

Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène : application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique

Robin Degrave

▶ **To cite this version:**

Robin Degrave. Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène : application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. INSA de Toulouse, 2015. Français. NNT : 2015ISAT0031 . tel-01244845

HAL Id: tel-01244845

https://theses.hal.science/tel-01244845

Submitted on 16 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National des Sciences appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)*
Discipline ou spécialité : *Dynamique des fluides*

Présentée et soutenue par *Robin DEGRAVE*
Le *15/10/2015*

Titre : *Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène : Application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique*

JURY

Marie-Hélène MANERO	*Professeur, Université de Toulouse*	*Présidente du jury*
Stephan BROSILLON	*Professeur, Université de Montpellier*	*Rapporteur*
Jean TOUTAIN	*Maître de conférences, Université de Bordeaux*	*Rapporteur*
Éric PUZENAT	*Chargé de Recherche, CNRS*	*Examinateur*
Mathieu JACOB	*Ingénieur en traitement des eaux, TOTAL*	*Invité*
Philippe SCHMITZ	*Professeur, Université de Toulouse*	*Directeur de thèse*
Arnaud COCKX	*Maître de conférences, HDR, Université de Toulouse*	*Co-Directeur de thèse*

Ecole doctorale : *MEGEP*
Unité de recherche : *Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés*
Directeur(s) de Thèse : *Philippe SCHMITZ et Arnaud COCKX*
Rapporteurs : *Stephan BROSILLON et Jean TOUTAIN*

Remerciements

Merci...

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP) à l'INSA de Toulouse. Elle a été menée dans le cadre du projet ANR "Aquaphotex".

Je tiens à remercier, en premier lieu, mes deux directeurs de thèse : Arnaud Cockx et Philippe Schmitz. Merci de m'avoir fait confiance en me choisissant pour ce projet. J'ai pu profiter de vos compétences scientifiques qui m'ont fait progresser dans de nombreux domaines. Je vous suis reconnaissant de m'avoir fourni ces atouts précieux pour ma vie professionnelle future. Je tenais aussi à saluer votre encadrement qui a été parfaitement adapté à ma personnalité. Vous m'avez laissé une grande autonomie dans les moments où tout allait bien et vous m'avez épaulé quand c'était un peu plus dur. J'espère pouvoir rediscuter avec vous de ces petites anecdotes qui rendent une thèse unique. C'est avec une grande amitié que je vous redis MERCI.

J'aimerais ensuite remercier les membres du jury de ma thèse. Merci à Stephan Brosillon et Jean Toutain d'avoir rapporté mon manuscrit de thèse et à Marie-Hélène Manero d'avoir présidé ma soutenance. Merci à Mathieu Jacob et Patrick Baldoni d'avoir collaboré par leurs touches industrielles.
Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du consortium Aquaphotex (Laure, Cédric, Chantal). Un merci partiulier à Eric Puzenat d'avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse et à Chloé pour nos nombreux échanges scientifiques.
Je souhaiterais, par ailleurs, remercier l'ensemble du Hall GPE du LISBP. Un merci spécial au support technique et notamment José Moreau pour son aide et surtout pour sa bonne humeur communicative. Enfin, merci aux thésards/post-docs/stagiaires qui m'ont accompagné pendant ces trois années. Un petit clin d'oeil à Nour, David, Claire et Matthias qui ont commencé en même temps que moi. Les congrès, les déjeuners au RU ou les pauses café resteront comme de très bons souvenirs de ces trois années et j'espère que nos chemins se recroiseront.

Mes remerciements vont aussi à mes amis d'ici et d'ailleurs. Une dédicasse aux poitevins : cette thèse, c'est aussi la vôtre... Merci aussi à la bande de l'ENSEIRB Matmeca ! Une bise particulière à Guillaume, Simon, Loys et Kevin : comme quoi la mécaflu, ça crée de belles amitiés et de belles discussions de comptoir. Je remercie, avec une certaine émotion, la team MPG pour son forum, ses valises a Nanard, ses apéros

tempêtes, sa passion de la liguain et ses couscous à 15 euros... Enfin, Merci Benjamin d'être tout simplement mon meilleur ami.

Je termine ces remerciements par ma famille. Merci Papy d'être venu assister à ma soutenance, ta présence était aussi stimulante que touchante. J'en profite pour envoyer une pensée à mes trois autres grands-parents qui ne m'ont, hélas, pas vu devenir docteur. J'adresse, bien sûr, un remerciement plein d'humilité à mes parents. Merci Papa et Maman, vous rendre fier constitue ma principale motivation et la modeste réponse que je puisse apporter à tout ce que vous avez fait pour moi. Merci de votre soutien infaillible, de croire en moi et d'être là pour partager mes joies et mes doutes.

Merci à toi, Céline. Tu es bien sûr une actrice incontournable de cette thèse, le pilier de ma vie actuelle et future. Tu me fais aller vers l'avant et surmonter tous les obstacles sur notre route. Ton sourire a été l'ingrédient principal de la réussite de cette thèse. Merci mon coeur.

Mes derniers mots seront ceux d'un petit frère pour sa grande soeur. Merci Marie, tu es certainement la plus belle personne que je connaisse, tu as toujours été mon exemple. Je tenais à te montrer toute ma reconnaissance en te dédiant cette thèse.

Résumé

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée et son utilisation est répandue dans le traitement de l'eau. Cette thèse traite de la dépollution d'eau au sein d'un réacteur original mettant en œuvre un textile lumineux photocatalytique. Le textile est composé de fibres optiques parallèles situées sur une face d'un tissu fibreux. L'unité d'un tel système est assurée par des points de liage répartis périodiquement fixant les fibres optiques au tissu. Un traitement de microtexturation des fibres optiques permet la création d'une multitude de trous sur leur surface latérale. Une émission de lumière macroscopiquement homogène est provoquée lors de la connexion des fibres optiques à une lampe UV. Un dépôt de catalyseur, tel que le dioxyde de titane, sur l'intégralité du textile, conjuguée au rayonnement UV induit une activité photocatalytique.

Cette thèse consiste à l'étude des phénomènes agissant dans un dispositif intégrant le textile lumineux photocatalytique. Dans ce réacteur plan modèle, le textile est confiné entre deux plaques et un écoulement unidirectionnel parallèle aux fibres optiques est mis en œuvre. La dépollution d'un fluide par photocatalyse résulte du couplage de plusieurs mécanismes : écoulement, transport et réaction. Des modèles numériques sont ainsi développés sur un volume élémentaire représentatif du textile (appelé RVE) pour simuler la dépollution d'une eau comportant une molécule test, à l'échelle microscopique. Cette géométrie est choisie en tenant compte des caractéristiques structurelles du textile photocatalytique. La première étape est l'analyse de l'hydrodynamique au sein du textile, qui couple des écoulements fluide et en milieu poreux. Une étude expérimentale préliminaire a permis l'acquisition de données nécessaires à une représentation réaliste de l'écoulement en milieu poreux. Dans un second temps, le transport est caractérisé par une étude de la distribution des temps de séjour (DTS) au sein du réacteur. Des simulations successives utilisant des conditions aux limites pseudo-périodiques sont réalisées pour calculer numériquement la DTS. Elles sont validées par des mesures expérimentales de traçage de colorant. Enfin, la dégradation d'une molécule test est analysée expérimentalement et numériquement. L'étude numérique présente des approches macroscopique et microscopique. L'étude à l'échelle macroscopique permet de quantifier globalement les performances du réacteur et de fournir des valeurs de constantes cinétiques nécessaires aux simulations à l'échelle microscopique. Une analyse fine et précise de la dépollution est ainsi réalisée au sein du RVE. Elle montre les atouts et limitations du réacteur modèle en termes d'efficacité de dépollution et d'homogénéité de fonctionnement. Des propositions d'améliorations sont finalement émises, notamment une configuration de réacteur comportant un empilement de textiles photocatalytiques.

Abstract

The photocatalysis is known as an advanced oxidation process and its use is common for the water treatment. This thesis deals with the water depollution within an original reactor integrating the UV-light photocatalytic textile. The textile is composed of parallel optical fibres located on a side of a fibrous fabric. The unity of the system is ensured by bonding points periodically distributed fixing the optical fibres to the fabric. A microtexturization treatment is applied to the optical fibres and a multitude of punctual light sources are thus created on their lateral surface. A light emission macroscopically homogeneous is provided by the connection of optical fibres to an UV lamp. The coating of catalyst, such as titanium dioxide, associated with UV irradiation generates photocatalytic activity.

This thesis consists in studying phenomena which occurs within a setup containing the UV-light photocatalytic textile. In this model plane reactor, the textile is confined between two plates and a unidirectional flow parallel to optical fibres is applied. The fluid depollution results of the coupling between several mechanisms : fluid flow, transport and reaction. Numerical models are thus developed on a representative volume element of the textile (called RVE) to simulate at the microscopic scale the depollution of water containing a test molecule. This geometry is designed by taking account the structural characteristics of the photocatalytic textile. The first stage is the analysis of the hydrodynamic within the textile that combines free flow regions and porous medium flows. A preliminary experimental study allows the acquisition of data necessary to a realistic representation of the porous medium flow. Secondly, the transport is characterized by a study of the residence time distribution (RTD) within the reactor. Successive simulations using pseudo-periodic boundary conditions are performed to numerically calculate the RTD. They are validated by experimental measurements using dye tracing. Finally, the degradation of a test molecule is analysed experimentally and numerically. The numerical study presents both approaches macroscopic and microscopic. The study at the macroscopic scale allows to globally quantify the reactor performances. On the other hand, kinetic constants necessary to simulations at the microscopic scale are determined by fitting of the macroscopic model with experimental measurements. An accurate analysis is thus realized within the RVE. It points the advantages and limitations of the model reactor in terms of depollution efficiency and functioning homogeneity. Suggestions of structural improvement are proposed and especially a reactor integrating a stack of photocatalytic textiles.

Table des matières

Remerciements ii

Résumé iv

Sommaire xi

Table des figures xiv

Liste des tableaux xv

Liste des abréviations xx

Introduction générale 1

I Revue bibliographique 5

I.1 Procédé d'Oxydation Avancée 5

I.2 Photocatalyse 8

I.2.1 Principe 8

I.2.2 Réacteurs photocatalytiques 9

I.2.3 Textile photocatalytique 11

I.3 Ecoulement en milieu fibreux 12

I.3.1 Modélisation d'un milieu fibreux 13

I.3.2 Caractérisation expérimentale unidimensionnel des milieux poreux . 17

I.3.3 Stratégie de modélisation hydrodynamique 19

I.4 Simulation de réacteurs photocatalytiques 20

I.4.1 Modélisation des réacteurs par des outils de CFD 20

I.4.2 Stratégie de modélisation 22
I.5 Objectifs de l'étude 23

II Matériel et méthodes **25**
II.1 Outils expérimentaux 25
II.1.1 Textile photocatalytique 26
II.1.2 Dispositif expérimental 29
II.1.2.1 Mesures hydrodynamiques 29
II.1.2.2 Distribution des Temps de Séjour au sein du réacteur . . . 30
II.1.2.3 Mesures de dégradation photocatalytique 31
II.2 Outils numériques d'analyse microscopique 32
II.2.1 Volume élémentaire représentatif du textile photocatalytique 32
II.2.2 Modèle hydrodynamique 34
II.2.2.1 Couplage Navier-Stokes et Darcy-Brinkman 35
II.2.2.2 Conditions aux limites 36
II.2.2.3 Bilan et démarche 37
II.2.3 Modèle de transport-réactif 38
II.2.3.1 Equation de transport et modèle de Langmuir-Hinshelwood 38
II.2.3.2 Hypothèses et simplifications 39
II.2.3.3 Conditions aux limites 39
II.2.4 Conditions aux limites pseudo-périodiques 41
II.2.5 Modèle sans dimension 43
II.2.5.1 Modèle hydrodynamique 43
II.2.5.2 Modèle de transport-réactif sans dimension 44
II.2.6 Simulation numérique et choix du maillage 45
II.3 Outils numériques d'analyse macroscopique 47
II.3.1 Modèle de résistance hydrauliques 47
II.3.2 Modèle unidimensionnel de transport réactif 49
II.4 Bilan 51

III Etude de l'écoulement au sein du textile photocatalytique **53**
III.1 Présentation du travail, objectifs et approche 53

III.2 Article 1 : Multiscale analysis and modelling of fluid flow within a photocatalytic textile 54
III.3 Conclusion 67

IV Etude du transport et du mélange au sein du textile photocatalytique 69
IV.1 Présentation du travail, objectifs et approche 69
IV.2 Article 2 : Age distribution and mixing analysis within a photocatalytic textile 70
IV.3 Conclusion 90

V Modèle théorique du transport réactif au sein du textile photocatalytique 91
V.1 Présentation du travail, objectifs et approche 91
V.2 Article 3 : Model of reactive transport within a light photocatalytic textile 92
V.3 Conclusion 106

VI Analyse multi-échelle de la degradation par le textile photocatalytique 107
VI.1 Présentation du travail, objectifs et approche 107
VI.2 Article 4 : Multiscale analysis of reactive transport within a photocatalytic textile 108
VI.3 Conclusion 131

Conclusion et perspectives 133

References 139

Table des figures

I.1 Utilisation des Procédés d'Oxydation Avancée (Ribeiro *et al.*, 2015) 8

I.2 Mécanismes de formation de complexe électron-trou dans une particule de TiO2 en présence d'effluent pollué (Chong *et al.*, 2010) 9

I.3 Exemples de réacteurs photocatalytiques à catalyseurs (Boyjoo *et al.*, 2013) 1) Réacteur cascade (Brosillon *et al.*, 2011) 2) Réacteur fibres optiques (Denny *et al.*, 2009) 11

I.4 Textile photocatalytique 11

I.5 Etapes de modélisation CFD d'un réacteur photocatalytique (Boyjoo *et al.*, 2013) 12

I.6 Photo MEB en coupe du textile photocatalytique 13

I.7 Géométrie et hypothèses de modélisation 1) (Happel, 1959) et (Kuwabara, 1959) 2) (Drummond & Tahir, 1984) et (Sangani & Acrivos, 1982) 3) (Spielman & Goren, 1968) 16

I.8 Systèmes expérimentaux d'écoulement unidimensionnel 1) (Gauvin *et al.*, 1996) 2) (Lundström *et al.*, 1999) 3) (Parnas *et al.*, 1997) 18

I.9 Réacteurs plan proposées pour les études CFD de 1) (Leblebici *et al.*, 2015) (A) Vue schematique du dispositif expérimental (B) Vue éclatée du réacteur circulaire 2) (Vezzoli *et al.*, 2011) (A) Vue éclatée des plates supérieure et inférieur (B) Vue en coupe de la zone réactive 21

II.1 Zoom sur le textile photocatalytique 26

II.2 Procédé de microtexturation des fibres optiques 27

II.3 Visualisation par Microscopie Electronique à Balayage de l'enduction sélectionnée (échelle = 1 diamètre de fibre optique = 0,5mm) 28
II.4 Dispositif expérimental pour l'acquisition de mesures hydrodynamiques . . 29
II.5 Dispositif expérimental pour l'acquisition de mesures de distribution de temps de séjour 30
II.6 Elément périodique 33
II.7 Volume élémentaire représentatif du textile photocatalytique a) Vue 3D b) Vue de haut 34
II.8 Volume élémentaire représentatif du textile et paramètres géométriques . . 37
II.9 Organigramme de l'algorithme implémenté pour la modélisation pseudo-périodique 41
II.10 Deuxième raffinement de maillage pour le RVE 47
II.11 Modèle RVE et modèle équivalent macroscopique (DM) de résistances hydrauliques 48

Liste des tableaux

I.1 Modèles empiriques et numériques de référence 15

II.1 Caractérisation des performances photocatalytiques sur la dégradation d'acide formique en réacteur batch 28

II.2 Sensibilité au maillage 46

Liste des symboles

Abréviations

A	Espèce désignant le polluant
ANR	Agence National de la Recherche
B	Espèce désignant le polluant sous sa forme dégradée
BD	Points de liage
CFD	Computational Fluid Dynamics
DM	Domaine Macroscopique
DTS	Distribution des Temps de Séjour
DVI	Digital Volumetric Imaging
F	Domaine fluide derrière les points de liage
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IRCE	Institut Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
LED	Light Emitting Diode
MEB	Microscope Électronique à Balayage
PM	Tissu
PNSE	Plan National Santé Environnement
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
RTD	Residence Time Distribution

RVE	Representative Volume Element/Volume élémentaire représentatif
S	Domaine fluide au voisinage des points de liage
TOC	Total Organic Carbon
UV	Ultra Violet

Lettres grecques

α_i	Coefficient de résistance hydraulique du domaine i
β	Deuxième composante du gradient de pression moyen dans le repère cartésien
ϵ	Porosité
μ	Viscosité dynamique du fluide
∇	Opérateur gradient
Φ	Fraction volumique
ρ	Masse volumique du fluide
τ	Temps de séjour moyen
θ	Taux de recouvrement

Lettres latines

$\cdot^*$	Expression sans dimension d'une variable ou d'un paramètre
$\langle\cdot\rangle$	Opérateur moyenne
$\mathbf{u}$	Vecteur normal
$\mathbf{u}$	Vecteur vitesse
$\mathbf{u_F}$	Vitesse du fluide à l'interface de la surface supérieure tissu du côté des fibres optiques
$\mathbf{u_{MF}}$	Vitesse du fluide à l'interface de la surface supérieure tissu du côté du tissu
$\widetilde{p}$	Fluctuation de pression du fluide
a	Age du fluide

c_0	Concentration initiale de polluant
c_i	Concentration de l'espèce i
c_{0S}	Concentration initiale surfacique de sites actifs disponibles
c_{AS}	Concentration surfacique du polluant
D	Coefficient de diffusion
d	Diamètre des fibres optiques
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i
D_{AS}	Coefficient de diffusion de la surface réactive
K	Coefficient de perméabilité
k	Coefficient de perméabilité sans dimension
k_{-1}	Constante de désorption
k_1	Constante d'adsorption
k_r	Constante de réaction
L	Longueur du volume élémentaire représentatif
M_n	Moment d'âge fluide d'ordre n
N_i	Flux net de l'espèce i sur la surface réactive
p	Pression du fluide
p_F	Pression du fluide à l'interface de la surface supérieure tissu du côté des fibres optiques
p_{MF}	Pression du fluide à l'interface de la surface supérieure tissu du côté du tissu
Pe	Nombre de Peclet
Q	Débit d'écoulement
Q_{TOT}	Débit total d'écoulement
R_i	Résistance hydraulique du domaine i

r_i	Vitesse de réaction de l'espèce i
Re	Nombre de Reynolds
S	Aire de la surface de réaction
t	Temps
u	Première composante du vecteur vitesse dans le repère cartésien
U_0	Vitesse moyenne du fluide
v	Deuxième composante du vecteur vitesse dans le repère cartésien
V_F, V_f	Volume de fluide
w	Troisième composante du vecteur vitesse dans le repère cartésien
x	Première composante du vecteur position dans le repère cartésien
y	Deuxième composante du vecteur position dans le repère cartésien
z	Troisième composante du vecteur position dans le repère cartésien

Introduction générale

Les activités humaines industrielles (chimie, papeterie, plasturgie, pharmacie...), urbaines (entretien des rues...) ou agricoles sont synonymes de production de particules et de molécules toxiques. Il en découle l'émergence de nouveaux polluants dans les eaux usées qui sont parfois résistants aux procédés de traitement classiques mis en place dans les stations d'épuration. L'impact de la dégradation de l'environnement sur la santé humaine est à la fois une des préoccupations majeures de santé publique et un thème écologique central. Le 2ème Plan National Santé-Environnement (PNSE 2) établi par un groupe partenarial du Grenelle de l'Environnement vise à proposer des mesures concrètes pour l'élimination de ces micropolluants réfractaires dans les milieux aqueux.

Un traitement tertiaire par un Procédé d'Oxydation Avancé (POA) est reconnu comme une solution de complément de la chaîne traditionnelle pour la dégradation de molécules pathogènes réfractaires. La photocatalyse fait partie des POA référencés dans la littérature. Son principe d'action réside dans la production de radicaux hydroxyles par irradiation UV d'un matériau semi-conducteur. Ces espèces ont un puissant pouvoir oxydant et peuvent dégrader les composés les plus résistants. La réaction photocatalytique n'a lieu qu'en cas de contact entre les molécules et le catalyseur actif. Ainsi, de nombreux procédés photocatalytiques ont vu le jour lors des dernières décennies suite à des études expérimentales et numériques. Ces investigations ont été réalisées pour mieux comprendre l'impact du design sur l'amélioration des performances de dépollution de ces réacteurs. Un compromis entre la dépense énergétique et l'efficacité de dégradation macroscopique représente l'intérêt industriel d'un tel procédé. Ces dernières années, l'essor de la simulation numérique symbolisé par l'émergence des outils CFD (Computational Fluid Dynamics) a permis de prédire le comportement de tels systèmes en limitant le recours aux essais

expérimentaux systématiques souvent chronophage et coûteux. Un autre avantage de la CFD est de pouvoir développer une analyse approfondie des mécanismes à l'échelle microscopique.

Dans une approche microscopique il s'agit alors de modéliser le couplage entre l'écoulement, le transport, le rayonnement et la réaction catalytique sur un domaine géométrique représentatif du système étudié. La connaissance des caractéristiques microscopiques par une étude de sensibilité aux différents paramètres du système permet alors d'envisager des améliorations du réacteur pour accroitre ces performances. Pour mettre en œuvre un modèle réaliste d'un procédé, il est toutefois nécessaire d'acquérir des données expérimentales de référence. Elles peuvent servir à valider le modèle numérique ou être utilisées comme données pour trouver un paramètre de calage manquant.

L'efficacité des réacteurs dépend fortement du volume de fluide circulant au voisinage du catalyseur activé par irradiation UV. Pour garantir un traitement volumique, le catalyseur peut être en suspension dans la solution à dépolluer. Néanmoins, il existe un risque de pollution résiduel par les particules de catalyseur ainsi un procédé de filtration doit être obligatoirement associé en post-traitement de ces systèmes. Une deuxième catégorie de réacteur met en œuvre un catalyseur fixé à un matériau inerte, à un film ou une membrane etc. Il est alors irradié par une source de lumière externe.

