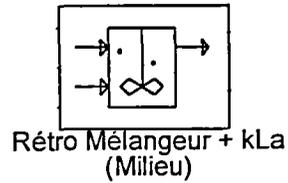
La modélisation est effectuée à l'aide de la boîte à outils SIMULINK de MATLAB pour la modélisation et la simulation de processus dynamiques.

Le modèle de colonne est donc décomposé en modèles de mélangeur parfait avec rétro-mélange pour le liquide et piston pour le gaz avec transfert de phase. Trois cas se présentent :

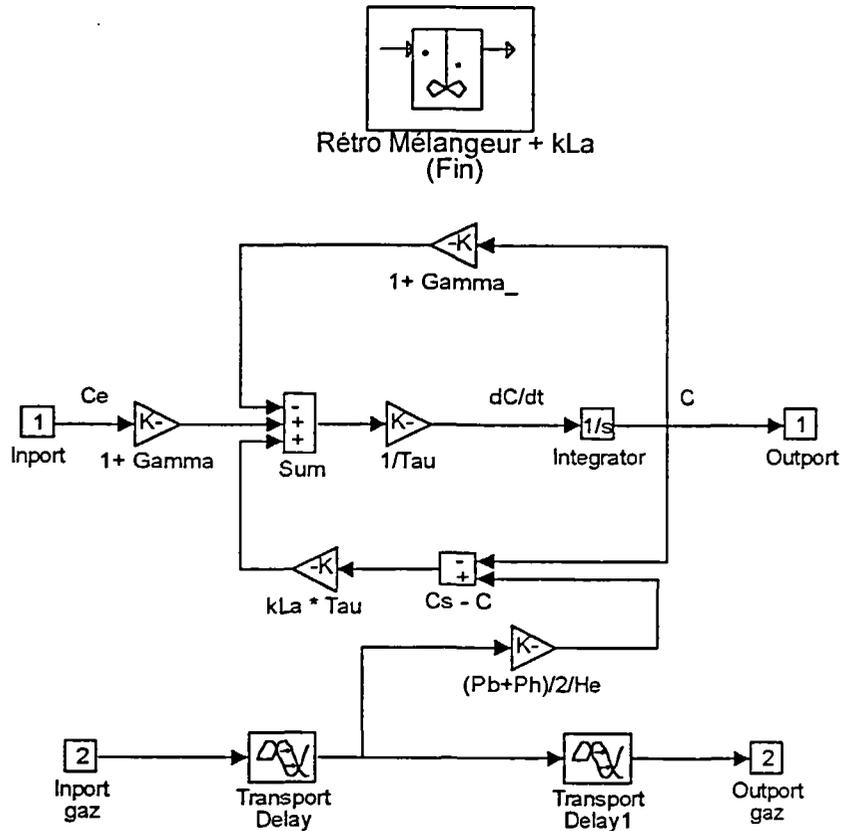
- le rétro-mélangeur de début avec sommation pondérée des deux entrées :



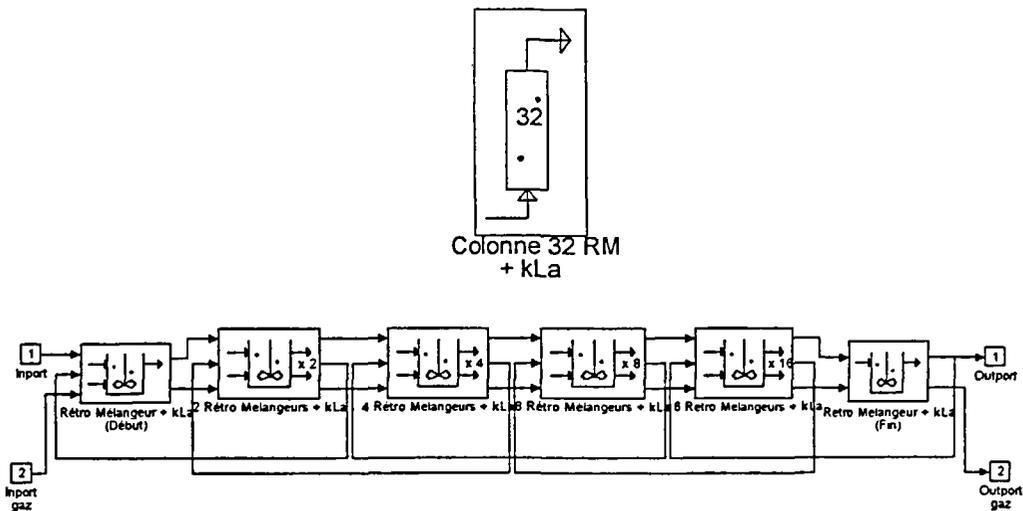
- les rétro-mélangeurs du milieu avec sommation pondérée des deux entrées différente :



- le rétro-mélangeur de fin avec pondération de l'unique entrée :



La colonne est modélisée à l'aide de 32 rétro-mélangeurs (1 de début, 30 de milieu et 1 de fin) :



Les paramètres de la colonne sont le temps de séjour total du liquide dans la colonne (le temps de séjour moyen dans chaque rétro-mélangeur est le 32<sup>ème</sup> du temps de séjour total), le rétro-ratio, le  $k_1a$  rapporté à la fraction liquide, les pressions en bas et en haut

de colonne, la constante de Henry, le rapport entre le temps de séjour du gaz et le temps de séjour du liquide :

**Colonne à 32 Rétro Mélangeurs + kLa (Mask)** ✕

Block name: Colonne 32 RM + kLa	OK
Block type: Colonne à 32 Rétro Mélang	Cancel
Colonne à 32 Rétro Mélangeurs + kLa	Help

**Temps de séjour**

TauTotal|

**Rétro-ratio**

Gam

**kLa**

kLabis

**Pression [bas haut]**

[1.25 1]

**Constante de Henry**

He

**Ratio temps de séjour gaz/liquide**

Rgaz

Tous ces modèles sont stockés dans les bases de modèles :

DTS.M	Accès aux bases des différents modèles utiles à la détermination d'une DTS.
RM_C_K.M	Base des rétro-mélangeurs manipulant la concentration dans le liquide et le transfert gaz-liquide tels que décrits ci-dessus.
COLONN K.M	Base des colonnes avec différents nombres de rétro-mélangeurs.
TESTCOk1.M	Permet la simulation de différentes colonnes avec une entrée nulle et observation des sorties.

### 3.2. SIMULATION ET DETERMINATION DU $k_{La}$

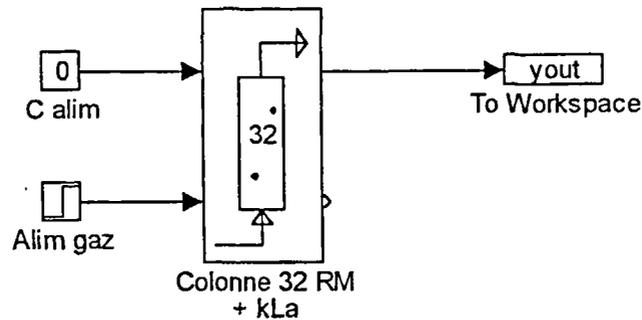
La simulation doit permettre de retrouver le profil d'une concentration en gaz dissous en sortie de colonne à partir d'une concentration nulle en entrée pour un jeu de paramètres donnés : temps de séjour total du liquide dans la colonne, rétro-ratio,  $k_{La}$ , temps de séjour du gaz dans la colonne.

La détermination de paramètres doit permettre d'obtenir les paramètres de la colonne prédisant une sortie aussi proche que possible d'une sortie échantillonnée.

Un modèle dédié à la simulation est lancé à partir d'une interface commune pour la simulation directe de la colonne ou la détermination des paramètres.