La présente thèse traite d'un nouveau matériau du second type appelé 'textile photocatalytique'. Elle fait partie du projet AQUAPHOTEX qui s'inscrit dans la continuité du projet PHOTEX. Le projet PHOTEX visait à développer un textile lumineux photocatalytique pour le traitement de l'air agissant comme source d'irradiation UV et support du photocatalyseur, afin de lever les limitations liées aux systèmes à lampe UV rigides concernant le rendement énergétique et le rapport de surface. Les objectifs techniques étaient d'optimiser la dégradation de composés organiques volatils (COV) dans l'air. Ce projet est arrivé à terme en décembre 2010 avec des résultats très positifs, qui ont amené la société Brochier Technologies (manufacturier du textile photocatalytique) à démarrer un transfert du matériau innovant aux industriels du domaine de traitement de l'air. Aussi, le consortium de PHOTEX a souhaité poursuivre le développement pour l'application au traitement de l'eau. Le textile dépolluant mis au point pour le traitement de l'air, ne peut être appliqué au traitement de l'eau. Les contraintes liées au fluide aqueux par rapport au fluide gazeux sont différents, notamment l'impact de la turbidité du fluide sur le matériau

photocatalytique et la mouillabilité du matériau photocatalytique sont des paramètres critiques qui ont mené à la création d'un nouveau textile.

Ce média est constitué d'un support de fibres polyester sur lequel sont posées des fibres optiques polymères parallèles entre elles. Des points de liage eux aussi en fibres polyester assure l'unité du système. Un traitement de microtexturation des fibres optiques permet la création de sources d'émission UV ponctuelles. Les fibres optiques peuvent néanmoins être considérées comme une surface lumineuse macroscopiquement homogène. Lors de l'enduction de l'ensemble d'un tel système, il existe un contact quasi physique entre les sources d'irradiation 'interne' et le catalyseur. L'intégralité de la masse de catalyseur peut alors être considérée comme active donnant lieu à une surface réactive homogène. Outre d'être énergétiquement économique, l'avantage d'un tel système est d'avoir une maîtrise sur la position du catalyseur dans un réacteur via la position du ou des textile(s). Les objectifs de ce travail sont de caractériser expérimentalement et numériquement l'écoulement, le transport et la réaction au sein du textile photocatalytique. Un pilote expérimental plan intégrant le textile lumineux est mis en œuvre pour l'ensemble des campagnes expérimentales. Un modèle numérique à l'échelle microscopique est en charge de simuler précisément l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques tandis que des modèles simplifiés, à l'échelle macroscopique donnent, eux, une vision plus globale du comportement du textile.

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et Procédés au sein de l'équipe de recherche 'Transfert, Interfaces, Mélange'. Elle s'inscrit dans la continuité de travaux réalisés précédemment dans cette unité. En particulier, la thèse de Jan Günther qui s'intéressait au couplage d'écoulement fluide/poreux dans un bioréacteur à membranes et la thèse d'Anis Ben Messaoud qui étudiait la désinfection de fluides par rayonnement UV (Gunther, 2009; Ben Messaoud, 2009).

Ce manuscrit est organisé en six chapitres :

- Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique des travaux expérimentaux et numériques se rapportant à la dépollution d'effluent par photocatalyse est effectuée.
- Le deuxième chapitre est consacré aux matériels et méthodes mis œuvre dans ce travail. Le dispositif expérimental, le textile photocatalytique ainsi que les techniques utilisées pour caractériser chaque phénomène sont décrits. Les méthodes numériques de modélisation sont aussi détaillées.
- Dans le troisième chapitre, le modèle d'écoulement microscopique et macroscopique est présenté et validé par comparaison avec des mesures expérimentales. La détermination du coefficient de perméabilité du textile est un résultat majeur de ce chapitre.
- Le chapitre quatre décrit la validation d'un modèle de transport par comparaison des mesures de distribution de temps de séjour.
- Le chapitre cinq présente la mise en œuvre numérique du couplage entre les modèles d'hydrodynamique, de transport et de réaction au sein du textile photocatalytique, ainsi qu'une analyse de ces couplages multi-physiques.
- La reproduction numérique d'une expérience de dégradation photocatalytique d'une molécule test est détaillée dans le sixième chapitre.
- Enfin, la conclusion de ce manuscrit présente la synthèse des différents éléments analysés dans ce travail et permet d'identifier les perspectives issues de ce projet de recherche.

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1 Procédé d'Oxydation Avancée

En France, trois grandes catégories d'eaux usées peuvent être distinguées : les eaux domestiques provenant de l'activité dans les foyers tels que la vaisselle ou l'utilisation des sanitaires, les eaux industrielles et agricoles, et les eaux pluviales. Après collecte, ces eaux sont traitées dans les stations d'épuration afin d'être rejetées dans le milieu naturel avec la meilleure qualité possible. Il existe d'autres types de traitement des eaux adaptés à la production d'eau potable.

Plusieurs procédés communs de traitement sont répertoriés [1] :

- Oxydation : c'est l'étape préalable pour dégrader les matières organiques présentes par réaction avec le chlore ou l'ozone
- Clarification : elle permet d'éliminer les particules en suspension par passage de l'eau à travers une grille (dégrillage) puis par passage à travers un tamis (tamisage)
- Floculation et décantation : elle permet l'agrégation des particules en suspension restantes dans le fond d'un bassin par ajout d'un coagulant
- Filtration sur sable : elle permet la filtration l'eau par passage à travers un ou plusieurs substrats granulaires
- Désinfection ou chloration : elle permet l'élimination des micro-organismes pathogènes en utilisant un désinfectant chimique (chlore ou ozone) ou des rayons UV.

1. La qualité de l'eau et assainissement en France (annexes 78)

Lorsque que la chaîne traditionnelle de traitement des eaux potable ou usées ne suffit pas à répondre aux critères de qualité de l'eau, certains traitements spécifiques peuvent être appliqués. En effet, l'activité humaine génère de nouveaux types de polluants comme les produits phytosanitaires, les produits pharmaceutiques, les composés industriels, les produits de beauté, les stéroïdes ou hormones ou en encore les drogues. La croissance de la concentration de ces micropolluants dans l'eau a été mise en évidence dans des milliers de publications au cours de ces dernières décennies (Jurado *et al.*, 2012).

Certains de ces composés sont des perturbateurs endocriniens. Il est prouvé que ces molécules peuvent être facteur de pathologies. Par exemple, les agriculteurs sont une population où le risque d'avoir un cancer de la prostate ou des problèmes d'infertilité est très élevé. La manipulation fréquente de pesticides est à l'origine de cette recrudescence (Testud *et al.*, 2007; Mehrpour *et al.*, 2014). De plus, ces substances cancérogènes sont aussi des polluants organiques persistants qui sont toxiques pour la faune et la flore aquatiques. Le terme « pesticide » désigne plus de 800 produits chimiques utilisées pour protéger les végétaux contre les organismes nuisibles. Néanmoins, leur utilisation implique l'infiltration dans les nappes souterraines et la pollution des cours d'eau [2].

Afin de limiter les rejets de ses substances dans les milieux récepteurs, il est nécessaire de prévenir les risques, de contrôler et de réglementer l'utilisation des produits chimiques. Néanmoins, l'interdiction totale n'est pas en vigueur, une quantité même minime de ces micropolluants est susceptible de contaminer les eaux. Des normes sanitaires et des réglementations très strictes ont donc été mises en place pour répondre à ce danger et ainsi préserver l'écosystème, la biodiversité et la santé humaine. Parmi les 54 paramètres définissant la qualité d'une eau potable la concentration en pesticide ne doit pas excéder $0,5\ \mu g$ par litre. Ces suivis ont pour but de protéger la qualité des ressources et concernent de nombreux produits chimiques autres que les pesticides [3].

Comme dit précédemment, le fonctionnement des stations d'épuration n'est pas prévu pour faire face à ce type de pollution récente. Des solutions complémentaires ont donc été trouvées pour éviter une exposition croissante à ces polluants. Le procédé sur charbon actif est couramment utilisé après un traitement d'oxydation. Il permet de fixer les molécules de polluants par pénétration à travers ces pores de taille réduite. Une alternative

2. Arrêté du 12 septembre 2006 relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des produits visés à l'article L. 253-1 du code rural et de la pêche maritime

3. Réglement CLP 1272/2008/ce relatif à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges

est d'appliquer un procédé d'oxydation avancée (POA) après le traitement classique.
Les Procédés d'Oxydation Avancée peuvent être appliqués en prétraitement ou en post-traitement des processus biologiques. L'intégration des POA dans une séquence de procédés complémentaires est une solution pour obtenir un effluent constitué de composés biodégradable (Comninellis *et al.*, 2008). L'incorporation de ces nouvelles technologies est nécessaire à la modernisation des stations d'épuration pour la minéralisation totale de micropolluants ou leur conversion en composés moins nocifs. Le principe des POA est de générer des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ qui sont hautement réactifs et attaquent les micropolluants toxiques présents dans l'eau. Ces puissants oxydants ($E0 = 2,80V$) ($E0 = 2,80V$) peuvent dégrader indifféremment les micropolluants avec des constantes de vitesse de réaction généralement autour de 100 $mol.L.s^{-1}$ en cédant du dioxyde de carbone (CO_2) et des molécules d'eau (H_2O) et éventuellement des ions inorganiques comme produits finaux (Hoigné, 1997). La réactivité de ces radicaux est tellement élevée qu'elle entraîne des réactions secondaires avec d'autres substances présentes naturellement dans l'eau. Il est nécessaire de limiter les réactions secondaires pour accroître l'efficacité de ces procédés.
Après le fluor, le radical hydroxyle est l'oxydant plus fort (Pera-Titus *et al.*, 2004) et sa production peut être faite par plusieurs voies. Les POA comprennent plusieurs technologies efficaces pour traiter l'eau en appliquant soit des rayons ultraviolets (UV), de l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou de l'oxygène ($O2$) entre autres. Parmi les POA classiques, les processus peuvent être qualifiés d'homogène ou d'hétérogène. Les procédés homogènes sont caractérisés par des modifications chimiques qui sont fonction uniquement des interactions entre les réactifs chimiques et les composés cibles (Oliveira *et al.*, 2014). Quelques exemples :

- Ozone comprenant $O_3 + UV$, $O_3 + H2O2$, $O_3 + UV + H_2O_2$ (Feng *et al.*, 2013)
- Oxydation du peroxyde humide à des températures inférieures à 373 K (Kolaczkowski *et al.*, 1997)
- Les réactions de Fenton comme photo-Fenton, sono-Fenton, electro-fenton (Pera-Titus *et al.*, 2004)
- Oxydation par voie humide à haute pression et haute température où l'oxygène dissous est utilisé comme agent oxydant (Faye *et al.*, 2009)

Les procédés hétérogènes dépendent quant à eux, de l'adsorption des réactifs et de la désorption des produits qui se déroulent au niveau de la surface du catalyseur (Soon & Hameed, 2011). Les POA hétérogènes, les plus communément employés sont :

- Photocatalyse hétérogène où un photocatalyseur semi-conducteur est irradié par UV (Hoffmann *et al.*, 1995)
- Oxydation catalytique de peroxyde d'hydrogène humide (Kolaczkowski *et al.*, 1997)
- Ozonation catalytique où un catalyseur hétérogène accélère la production d'espèces hautement réactives (Chen *et al.*, 2015)
- Procédé Fenton hétérogène (Pera-Titus *et al.*, 2004)

Il est montré que les procédés Fenton sont les technologies les plus utilisés (31%), suivis par la photocatalyse (20%). Le paragraphe suivant présente un focus sur la photocatalyse appliquée au traitement de l'eau (Ribeiro *et al.*, 2015).

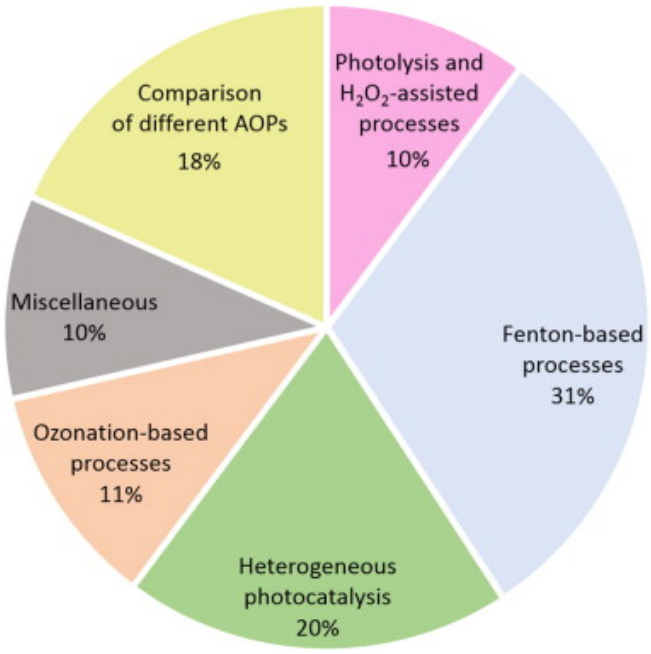


Figure I.1 – Utilisation des Procédés d'Oxydation Avancée (Ribeiro *et al.*, 2015)

I.2 Photocatalyse

I.2.1 Principe

L'application de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de fluides pollués est connue depuis longtemps (Hoffmann *et al.*, 1995; Gaya & Abdullah, 2008; Herrmann,

1999). Son principe de fonctionnement repose sur l'irradiation de particules d'un semi-conducteur à large bande. Le TiO_2 est la référence disponible dans le commerce comme photocatalyseur en raison de sa faible toxicité, sa haute stabilité photochimique et son excellente activité (Fogler, 1999; Fujishima *et al.*, 2008). Quand ces matériaux sont éclairés par des photons d'énergie supérieur à $h\nu$, il y a création de paires (électron/trou). Les équations régissant ce processus sont l'absorption du rayonnement et la photo-excitation d'électrons sur la bande de valence (équation (I.1)). Ensuite les électrons et les trous se dissocient et migrent vers la surface du semi-conducteur. Les trous génèrent alors des radicaux hydroxyles $OH^\bullet$ réactifs où peuvent directement réagir avec les espèces adsorbées, tandis que les électrons réduisent l'oxygène dissous conduisant à la production de radicaux $O_2^{\bullet -}$. Tous ces radicaux produits sont à l'origine de multiples réactions en chaîne.

$$\begin{cases} TiO_2 + h\nu & \rightarrow & e^- + h^+ \\ TiO_2(h^+) + H_2O & \rightarrow & TiO_2 + OH^\bullet + H^+ \\ TiO_2(h^+) + RX_{ad} & \rightarrow & TiO_2 + RX_{ad}^\bullet \\ TiO_2(e^-) + O_2\nu & \rightarrow & O_2^{\bullet -} \end{cases} \tag{I.1}$$

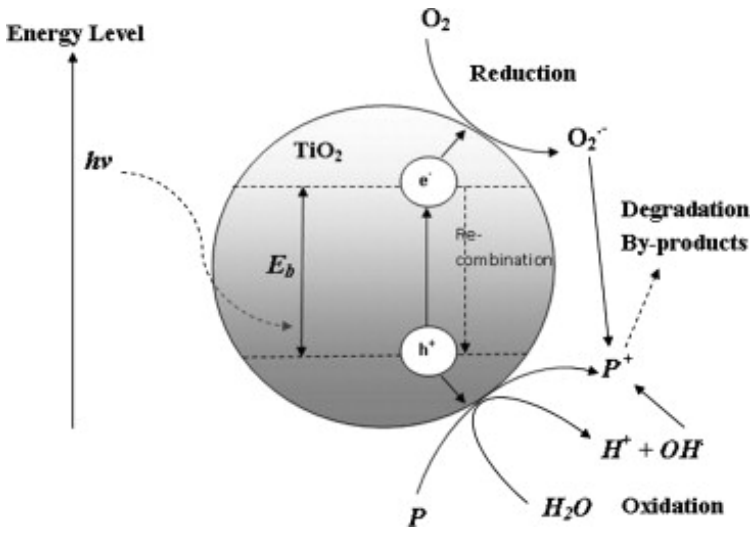


FIGURE I.2 – Mécanismes de formation de complexe électron-trou dans une particule de TiO2 en présence d'effluent pollué (Chong *et al.*, 2010)

I.2.2 Réacteurs photocatalytiques

De nombreux réacteurs photocatalytiques ont été dimensionnés pour le traitement de l'eau. Il existe deux grandes catégories de réacteurs : ceux qui font intervenir un catalyseur

en suspension et ceux dans lesquels le catalyseur est fixé sur un support. Les réacteurs à catalyseur en suspension doivent être couplés à un procédé de filtration afin de séparer le catalyseur du fluide après traitement (Doll & Frimmel, 2005; Malato *et al.*, 2009; Yang & Li, 2007; Zhao *et al.*, 2002; Fernández-Ibáñez *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2008; XI & Geissen, 2001; Molinari *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2008). En effet, il existe un risque de pollution supplémentaire pour ces réacteurs. Cette condition représente un frein au fonctionnement continu de ces réacteurs. Par ailleurs, Hofstaldler (Hofstadler *et al.*, 1994) a évalué une augmentation de l'efficacité de dégradation du TOC (Total Organic Carbon) d'un facteur de $2,8$ entre un réacteur à catalyseur fixe et en suspension. La suite de cette étude se focalise uniquement sur les réacteurs à catalyseurs fixés.

Une liste non-exhaustive de types de réacteurs peut être établie en se référant à la littérature, il existe : les réacteurs annulaires (Pareek *et al.*, 2008; Duran *et al.*, 2011),les réacteurs cascades (Brosillon *et al.*, 2011), les lits fixes (Cloteaux *et al.*, 2014)(Alexiadis *et al.*, 2001), les réacteurs plans (Leblebici *et al.*, 2015; Vezzoli *et al.*, 2011), les réacteurs à lit fluidisé (Pozzo *et al.*, 2000), les réacteurs membranes (Albu *et al.*, 2007; Artale *et al.*, 2001; Bellobono *et al.*, 2005b; Bellobono *et al.*, 2005a; Bosc *et al.*, 2005; Choi *et al.*, 2007; Chong *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2003; Kwak *et al.*, 2001; Molinari *et al.*, 2004; Yang & Wang, 2006; Zhang *et al.*, 2006a; Zhang *et al.*, 2006b), les réacteurs composés de fibres optiques (Danion *et al.*, 2004)(Denny *et al.*, 2009), les réacteurs à lit conditionné (Vella *et al.*, 2010), les réacteurs tubulaires (Dijkstra *et al.*, 2003), les argiles mésoporeux (Chong *et al.*, 2009)(Fukahori *et al.*, 2003; Kun *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2002), les colonnes à bulles (Trujillo *et al.*, 2006), les réacteurs à vortex (Dutta & Ray, 2004). Le design de chacun de ces systèmes a une influence directe sur les performances de dégradation. Par conséquent, des outils numériques ont été mis au point afin de mieux comprendre les comportements de ces réacteurs.

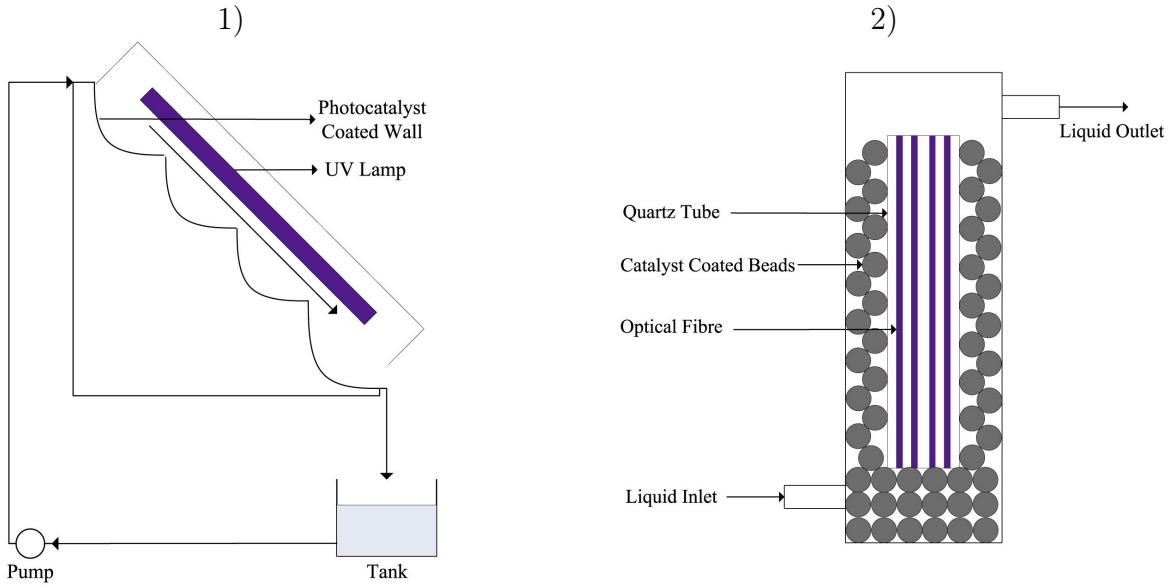


FIGURE I.3 – Exemples de réacteurs photocatalytiques à catalyseurs (Boyjoo *et al.*, 2013) 1) Réacteur cascade (Brosillon *et al.*, 2011) 2) Réacteur fibres optiques (Denny *et al.*, 2009)

I.2.3 Textile photocatalytique

Dans ce projet, un textile lumineux photocatalytique a été développé par la société Brochiers Technologie, il agit à la fois comme une source d'irradiation UV et un support du photocatalyseur. L'avantage d'un tel système est de s'affranchir des limitations induites par le rapport entre rendement énergétique et surface active. Ce textile est composé de fibres textiles en polyester qui servent de support à des fibres optiques polymères résistantes aux UV. Des points de liage assurent l'unité de ce système en assemblant ces deux entités. Un traitement de micro texturation des fibres optiques crée des sources émettrices ponctuelles de lumière en surface du textile. Cette méthode permet une répartition homogène de la source UV sans dégrader les points de liage. Une quantité de dioxyde de titane est ainsi déposé sur la surface lumineuse. Cette structure textile compacte permet d'obtenir une intensité lumineuse en surface et engendre une activité photocatalytique.

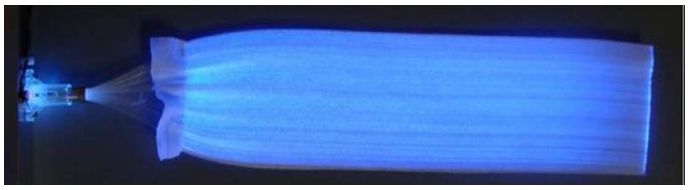


FIGURE I.4 – Textile photocatalytique

I.3 Ecoulement en milieu fibreux

En 2013, Boyjoo (Boyjoo *et al.*, 2013) a écrit une revue de l'utilisation des outils de simulation pour prédire le comportement des procédés photocatalytiques. Il a divisé la démarche de modélisation en quatre étapes : hydrodynamique, Emission UV, Rayonnement et cinétique.

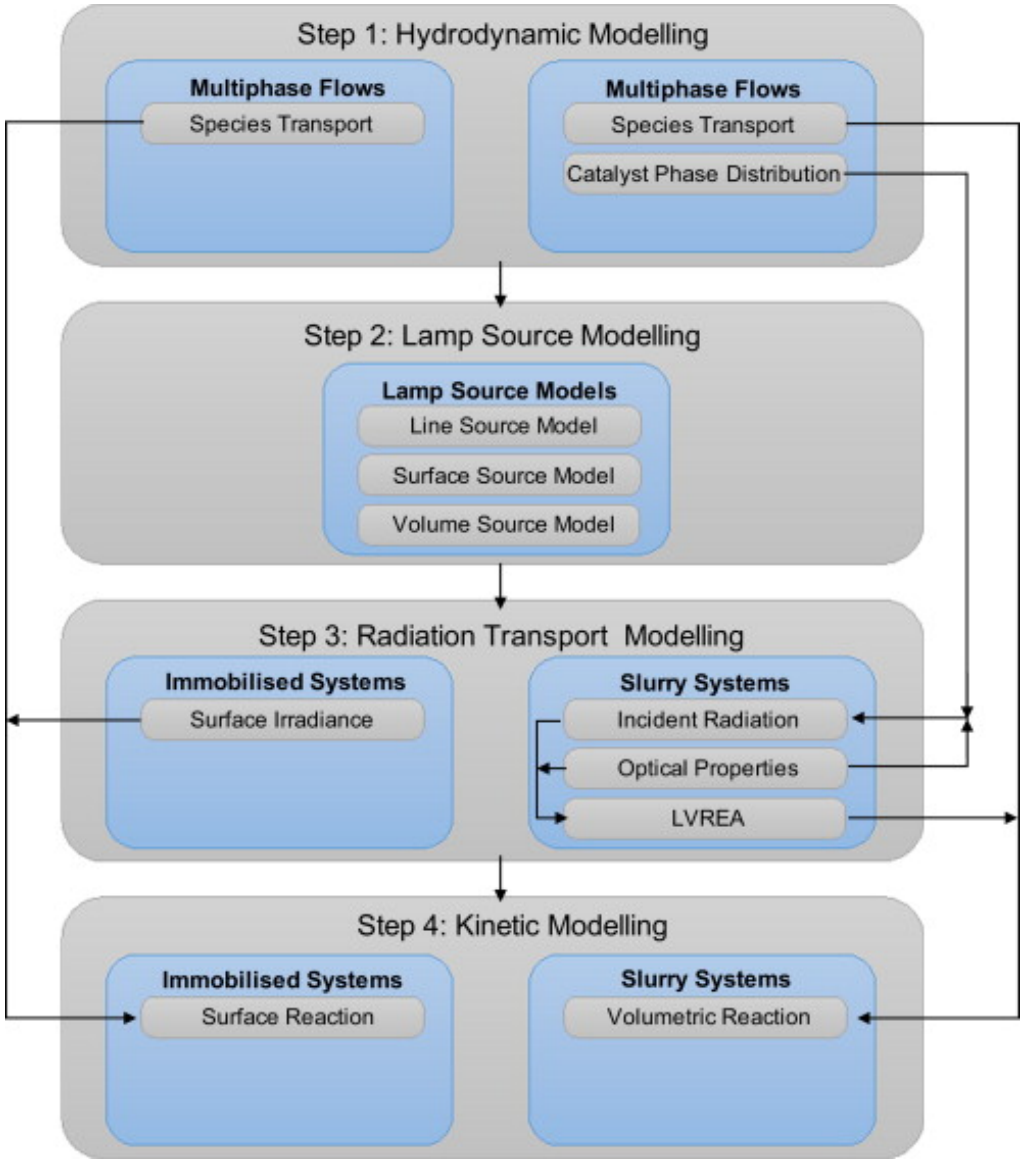


Figure I.5 – Etapes de modélisation CFD d'un réacteur photocatalytique (Boyjoo *et al.*, 2013)

Avant de s'intéresser à l'étude complète de la dégradation d'un polluant par ce système photocatalytique, il est donc primordial d'avoir une connaissance précise de la distribution de l'écoulement au sein de cette géométrie complexe.

Par souci de clarté, on emploiera la nomenclature suivante dans toute la suite du manuscrit :

- 'Textile' ou 'textile photocatalytique' désigne l'ensemble tissu et fibres optiques
- 'Fibre' désigne les fibres qui composent le tissu fibreux
- 'Fibres optiques' désignent les sources lumineuses UV des systèmes photocatalytiques

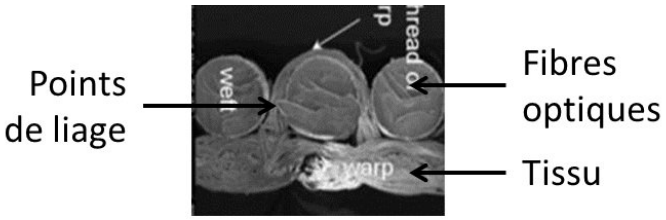


FIGURE I.6 – Photo MEB en coupe du textile photocatalytique

L'analyse de la visualisation MEB (Figure I.6) montre la structure du textile qui comprend un tissu fibreux sur lequel sont placé des fibres optiques parallèle entre elles. Les points de liage, constitués de fibres sont en charge d'unir le système et sont eux aussi assimilés au tissu fibreux. Comme expliqué précédemment, la surface des fibres optiques et la partie supérieure du tissu représentent les surfaces d'échange où le polluant sera dégradé.

Compte tenu de l'organisation géométrique du textile, la nature et la composition du tissu fibreux va avoir un impact significatif sur la répartition du fluide dans l'ensemble du système photocatalytique et par conséquent sur les performances de dégradation du réacteur. Afin d'étudier les performances du procédé, la connaissance de l'hydrodynamique au sein du textile est nécessaire et notamment au sein du tissu fibreux et des points de liage.

I.3.1 Modélisation d'un milieu fibreux

Les media considérés sont des milieux fibreux qui sont constituées de fibres synthétiques tissées entre elles lors du procédé de fabrication. D'une manière générale, les milieux fibreux sont considérés comme des milieux poreux et sont définis par les espaces vides qu'ils contiennent à l'échelle microscopique. Par rapport à un milieu poreux « classique constitué de pores interconnectés, leur structure particulière les rend très perméable à un écoulement de fluide. Néanmoins, on les modélise généralement de façon classique.

Le moyen de caractériser l'écoulement à travers les milieux fibreux est donc de déterminer deux grandeurs caractéristiques : la porosité, autrement dit la fraction de vide et la perméabilité qui indique l'aptitude du milieu à être traversé par un écoulement.

Un milieu fibreux est par définition composé de fibres et une façon de calculer sa perméabilité est d'établir une relation avec les caractéristiques des fibres qu'il intègre. Davies a proposé une loi empirique basée sur les résultats expérimentaux d'une campagne de mesures faites sur différent matériaux fibreux (Davies, 1970). Plus récemment mais toujours via une démarche expérimentale, Rahli et al. ont établi une formule prenant en compte la longueur et le diamètre des fibres (Rahli *et al.*, 1995). Pour déterminer une loi entre une grandeur physique et des paramètres géométriques, l'approche numérique est de nos jours la plus classique. En effet, pour des géométries simples, une campagne d'expériences numériques peut être plus rapidement menée car les paramètres géométriques sont facilement changeables et une quantité importante de simulations numériques peut être accomplie en un temps réduit. La loi numérique est finalement établie par changement d'échelle. Pour les milieux fibreux, la méthode consiste à construire une cellule unitaire contenant des fibres, représentative du milieu fibreux réel, et d'analyser l'influence de l'arrangement et du diamètre des fibres sur la perméabilité. Happel et Kuwabara ont déterminé une loi de perméabilité en étudiant l'écoulement de fluide au sein d'une cellule unitaire dans laquelle est centrée une unique fibre (Figure I.7.1) (Happel, 1959; Kuwabara, 1959). Drummond et Sangani ont utilisé une approche plus réaliste en simulant l'écoulement autour d'une fibre placée dans une cellule rectangulaire mais en tenant compte de l'influence des fibres voisines (Figure I.7.2) (Drummond & Tahir, 1984; Sangani & Acrivos, 1982). Spielman et Goren ont approché le problème avec une vision nouvelle en utilisant l'approximation des milieux effectifs (Figure I.7.3) (Spielman & Goren, 1968). Ils ont inclus la perméabilité des fibres les plus proches dans leur modèle.

Auteurs	**Formule**
(Davies, 1970)	$k = \frac{250(1-\Phi)^6}{\Phi^2(3,6+56,4(1-\Phi))^2}$
(Rahli *et al.*, 1995)	$k = \frac{4}{64\Phi^{3/2}(1+56\Phi^3)}$
(Happel, 1959)	$k = \frac{1}{4\Phi}\left(-\frac{1}{2}ln\Phi + \frac{1}{2}\frac{\Phi^2-1}{1+\Phi^2}\right)$
(Kuwabara, 1959)	$k = \frac{1}{4\Phi}\left(-\frac{1}{2}ln\Phi - \frac{3}{4} + \Phi - \frac{\Phi^2}{4}\right)$
(Drummond & Tahir, 1984)	$k = \frac{1}{4\Phi}\left(-ln\Phi - 1,476 + 2\Phi - \frac{\Phi^2}{2} + O(\Phi^4)\right)$
(Sangani & Acrivos, 1982)	$k = \frac{1}{8\Phi}\left(-ln\Phi - 1,476 + 2\Phi - 1,774\frac{\Phi^2}{2} + 4,076\Phi^3 + O(\Phi^4)\right)$

TABLEAU I.1 – Modèles empiriques et numériques de référence

Le tableau I.1 présente les différents modèles empiriques et numériques décrits précédemment. Le coefficient de perméabilité sans dimension k est exprimé en fonction de la fraction volumique du milieu fibreux Φ. On note que $k = \frac{K}{r}$ où K et r désignent respectivement le coefficient de perméabilité et le rayon des fibres du milieu fibreux.

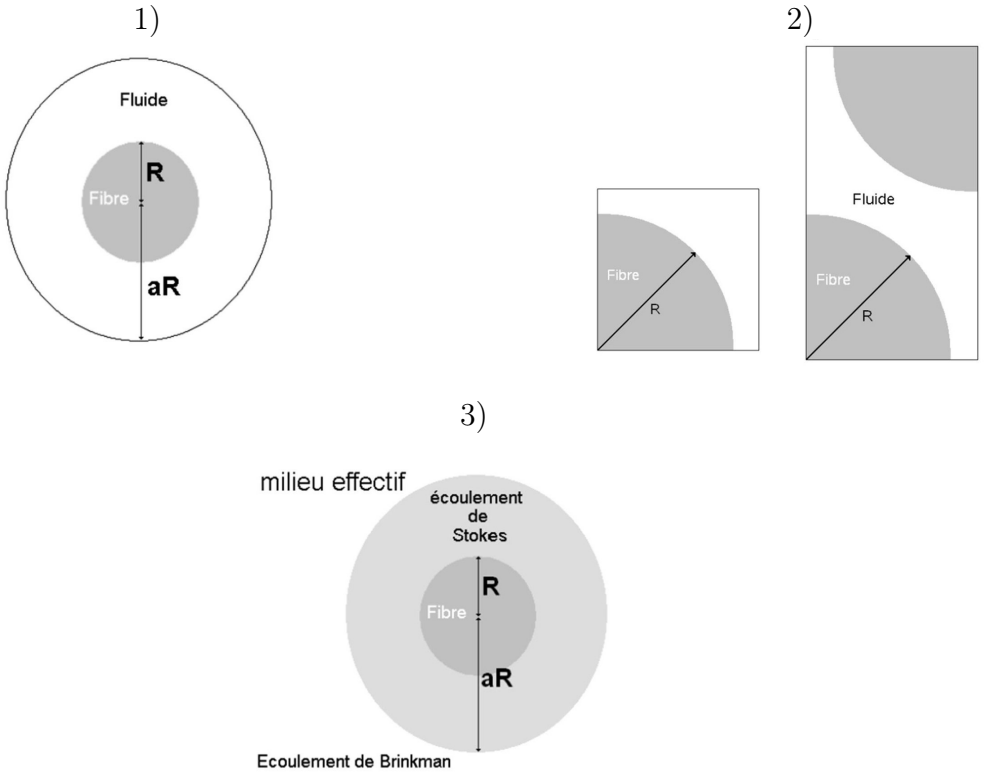


Figure I.7 – Géométrie et hypothèses de modélisation 1) (Happel, 1959) et (Kuwabara, 1959) 2) (Drummond & Tahir, 1984) et (Sangani & Acrivos, 1982) 3) (Spielman & Goren, 1968)

Plus récemment, Tamayol et Bahrami ont trouvé une nouvelle expression pour la perméabilité en travaillant sur différentes formes d'arrangement de cylindres (Tamayol & Bahrami, 2009). Les travaux numériques présentés précédemment (Happel, 1959; Kuwabara, 1959; Drummond & Tahir, 1984; Sangani & Acrivos, 1982; Spielman & Goren, 1968) simulent des écoulements en géométrie plane. Jackson et James ont généralisé les travaux de Drummong et Tahir pour obtenir une formule de perméabilité via une modélisation tridimensionnelle (Jackson & James, 1986; Drummond & Tahir, 1984). En effet, le principe de superposition issu de la linéarité des équations de Stokes and Brinkman, équations généralement utilisées pour calculer l'écoulement, respectivement dans le milieu fluide et poreux, rend possible l'extrapolation d'un plan vers un volume. Higdon et al. ont simulé l'écoulement de fluide dans des configurations 3D basiques de fibres (cubique simple, cubique centré, cubique face centrée) (Higdon & Ford, 1996). Par ailleurs, certains auteurs comme Nabovati ont utilisés la méthode de Lattice-Boltzmann pour déterminer une expression analytique reliant la fraction volumique et la perméabilité d'un milieu fibreux (Nabovati *et al.*, 2009). De nos jours, la croissance continue des moyens de calcul per-

met de calculer de plus en plus précisément l'écoulement au sein de géométries de milieu fibreux de plus en plus réalistes.

Ces modèles ont une approche commune qui est d'établir une relation entre différents paramètres physico-géométriques afin de déterminer la perméabilité d'un milieu fibreux. Pour adapter ces approches à notre textile photocatalytique, il faudrait choisir un arrangement de fibres, tel que décrit ci-dessus, et appliquer le modèle correspondant afin de simuler l'écoulement à travers le tissu fibreux et les points de liage. La figure I.6 montre bien la complexité des milieux tissés qui composent notre système photocatalytique. Par conséquent l'utilisation d'un des modèles décrits ci-dessus requiert des approximations sur la structure microscopique du textile trop importantes pour garder une représentation réaliste de notre réacteur. Les calculs numériques peuvent être améliorés par l'utilisation de techniques d'imagerie appliquées au tissu afin d'avoir une observation fine de sa composition, comme l'ont fait Petrasch avec la DVI ou Jaganathan avec la tomographie (Petrasch *et al.*, 2008; Jaganathan *et al.*, 2008). Ces techniques nécessitent la sélection d'une cellule unitaire représentative, un modèle est alors construit grâce à la représentation de cette région et l'écoulement est calculé au sein de cet élément unitaire représentatif. Cependant, ces méthodes s'avèrent chères, coûteuses en temps de calcul et difficiles à appliquer à un tel cas d'étude.

I.3.2 Caractérisation expérimentale unidimensionnel des milieux poreux

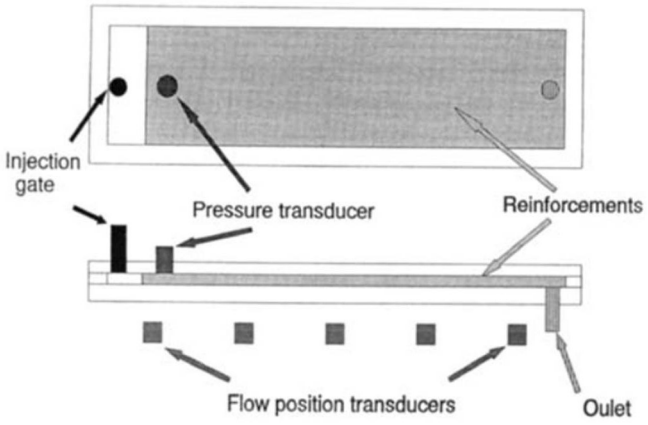
Un moyen plus traditionnel et basique de calculer le coefficient de perméabilité d'un milieu fibreux est d'acquérir des mesures expérimentales. Les expériences de type « écoulement 1D » (Parnas *et al.*, 1995; Parnas *et al.*, 1997; Gauvin *et al.*, 1996; Tonmoy Roy, 2007; Lundström *et al.*, 1999) sont largement connues. Dans le dispositif expérimental correspondant, un fluide test aux propriétés physiques connues est injecté à un débit fixé ou à gradient de pression constant(Figure I.8). L'écoulement est alors analysé via la loi de Darcy (équation (I.2)).

$$\mathbf{u} = \frac{K}{\mu}\nabla p \tag{I.2}$$

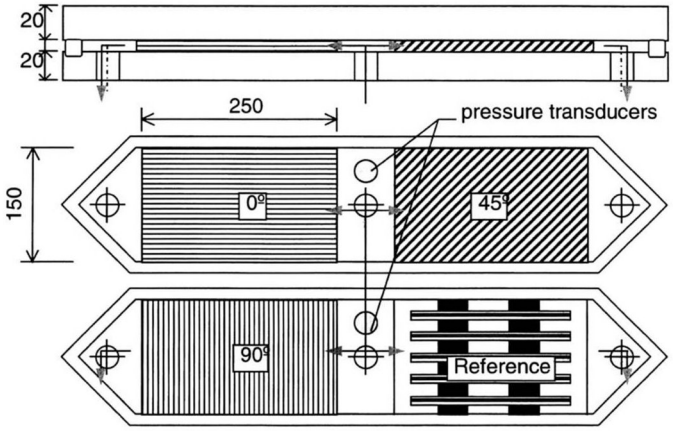
$\mathbf{u}$ désigne le champ de vitesse dans le milieu poreux, p la pression du fluide, K la perméabilité du milieu poreux et μ la viscosité dynamique du fluide. Cette méthode est directement

applicable à un milieu poreux « pur ».

1)



2)



3)

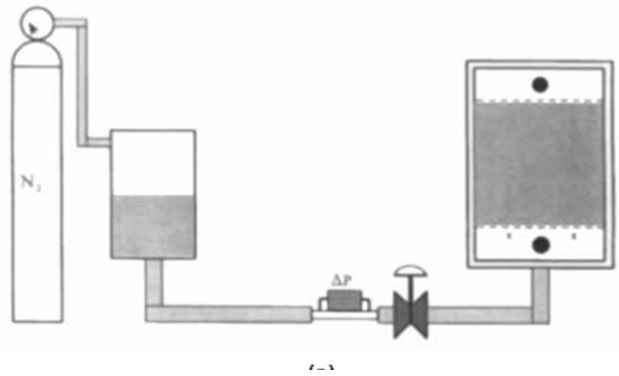


Figure I.8 – Systèmes expérimentaux d'écoulement unidimensionnel 1) (Gauvin *et al.*, 1996) 2) (Lundström *et al.*, 1999) 3) (Parnas *et al.*, 1997)

I.3.3 Stratégie de modélisation hydrodynamique

La modélisation hydrodynamique constitue la première étape de simulation d'un réacteur photocatalytique. Dans le cas du textile photocatalytique, il est nécessaire de connaître ses propriétés physiques et notamment sa capacité à être traversé par un fluide. Autrement dit, il est indispensable de déterminer la perméabilité du tissu et des points de liage pour décrire précisément l'hydrodynamique d'un réacteur intégrant le média photocatalytique.

Les paragraphes I.3.1 et I.3.2 proposent des démarches de calcul de perméabilité d'un milieu fibreux à des échelles différentes. Les premières méthodes reposent sur une approche à l'échelle de la fibre. Dans ces études microscopiques, un arrangement simple de fibres est proposé et une loi de perméabilité est déterminée. Les méthodes microscopiques pour des arrangements plus complexes demandent des ressources de calcul très importantes et une connaissance fine de la typologie du milieu fibreux.

Le paragraphe I.3.2 présente des approches macroscopiques en détaillant des systèmes expérimentaux pour l'étude de milieu purement poreux. Cependant le textile photocatalytique, ici utilisé, met en jeu deux types d'écoulement : un écoulement libre entre les fibres optiques et un écoulement en milieu fibreux dans le tissu et les points de liage. Ces méthodes ne peuvent donc pas être appliquées au textile du fait de cette particularité.

Compte tenu de la complexité géométrique du tissu, il est essentiel de simuler les l'écoulement à une échelle suffisamment petite. Nous considérerons donc le plus petit élément représentatif volumique du textile. Il fera intervenir toutes les entités géométriques du textile i.e. le tissu, les fibres optiques et les points de liage. L'apport de mesures expérimentales permettra de valider le modèle. Un système expérimental, largement inspiré des références présentées, permettra d'acquérir une loi pression-débit propre au textile photocatalytique. On choisira la perméabilité du tissu comme paramètre de calage des simulations numériques. Au préalable, la porosité du tissu aura été déterminée par pesée. Une comparaison de la perméabilité obtenue avec les modèle présenté dans le paragraphe I.3.1 pourra alors être faite.