### 3.2.1. Modèle pour la simulation de la colonne

Le modèle SIMULINK suivant (fichier S\_COK.M) intervient pour la simulation :

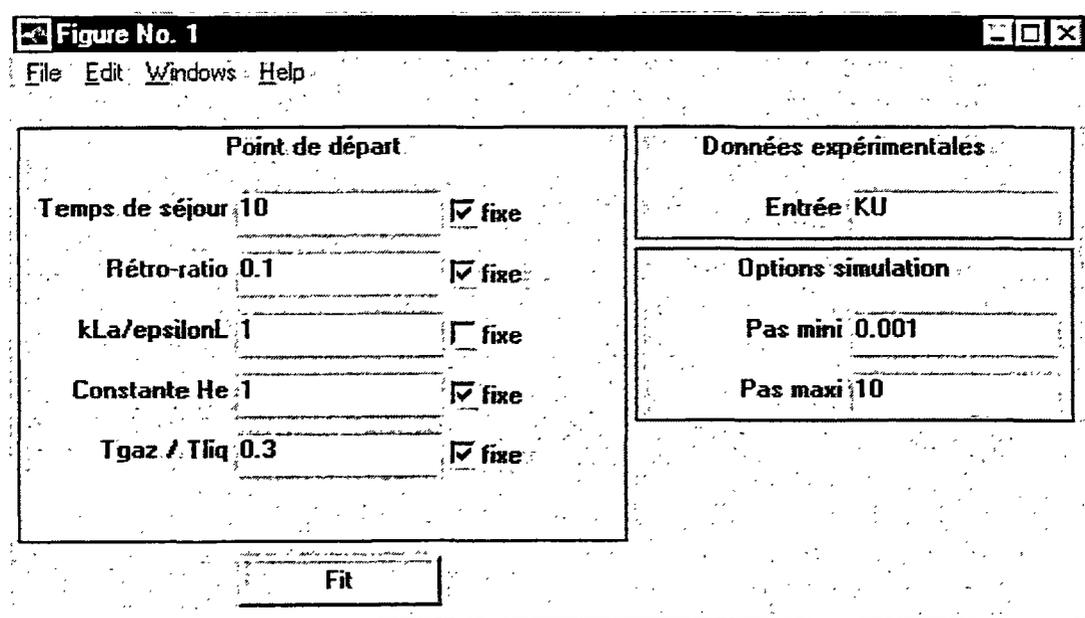


A partir d'une entrée liquide à concentration nulle et d'un échelon pour l'alimentation en gaz, il donne une sortie tabulée (variable tableau yout dans MATLAB).

Les seuls paramètres à modifier directement dans ce modèle sont les pressions en bas et en haut de colonne telles qu'indiquées plus haut.

### 3.2.2. Interface

L'interface suivante (fichier UI\_COK.M) facilite l'utilisation du modèle :



Pour lancer cette interface, il faut taper la commande : » ui\_cok, dans l'environnement de MATLAB.

Les paramètres du modèle sont :

Paramètre	Description	Variable
Temps de séjour	Temps de séjour total du liquide dans la colonne prenant en compte le débit, le volume et la fraction liquide.	TauTotal
Rétro-ratio	Proportion du débit entrant participant au rétro-mélange.	Gam
$k_a/\epsilon_L$	$k_a$ rapporté à la fraction liquide.	$k_a b_{is}$
Constante He	Constante de Henry.	He
$T_{gaz} / T_{liq}$	Rapport du temps de séjour du gaz sur le temps de séjour du liquide.	Rgaz

Les données expérimentales sont enregistrées dans un fichier avec l'extension .PRN obtenu par sauvegarde au format PRN (fichier texte séparé par des blancs) d'une feuille de calcul EXCEL formée de deux colonnes :

4. instant d'échantillonnage,
5. sortie calée à 0.

Le nom du fichier (sans l'extension .PRN) est entré dans le champ « Entrée » des « Données expérimentales ».

Les options de simulation les plus appropriées sont :

- pas mini = 0.001,
- pas maxi = 10.

### 3.2.3. Simulation directe

Pour effectuer une simulation directe, il faut :

- cocher la case « fixe » de tous les paramètres du modèle (point de départ),
- entrer les valeurs des paramètres,
- entrer le nom du fichier des données expérimentales (sans l'extension),
- vérifier les options de simulation,
- presser le bouton « Fit ».

Un graphe donne alors la sortie expérimentale en jaune et la sortie calculée en violet, ainsi que les valeurs des paramètres et l'écart quadratique entre les deux courbes.

### 3.2.4. Détermination de paramètres

Pour effectuer une détermination de paramètres, il faut :

- cocher la case « fixe » de tous les paramètres connus du modèle et enlever la coche sur ceux à déterminer (point de départ),
- entrer les valeurs des paramètres connus et une valeur de départ de recherche pour ceux à déterminer,
- entrer le nom du fichier des données expérimentales (sans l'extension),
- vérifier les options de simulation,
- presser le bouton « Fit ».

Un graphe donne alors la sortie expérimentale en jaune et la sortie calculée en violet, ainsi que les valeurs des paramètres et l'écart entre les deux courbes, à chaque itération (points calculés lors de la recherche).

A la fin de la recherche, un nouveau graphe donne les états du système : concentrations dans les différents mélangeurs au cours du temps.

### 3.2.5. Fichiers MATLAB et SIMULINK

Fichier	Description
AJUS_COK.M	Fonction MATLAB lançant la simulation directe ou la détermination de paramètres du modèle de colonne.
COLONN K.M	Base des colonnes avec différents nombres de rétro-mélangeurs.
DTS.M	Accès aux bases des différents modèles utiles à la détermination d'une DTS.
EC_COK.M	Fonction MATLAB lançant la simulation du modèle de colonne, calculant l'écart quadratique entre la sortie expérimentale et la sortie calculée et affichant le graphe de ces deux courbes.
RM_C_K.M	Base des rétro-mélangeurs manipulant la concentration dans le liquide et le transfert gaz-liquide tels que décrits ci-dessus.
S_COK.M	Modèle SIMULINK pour la simulation du modèle de colonne.
TESTCOK1.M	Permet la simulation de différentes colonnes avec une entrée nulle et observation des sorties.
UI_COK.M	Script MATLAB de l'interface de simulation/détermination de paramètres.

## 3.3. RESULTATS

### 3.3.1. Obtention des $k_L a$ pour l'oxygène

Trois expériences ont été réalisées avec une sonde à oxygène ORION, reliée à une centrale d'acquisition, qui semblait saturée pour des concentrations en oxygène dissous supérieures à 16 mg/l. Il n'a donc été pris en compte que les résultats des débuts de ces expériences.

Les autres l'ont été avec une sonde Orbisphère et une acquisition de données « manuelle ». Au total, cela fait huit expériences dont les conditions opératoires sont résumées dans le tableau ci-après, Orion signifiant l'emploi de la sonde du même nom :

Débit liquide l/h	Débit gaz l/h			
	10	15	47	
50	15 ORION	30 ORION	47 ORION	63
100	47	80		

Tabl. 5 - Conditions opératoires pour l'étude de transfert de matière.

Pour les débits de liquide de 50 et 100 l/h, les paramètres  $\tau$  et  $\gamma$  estimés lors des expériences sur l'hydrodynamique ont été utilisés et l'optimisation des courbes ne s'est faite que sur le coefficient de Henry (He),  $k_L a$  et le rapport entre le temps de séjour du gaz et celui du liquide. Pour le débit de liquide de 10 l/h, les paramètres hydrodynamiques correspondant aux débits de gaz utilisés n'ayant pas été déterminés, l'optimisation s'est également faite sur  $\tau$  et  $\gamma$  en prenant comme valeurs de départ celles correspondant au débit de gaz le plus proche.