Enfin, les résultats microscopiques seront extrapolés vers un modèle macroscopique de résistance hydraulique. Ce changement d'échelle constituera la première étape de développement d'un outil de simulation multi-échelle du réacteur photocatalytique.

I.4 Simulation de réacteurs photocatalytiques

Comme détaillé ci-dessus, la première étape de modélisation est de décrire précisément l'hydrodynamique au sein du textile photocatalytique. Dans la continuité de ce travail, l'objectif est alors de modéliser avec ce même outil les phénomènes chimiques et cinétiques intervenant lors de la dégradation de molécules de polluant par le système photocatalytique (Figure I.5).

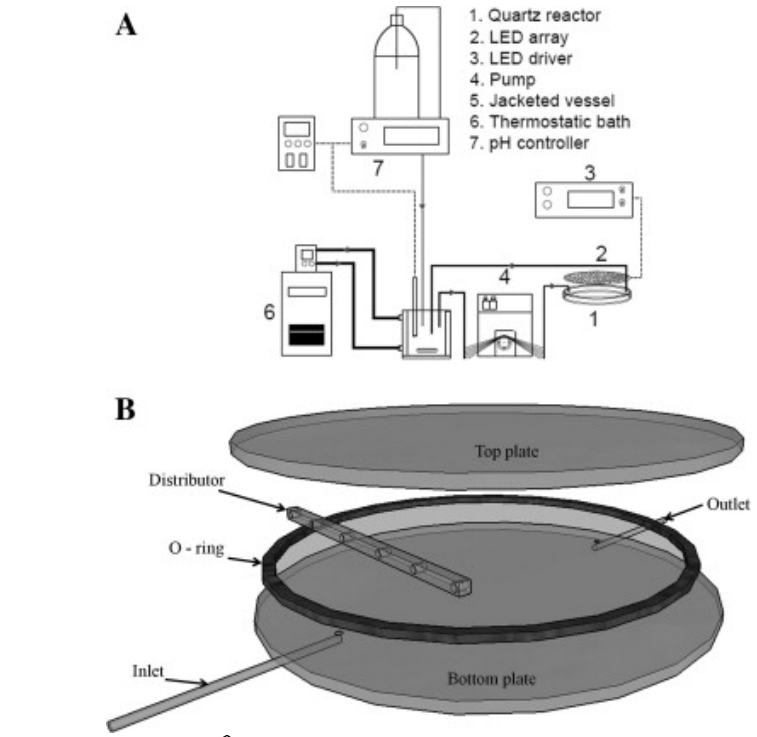
I.4.1 Modélisation des réacteurs par des outils de CFD

De nos jours, les outils de CFD sont largement utilisés pour prédire les performances des réacteurs photocatalytiques. Cette partie s'intéresse uniquement aux réacteurs à fonctionnement continu qui intègrent un photocatalyseur (TiO_2) déposé sur un support fixe pour le traitement de fluide aqueux. Dans la littérature, chaque étude se différencie d'une part par la configuration du réacteur mis en jeu et d'autre part par les molécules à dégrader. Denny et Duran ont utilisé la CFD afin de caractériser le comportement de leurs systèmes photocatalytiques en fonction de différents paramètres physico-géométriques (Denny *et al.*, 2009; Duran *et al.*, 2011). Denny a étudié l'impact de deux lampes différentes sur la dégradation de l'acide oxalique dans un réacteur composé de billes de verres enduites de dioxyde de titane (Denny *et al.*, 2009). Par ailleurs, Duran a simulé le fonctionnement d'un réacteur annulaire intégrant un catalyseur immobilisé pour caractériser différentes conditions aux limites hydrodynamiques en régime laminaire ou turbulent (Duran *et al.*, 2011). Vezzoli et Leblebici ont tous les deux réalisé des études numériques sur la dégradation du phénol dans des réacteurs plans (Vezzoli *et al.*, 2011; Leblebici *et al.*, 2015). Les systèmes expérimentaux mis en jeu dans ces études sont des réacteurs constitués de deux plaques et d'un écoulement de fluide pollué le long de la surface de réaction (Figure I.9).

Vezzoli a quantifié l'influence de l'épaisseur d'un film de TiO2 déposée sur un réacteur plan en aluminium (Vezzoli *et al.*, 2011). Il a analysé aussi l'impact du débit d'écoulement du fluide ainsi que de la concentration initiale de phénol et du positionnement des lampes UV sur la cinétique de réaction. Leblebici a modélisé la dégradation du phénol dans un réacteur plan contenant un film de quartz enduit d'un film de (TiO_2) par CFD (Leblebici *et al.*, 2015). L'irradiation UV de ce réacteur est assurée par 88 LEDs. L'origi-

nalité du modèle repose dans le fait que le catalyseur est assimilé à un milieu poreux alors que classiquement les hypothèses de modélisation assimilent le catalyseur à une surface sans épaisseur. L'auteur a ainsi étudié l'influence de l'irradiation sur les performances catalytiques du système.

1)



2)

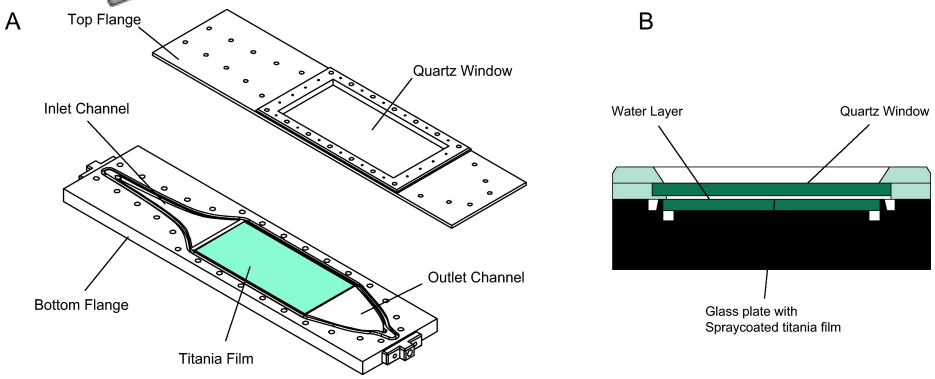


FIGURE I.9 – Réacteurs plan proposées pour les études CFD de 1) (Leblebici *et al.*, 2015) (A) Vue schematique du dispositif expérimental (B) Vue éclatée du réacteur circulaire 2) (Vezzoli *et al.*, 2011) (A) Vue éclatée des plates supérieure et inférieur (B) Vue en coupe de la zone réactive

Les approches présentées ci-dessus caractérisent les performances des réacteurs par CFD en couplant un modèle de transport réactif avec un modèle de rayonnement. En effet, Pareek a montré que l'enjeu majeur dans les systèmes photocatalytiques est d'optimiser la source lumineuse et de maximiser la surface de catalyseur irradiée par unité de volume (Pareek *et al.*, 2008).

Tous ces systèmes mettent en jeu une source UV extérieure projetée et l'outil CFD permet de simuler le couplage entre le rayonnement et l'activation résultante du catalyseur.

I.4.2 Stratégie de modélisation

La revue bibliographique a mis en évidence la grande diversité des réacteurs photocatalytiques à catalyseur fixé. Avant toute démarche de modélisation, la littérature est unanime sur la nécessité d'acquérir des résultats cinétiques expérimentaux propres au système photocatalytique. Ils permettront de fournir des paramètres cinétiques d'entrée du modèle et de valider les simulations.

Dans la partie I.3.3, une chambre à écoulement de type cellule de Hele-Shaw a été choisie pour acquérir des mesures hydrodynamiques telles que la variation de pression en fonction du débit. Ce système s'apparente aux réacteurs plans (Leblebici *et al.*, 2015; Vezzoli *et al.*, 2011) présentés dans la partie I.4.1. On utilisera donc le même dispositif pour les mesures cinétiques. Néanmoins, il est primordial de caractériser, au préalable, la répartition de l'écoulement dans le réacteur. Ainsi, la distribution des temps de séjour au sein du réacteur va être déterminée par le suivi optique de la concentration d'un traceur transporté par l'écoulement (Feng *et al.*, 2014; Mohammadi & Boodhoo, 2012; Valades-Pelayo *et al.*, n.d.). Elle sera valider numériquement par simulation CFD (Claudel *et al.*, 2003; Cockx *et al.*, 1999; Hocine *et al.*, 2008; Montastruc *et al.*, 2009; Pareek *et al.*, 2001; Rigopoulos & Jones, 2003; Simcik *et al.*, 2012; Vincent *et al.*, 2011). Cette étape permet de savoir si le système présente des hétérogénéités en termes d'écoulement (zones mortes, chemins préférentiels). Elle pourra notamment donner des indications importantes sur les zones où la réaction va être privilégiée. Elle pourra aussi mettre en lumière des points faibles du système expérimental, s'ils existent. Des alternatives pourront alors être mise en œuvre pour optimiser le fonctionnement du réacteur.

La littérature propose une multitude de molécules pour tester l'efficacité des réacteurs : phenol (Leblebici *et al.*, 2015; Vezzoli *et al.*, 2011), acide oxalique (Denny *et al.*, 2009), acide formique (Vella *et al.*, 2010) etc. Dans le cadre de cette étude, une molécule test devra être choisie pour la validation du modèle de transport réactif. La dégradation de cette molécule devra être directe et ne pas générer de sous-produits. La validation des modèles choisis sera alors d'autant plus simple. Les résultats pourront alors être extrapolés à la problématique de la dégradation de pesticides dans une démarche de protection de

l'environnement.

S'appuyant sur cette base de données expérimentale, le challenge majeur consiste alors à simuler au mieux la dégradation photocatalytique de la molécule test par le réacteur. Dans la partie I.3.3, on proposait d'effectuer des simulations hydrodynamiques sur le plus petit élément représentatif du textile via un outil CFD. Dans une logique de cohérence et de continuité du travail, il apparaît logique de conserver le même outil et le même domaine de simulation pour l'étude cinétique. Outre l'hydrodynamique, la modélisation consistera à représenter deux autres phénomènes : le transport de molécules et la réaction photocatalytique de surface. La convection et la diffusion sont responsables du mouvement des molécules. Pour modéliser la réaction catalytique, la quasi-totalité des études numériques présentes dans la littérature choisissent le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Il combine les phénomènes d'adsorption, désorption et réaction induits par la photocatalyse. Ce modèle sera imposé comme une réaction de surface pour avoir une représentation fidèle des phénomènes chimiques. Ainsi, les mesures volumiques macroscopiques seront alors interprétées numériquement à l'échelle microscopique. Cette approche multi-échelle permettra d'évaluer l'impact photocatalytique microscopique sur la dégradation macroscopique.

Pour modéliser complètement un réacteur photocatalytique, Boyjoo préconise de tenir compte du rayonnement et de l'émission de lumière (Boyjoo *et al.*, 2013). Ceci se justifie pour les sources lumineuses projetées. Néanmoins, dans la configuration de notre textile photocatalytique, il y a un contact direct entre la source lumineuse et le catalyseur. En effet, le dioxyde de titane est déposé directement au sein du textile (surface du tissu, points de liage, surface des fibres optiques) éclairés par les fibres optiques. De plus, l'effet du rayonnement sur l'activation de la surface réactive se retrouvera sur la concentration initiale de sites actifs disponibles du modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les étapes 2 et 3 décrites dans la Figure I.5 sont donc inutiles dans ce travail, ce qui permet de mieux décrire les aspects hydrodynamiques et cinétiques.

I.5 Objectifs de l'étude

Le manuscrit va détailler une étude multi-échelle permettant de créer un outil de simulation du fonctionnement d'un réacteur photocatalytique pour le traitement de l'eau. La première étape consistera au développement d'un réacteur pour l'acquisition de données

expérimentales. Cette chambre à écoulement unidimensionnel permettra de caractériser le système photocatalytique sur plusieurs volets : hydrodynamique, temps de séjour, cinétique de dégradation. Ces mesures expérimentales macroscopiques serviront à valider des simulations numériques à l'échelle microscopique. Le domaine considéré dans la simulation sera le plus petit élément représentatif du textile. Les résultats numériques permettront une compréhension précise des phénomènes à petite échelle et leur impact sur l'efficacité globale du réacteur.

L'étape finale du travail sera d'extrapoler les travaux vers un modèle macroscopique afin de prédire les performances d'un réacteur à l'échelle semi-industrielle.

Ce travail s'effectue dans le cadre de l'ANR Aquaphotex qui réunit deux autres partenaires complémentaires par leurs domaines d'expertise respectifs.

La société Brochier-Technologies développe depuis 1999 des solutions innovantes de tissage de fibres optiques pour des applications lumière dans les domaines de l'éclairage, de la communication, de la sécurité, de la dépollution et du médical.

- **Domaines d'expertises de Brochier Technologies sur ce projet :**
  - Matériaux : matières textiles, fibres optiques
  - Conception et réalisation de la structure lumineuse (tissage et microtexturation)
  - Dépôt du photocatalyseur par une technique d'enduction de l'industrie textile
  - Intégration du dispositif d'alimentation lumière (source UV, connectique)
  - Analyse du comportement de la lumière dans le matériau
  - Vieillissement du matériau

L'équipe « photocatalyse » du laboratoire IRCE Lyon travaille sur les aspects théoriques et expérimentaux de la photocatalyse depuis plus de vingt ans.

- **Domaines d'expertises d'IRCE Lyon sur ce projet :**
  - Compréhension et caractérisation texturale de la dépose de photocatalyseur sur le textile
  - Caractérisations des performances physico-chimiques et photocatalytiques du système
  - Calculs cinétiques et de rendement de réaction
  - Rendement photonique

Chapitre II

Matériel et méthodes

Ce chapitre traite de l'ensemble des outils mis en œuvre pour la détermination du transport-réactif dans un procédé intégrant le textile photocatalytique.

D'un point de vue expérimental, l'équipement nécessaire à l'acquisition des mesures hydrodynamiques macroscopiques est décrit. Ensuite, le dispositif optique utilisé pour le suivi du transport d'un traceur coloré au sein du réacteur est caractérisé. Enfin, les manipulations pour mesurer la dégradation de polluant sont détaillées.

Numériquement, le choix du domaine d'étude est justifié. Les modèles mathématiques microscopiques d'écoulement, de transport et de réaction sont développés. De plus, la stratégie pour simuler l'intégralité d'un textile par une succession de simulations microscopiques est précisée. L'utilisation d'un modèle sans dimension permet une interprétation plus facile de ce problème multi-échelle. Enfin, un modèle constitué d'un réseau de résistances hydrauliques est proposé pour simuler le textile photocatalytique complet et les phénomènes macroscopiques associés à la dépollution d'un effluent. Ce modèle d'écoulement est complété par un modèle unidimensionnel stationnaire simplifié qui décrit les variations spatiales de la concentration en polluant.

II.1 Outils expérimentaux

Cette partie présente successivement le textile photocatalytique, les moyens mis en œuvre pour l'acquisition de mesures hydrodynamiques, de transport et de dégradation. Cet ensemble constitue le matériel expérimental utilisé dans cette thèse.

II.1.1 Textile photocatalytique

Le textile lumineux photocatalytique, présenté sur la Figure 2-1, est un assemblage de fibres optiques polymères et de fibres polyester. Les sources lumineuses sont supportées par la couche fibreuse. Des points de liage en fibres polyester assurent l'unité d'un tel système. Les principaux paramètres géométriques d'un textile sont :

- Longueur (30 cm) et largeur (10 cm)
- Diamètre des fibres optiques ($0,5$ mm)
- Epaisseur du tissu ($0,355$ mm)
- Distance entre deux fibres optiques consécutives ($0,14$ mm)
- Epaisseur des points de liages ($0,07$ mm)
- Nombre total de fibres optiques (156)

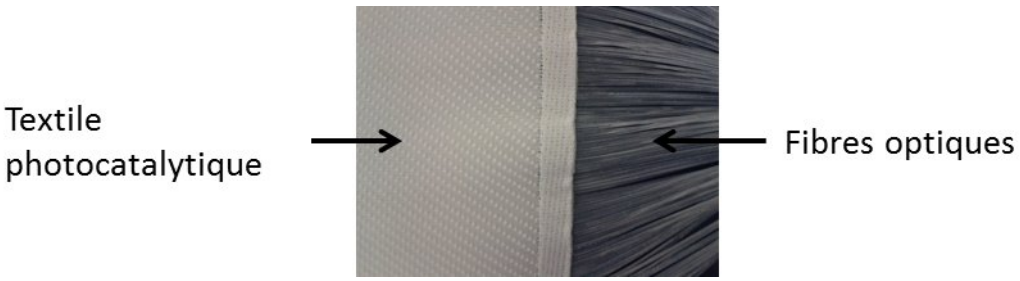


Figure II.1 – Zoom sur le textile photocatalytique

Lors de la conception des textiles photocatalytiques, un traitement de microtexturation est appliqué aux fibres optiques. Il en résulte une multitude de sources ponctuelles lumineuses latérales (Figure II.2). Cette méthode permet une répartition macroscopiquement homogène de la source UV sans dégrader les points de liage. L'enduction de catalyseur associée à l'irradiation génère une activité photocatalytique. Un tel système établit irradiation optimale entre la source lumineuse et le catalyseur, la surface réactive est ainsi activée pour une consommation énergétique réduite.

Les caractéristiques du matériau photocatalytique ont été étudiées par le laboratoire IRCE-Lyon dans le cadre de l'ANR Aquaphotex. Ces travaux expérimentaux, ont permis, tout d'abord de réduire le vieillissement du textile. Pour ce faire, une couche protectrice de silice est déposée au sein du textile avant enduction de catalyseur. L'accroche du catalyseur et les performances de dépôts ont ensuite été étudiées pour sélectionner un type de catalyseur (Degussa P25 ou Cristal Activ) associé à une méthode d'enduction.

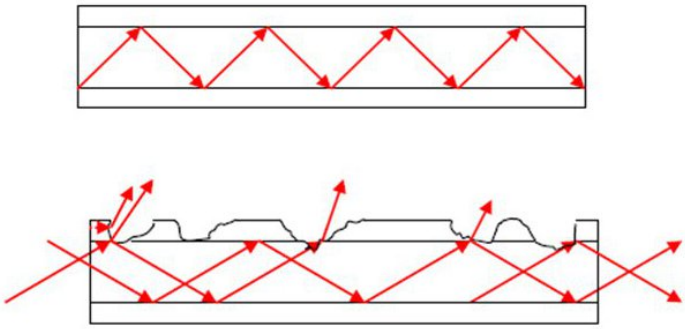


FIGURE II.2 – Procédé de microtexturation des fibres optiques

Deux méthodes d'enduction ont été utilisées pour déposer le dioxyde de titane (Figure II.3) au sein textile : le bain par foulardage et le dipcoating. La première méthode consiste à tremper le tissu dans la suspension de catalyseur pendant dix minutes à température ambiante et sous agitation mécanique, puis d'enlever l'excédent par un passage en microlaminoire entre deux couches de textile. Enfin le tissu est séché à température ambiante pendant 24 heures. La seconde méthode consiste à tremper le tissu rapidement dans la suspension de TiO_2. La vitesse de descente dans la solution de dioxyde de titane est équivalente à celle de remontée, qui correspond à 50 $mm.min^{-1}$ avec un temps d'imprégnation de 10 secondes. Le tissu est alors séché à l'étuve pendant 24 heures.

Les analyses sur la dégradation de l'acide formique en réacteur batch ont permis de déterminer un optimum pour l'imprégnation du textile en catalyseur. Il correspond à un catalyseur type Degussa P25 enduit par une méthode de bain. Les images par Microscopie Electronique à Balayage (Figure II.3) montrent les caractéristiques géographiques du dépôt.

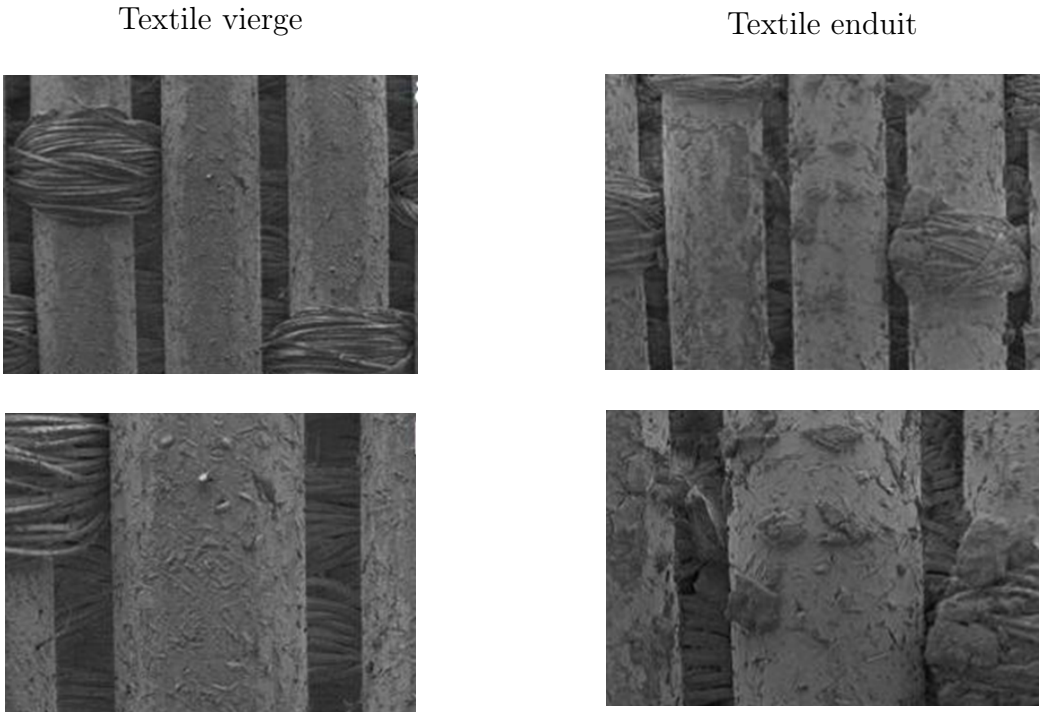


Figure II.3 – Visualisation par Microscopie Electronique à Balayage de l'enduction sélectionnée (échelle = 1 diamètre de fibre optique = 0,5mm)

Comme montré dans la figure II.3, la répartition de catalyseur est hétérogène dans le textile. Le dioxyde de titane est localisé dans l'ensemble du système, c'est-à-dire les fibres optiques ainsi qu'a l'intérieur du tissu et des points de liage. Des amas de catalyseur réparti aléatoirement dans le textile sont aussi clairement exhibé par ces images. Étant donné la complexité pour contrôler expérimentalement ces propriétés microscopiques, des hypothèses devront être formulées sur cette répartition dans les travaux numériques. Néanmoins, le travail d'IRCE-Lyon a aussi fourni des données photochimiques essentielles (Tableau II.1) qui sont intrinsèques au textile et au catalyseur.