Il faut préciser que lors de l'optimisation, le coefficient de Henry qui normalement est une constante, est considéré comme une variable puisqu'il est dépendant de la température non connue précisément pour chaque expérience. De plus, c'est de lui et de la pression tout au long de la colonne que dépend la concentration en oxygène dissous à saturation. La perte de charge pour chaque débit de gaz n'ayant pas été mesurée et celle-ci étant fixée pour l'optimisation, cette dépendance est également traduite par une variation de la constante de Henry.

Débit liquide (l/h)					
10		50		100	
$Q_{G l/h}$	$k_L a (s^{-1})$	$Q_{G l/h}$	$k_L a (s^{-1})$	$Q_{G l/h}$	$k_L a (s^{-1})$
15	1.97E-03	15	1.57E-03	47	4.96E-03
47	5.67E-03	30	2.27E-03	80	7.22E-03
		47	2.77E-03		
		63	5.55E-03		

Tabl. 6 - Valeurs de  $k_L a$  obtenues.

Si l'écoulement de la phase liquide est considéré comme un piston parfait, l'équation de transfert de matière s'écrit :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z = \left. \frac{-1}{\tau} \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t - k_L a (C^* - C)$$

En se plaçant à  $z$  constant en haut de la colonne, il vient :

$$C = C^* (1 - e^{-k_L a t})$$

En ajustant aux courbes expérimentales un modèle d'exponentielle décroissante, il est facile d'obtenir des valeurs de  $k_L a$ .

Débit liquide	Débit gaz	$k_L a$
l/h	l/h	$s^{-1}$
50	63	6.05E-03
100	47	5.35E-03
100	80	6.33E-03
10	15	2.16E-03
10	47	6.03E-03
50	15	2.23E-03
50	30	3.10E-03
50	47	4.07E-03

Tabl. 7 - Valeurs obtenues en considérant l'écoulement liquide piston parfait.

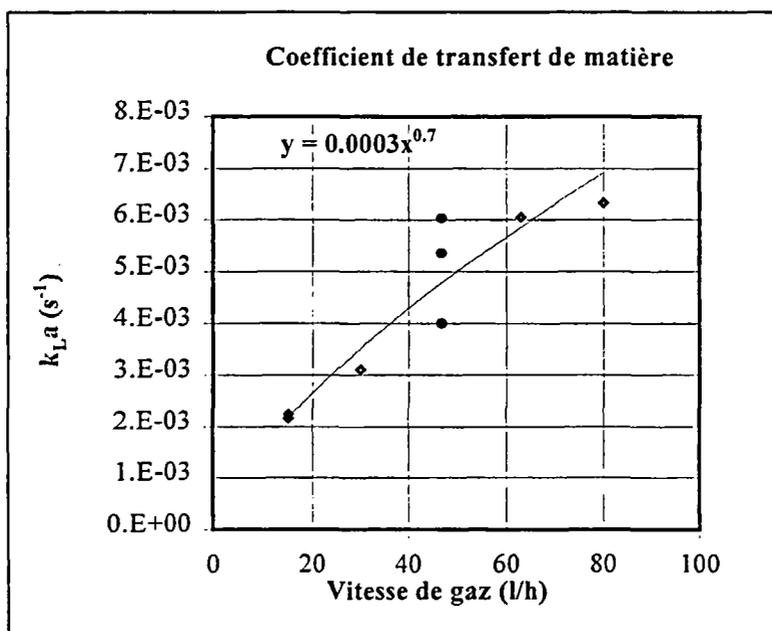


Fig. 6 - Evolution du  $k_L a$  obtenu avec l'écoulement piston parfait.

Pour le modèle d'écoulement piston parfait, le coefficient volumique de transfert de matière est surestimé par rapport à la réalité. En effet en considérant un piston parfait, le système biphasique passe moins de temps dans la colonne ce qui fait que la dissolution est moins importante et donc la valeur du  $k_L a$  surestimée pour obtenir les mêmes concentrations en oxygène dissous.

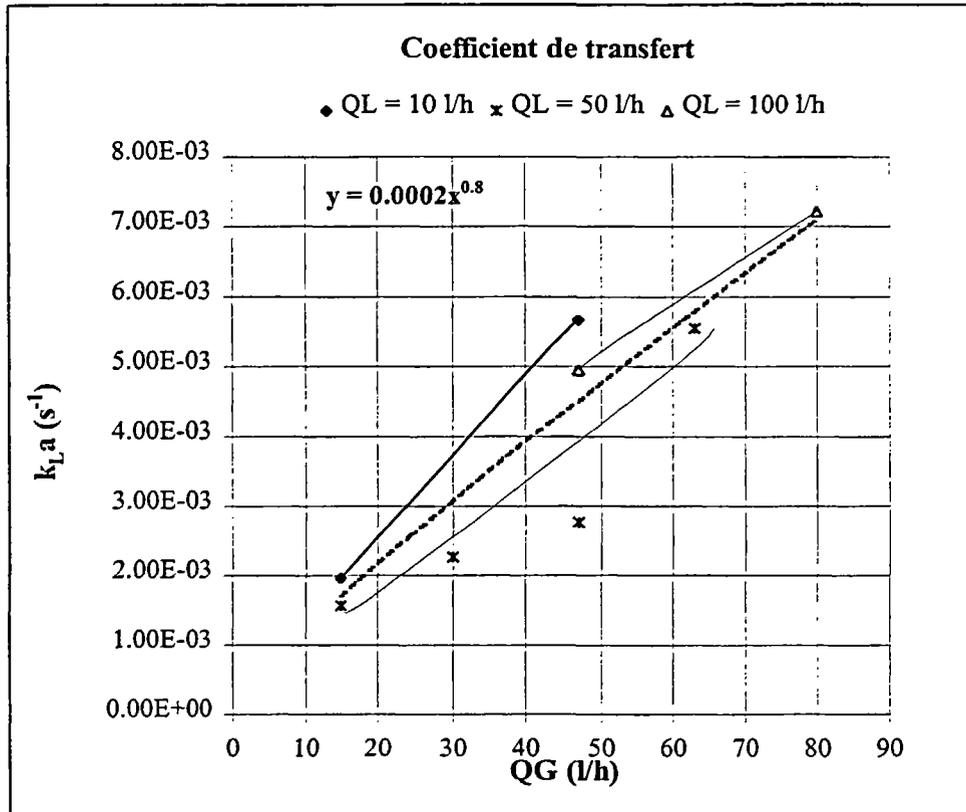


Fig. 7 - Evolution du  $k_L a$  obtenu avec l'écoulement piston dispersif.

En admettant que le  $k_L a$  varie peu avec le débit liquide, les valeurs obtenues peuvent être corrélées par l'équation :

$$k_L a = 0.0002 Q_G^{0.8}$$

Où  $k_L a$  est exprimé en secondes<sup>-1</sup> et  $Q_G$  en l.h<sup>-1</sup>. Cette corrélation est de la forme de celle basée sur la théorie du transfert de matière de Higbie et de la théorie de la turbulence isotrope de Kolmogorof :

$$k_L a = b u_G^n$$

D'après Iliuta et al. (1996),  $k_L a$  semble être indépendant de la vitesse de gaz mais augmente avec la vitesse de liquide, les valeurs obtenues l'étant pour des vitesses de gaz beaucoup plus élevées que celles de la présente étude.