Dépôt	Quantité de TiO_2 (mg/cm^2)	Vitesse de dégradation $(\mu mol/min * cm^2)$ à 1086 $\mu mol/L$	$\delta_{\text{absorbé}}(\mu W/cm^2)$	$\eta_{\text{photonique}}$ (1)
SiO_2 Aerosil380$V+$ TiO_2 $P25$/tricouche	3,4	0,031	405	0,43 (+/− 0,07)

TABLEAU II.1 – Caractérisation des performances photocatalytiques sur la dégradation d'acide formique en réacteur batch

où le rendement photonique est défini par : $\eta_{\text{photonique}} = \dfrac{\mu mol\ polluant}{\mu mol\ photon\ \text{absorbé}}$

II.1.2 Dispositif expérimental

Afin d'étudier expérimentalement les performances d'un tel système, un textile rectangulaire de dimensions $10x30cm$ constitue le support de mesures. Le pilote expérimental, basé sur le principe de « l'expérience d'écoulement 1D », souvent utilisé dans l'étude des milieux poreux, est une cellule de Hele-Shaw où le textile photocatalytique est confiné entre deux plaques. Le système peut être alimenté en liquide soit par un réservoir à niveau constant, soit par une pompe volumétrique. Un écoulement macroscopiquement parallèle aux fibres optiques est alors établi dans ce réacteur plan.

II.1.2.1 Mesures hydrodynamiques

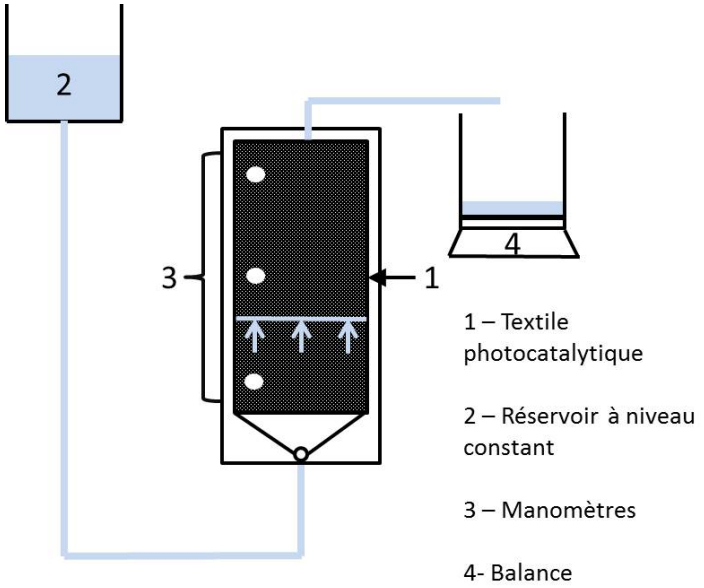


FIGURE II.4 – Dispositif expérimental pour l'acquisition de mesures hydrodynamiques

Le dispositif expérimental, présenté sur la figure II.4, est équipé pour mesurer des phénomènes hydrodynamiques. Le textile photocatalytique est placé verticalement pour former une chambre à écoulement. Le fluide utilisé est de l'eau type.

Avant utilisation, la chambre d'écoulement a été saturée en liquide. En effet la présence de bulles d'air diminuerait la perméabilité à l'eau du textile. Un débit d'eau s'écoule alors dans la direction verticale. Le réservoir à niveau constant permet de maintenir le débit à une valeur fixe pendant l'intégralité de l'expérience. La pression est mesurée en trois points régulièrement espacés sur la longueur du textile. Une décroissance linéaire de la pression le long du textile confirmera un régime d'écoulement établi et l'application de la

loi de Darcy. Le débit d'écoulement est mesuré par pesée. Le matériel utilisé est :

- Balance : TESTUT 21504M NH $[0, 30kg] \pm 0, 01\ kg$
- Capteurs de pression : KELLER SERIES $41X[0.30000Pa]$ $0, 1\%$, fréquence d'échantillonnage 2 s

Parallèlement, une autre expérience consiste à peser le tissu avant et après trempage dans l'eau. En supposant le volume des points de liage négligeable devant celui du tissu et le tissu parfaitement saturé en eau, la différence de masse permet le calcul de la porosité du tissu.

Dans la partie introductive, il a été montré que l'écoulement au sein du textile photocatalytique dépendait de la perméabilité du milieu fibreux qui le compose. Cette campagne de mesures expérimentales donne accès d'une part à la valeur de porosité et d'autre part à la courbe pression-débit du système. Ainsi, la perméabilité du tissu peut être utilisée comme paramètre de calage d'un modèle mathématique sur les points expérimentaux (courbe pression-débit). On peut par ailleurs comparer la valeur obtenue à celle calculée à partir de la porosité et d'un modèle théorique de perméabilité de milieu fibreux.

II.1.2.2 Distribution des Temps de Séjour au sein du réacteur

Le transport de matière est étudié sur le même dispositif expérimental.

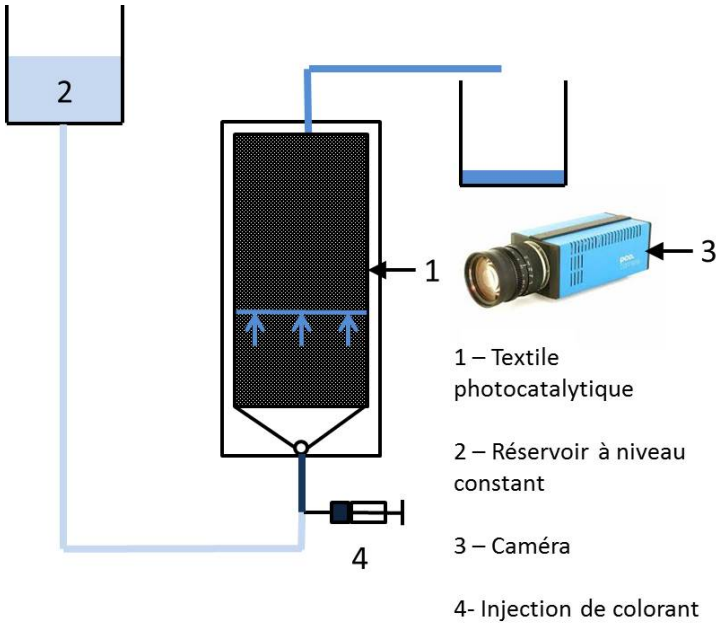


Figure II.5 – Dispositif expérimental pour l'acquisition de mesures de distribution de temps de séjour

Comme pour les mesures hydrodynamiques, l'étape initiale consiste d'abord à saturer le système en liquide. Un débit d'écoulement est ensuite établi par réglage du niveau constant du réservoir d'alimentation. Puis une impulsion de bleu de méthylène est injectée en amont de la cellule expérimentale au plus près de l'entrée du textile. Le transport de colorant par l'écoulement est alors enregistré par le dispositif optique.

Un traitement des données acquises suivant une courbe d'étalonnage préalablement obtenue permet d'interpréter les images en termes de champ de concentration dans le réacteur. L'évolution temporelle de la concentration de colorant à l'entrée et à la sortie du réacteur est alors déterminée. L'étude des distributions des temps de séjour (DTS) caractérise le réacteur en termes de transport et de mélange. La réponse en concentration d'une impulsion type dirac permet de quantifier les grandeurs essentielles à la détermination de DTS comme l'âge moyen ou le mélange (Liu & Tilton, 2010). Une confrontation entre ces valeurs et les résultats numériques peut ainsi valider le modèle de transport.

Pour déterminer la courbe d'étalonnage, le réacteur est d'abord saturé successivement par des solutions étalons de concentration connue. L'acquisition d'image du système sans écoulement, c'est-à-dire en situation statique, permet de connaître la correspondance entre la concentration et le niveau de gris mesuré par traitement d'images. Les réglages du matériel optique (positif de la caméra, zoom de la caméra, fréquence d'acquisition, éclairage) sont fixés pour toute la campagne de mesures. La caméra utilisée est une caméra rapide PCO 1200.

II.1.2.3 Mesures de dégradation photocatalytique

Parallèlement, le laboratoire IRCE Lyon a réalisé des études de dégradation photocatalytique de molécules cibles dans un réacteur de conception identique à celui présenté ci-dessus. Préalablement, la comparaison des distributions des temps de séjour en sortie du réacteur a permis de valider la similarité hydrodynamique des réacteurs utilisés dans chacun des laboratoires. Ainsi, les performances de dégradation du phénol et de l'acide formique du réacteur plan ont été mesurées pour des concentrations variant entre 10 et 300 ppm pour des débits d'écoulement de l'ordre de 1 $mL.min^{-1}$. Les concentrations des molécules sont mesurées par chromatographie (HPLC). Ces données expérimentales sont utilisées comme points de validations du modèle numérique.

II.2 Outils numériques d'analyse microscopique

Les grandeurs macroscopiques qui sont mesurées expérimentalement sont le résultat de l'ensemble des mécanismes physiques et chimiques qui se déroulent à l'échelle microscopique. Néanmoins, pour observer et/ou quantifier ces mécanismes à petite échelle, les moyens matériels à mettre en œuvre seraient considérables voire inexistants. La simulation numérique ou « expérience numérique » est une méthode avantageuse pour faire cette analyse à l'échelle microscopique en s'appuyant sur des modèles physiques et chimiques pertinents. L'objectif est de faire le lien entre les différentes échelles d'observation. On peut ainsi mieux comprendre le fonctionnement du réacteur photocatalytique étudié, mieux connaître ses atouts et limitations et trouver les conditions de fonctionnement garantissant les meilleures performances.

La démarche de modélisation comporte plusieurs étapes qui constitueront la trame chronologique de cette partie. Dans un premier temps, le domaine d'étude sera détaillé. Puis les modèles d'écoulement et de transport réactif seront consécutivement décrits.

II.2.1 Volume élémentaire représentatif du textile photocatalytique

Le choix d'un domaine de simulation est tributaire des besoins de modélisation et des ressources de calcul à disposition. Dans la partie II.1.1, on a vu que le catalyseur était déposé sur les fibres optiques et/ou la surface supérieure du tissu. Il est important de connaître précisément les phénomènes intervenant au voisinage des surfaces d'échange. Cependant, le textile photocatalytique présente des rapports d'aspect importants. En effet, son épaisseur ($0,8\ mm$) est très faible devant sa longueur ($0,3\ m$) et sa largeur ($0,1\ m$), on compte aussi 256 fibres optiques. Il n'est donc pas possible de simuler l'écoulement et les transferts à l'échelle microscopique sur le textile entier. Une technique numérique pour réduire le domaine de calcul consiste à utiliser les particularités géométriques du système étudié : symétrie et périodicité. Le manufacturier du textile (Brochier Technologies) a fourni une information sur la périodicité du tissage que nous allons exploiter. Le textile est l'assemblage d'un élément périodique représenté figure II.6.

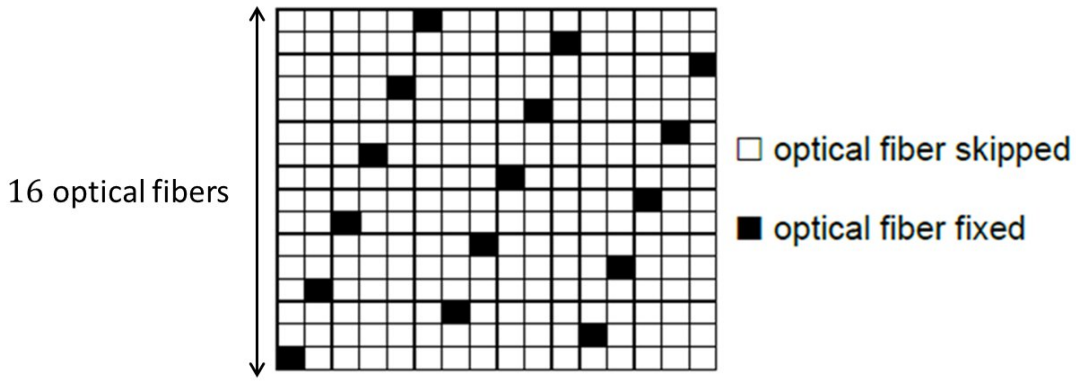


FIGURE II.6 – Elément périodique

Un élément périodique est composé de 16 fibres optiques, chacune d'entre elles comprenant un point de liage (carré noir sur la figure). Néanmoins, les dimensions de cet élément semblent encore trop importantes pour pouvoir prétendre à une analyse numérique précise de la microhydrodynamique et des transferts autour des surfaces réactives.

Un domaine d'étude comportant seulement trois fibres optiques a donc été choisi. Les fibres sont représentées par trois cylindres. Un point de liage est associé à chacune des fibres optiques. Sa longueur correspond à un seizième de la longueur totale de la géométrie de simulation afin de conserver le coefficient de périodicité vu précédemment. Cette géométrie simplifiée se justifie par le régime d'écoulement laminaire ($Re \sim 1$), faiblement inertiel qui s'établit dans la partie fluide entre les fibres optiques. En effet l'impact du point de liage sur la déviation de l'écoulement est très limité spatialement et on peut donc réduire de façon homothétique la géométrie dans la direction des fibres optiques. Les points de liage sont modélisés par des milieux poreux homogènes. De même, le tissu est associé à un milieu parallélépipédique poreux homogène. Dans la suite du manuscrit, ce volume élémentaire représentatif du textile est désigné par la notation RVE (Representative Volume Element). Ses dimensions sont :

- Largeur pour trois fibres optiques $(3 \cdot (0,5 + 0,14) = 1,92\ mm)$
- Hauteur total $(tissu + fibre optique + point de liage = 0,355 + 0,5 + 0,07 = 0,875\ mm)$
- Profondeur $(0,5\ mm)$
- Volume de fibres optiques $(0,294\ mm^3)$
- Volume de tissu $(0,350\ mm^3)$
- Volume de zone fluide $(0,196\ mm^3)$

Un rapport de réduction de $\frac{1}{52}$ est associé La section et la largeur du RVE par rapport au textile total. De même, la longueur du RVE représente $\frac{1}{600}$ de la longueur totale du textile.

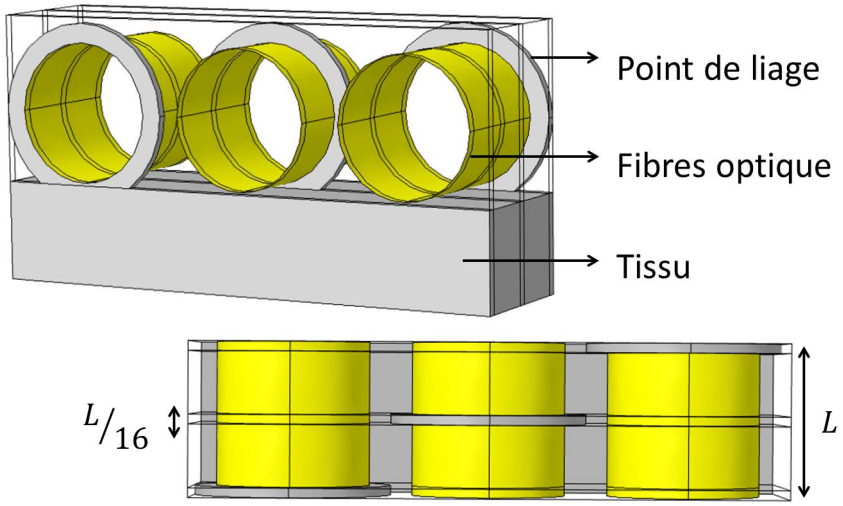


Figure II.7 – Volume élémentaire représentatif du textile photocatalytique a) Vue 3D b) Vue de haut

Ainsi, des conditions aux limites périodiques associées à cette géométrie en font un volume élémentaire représentatif du textile photocatalytique. Ce domaine de calcul est donc utilisé pour comprendre et interpréter les mécanismes microscopiques de la dégradation de polluant.

II.2.2 Modèle hydrodynamique

On considère un écoulement stationnaire laminaire de fluide newtonien incompressible (solution aqueuse à traiter) au sein du textile photocatalytique. Plus précisément il s'agit de deux écoulements couplés respectivement en milieu fluide et en milieu poreux à l'échelle du volume élémentaire représentatif. On présente dans la suite les équations qui gouvernent ces deux écoulements et les conditions aux limites associées.

II.2.2.1 Couplage Navier-Stokes et Darcy-Brinkman

Les équations de Navier-Stokes régissent le mouvement des fluides « newtoniens » dans l'approximation des milieux continus. Pour l'écoulement de fluide considéré, l'équation (II.1) de bilan de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u} = -\nabla p + \mu\nabla^2\mathbf{u} \\ \nabla\cdot\mathbf{u} = 0 \end{cases} \tag{II.1}$$

où $\mathbf{u}$ est la vitesse du fluide, p est la pression du fluide, ρ est la densité du fluide, et μ est la viscosité dynamique du fluide. Rappelons que, les différents termes de la première équation du système (II.1) représentent les forces d'inertie , les forces de pression, les forces visqueuses, et les forces de volume appliquées au fluide. Cette équation est résolue avec l'équation de conservation de la masse.

Les équations de Darcy-Brinkman (II.2) régissent l'écoulement à travers un milieu poreux. On note l'existence d'un terme Laplacien supplémentaire ajouté au modèle de Darcy classique.

$$\begin{cases} \frac{\mu}{K}\mathbf{u} = -\nabla p + \frac{\mu}{\epsilon}\nabla^2\mathbf{u} \\ \nabla\cdot\mathbf{u} = 0 \end{cases} \tag{II.2}$$

Les caractéristiques intrinsèques au milieu poreux sont décrites par sa perméabilité K et sa porosité ϵ. L'équation a été largement utilisée notamment pour mieux représenter l'écoulement dans les milieux poreux à haute porosité. De plus, le terme additionnel permet aussi de vérifier le modèle de Darcy pour des perméabilités faibles et celui de Stokes pour des perméabilités importantes. Ainsi, le modèle de Darcy-Brinkman rend possible l'expression d'une condition aux limites de continuité entre un milieu poreux et une zone fluide (Brinkman, n.d.). Il est donc pleinement adapté pour modéliser le couplage d'écoulements fluide/fibreux dans le RVE.

La première équation du système (II.2) peut prendre en compte l'anisotropie d'un milieu poreux en considérant K comme un tenseur de perméabilité. Néanmoins, l'étude considère un écoulement quasiment unidirectionnel au sein du milieu fibreux, orienté dans la direction axiale des fibres optiques. La composante du tenseur parallèle à cet écoulement peut donc être considérée comme prépondérante devant les autres. Ainsi pour simplifier, le tenseur de perméabilité est considéré comme isotrope et peut être réduit à un scalaire K dont la valeur est la composante du tenseur de perméabilité du milieu fibreux dans la

direction des fibres optiques.

II.2.2.2 Conditions aux limites

Nous avons mentionné précédemment (paragraphe II.2.1) que le RVE est associé à des conditions aux limites périodiques. L'utilisation de telles conditions ne peut se faire directement sur la variable de pression qui varie nécessairement dans la direction de l'écoulement. Cela nécessite l'utilisation de la décomposition de Grey suivante pour la variable de pression : $p = \widetilde{p} + \langle p \rangle$ (Schmitz & Prat, 1995).

Le gradient de pression moyen $\nabla\langle p \rangle$ devient la force motrice par unité de volume imposée dans la direction y pour simuler un écoulement semblable à celui étudié expérimentalement. La variable $\widetilde{p}$ représente la fluctuation de pression. C'est cette nouvelle variable de pression qui est imposé comme périodique.

Ainsi, des conditions aux limites périodiques sont imposées dans les directions x et y, d'où :

$$\widetilde{p}(x_0) = \widetilde{p}(x_1) \tag{II.3}$$

$$\widetilde{p}(y_0) = \widetilde{p}(y_1) \tag{II.4}$$

$$\mathbf{u}(x_0) = \mathbf{u}(x_1) \tag{II.5}$$

$$\mathbf{u}(y_0) = \mathbf{u}(y_1) \tag{II.6}$$

Tandis qu'une condition de mur est imposée sur la direction z :

$$\mathbf{u}(z_0) = \mathbf{u}(z_1) = 0 \tag{II.7}$$

A l'interface (S_i) entre les zones fluides et fibreuses, les champs de vitesses et de pression sont continus :

$$\mathbf{u_F}(S_i) = \mathbf{u_{MF}}(S_i) \tag{II.8}$$

$$p_F(S_i) = p_{MF}(S_i) \tag{II.9}$$

Les indices F et MF se réfèrent respectivement à la zone fluide et à la zone poreuse.

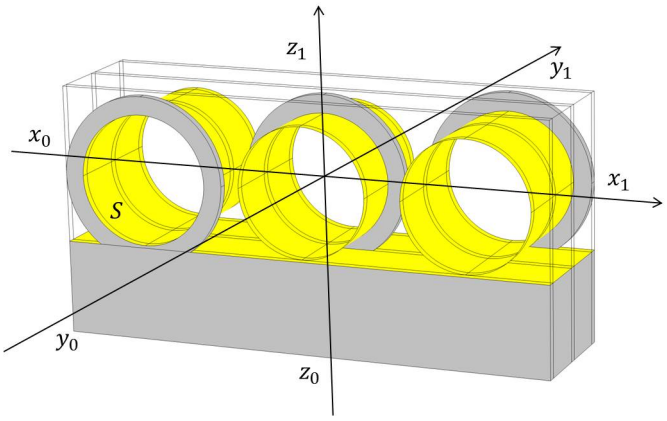


FIGURE II.8 – Volume élémentaire représentatif du textile et paramètres géométriques

Ainsi, les systèmes d'équations à résoudre s'écrivent d'une part :

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u} = -\nabla\widetilde{p} - \beta\vec{y} + \mu\nabla^2\mathbf{u} \\ \nabla\cdot\mathbf{u} = 0 \end{cases} \tag{II.10}$$

D'autre part,

$$\begin{cases} \dfrac{\mu}{K}\mathbf{u} = -\nabla\widetilde{p} - \beta\vec{y} + \dfrac{\mu}{\epsilon}\nabla^2\mathbf{u} \\ \nabla\cdot\mathbf{u} = 0 \end{cases} \tag{II.11}$$

Où β est la composante du gradient de pression moyen dans la direction y et $\vec{y}$ le vecteur unitaire associé.

II.2.2.3 Bilan et démarche

L'implémentation d'un tel modèle peut répondre à plusieurs objectifs. La perméabilité K est l'unique constante caractéristique inconnue du modèle développé ci-dessus. En l'utilisant comme paramètre de calage, la reproduction numérique de la courbe expérimentale pression-débit donne une valeur de ce coefficient. La perméabilité peut aussi être validée avec d'autres modèles de la littérature. Connaissant la perméabilité K, une analyse précise de l'écoulement à l'échelle microscopique est faite. Une interprétation en termes de volume de fluide traité par unité de temps peut être envisagée. La force d'un modèle numérique est de pouvoir ensuite réaliser des études de sensibilité paramétrique pour mieux comprendre l'influence de grandeurs physico-géométriques.

II.2.3 Modèle de transport-réactif

La deuxième étape de modélisation microscopique est la simulation des phénomènes de transport et de réaction photocatalytique intervenant lors de la dépollution par le textile. Dans toute cette étude, on appelle A le polluant et B le polluant dégradé.

II.2.3.1 Equation de transport et modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le transport des espèces A et B dans le domaine de simulation est modélisé par l'équation de convection-diffusion. Le champ de vitesse du fluide est calculé au préalable par le modèle hydrodynamique présenté dans la partie II.2.2.

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla(-D_A \nabla c_A + c_A \mathbf{u}) = 0 \\ \dfrac{\partial c_B}{\partial t} + \nabla(-D_B \nabla c_B + c_B \mathbf{u}) = 0 \end{cases} \tag{II.12}$$

Les variables mises en jeu par ce système d'équations sont :

- $\mathbf{u}$: Vitesse du fluide $m.s^{-1}$
- c_A : Concentration volumique de polluant $mol.m^{-3}$
- c_B : Concentration volumique de polluant dégradé $mol.m^{-3}$

Les paramètres D_A et D_B $(m^2.s^{-1})$ représentent respectivement le coefficient de diffusion du polluant et du polluant dégradé qui peuvent dépendre du milieu (fluide ou poreux) dans lequel s'effectue le transport.

$$\frac{\partial c_{AS}}{\partial t} + \nabla(-D_{AS} \nabla c_{AS}) = k_1 c_A (c_{0S} - c_{AS}) - k_{-1} c_{AS} - k_r c_{AS} \tag{II.13}$$

Avec :

- $c_{AS}(mol.m^{-2})$: Concentration surfacique de polluant
- $c_{0S}(mol.m^{-2})$: Concentration initiale surfacique de sites actifs disponibles
- $D_{AS}(m^2.s^{-1})$: Coefficient de diffusion de la surface réactive
- $k_1(m^3.mol^{-1}.s^{-1})$: Constante d'adsorption
- $k_{-1}(s^{-1})$: Constante de désorption
- $k_r(s^{-1})$: Constante de réaction

II.2.3.2 Hypothèses et simplifications

On s'intéresse au problème de transport stationnaire. De même, l'approximation des régimes quasi-stationnaires basée sur l'hypothèse de l'invariance temporelle des intermédiaires réactionnels est appliquée à l'équation de réaction (Vilekar *et al.*, 2010). Les équations (II.12) et (II.13) sont donc considérées comme stationnaires. Deuxièmement, la grande porosité du tissu permet de négliger le facteur de tortuosité. La diffusion effective au sein du milieu poreux résultant du changement d'échelle peut donc être supposée identique à la diffusion moléculaire dans le milieu libre, notée D. Ainsi, le coefficient de diffusion est considéré comme uniforme dans le RVE. A l'échelle nanoscopique, le caractère discontinu et hétérogène du dépôt de dioxyde de titane limite le transfert moléculaire par diffusion au sein du catalyseur. L'échelle du RVE impose de considérer une surface de réaction continue et sans épaisseur, le terme de diffusion de surface peut donc être négligé $D_{AS}\nabla c_{AS} \sim 0$. Finalement, les équations (II.12) et (II.13) peuvent être simplifiées comme suit :

$$\begin{cases} \nabla(-D\nabla c_A + c_A\mathbf{u}) = 0 \\ \nabla(-D\nabla c_B + c_B\mathbf{u}) = 0 \\ k_1 c_A(c_{0S} - c_{AS}) - k_{-1}c_{AS} - k_r c_{AS} = 0 \end{cases} \tag{II.14}$$

II.2.3.3 Conditions aux limites

L'objectif est de reproduire la dégradation photocatalytique au sein d'un élément représentatif du textile confiné entre deux plaques.

Le polluant

L'espèce A est injectée à l'entrée du textile à une concentration constante. Il est supposé que le phénomène de convection est prépondérant dans les mécanismes de transport à la sortie.

$$c_A(y_0) = c_0 \tag{II.15}$$

$$\mathbf{n} \cdot (-D\nabla c_A(y_1)) = 0 \tag{II.16}$$

Où c_0 est la concentration de l'espèce A à l'entrée du système. Sur les surfaces latérales, une condition aux limites périodique est appliquée.

$$c_A(x_0) = c_A(x_1) \tag{II.17}$$

Les surfaces supérieures et inférieures sont considérées comme des murs. Par conséquent, le flux net de l'espèce y est considéré comme nuls.

$$\mathbf{n} \cdot (-D\nabla c_A + c_A\mathbf{u}) = 0 \text{ en } z = z_0 \text{ et } z = z_1 \tag{II.18}$$

Sur la surface active, le polluant est adsorbé et désorbé en cas de contact avec le catalyseur. Le flux net est donné par :

$$N_A = -\mathbf{n} \cdot (-D\nabla c_A + c_A\mathbf{u}) = -k_1 c_A(c_{0S} - c_{AS}) + k_{-1}c_{AS} \tag{II.19}$$

Le terme d'adsorption est négatif pour modéliser l'occupation des sites par l'espèce A sur la surface active, le terme de désorption est positif pour simuler les sites prêt à libérer.

Le polluant dégradé

La concentration de l'espèce B est supposée nulle à l'entrée du textile. Comme pour l'espèce A, il est supposé que la convection est prépondérante dans les mécanismes de transport à la sortie.

$$c_B(y_0) = 0 \tag{II.20}$$

$$\mathbf{n} \cdot (-D\nabla c_B(y_1)) = 0 \tag{II.21}$$

Sur les surfaces latérales, une condition aux limites périodiques est appliquée.

$$c_B(x_0) = c_B(x_1) \tag{II.22}$$

Les surfaces supérieures et inférieures sont considérées comme des murs. Par conséquent, les flux net y sont considérés comme nuls.

$$\mathbf{n} \cdot (-D\nabla c_B + c_B\mathbf{u}) = 0 \text{ en } z = z_0 \text{ et } z = z_1 \tag{II.23}$$

Le flux net de B dépend du coefficient de réaction sur la surface active :

$$N_B = -\mathbf{n} \cdot (-D\nabla c_B + c_B\mathbf{u}) = k_r c_{AS} \tag{II.24}$$

Cet ensemble de conditions aux limites permet la simulation du transport et de la réaction au sein du volume élémentaire représentatif du textile. On peut noter que les conditions aux limites appliquées sur les surfaces latérales permettent d'interpréter les résultats sur une tranche du textile.

II.2.4 Conditions aux limites pseudo-périodiques

Considérons le transport d'espèces A et B par un écoulement laminaire macroscopiquement parallèle aux fibres optiques. Dans le paragraphe II.2.3.3, aucun flux n'est considéré sur les faces supérieures et inférieures. De plus, les conditions aux limites périodiques sont appliquées sur les faces latérales associées. L'ensemble de ces conditions permet de simuler une tranche de textile photocatalytique confinée entre deux plaques.

L'objectif est de simuler la dégradation sur la longueur totale du textile photocatalytique, c'est-à-dire sur un nombre N de tranches adjacentes de textiles dont la géométrie est représentée par le RVE. La démarche choisie consiste à calculer numériquement et de façon séquentielle les champs de concentration des espèces A et B au sein de ces N tranches de textiles successives. Pour ce faire, les champs de concentration des espèces A et B obtenus sur la face de sortie dans la tranche i sont pris comme conditions limites sur la face d'entrée de la tranche adjacente $i+1$. Il suffit donc pour chaque calcul effectué sur le RVE de mettre à jour les conditions aux limites (II.15) et (II.20).

Cette méthode est justifiée par l'hypothèse de stationnarité du problème étudié. Elle garantit un calcul précis des variables puisque le domaine RVE est de taille réduite par rapport à la taille réelle du textile photocatalytique étudié.

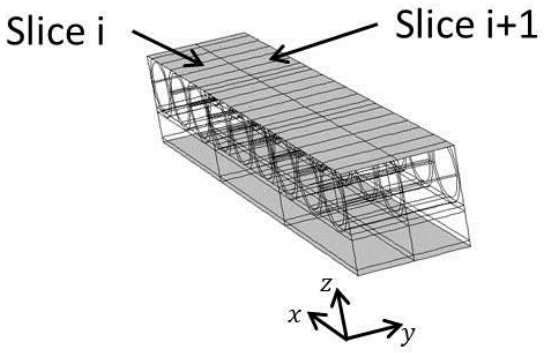


FIGURE II.9 – Organigramme de l'algorithme implémenté pour la modélisation pseudo-périodique

Dans un premier temps, ces simulations permettront d'évaluer la distribution des temps de séjour (DTS) au sein du réacteur plan photocatalytique. La théorie de la DTS est basée sur l'analyse de la distribution de probabilité de l'âge matériel du fluide à la sortie du système à écoulement continu. En analysant la courbe de distribution, des propriétés de mélange et de transport sont calculées. Pour caractériser quantitativement le mélange et la répartition des âges internes, Liu et al. ont montré un ensemble d'équations dépendantes du type d'injection (Liu, 2012). Pour un système avec une impulsion en entrée, l'équation pour les moments d'âge est :

$$\nabla(-D\nabla M_n + M_n\mathbf{u}) = nM_{n-1} \tag{II.25}$$

Ainsi, l'équation de transport pour l'âge moyen pour $n = 1$

$$\nabla(-D\nabla a + a\mathbf{u}) = 1 \tag{II.26}$$

Où a désigne l'âge du fluide. L'équation (II.26) associé aux conditions aux limites pseudo-périodiques est un moyen de calculer microscopiquement le mélange et le transport au sein du réacteur. En confrontant ces résultats numériques aux mesures expérimentales, le modèle de transport peut être validé. Par ailleurs, ces résultats peuvent être comparés à la formule analytique du temps de séjour moyen au sein d'un réacteur définie par :

$$\tau = \frac{V_f}{Q} \tag{II.27}$$

Où V_f est le volume de fluide et Q le débit d'écoulement. Une fois le modèle de transport validé, on peut s'intéresser aux expériences de dégradation photocatalytique. Comme expliqué dans la partie II.3.2, une régression du modèle unidimensionnel sur des mesures expérimentales permet de déterminer les constantes cinétiques d'adsorption, de désorption et de réaction. Le modèle d'analyse microscopique est alors entièrement paramétré et la dépollution d'un fluide s'écoulant le long du textile peut être modélisée précisément. Les phénomènes microscopiques peuvent être interprétés et notamment leur impact sur la dégradation macroscopique. Les points forts et limites du réacteur sont exhibés. Des études de sensibilité paramétriques permettent d'envisager des améliorations du dispositif expérimental.

II.2.5 Modèle sans dimension

D'importantes différences d'ordre de grandeur entre les variables calculées peuvent être à l'origine de problème de convergence notamment à cause d'un mauvais conditionnement des matrices des systèmes linéaires à résoudre. Un modèle sans dimension est une solution pour s'affranchir de ces problèmes. De plus, les interprétations physiques en termes de valeurs de nombres adimensionnels représentatifs des phénomènes présentent un caractère générique. Nous décrivons ici de façon synthétique le développement des équations sans dimension. L'échelle de longueur choisie est le diamètre d'une fibre optique, L'échelle de vitesse est la vitesse débitante. Les échelles de concentration dans le volume et sur la surface réactive sont respectivement la concentration de l'espèce A à l'entrée du réacteur et la concentration surfacique en site actif. Le jeu de variables sans dimension utilisé est le suivant :

$$x^* = \frac{x}{d} \qquad y^* = \frac{y}{d} \qquad z^* = \frac{z}{d}$$

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \qquad \text{d'où} \qquad u^* = \frac{u}{U_0} \qquad v^* = \frac{v}{U_0} \qquad w^* = \frac{w}{U_0}$$

$$p^* = \frac{p}{\rho U_0^2} \qquad \widetilde{p}^* = \frac{\widetilde{p}}{\rho U_0^2} \qquad \beta^* = \frac{\beta}{\rho U_0^2}$$

$$c_A^* = \frac{c_A}{c_0} \qquad c_B^* = \frac{c_B}{c_0} \qquad \theta = \frac{c_{AS}}{c_{0S}}$$

II.2.5.1 Modèle hydrodynamique

Ainsi, les équations de Navier-Stokes (II.10) sans dimension s'écrivent :

$$\begin{cases} (\mathbf{u}^* \cdot \nabla)\mathbf{u}^* = -\nabla\widetilde{p}^* - \beta^*\vec{y} + \dfrac{1}{Re}\nabla^2\mathbf{u}^* \\ \nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0 \end{cases} \tag{II.28}$$

avec $Re = \frac{\rho U_0 d}{\mu}$, le nombre de Reynolds de l'écoulement entre les fibres.
De même, les équations de Darcy-Brinkman (II.11) sans dimension s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{Re \cdot K^*}\mathbf{u}^* = -\nabla p^* + \dfrac{1}{Re \cdot \epsilon}\nabla^2\mathbf{u}^* \\ \nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0 \end{cases} \tag{II.29}$$

avec $Re = \frac{\rho U_0 d}{\mu}$ et $K^* = \frac{K}{d^2}$

Les conditions aux limites périodiques sans dimension dans les directions x et y s'écrivent :

$$\widetilde{p}^*(x_0^*) = \widetilde{p}^*(x_1^*) \tag{II.30}$$

$$\widetilde{p}^*(y_0^*) = \widetilde{p}^*(y_1^*) \tag{II.31}$$

$$\mathbf{u}^*(x_0^*) = \mathbf{u}^*(x_1^*) \tag{II.32}$$

$$\mathbf{u}^*(y_0^*) = \mathbf{u}^*(y_1^*) \tag{II.33}$$

La condition de mur sans dimension imposée sur la direction z est :

$$\mathbf{u}^*(z_0^*) = \mathbf{u}^*(z_1^*) = 0 \tag{II.34}$$

A l'interface (S_i^*) entre les zones fluides et fibreuses, les équations de continuité adimensionnelles s'écrivent :

$$\mathbf{u}_\mathbf{F}^*(S_i^*) = \mathbf{u}_\mathbf{MF}^*(S_i^*) \tag{II.35}$$

$$p_F^*(S_i^*) = p_{MF}^*(S_i^*) \tag{II.36}$$

II.2.5.2 Modèle de transport-réactif sans dimension

Sous les hypothèses émises, l'équation de transport de A (II.14) sans dimension s'écrit :

$$\nabla \left(-\frac{1}{Pe} \nabla c_A^* + c_A^* \mathbf{u}^* \right) = 0 \tag{II.37}$$

avec $Pe = \dfrac{U_0 d}{D}$

La même équation est naturellement déduite pour l'espèce B. Pour compléter l'étude, le modèle de Langmuir-Hinshelwood sans dimension sur la surface S s'écrit :

$$k_1^* c_A^* (1 - \theta) - k_{-1}^* \theta - k_r^* \theta = 0 \tag{II.38}$$

et

$$k_1^* = \frac{k_1 c_{0S}}{U_0} \qquad k_{-1}^* = \frac{k_{-1} c_{0S}}{c_0 U_0} \qquad k_r^* = \frac{k_r c_{0S}}{c_0 U_0}$$

Les conditions aux limites sans dimension pour l'espèce A sont telles que

$$c_A^*(y_0^*) = 1 \tag{II.39}$$

$$\mathbf{n} \cdot \left(-\frac{1}{Pe} \nabla c_A^*(y_1^*) \right) = 0 \tag{II.40}$$

$$c_A^*(x_0^*) = c_A^*(x_1^*) \tag{II.41}$$

Le flux net adimensionnel de l'espèce A sur les surfaces inférieures et supérieures est défini par

$$\mathbf{n} \cdot \left(-\frac{1}{Pe} \nabla c_A^* + c_A^* \mathbf{u}^* \right) = 0 \text{ en } z^* = z_0^* \text{ et } z^* = z_1^* \tag{II.42}$$

Enfin, l'équation de flux sans dimension sur la surface de réaction est :

$$N_A^* = \mathbf{n} \cdot \left(-\frac{1}{Pe} \nabla c_A^* + c_A^* \mathbf{u}^* \right) = -k_1^* c_A^* (1 - \theta) + k_{-1}^* \theta \tag{II.43}$$

Pour l'espèce B les conditions aux limites sans dimension considérées sont :

$$c_B^*(y_0^*) = 0 \tag{II.44}$$

$$\mathbf{n} \cdot \left(-\frac{1}{Pe} \nabla c_B^*(y_1^*) \right) = 0 \tag{II.45}$$

$$c_B^*(x_0^*) = c_B^*(x_1^*) \tag{II.46}$$

Les flux net sans dimensions s'expriment :

$$\mathbf{n} \cdot \left(-\frac{1}{Pe} \nabla c_B^* + c_B^* \mathbf{u}^* \right) = 0 \text{ en } z^* = z_0^* \text{ et } z^* = z_1^* \tag{II.47}$$

et

$$N_B^* = \mathbf{n} \cdot \left(-\frac{1}{Pe} \nabla c_B^* + c_B^* \mathbf{u}^* \right) = k_r^* \theta \tag{II.48}$$

II.2.6 Simulation numérique et choix du maillage

Le logiciel utilisé pour résoudre le système d'équations sans dimension décrit ci-dessus est COMSOL Multiphysics qui met en œuvre la méthode de discrétisation par éléments finis.

Le choix du maillage a une importance capitale dans la modélisation. Il nécessite d'être

raffiné au voisinage des zone de fortes variations mais un nombre trop important de mailles peut rallonger considérablement le temps de calcul. Un compromis doit être établi entre les besoins de modélisation et les ressources à disposition.

Dans le présent problème, il est essentiel de raffiner le maillage de calcul autour des surfaces de réaction. Le volume élémentaire représentatif du textile, de faible taille a été spécialement choisi pour pouvoir utiliser un maillage extrêmement fin là où cela s'avère nécessaire pour la précision de l'analyse. Ainsi, un maillage structuré est généré sur la face d'entrée. Des couches limites sont imposées sur les arrêtes supérieures et inférieures qui sont des murs afin de mieux capter les gradients de vitesse. Un raffinement est imposé sur les contours des fibres optiques ainsi qu'à l'interface entre le tissu et le les zones fluides afin de mieux capter les gradients de concentration et de vitesse. Le maillage est alors extrudé vers la face de sortie dans la direction de l'écoulement. Dans la partie II.2.4, un algorithme de mise à jour de conditions aux limites en concentration entre l'entrée et la sortie est décrit. Pour reporter de manière identique les champs de concentrations, il est essentiel d'avoir une correspondance entre les nœuds d'entrée et de sortie. Ceci impose d'avoir un maillage par extrusion.

Pour valider la qualité du maillage qui sera choisi dans l'étude, une étude de sensibilité sur le débit en fonction du nombre de mailles de calcul constitue notre indicateur.

Maillage	1	2	3
Nombre d'élements	22347	385035	1025433
$Q_{TOT}(10^{-6}\ m^3.s^{-1})$	$2,78$	$3,34$	$3,41$

TABLEAU II.2 – Sensibilité au maillage

Le débit total varie de $20,1\%$ entre le premier et le deuxième maillage. L'impact sur le résultat est trop important, par conséquent, le premier raffinement ne peut être conservé. Le troisième maillage contient trois fois plus d'éléments que le deuxième maillage, mais le débit total ne varie que de $2,1\%$. En d'autres termes, une augmentation considérable d'éléments n'améliore pas de manière significative le résultat. Compte tenu de la précision des mesures expérimentales qui seront confrontées aux résultats numériques, il est suffisant d'effectuer les calculs avec le deuxième maillage présenté sur la Figure II.10.

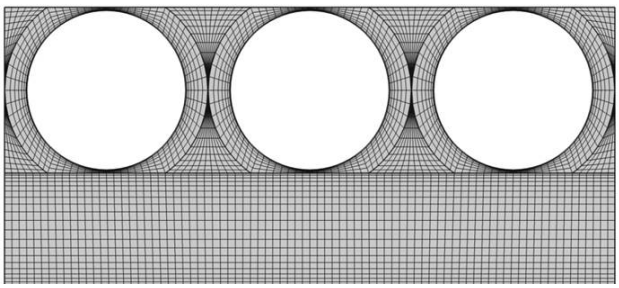


FIGURE II.10 – Deuxième raffinement de maillage pour le RVE

II.3 Outils numériques d'analyse macroscopique

Cette partie présente dans un premier temps un modèle hydrodynamique macroscopique. Ce réseau de résistances hydrauliques est d'abord validé par des expériences numériques réalisées avec le modèle à l'échelle microscopique. Il permet ensuite d'effectuer des simulations rapides. De plus, le couplage macroscopique entre hydrodynamique et un modèle unidimensionnel de transport et de réaction est présenté. Une régression de ce modèle sur des points expérimentaux permet d'estimer des paramètres cinétiques nécessaires à la simulation précise aux échelles microscopique et macroscopiques. Ce modèle est aussi utile pour simuler des réacteurs présentant un arrangement complexe de textiles photocatalytiques unitaires.