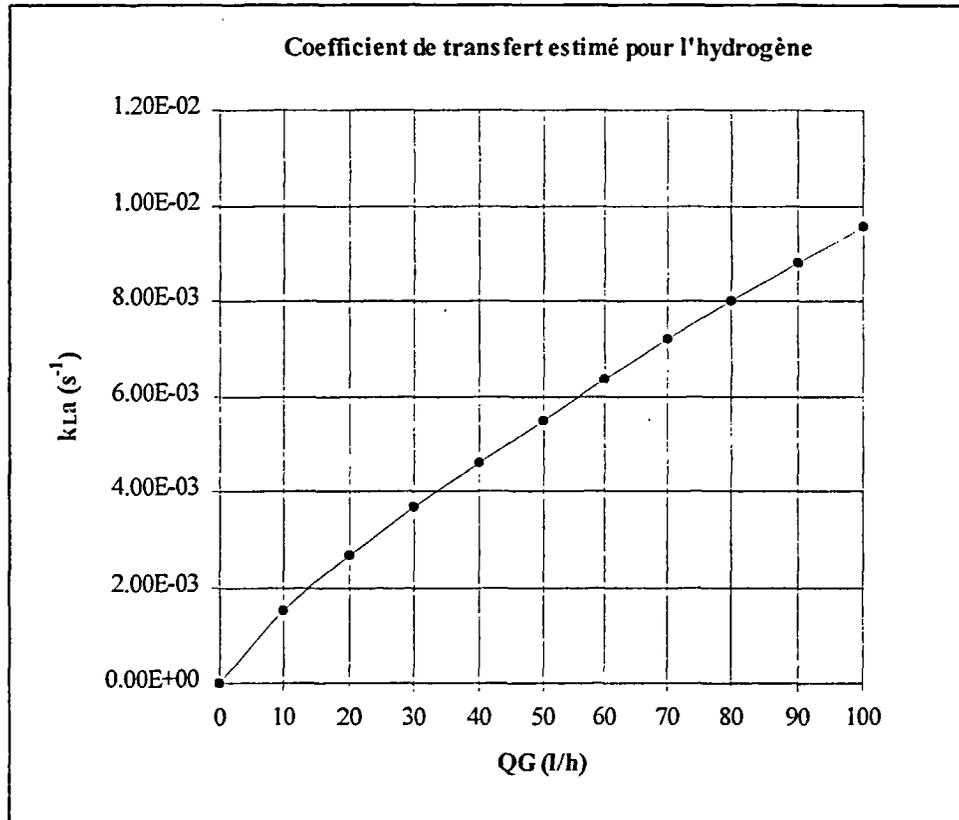
### 3.3.2. Obtention des $k_L a$ pour l'hydrogène

En appliquant les théories du renouvellement de surface (Higbie, 1935 ; Danckwerts, 1951),

$$\frac{k_L a, O_2}{k_L a, H_2} = \left[ \frac{D_{O_2}}{D_{H_2}} \right]^{0.5}$$

Les valeurs des diffusivités sont prises dans le « Chemical engineers' handbook » (Perry et Chilton, 1973). Soit en remplaçant  $k_{L,a}$  de l'oxygène par la corrélation obtenue :

$$k_{L,a,H_2} = 2.4 * 10^{-4} Q_G^{0.8}$$



*Fig. 8 - Graphe fournissant le  $k_{La}$  pour l'hydrogène.*

Ces valeurs constituent une bonne approximation des valeurs du coefficient de transfert de matière pour l'hydrogène. Néanmoins elles sont à relativiser dans la mesure où celui-ci n'a pas été mesuré directement, mais est déduit de résultats concernant un autre gaz, que de plus lors de l'utilisation en maquette chaude le milieu aqueux n'est pas de l'eau pure et qu'il faut également tenir compte de l'absorption simultanée du  $CO_2$ .

## Conclusion

Le choix d'un réacteur devant fonctionner dans des conditions hydrodynamiques et énergétiques optimales, est conditionné par une parfaite connaissance des différents paramètres qui caractérisent ces phénomènes. Ensuite, le dimensionnement et l'extrapolation du réacteur nécessitent l'établissement d'un modèle mathématique comportant une théorie de l'absorption avec réaction chimique, en rapport avec la réalité et bien adapté à l'objectif visé.

L'obtention d'un modèle hydrodynamique et des valeurs du coefficient volumique de transfert permet, dans le cas de l'étude pilote de déterminer le régime de fonctionnement à partir de la valeur du critère de Hatta (Villermaux, 1993) et de savoir si le débit de gaz est susceptible d'être limitant. Pour ce qui est de l'extrapolation industrielle, c'est grâce au modèle complet que l'on peut déterminer les caractéristiques géométriques ainsi que les limites de fonctionnement du réacteur industriel.

Au cours de cette étude, il a donc été mis au point un modèle d'écoulement de la phase liquide, piston avec dispersion axiale, pour différents débits de gaz et de liquide. Des valeurs du coefficient de transfert volumique ont été données également pour différents débits de gaz et de liquide. Il faut savoir que ce paramètre est très important et difficilement extrapolable à partir de corrélations de la littérature. Les conductances de transfert  $k_L$  varient peu et sont généralement de l'ordre de  $5.10^{-5}$  à  $5.10^{-4}$   $m.s^{-1}$  (Villermaux, 1993), et le produit  $k_L a$  varie donc essentiellement avec l'aire interfaciale  $a$ . Cette dernière dépendant beaucoup de la configuration du réacteur, c'est pourquoi il est plus judicieux de mesurer le  $k_L a$  pour le type de réacteur utilisé.

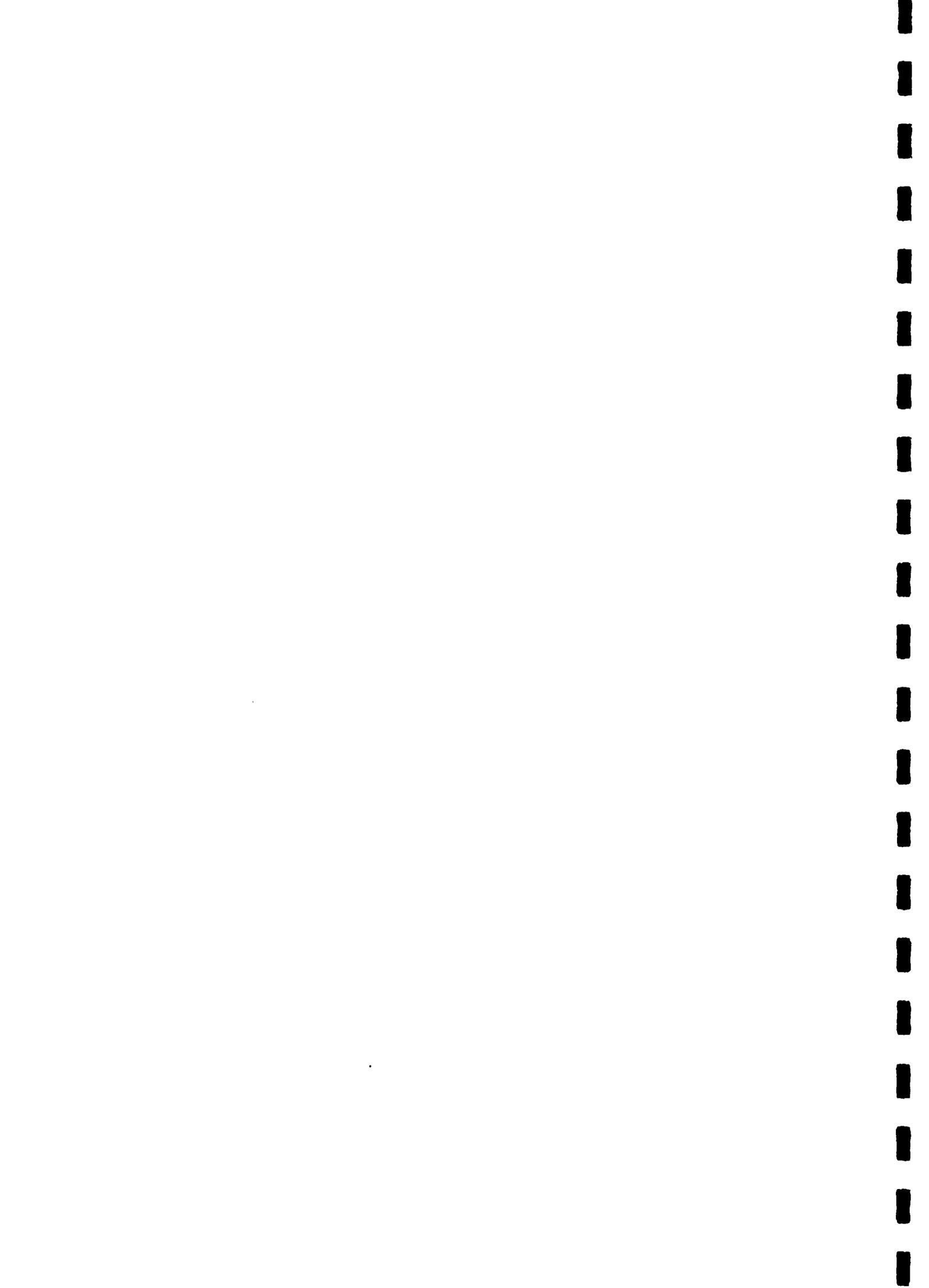
Les logiciels MATLAB et SIMULINK ont permis des résolutions mathématiques plus simples et des interfaces plus conviviales avec l'utilisateur.