II.3.1 Modèle de résistance hydrauliques

Le modèle à l'échelle microscopique est le couplage d'un écoulement libre et de deux écoulements en milieu poreux. Par ailleurs le domaine de calcul ou RVE comporte trois parties distinctes parallèles, chacune étant associée à une fibre optique. Dans l'approche simplifiée que nous développons ici, nous considérons que ces trois parties sont identiques et donc nous nous limitons à une partie, soit un tiers du RVE. La démarche consiste à assimiler ce domaine géométrique restreint à un milieu poreux homogène dont la perméabilité effective est obtenue par une combinaison de résistances hydrauliques en série et parallèle. Des conditions de symétrie sont appliquées sur les faces latérales de ce domaine. Bien que l'hypothèse de symétrie sur le domaine de simulation ne soit pas parfaitement vraie, elle est correcte lorsqu'on considère un écoulement parallèle et uniforme dans la direction y, dans le régime d'écoulement à faible nombre de Reynolds associé.

Le nouveau RVE, qu'on notera maintenant DM pour domaine macroscopique est l'ad-

dition de quatre sous-domaines :

- le tissu (PM)
- les points de liage (BD)
- le domaine fluide derrière le point de liage (F)
- le domaine fluide au voisinage du point de liage (S)

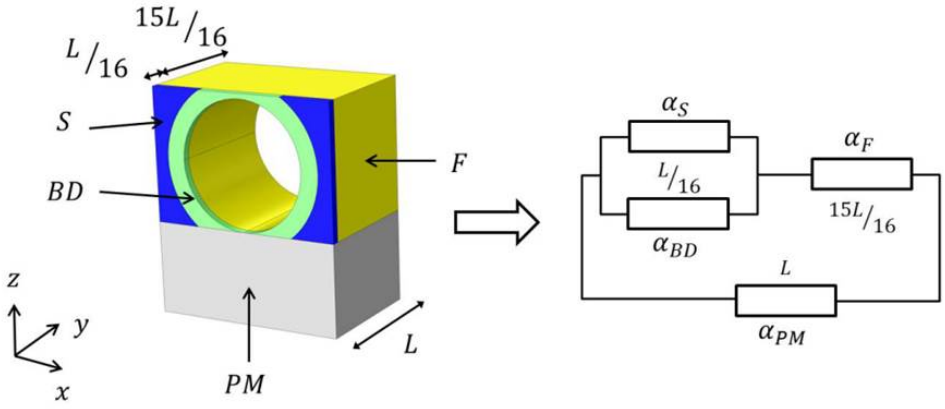


Figure II.11 – Modèle RVE et modèle équivalent macroscopique (DM) de résistances hydrauliques

Chaque sous-domaine est représenté comme un milieu poreux homogène de résistance hydraulique connue. L'écoulement dans le DM est régi par la loi de Darcy. De plus, l'écoulement est considéré parallèle et uniforme dans la direction y, les lois de Kirchoff peuvent être utilisés pour calculer la résistance hydraulique effective du DM (Figure II.11). A noter que ce modèle considère un écoulement similaire à l'expérience, associé à un textile confiné entre deux parois.

La résistance hydraulique d'un milieu poreux de longueur L_i, de section S_i et de perméabilité K_i est défini comme :

$$R_i = \frac{L_i}{K_i} \tag{II.49}$$

Le coefficient de résistance issue de la loi de Darcy s'écrit donc :

$$\Delta p = \mu \alpha_i Q \tag{II.50}$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide.

$$\alpha_i = \frac{R_i}{S_i} \tag{II.51}$$

Finalement le coefficient de résistance du RVE entier s'écrit :

$$\begin{cases} \alpha_{UP} = \alpha_F + \dfrac{\alpha_{BD}\alpha_S}{\alpha_{BD} + \alpha_S} \\ \alpha_{EQ} = \dfrac{\alpha_{UP}\alpha_{PM}}{\alpha_{UP} + \alpha_{PM}} \end{cases} \tag{II.52}$$

II.3.2 Modèle unidimensionnel de transport réactif

Considérons, la dégradation photocatalytique macroscopique de molécules transportées par un écoulement unidirectionnel dans la direction y similaire à celui de l'expérience. Le nombre de Péclet est défini par $Pe = \frac{U_0 d}{D}$. Un débit $Q \sim 1\ mL.min^{-1}$ correspond à une vitesse $U_0 \sim 10^{-4}\ mL.min^{-1}$. Le bleu de méthylène pour les expériences de Distribution de Temps de Séjour ou l'acide formique pour les expériences de dégradation photocatalytique ont tous les deux des coefficients de diffusion $D \sim 10^{-10}\ m^2.s^{-1}$. La longueur caractéristique est le diamètre des fibres optiques $d \sim 5\ 10^{-4}\ m$, il en découle un nombre de Péclet $Pe \sim 100$. Il permet de négliger macroscopiquement le transport par diffusion. Ainsi, un bilan de matières donne le lien existant entre la variation de concentration moyenne volumique et les flux sur la surface de réaction :

$$\begin{cases} r_A = V_F \langle U \rangle \dfrac{\partial \langle c_A \rangle}{\partial y} = S \langle N_A \rangle \\ r_B = V_F \langle U \rangle \dfrac{\partial \langle c_B \rangle}{\partial y} = S \langle N_B \rangle \end{cases} \tag{II.53}$$

L'hypothèse des régimes stationnaires impose l'égalité des flux entrants et sortants à la surface de réaction :

$$\langle N_A \rangle = \langle N_B \rangle \tag{II.54}$$

Soit, d'après les équations (II.19) et (II.24)

$$-k_1\langle c_A\rangle(c_{0S}-\langle c_{AS}\rangle)+k_{-1}\langle c_{AS}\rangle=-k_r\langle c_{AS}\rangle \tag{II.55}$$

La concentration de A sur la surface S peut donc s'écrire :

$$\langle c_{AS}\rangle=\frac{k_1\langle c_A\rangle c_{0S}}{k_1\langle c_A\rangle+k_{-1}+k_r} \tag{II.56}$$

En combinant les équations (II.53), (II.54) , on a donc :

$$V_F\langle U\rangle\frac{\partial\langle c_A\rangle}{\partial y}=-S\langle N_B\rangle \tag{II.57}$$

En remplaçant le flux moyen $\langle N_B\rangle$ via l'équation (II.24), il vient

$$V_F\langle U\rangle\frac{\partial\langle c_A\rangle}{\partial y}=-Sk_r\langle c_{AS}\rangle \tag{II.58}$$

En utilisant la relation (II.56), on obtient :

$$V_F\langle U\rangle\frac{\partial\langle c_A\rangle}{\partial y}=-Sk_r\frac{k_1\langle c_A\rangle c_{0S}}{k_1\langle c_A\rangle+k_{-1}+k_r} \tag{II.59}$$

En intégrant l'équation différentielle précédente, une loi d'évolution de la concentration moyenne de A en fonction de la position dans le réacteur plan peut être établie :

$$y-y_0=\frac{V_F\langle U\rangle}{Sk_rc_{0S}}\left(\langle c_A\rangle-c_0+\frac{k_{-1}+k_r}{k_1}ln\left(\frac{\langle c_A\rangle}{c_0}\right)\right) \tag{II.60}$$

En prenant $y_0=0$ et en notant $\langle c_A^*\rangle=\dfrac{\langle c_A\rangle}{c_0}$, il vient :

$$y=\frac{V_F\langle U\rangle c_0}{Sk_rc_{0S}}\left(\langle c_A^*\rangle-1+\frac{k_{-1}+k_r}{k_1}ln\left(\langle c_A^*\rangle\right)\right) \tag{II.61}$$

Ce modèle met en jeu la vitesse moyenne $\langle U\rangle$ macroscopique qui est calculé préalablement par le modèle de résistances hydrauliques pour un arrangement de textiles donné. Il permet de connaître rapidement l'efficacité d'un tel réacteur. Une régression du modèle (II.61) sur des points expérimentaux permet l'estimation des paramètres cinétiques d'adsorption, de désorption et de réaction. Les constantes calculées peuvent donc être

utilisées pour simuler le transport réactif dans le RVE à l'échelle microscopique. Les phénomènes limitant et les points forts du réacteur seront donc mis en évidence par ces simulations microscopiques.

II.4 Bilan

Dans ce chapitre, on a vu le matériel et les méthodes déployées pour la modélisation multi-échelle d'un réacteur plan intégrant un textile photocatalytique. Les résultats expérimentaux donnent des indications sur l'efficacité macroscopiques d'un tel système. Elles sont des données essentielles pour paramétrer complètement le modèle mathématique. Des simulations macroscopiques permettent d'avoir des résultats plus rapidement mais moins précis. Les simulations microscopiques permettent une compréhension précise des phénomènes afin d'être prédictif lors de l'étape d'extrapolation. Les modèles pourront également être utilisés comme outil d'optimisation du procédé.

Chapitre III

Etude de l'écoulement au sein du textile photocatalytique

III.1 Présentation du travail, objectifs et approche

La première étape de modélisation d'un réacteur photocatalytique est la représentation de l'écoulement au sein du système. Dans le cas du textile photocatalytique, la combinaison de zones d'écoulement libre entre les fibres optiques et d'écoulement en milieux poreux dans le tissu et les points de liage, complexifie la modélisation de l'hydrodynamique au sein du système. Compte tenu de cette particularité géométrique, les méthodes numériques proposant d'assimiler simplement le textile à un arrangement de fibres ne peuvent pas être appliquées au système. De même, les études empiriques d'écoulement unidirectionnel appliquées à un milieu poreux pur ne peuvent pas être adaptées au textile photocatalytique. Il est donc nécessaire de faire des choix géométriques et de modélisation du textile.

Ce chapitre est consacré à l'analyse expérimentale et numérique de l'écoulement au sein du textile photocatalytique.

Dans une étude préliminaire, l'écoulement d'eau est étudié au sein du dispositif expérimental décrit dans la partie II.1.2. Ce réacteur plan permet d'obtenir un écoulement confiné macroscopiquement unidimensionnel au sein du textile photocatalytique. Une courbe pression-débit caractéristique du textile photocatalytique est obtenue. La porosité du tissu est aussi déterminée expérimentalement.

D'autre part, ce chapitre traite de l'analyse numérique multi-échelle de cette expé-

rience. Des modèles aux échelles microscopique et macroscopique ont été développés afin de reproduire et d'interpréter les résultats expérimentaux. Le modèle d'écoulement microscopique met en œuvre un couplage entre les équations de Navier-Stokes et de Darcy-Brinkman au sein d'un volume élémentaire représentatif du textile (appelé RVE). Il apparaît que le coefficient de perméabilité du tissu est le paramètre inconnu des équations du modèle de Darcy-Brinkman. Il est donc utilisé comme paramètre de calage afin de reproduire la courbe expérimentale de pression-débit.

Après sa validation, le bénéfice d'un modèle est de pouvoir simuler rapidement une quantité importante d'expériences numériques. Ces différents scénarios sont retranscrits via une analyse de sensibilité aux paramètres physico-géométrique du modèle. Ainsi une étude a été menée sur l'influence de deux paramètres structurels sur la répartition du débit dans le RVE : la perméabilité du tissu et la distance entre les fibres optiques. Enfin, le modèle microscopique a permis d'effectuer un changement d'échelle sous la forme d'un modèle macroscopique de type réseau de résistances hydrauliques. Le débit circulant dans le réseau est comparé à celui simulé dans le RVE. La précision en fonction des deux paramètres physiques (perméabilité et distance entre fibres) est ainsi discutée.

III.2 Article 1 : Multiscale analysis and modelling of fluid flow within a photocatalytic textile

Cet article est publié dans *Chemical Engineering Science*, il est accessible en ligne sous le lien http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915001931

Chemical Engineering Science 130 (2015) 264–274

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

Multiscale analysis and modelling of fluid flow within a photocatalytic textile

Robin Degrave [a,b,c,*], José Moreau [a,b,c], Arnaud Cockx [a,b,c], Philippe Schmitz [a,b,c]

[a] Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France
[b] INRA UMR792, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France
[c] CNRS UMR 5504, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France

HIGHLIGHTS

- Modelling of photocatalytic textile by a Representative Volume Element.
- Implementation of free and porous media model.
- Determination of hydrodynamic parameters at microscale.
- Scale-up to reactor scale.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 August 2014
Received in revised form
6 March 2015
Accepted 8 March 2015
Available online 27 March 2015

Keywords:
Simulation
Porous media
Permeability
Scaling-up

ABSTRACT

This paper deals with a multiscale strategy for the design of an original reactor that will be an assembly of light photocatalytic textiles. This process is intended to decontaminate industrial effluents such as water containing pesticides. The reactor comprises a fabric and optical fibres and the performance of such a complex textile has to be carefully analysed in terms of fluid flow and the resulting ability to degrade target pollutants.

We present an experimental set-up based on classical 1D flow experiments to obtain data on fluid flow through the photocatalytic textile. We also propose a numerical model at the optical fibre scale using COMSOL Multiphysics to perform numerical simulations in a geometrical domain consisting of a Representative Volume Element (RVE) of the photocatalytic textile with periodic boundary conditions.

A good fit is found between the permeability of the fabric given by the numerical model and that obtained from experimental measurements, which is also in agreement with the value calculated from an experimental determination of the fabric porosity using a permeability model for fibrous media. Then, the effect of geometrical parameters on fluid flow distribution in the textile is characterized numerically. A short optical fibre pitch maximizes the amount of fluid circulating per unit time in the neighbourhood of the region where the degradation reaction takes place. Finally, a simplified analytical model based on a combination of hydraulic resistances in series and in parallel is implemented and validated with the numerical model mentioned above. This simplified model can be advantageously used for further simulations at industrial reactor scale. Additional simulations on the whole textile are performed to better understand the edge effect currently encountered in 1D flow experiments, which could degrade experimental data. It is found that the edge effect can be neglected in the present experiments.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

To meet the growing demand for water while respecting the environment, wastewater must be reused. In this context, the removal of refractory compounds, such as pesticides or herbicides in agricultural water, has become a major issue. Today, the efficiency of traditional water treatment processes in eliminating target pollutants appears to be poor. Advanced technologies such as advanced Oxidation Processes, including photocatalysis, have thus emerged to meet current legislation. Photocatalysis allows the degradation of pollutants through their reaction with a catalyst activated by UV irradiation. Like other advanced oxidation processes, it can be considered as a pre-treatment for industrial wastewater (for instance in oil recovery or in agriculture). The

* Corresponding author. Tel.: +33 5 61 55 97 98; fax: +33 5 61 55 97 60
E-mail address: robin.degrave@insa-toulouse.fr (R. Degrave).

http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.021
0009-2509/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

treated water can also be reused directly, depending on the local context.

In 2010, Chong et al. (Chong et al., 2010) reviewed technological progress in water treatment by photocatalysis, especially the photoreactor configurations. In the most common set-ups, the catalyst is in suspension within the effluent to be treated (Chong et al., 2009), so these devices have to be coupled with a filtration system to separate the catalyst and the solution after the treatment. Such processes cannot work continuously. An alternative solution is to immobilize the catalyst on an inert support (Pozzo et al., 2000) or within a membrane (Molinari et al., 2002). Nevertheless, the major challenge for all these photocatalytic processes remains the way to optimize the UV light source and to maximize the irradiated catalyst surface per unit volume (Pareek et al., 2008).

The present study focuses on an original new technology called UV photocatalytic textile. This textile consists of an assembly of a fabric and optical fibres. The catalyst is deposited on the whole "fabric+optical fibre" surface. When it is irradiated by UV light coming from the side wall of the optical fibres, a surface reaction occurs during the contact between the pollutant and the catalyst. Both the main challenges mentioned above are expected to be solved with an immobilized catalyst and an optimal UV light source but the process performance needs to be better analysed in terms of fluid flow and subsequent ability to degrade target pollutants. Here, we intend to analyse and model the flow within the photocatalytic textile as a first necessary step towards modelling the complete process, including heterogeneous reaction.

It is obvious that the flow depends on the geometrical and physical properties of the "fabric+optical fibre" assembly. At fibre scale, the crucial physical parameter is the fabric permeability. Here, the study focuses on the flow distribution within the complex geometry of the textile. This requires the prior determination of the fabric permeability.

For clarity in the rest of the paper:

- 'textile' or 'photocatalytic textile' will refer to the assembly of fabric and optical fibres,
- 'fibre' will refer to the woven fibres composing the fabric,
- 'optical fibre' will refer to the UV light source for the photocatatylic textile.

In the literature, many studies have established the relationship between the arrangement of the fibres in a fibrous medium and its permeability. Davies (1970) proposed an empirical law based on many experimental results for different fibrous materials. More recently, the experimental work of Rahli et al. (1995) led to a new formula that takes the ratio between fibre length and diameter into account. The empirical models presented above have been used as references for many numerical models expressing the permeability as a function of the porosity. All models have a common geometrical approach: a unit cell containing fibres is designed and the influence of the arrangement of fibres on the permeability is studied. A numerical law is then determined for a homogeneous fibrous medium by scaling up. The advantage of a numerical model is that parameters can be changed quickly and thus many numerical experiments can be performed in a short time. Happel (1959) and Kuwabara (1959) determined a permeability law in which the unit cell consisted of a single fibre centred in a free flow domain. Drummond and Tahir (1984) and Sangani and Acrivos (1982) used a more realistic representation of the fibrous medium. They modelled one fibre in a rectangular domain, taking the existence of the neighbouring fibres into consideration. Spielman and Goren (1968) approached the problem with a new vision using an effective medium approximation. They included the permeability of the closest assembly of fibres in their model. More recently, Tamayol and Bahrami found new permeability expressions in 2009 (Tamayol and Bahrami, 2009) and 2010 (Tamayol and Bahrami, 2010), resulting from work on various arrays of parallel cylinders. All previous numerical models have studied plane geometries. The superposition principle resulting from the linearity of the Stokes and Brinkman equations make it possible to extrapolate from the plane to a spatial volume. Jackson and James (1986) generalized the Drummond and Tahir (1984) models to obtain the permeability in terms of a three-dimensional model. Higdon and Ford (1996) solved the flow with numerical simulations in a cube where several basic configurations of fibres were studied (simple cubic, centred cubic, face-centred cubic). Moreover, some authors, like Nabovati et al. (2009), used the Lattice-Boltzmann method to determine an analytical expression linking the volume fraction and the permeability. Nowadays, with the impressive increase of calculating power, numerous researchers, such as Hosseini and Vahedi Tafreshi (2012), use Computational Fluid Dynamics (CFD) tools to simulate the hydrodynamic phenomena in fibrous media.

All these models have the common goal of defining a relationship between porosity and permeability. To adapt this approach to our photocatalytic textile, the microscopic structure of the fabric supporting the optical fibres has to be known. It appears that the models described above are too basic to fully account for the complex geometry of the fabric as seen in Fig. 1. Many approximations would be necessary to model the fabric as an array of aligned fibres. The fabric is clearly a complex assembly of woven fibres. The numerical calculation could be improved by applying more accurate imaging techniques to the fabric, such as tomography (as done by Petrasch et al., 2008) or DVI (Jaganathan et al., 2008), to refine the description of the geometry. A specific representative unit cell would be built and the flow solved through the representative element. However, these techniques are costly, time consuming and difficult to apply in such a complex case study.

A more traditional way to determine a component of the permeability tensor is to acquire experimental data. The 1-D flow device (Parnas et al., 1995, 1997; Gauvin et al., 1996, Roy et al., 2007; Lundström et al., 1999) is well known and has been in common use for years. In this experiment, a test fluid of known physical properties is injected at constant flow rate or constant pressure drop through a porous medium and the behaviour of the flow is analysed with respect to Darcy's law. This method is accurate for a pure porous medium but, unfortunately, the fabric and the optical fibres cannot be separated from one another in the photocatalytic textile. So Darcy's law cannot be applied directly after the measurements. The alternative approach chosen here to determine the permeability of the fabric is to match numerical

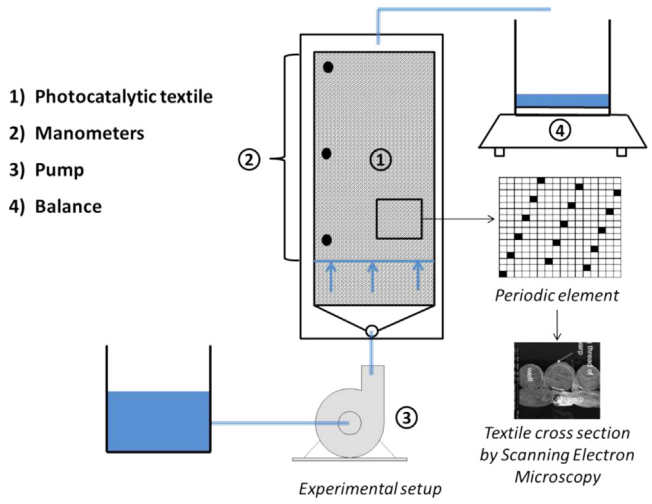


Fig. 1. Diagram of experimental device, woven textile and periodic element.

simulations and experimental measurements, considering the permeability of the fabric as the only fitting parameter. The average fabric porosity can be determined experimentally by weighing the textile before and after wetting. Therefore we can make use of one of the permeability models described in the literature to discuss the relevance of the indirect method proposed above.

First, we develop an experimental set-up based on the classical 1D Flow experiments to obtain experimental data on fluid flow through the photocatalytic textile. Then a numerical model at the optical fibre scale is proposed to perform numerical simulations in a geometrical domain consisting of a Representative Volume Element (RVE) of the photocatalytic textile with periodic boundary conditions. The permeability of the fabric is determined by fitting the numerical results and the experimental measurements and is compared with the value calculated from an experimental determination of the fabric porosity using a permeability model for fibrous media. The numerical model is thus used to characterize the effect of several geometrical parameters, such as optical fibre pitch and fabric permeability, on the distribution of fluid flow in the textile. A simplified analytical model based on a combination of hydraulic resistances in series and in parallel is also implemented and validated with the aforementioned numerical model. This simplified model is then finally used to study the effect of edge conditions on the accuracy of the experimental measurements.

2. Material and methods

2.1. Textile

The photocatalytic textile was an assembly of a woven fabric and optical fibres manufactured by Brochiers Technology®. All the optical fibres were located on only one side of the photocatalytic system and were parallel to each other along the length of the textile. The optical fibres were linked to the fabric by bonding points.