Enfin, la mise en commun de compétences pluridisciplinaires : génie chimique, biologique, analyse et informatique ont permis de réaliser et de traiter de manière satisfaisante les résultats expérimentaux dans un minimum de temps.

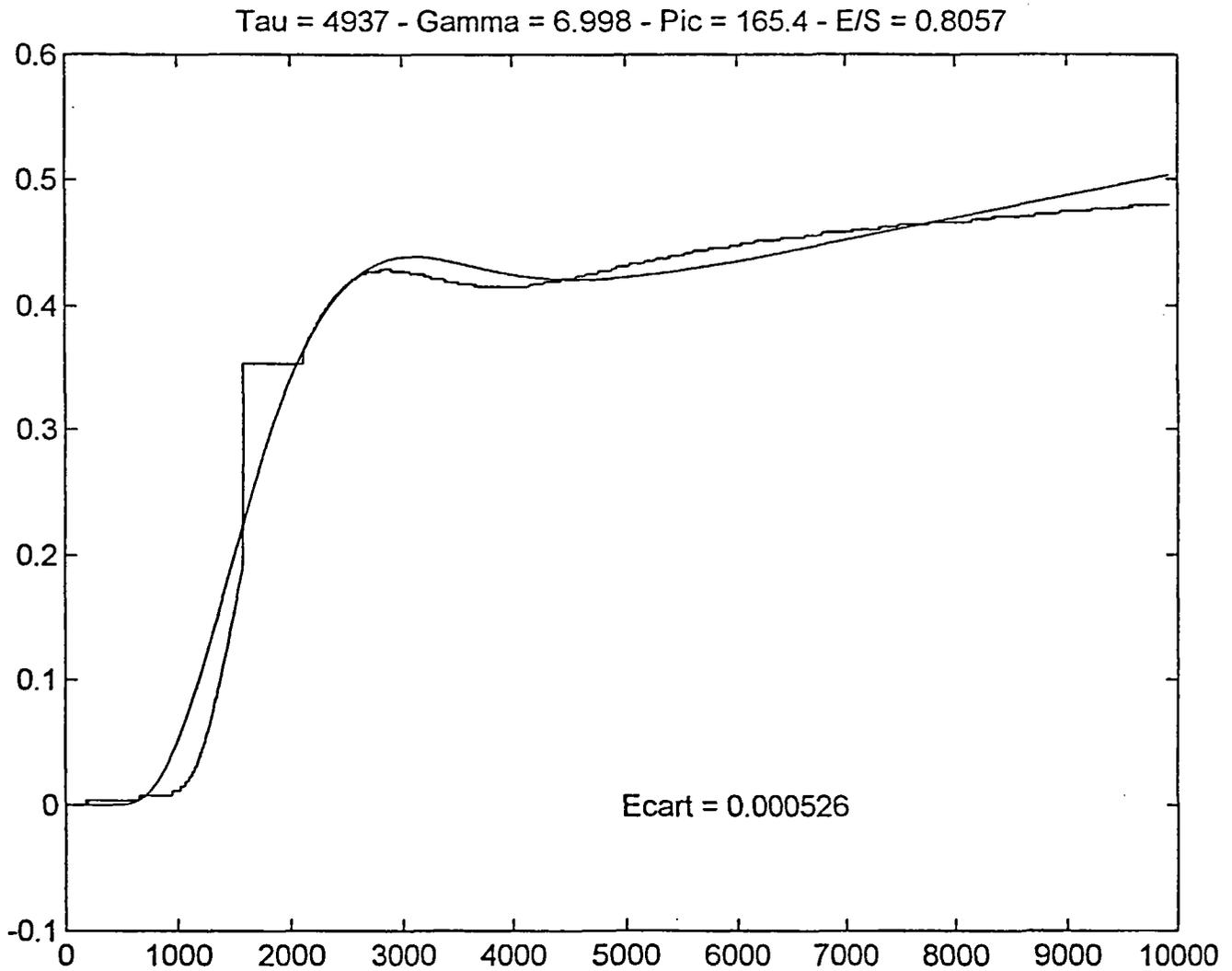


## **Bibliographie**

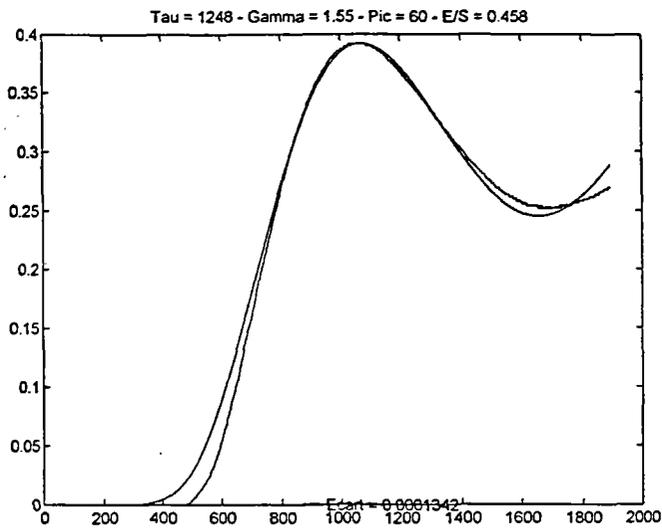
- Charpentier J.C. (1996) - Dimensionnement des réacteurs polyphasiques : les colonnes à garnissage.
- Danckwerts P.V. (1951) - *Ind. Eng. Chem.* (43), pp. 1460.
- Higbie R. (1935) - *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* (35), pp. 365.
- Iliuta I., Thyriou F.C., Mutean O. (1996) - Hydrodynamic characteristics of two-phase flow through fixed beds : air /newtonian and non-newtonian liquids. *Chemical Engineering Science* (51), pp. 4987-4995.
- Nguyen-Tien K., Patwari K., Schumpe A.N., Deckwer W.P. (1985) - Gas-liquid mass transfer in fluidized particle beds. *AIChE Journal* (31), pp. 194-201.
- Perry R.H., Chilton C.H. (1973) - *Chemical Engineering Handbook*.
- Tirnoveanu M. (1998) - Etude comparative de modèles d'écoulement dans une colonne à garnissage. – Université « Polithenica » de Timisoara, Roumanie.
- Villiermaux J. (1993) - Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. *TEC et DOC Lavoisier*.



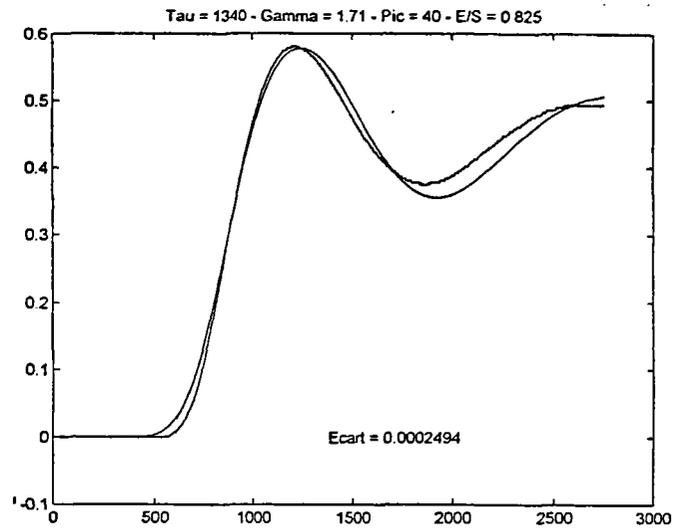




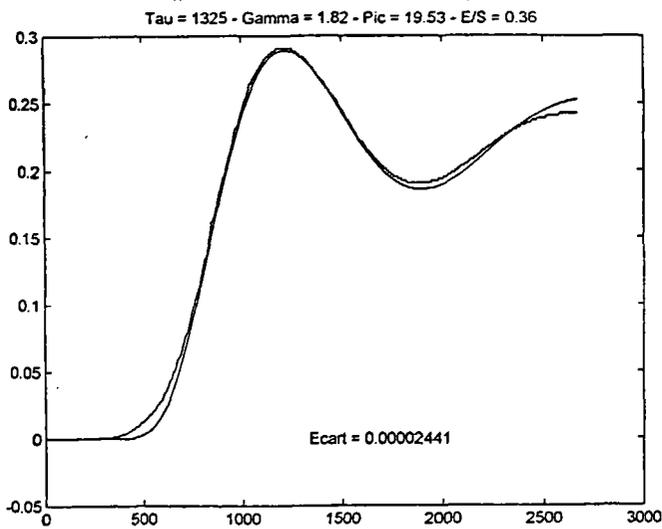
*Annexe 2 - Simulation hydrodynamique pour un débit liquide de 10 l/h et gaz de 30 l/h.*



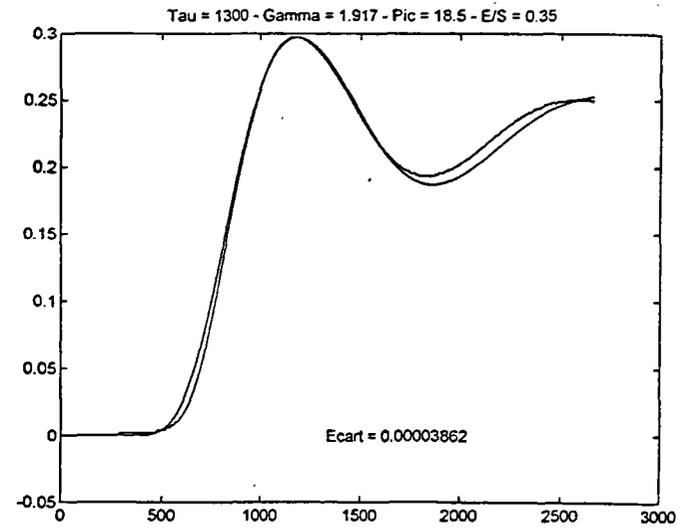
Débit de gaz 30 l/h



Débit de gaz 47 l/h

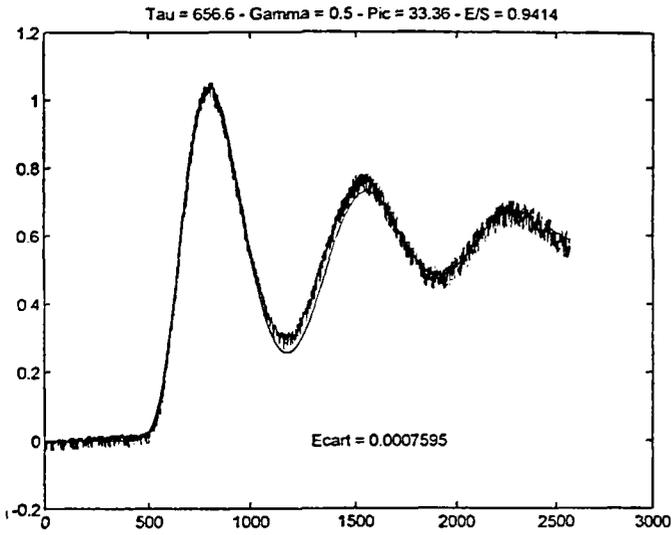


Débit de gaz 63 l/h

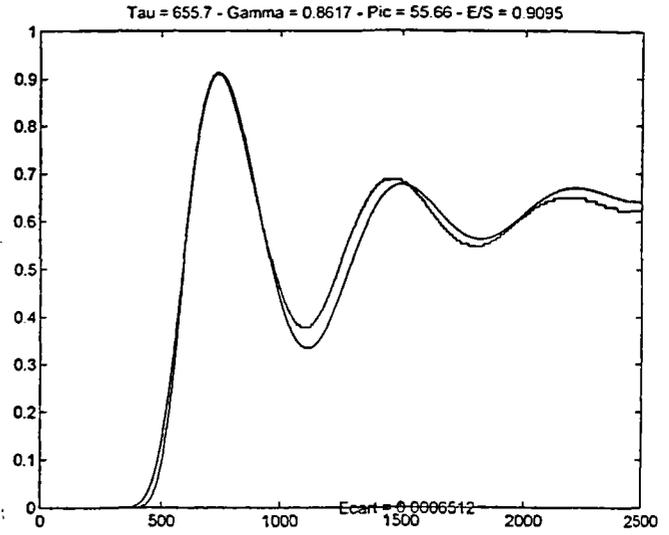


Débit de gaz 80 l/h

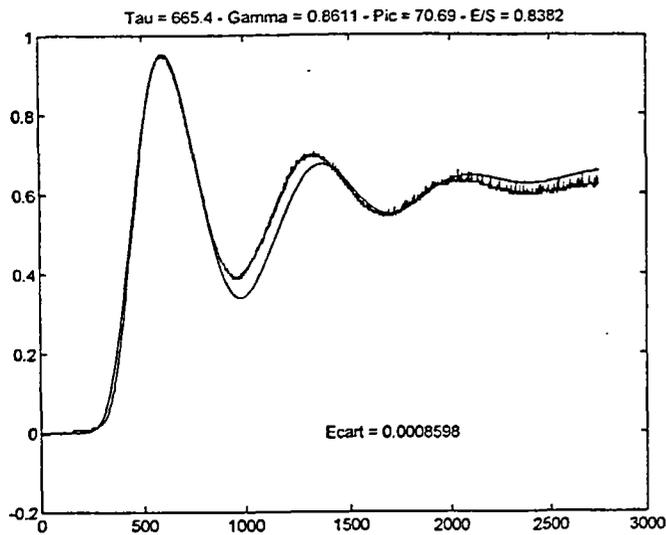
*Annexe 3 - Simulation hydrodynamique pour un débit liquide de 50 l/h.*



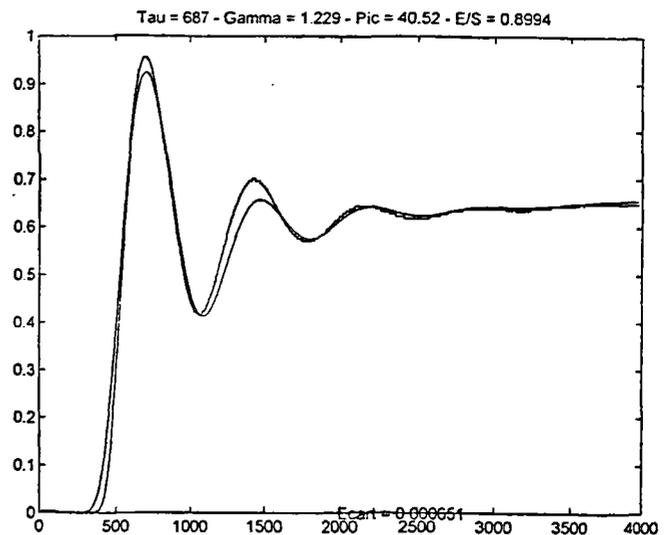
Débit de gaz 15 l/h



Débit de gaz 30 l/h



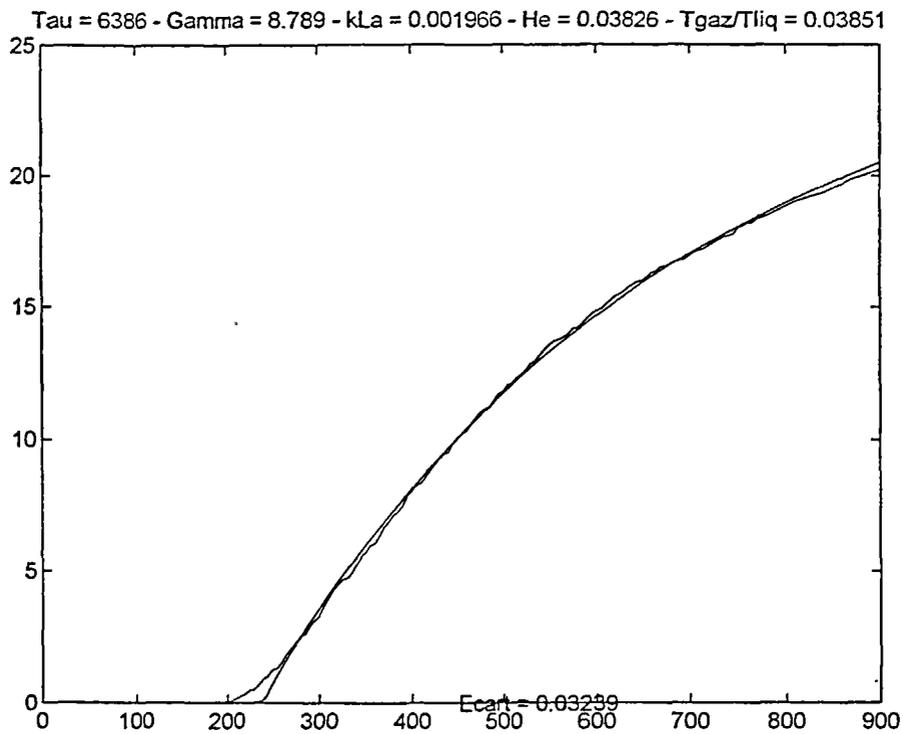
Débit de gaz 47 l/h



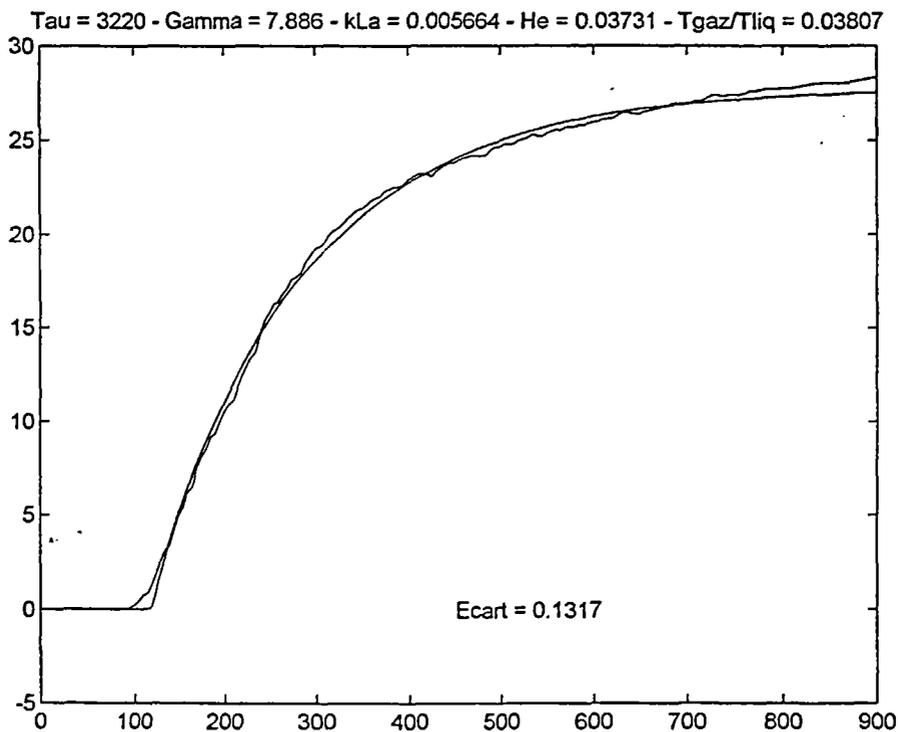
Débit de gaz 80 l/h

*Annexe 4 - Simulation hydrodynamique pour un débit liquide de 100 l/h.*

Hydrodynamique et transfert d'une colonne à garnissage

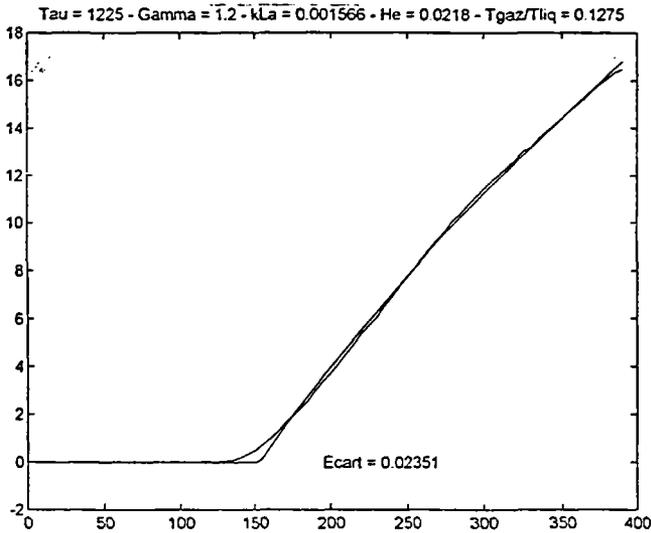


Débit de gaz 15 l/h

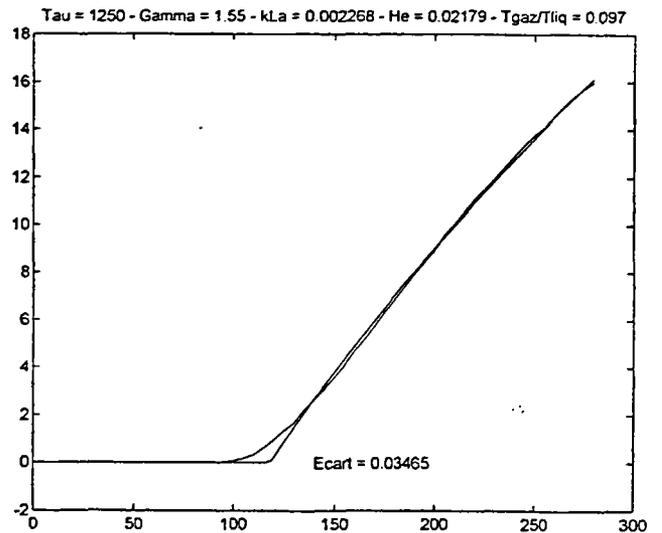


Débit de gaz 47 l/h

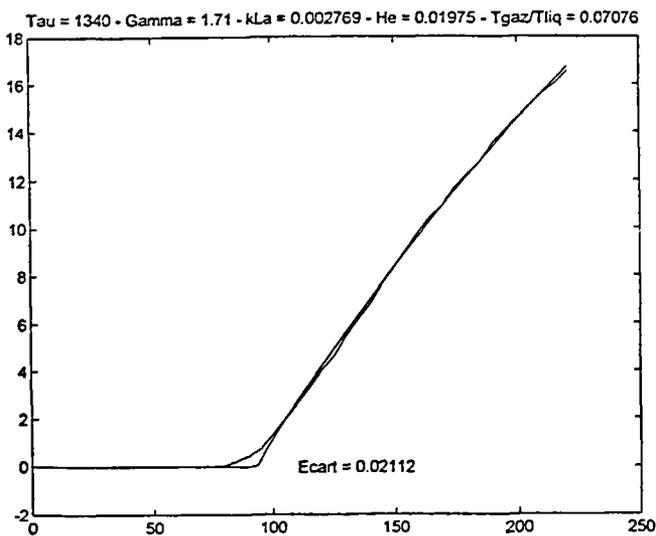
*Annexe 5 - Simulation du transfert pour un débit liquide de 10 l/h.*



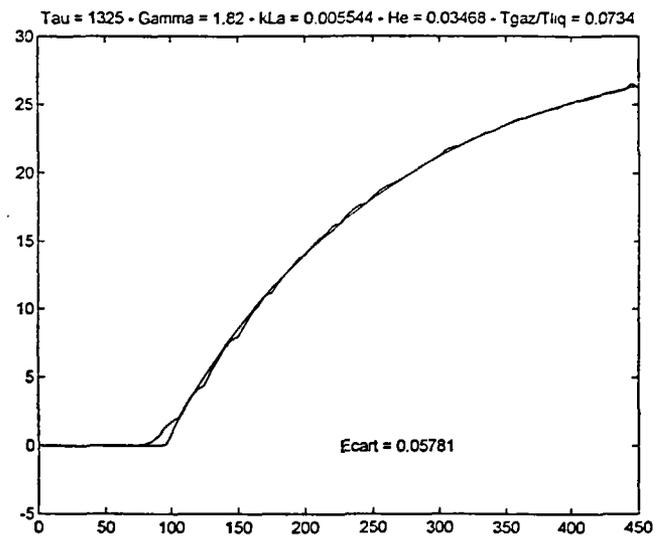
Débit de gaz 15 l/h



Débit de gaz 30 l/h



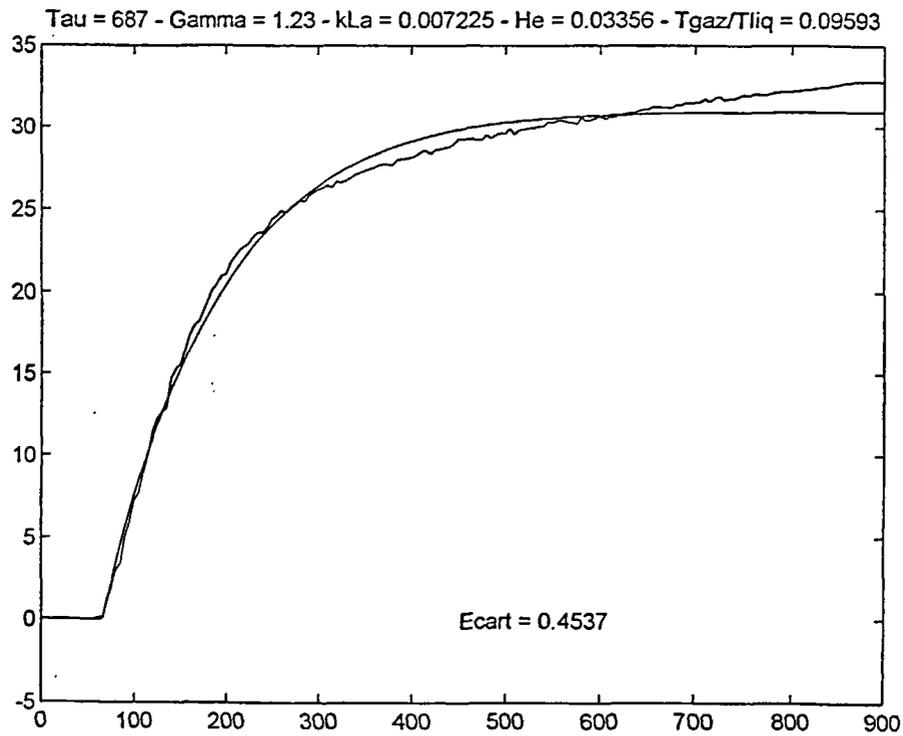
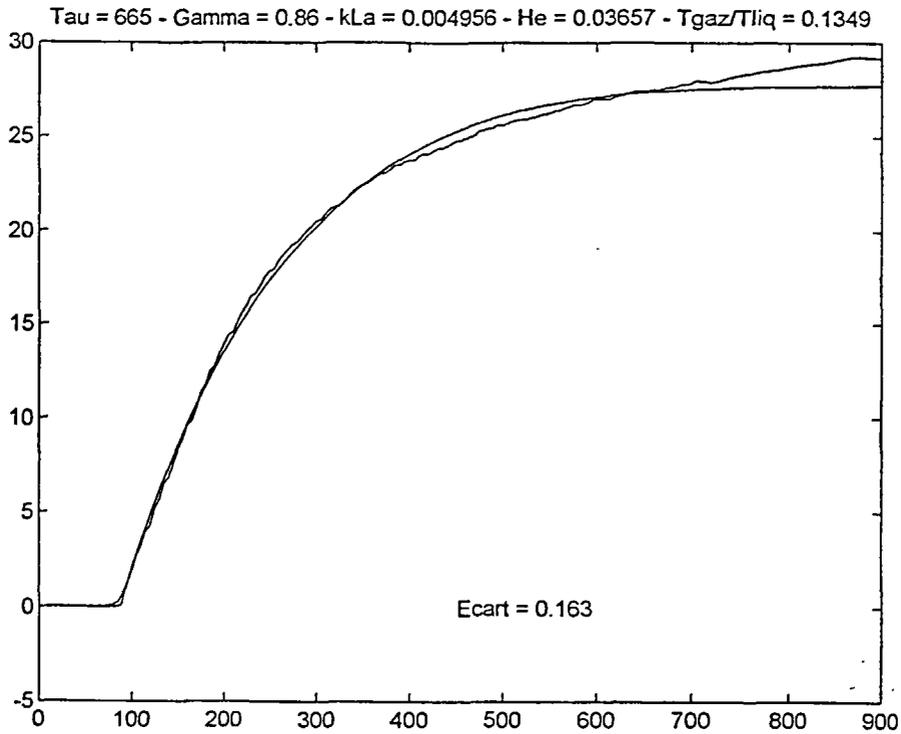
Débit de gaz 47 l/h



Débit de gaz 63 l/h

Annexe 6 - Simulation du transfert pour un débit liquide de 50 l/h.

*Hydrodynamique et transfert d'une colonne à garnissage*



*Annexe 7 - Simulation du transfert pour un débit liquide de 100 l/h.*

**BRGM**  
Service Reprographie  
Impression et façonnage