Scanning Electron Microscopy was used to better visualize the textile (see Fig. 1). The main geometrical parameters of the textile were:

- Length (30 cm) and width (10 cm)
- Optical fibre diameter (0.5 mm)
- Fabric thickness (0.355 mm)
- Distance between optical fibres (0.14 mm)
- Dimension of bonding points (0.07 mm)
- Total number of optical fibres (156)

2.2. Experimental set-up

In the experimental set-up presented in Fig. 1, the photocatalytic textile is confined between two plates to form a flow chamber positioned vertically. This device allowed measurements to be taken for a 1D flow. The fluid used for the experiment was water.

The flow chamber was filled with liquid before use. The system had to be free of air bubbles in order to give accurate measurements of the flow parameters. Water was then caused to flow in the direction of the optical fibre axis by a volumetric pump. The pressure was measured at three points regularly spaced along the length of the textile. It was expected to decrease linearly, confirming that the flow was fully developed in the textile. The flow rate was measured by weighing.

Materials:

- Balance: TESTUT S1504M NH $[0.\ 30\ \text{kg}] \pm 0.01\ \text{kg}$
- Pressure sensors: KELLER SERIES 41 X $[0.\ 30\,000\ \text{Pa}] \pm 0.1\%$, sampling frequency 2 s

2.3. Fluid flow model

2.3.1. RVE

Let us consider a laminar flow at moderate Reynolds number parallel to the optical fibres, i.e. a tangential flow along the textile described in Section 2.1. It is impossible to perform flow simulations on the entire textile geometry (156 optical fibres) due to its complexity (number of optical fibres, assembly of woven fibres of the fabric, number of bonding points), so two approximations have to be made. First, we assume that the geometry of the textile is spatially periodic at the optical fibre scale. This means that we can reduce the domain to a Representative Volume Element with periodic boundary conditions in the x and y directions. If the fabric and the bonding points are assumed to consist of homogeneous porous media of anisotropic permeability, a first scale change can already be made. The final computation domain is presented in Fig. 2. The RVE is composed of three cylinders (instead of 156) representing the optical fibres, which are supported by a porous medium representing the fabric. Annular porous media are located around small lengths of the optical fibres and represent the bonding points between the optical fibres and the fabric.

In the textile, the periodicity coefficient of bonding points is 16. To represent this ratio, the total length of bonding points is chosen as 1/16 of the total RVE length. Although 16 optical fibres are not modelled, the influence between optical fibres and bonding points is represented with three optical fibres. Of course, it is assumed that the flow is still parallel to the optical fibre a short distance after the bonding point as the Reynolds number is kept moderate.

The RVE section represents 1/52 of the total textile section and its dimensions are:

- Width (three optical fibers $= 3x(0.5+0.14) = 1.92$ mm)
- Total height (fabric+optical fiber +bonding point $= 0.355+0.5+0.07 = 0.875$ mm)
- Depth (0.5 mm)
- Volume of optical fibres ($0.294\ \text{mm}^3$)
- Volume of fabric ($0.350\ \text{mm}^3$)
- Volume of free flow region ($0.196\ \text{mm}^3$)

2.3.2. Equations

It is possible to consider two types of flow within the RVE. On the one hand, the fluid circulates freely between the optical fibres in the upper part of the domain. On the other hand, the fluid is forced to flow in the fabric and bonding points which are assumed to be anisotropic porous media.

The governing equations in the fluid domain are given by the stationary Navier–Stokes model:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{u} = 0 \\ \rho(\boldsymbol{u} \cdot \nabla)\boldsymbol{u} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \boldsymbol{u} \end{cases} \tag{1}$$

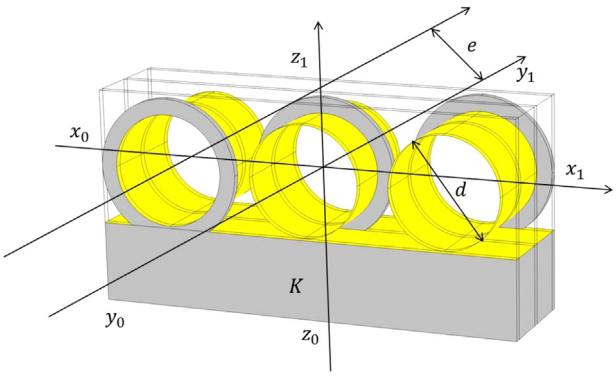


Fig. 2. Representative Volume Element of the textile and manufacturing parameters.

The governing equations in the fabric and bonding points (porous media) are given by the stationary Darcy–Brinkman model. This model is very suitable for coupling a free flow and a porous media flow.

$$\begin{cases} \nabla.\boldsymbol{u} = 0 \\ \frac{1}{\overline{\overline{K}}}\mu.\boldsymbol{u} = -\nabla p + \frac{\mu}{\varepsilon}\nabla^2\boldsymbol{u} \end{cases} \quad (2)$$

As can be seen in Eq. (2), such a model can take the anisotropy of the fabric into account through the permeability tensor $\overline{\overline{K}}$. However, the different components of the tensor are far from easy to determine experimentally. Therefore we will assume in the following that the fabric is isotropic and $\overline{\overline{K}}$ can be represented by a scalar K.

As mentioned previously, the RVE is associated with the use of periodic boundary conditions in the x and y directions. It thus requires the following decomposition to be applied for the pressure variable: $p = \tilde{p} + \langle p \rangle$. Then the mean pressure gradient $\nabla\langle p \rangle$ (Schmitz and Prat, 1995) becomes the driving force imposed in the y direction to simulate a tangential flow similar to that in the experimental device.

The second term is the pressure fluctuation $\tilde{p}$ which is set to be periodic.

Thus the final governing equations become

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{u} = 0 \quad (3.1) \\ \rho(\boldsymbol{u} \cdot \nabla)\boldsymbol{u} = -\nabla\tilde{p} - \beta\vec{y} + \mu\nabla^2\boldsymbol{u} \quad (3.2) \\ \frac{1}{K}\mu\boldsymbol{u} = -\nabla\tilde{p} - \beta\vec{y} + \frac{\mu}{\varepsilon}\nabla^2\boldsymbol{u} \quad (3.3) \end{cases}$$

where β is the component of the mean pressure gradient in the y direction and $\vec{y}$ the associated unit vector. Eqs. (3.2) and (3.3) apply in the fluid domain and in the porous domain respectively, while Eq. (3.1) applies in both domains.

2.3.3. Boundary conditions

The periodic boundary conditions are assumed in the x and y directions at both sides of the domains (see Fig. 2) and can be expressed as

$$\tilde{p}(x_0) = \tilde{p}(x_1) \quad (4)$$

$$\tilde{p}(y_0) = \tilde{p}(y_1) \quad (5)$$

$$\boldsymbol{u}(x_0) = \boldsymbol{u}(x_1) \quad (6)$$

$$\boldsymbol{u}(y_0) = \boldsymbol{u}(y_1) \quad (7)$$

Wall conditions are considered in the upper/lower z-planes of the domain to represent the experimental case study.

$$\boldsymbol{u}(z_0) = \boldsymbol{u}(z_1) = 0 \quad (8)$$

2.3.4. Mesh

A mapped mesh is used in the whole geometry. The mesh is swept in the y-direction, which is the main flow direction. A boundary layer mesh type is chosen on the upper/lower walls and on the cylinder surfaces, where the velocity gradient values are expected to be the highest.

The sensitivity of the total flow rate Q_{TOT} to the number of elements of the mesh is illustrated in Table 1 presented in the supplementary file for $\beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1} and an isotropic permeability $K = 10^{-10}$ m^2.

The total flow rate varies by 20.1% between the first and second mesh refinements. The impact on this result is too great and, therefore, the first refinement cannot be kept. The third mesh refinement contains 1,025,433 elements that are three times as numerous as in the second mesh, while the total flow rate varies by less than 2.1%. In other words, the number of elements increases considerably in the third refinement without giving a significant improvement in accuracy. Considering the accuracy of the experimental measurements in the following sections, it is thus adequate to run calculations with the second mesh refinement.

3. Results and discussion

The parametric sensitivity of the RVE to the manufacturing parameters of the textile is presented first, in order to point out the parameter values giving the best performance in terms of expected volume of treated fluid. Then a simplified model replacing the whole textile by a homogeneous porous medium is proposed in order to optimize the scale change for further studies at industrial reactor scale. Finally, we take advantage of the simplified model to quantify the influence of the edge effect within the experimental pilot on the measurement of the total fluid flow rate.

3.1. Determination of the fabric permeability

The experimental measurements are plotted in Fig. 3 in terms of the variations of the mean pressure gradient β versus total flow rate Q_{TOT}. It can be seen that the flow rate increases roughly linearly as the mean pressure gradient is increased. This behaviour is typical of both a Darcy flow in the porous medium and a laminar, almost parallel, flow in the free fluid region. In Section 3.2, we will take advantage of this statement to propose a simplified fluid flow model based on the combination of hydraulic resistances. We will also use an over simplified model assuming the textile to be a homogeneous porous medium in order to discuss the influence of edge effects on experimental results in Section 3.3.

In the present section, we intend to determine the permeability of the fabric. This parameter is the only unknown of the model described in Section 2.3. It can thus be considered as the fitting parameter to match experimental and numerical results. For the permeability determination, numerical simulations were performed within the RVE for the same range of experimentally imposed mean pressure gradients.

Fig. 3 confronts the experimental measurements with the numerical results for three permeability values of the fabric. For all cases, the variations between the mean pressure gradient and the flow rate are found to be linear as already observed for experimental results. For a permeability of 10^{-10} m^2, the flow rate is not high enough to fit the experimental data, while the flow rate is too high for a permeability coefficient of 3×10^{-10} m^2. It is seen that a value close to 1.8×10^{-10} m^2 appears to correctly reproduce the experimental behaviour with a correlation coefficient of 0.999987, taking the least squares curve of the experimental points.

Table 1
Variations of the fraction of the flow rate in the fabric vs. fabric permeability for $e/d = 0.28$ and $\beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1}.

K (m^2)	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	3×10^{-10}	5×10^{-10}	8×10^{-10}	10^{-9}
$\frac{Q_{PM}}{Q_{TOT}}$	0.005	0.034	0.138	0.248	0.325	0.408	0.449
Q_{TOT}(10^{-6} m^3 s^{-1})	1.38	1.70	3.34	5.16	6.34	7.79	8.65

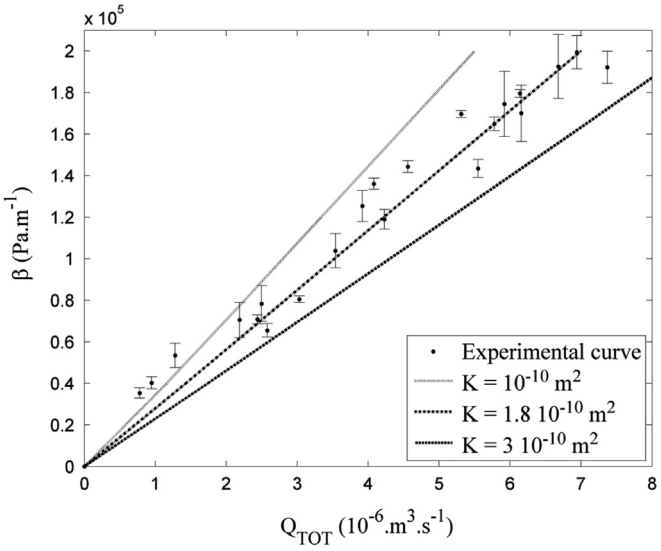


Fig. 3. Confrontation between experimental measurements and numerical simulation.

The fabric porosity was determined experimentally. First, the dry textile was weighed and it was then soaked in a sufficient volume of water to wet it completely. The wet textile was then weighed. Considering the water volume present in the bonding points to be negligible, the imbibed volume allowed the fabric porosity to be calculated. This simple experiment was performed four times. The average porosity value was 0.86 with a standard deviation of 0.015. Using data provided by the textile manufacturer, the fibres of the woven fabric were found to have a diameter of 1.7×10^{-5} m. From the great diversity of empirical and numerical reference models presented in Section 1, we chose to compare our permeability result with that of the Kuwabara (1959) model, which is the most classical and the oldest model.

The formula proposed by Kuwabara (1959) for a parallel flow through a fibre centred in unit cell is

$$\frac{K}{d_f} = \frac{1}{4\phi}\left(-\frac{1}{2}\ln\phi - \frac{3}{4} + \phi - \frac{\phi^2}{4}\right) \tag{9}$$

where $\phi = 1-\varepsilon$ is the volume fraction of the fibrous media and d_f the diameter of the fabric fibres.

A value of 1.90×10^{-10} m^2 was calculated by this model and was found to be in satisfactory agreement with the permeability value 1.8×0^{-10} m^2 of obtained by fitting the numerical model with the experimental results (Fig. 3), since the relative difference was less than 5%. This confirmed that the numerical model could be used to explore different geometrical configurations and hydrodynamic conditions.

3.2. Parametric sensitivity of the Representative Volume Element

Unlike experimental works, a numerical model enables both geometrical and physical parameters to be changed easily. Here, the Representative Volume Element is completely parameterized and can be adapted to any photocatalytic textile with different properties. For such a system, the way the photocatalytic textile is woven by the manufacturer imposes two parameters in the RVE: the distance between optical fibres and the permeability of the fabric, respectively noted e and K. At this stage, it is necessary to keep in mind the application of such a photocatalytic textile. The challenge is to design a rector in which the maximum amount of fluid will circulate in the neighbourhood of the reactive region, i.e. the optical fibre surface and the upper fabric surface. The following section studies how the RVE parameters can affect the amount of fluid flowing through the fabric and thus the impact of these parameters on the effluent volume expected to be treated. To present the results, the distance between optical fibres will be scaled by the optical fibre diameter.

The results are analysed in terms of the ratio between the flow rate in the fabric Q_{PM} and the total flow rate, Q_{TOT}.

3.2.1. Influence of fabric permeability

Table 1 shows that the amount of fluid that flows within the fabric is negligible for fabric permeability values less than 10^{-10} m^2. In contrast, for K higher than10^{-10} m^2, it increases considerably. Thus, it is obviously important to control the fabric permeability during textile manufacturing in order to maximize the amount of fluid treated. Nevertheless, for technical reasons, the permeability should not be higher than 10^{-9} m^2 so that the rigidity of the photocatalytic textile is preserved.

Fig. 4 shows the spatial fields of the flow at the interface between the porous fabric and the free flow region. The ratio between the interface slip velocity magnitude, U_S, and the maximum velocity magnitude, U_{Max}, is presented for various permeability values. As was to be expected, the higher the permeability, the higher the slip velocity. The slip velocity is close to zero for $K = 10^{-11}$ m^2 resulting in strong friction at the fabric/optical fibre interface. Then the friction at the interface between the porous fabric and the optical fibres decreases for 10^{-10} m$^2 < K < 10^{-9}$ m^2. The fluid flow rate within the reactive region is thus higher, especially near the free zone between two optical fibres. Therefore, the local analysis of slip velocity confirms the global study, i.e. a fabric with permeability higher than 10^{-10} m^2 is required to treat a large amount of fluid.

Fig. 5 shows the spatial fields of the flow at the surface of the porous bonding points. The ratio between the magnitude of the slip velocity at the bonding point/free fluid region interface U_S and the maximum velocity magnitude U_{Max} is presented for various permeability values. As already mentioned above, the friction phenomenon becomes important for low permeability coefficients.

Fig. 6 shows the direct consequences of friction phenomena on the velocity magnitude field in the upper part of the RVE. For high permeability, the fluid can easily circulate through the textile and the flow becomes almost unidirectional. However, for 10^{-11} m$^2 < K < 10^{-10}$ m^2, the bonding points become obstacles that the fluid is forced to avoid by flowing mainly in the free flow region. Therefore the flow is no longer parallel but multidimensional with more vorticity. The velocity magnitude field in the median plane yz indicates the exact location of the maximum velocity magnitudes. It appears that one of them is close to the fabric/free fluid region interface whatever the fabric permeability value. The other one is almost symmetrically located close to the top face of the RVE. We recall that the process can be expected to perform best if the maximum amount of fluid circulates in the neighbourhood of the reactive surface, in particular the upper fabric surface. Moreover, it can also be seen that it may be appropriate to have another reactive surface at the top face of the RVE. This will be briefly discussed in Section 3.2.3.

3.2.2. Influence of the distance between optical fibres

In order to observe the influence of the distance between the optical fibres, the mean pressure gradient of the case study was chosen to be constant with the following value for $\beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1}. As could be expected, Table 2 shows that the contribution of the fabric to the total flow rate is quite insignificant for low permeability, whatever the pitch. For high permeability (10^{-9} m^2), the behaviour of the porous region is similar to the behaviour of a free fluid region. So, the effect of the

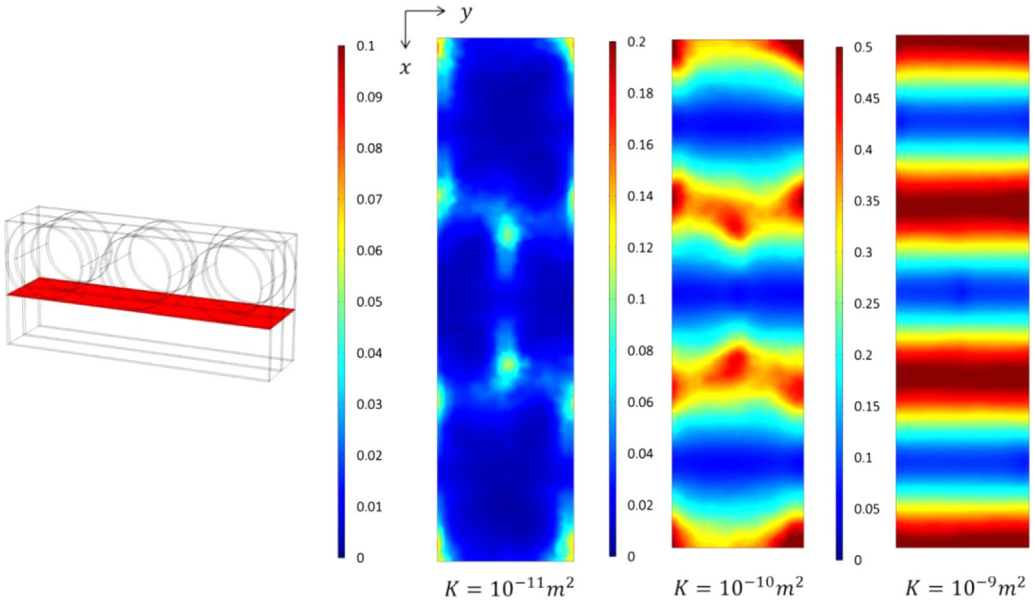


Fig. 4. U_S/U_{Max} at the interface between the fabric and the optical fibres ($e/d = 0.28$, $\beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1}).

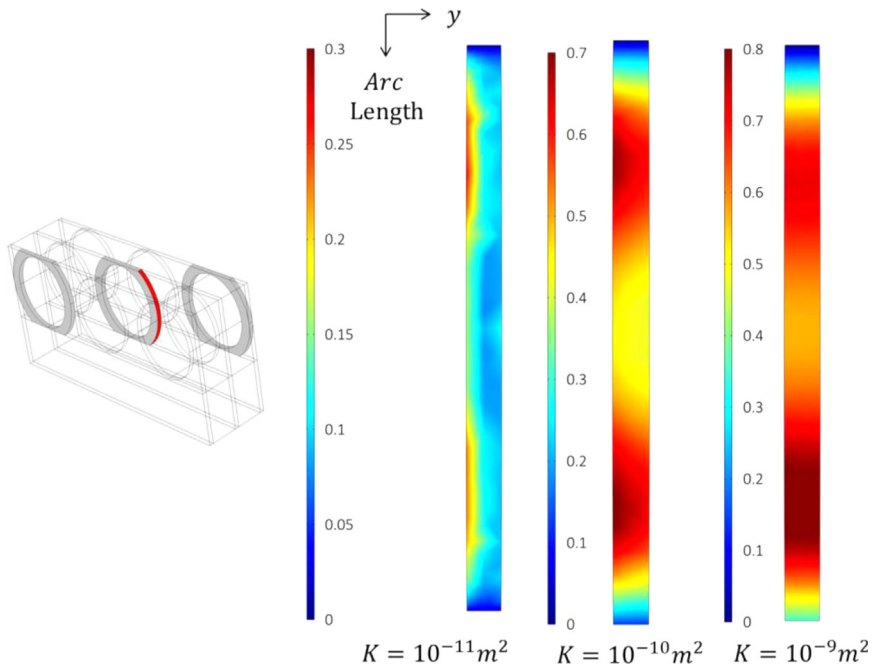


Fig. 5. U_S/U_{Max} at the surface of the bonding points ($e/d = 0.28$, $\beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1}).

pitch is weak and the distribution of fluid within the textile is the same in all cases. In intermediate cases (10^{-10} m$^2 < K < 10^{-9}$ m^2) the variations in the fraction of fluid that passes through the fabric are large. It is thus possible to control the fluid flow by varying the distance between optical fibres. It can be deduced that the pitch should be less than 0.3 so as to maximize the amount of fluid treated in industrial reactors.

As in Fig. 6, the velocity fields plotted in Fig. 7 exemplify the drastic effect of the bonding points on fluid flow distribution in the free fluid region. Fortunately, the effect is reduced when the pitch is increased and, for short pitches, the multidimensional flow is more pronounced due to the existence of the bonding points. We can also note that the vortices induced will increase the mass transfer by the renewal of the fluid.

3.2.3. *Influence of the boundary condition in the z-direction*

Industrial reactors should be able to treat large amounts of fluid. One of several possible solutions could be to superpose several textiles. This type of arrangement could also increase the area of the reactive surfaces. This configuration can be accurately modelled by applying periodic boundary conditions at the top and bottom faces of the Representative Volume Element.

Then all the boundary conditions (4)–(7) used in Section 2 are preserved except condition (8), which becomes:

$$\boldsymbol{u}(z_0) = \boldsymbol{u}(z_1) \tag{10}$$

and a new equation appears:

$$\tilde{p}(z_0) = \tilde{p}(z_1) \tag{11}$$

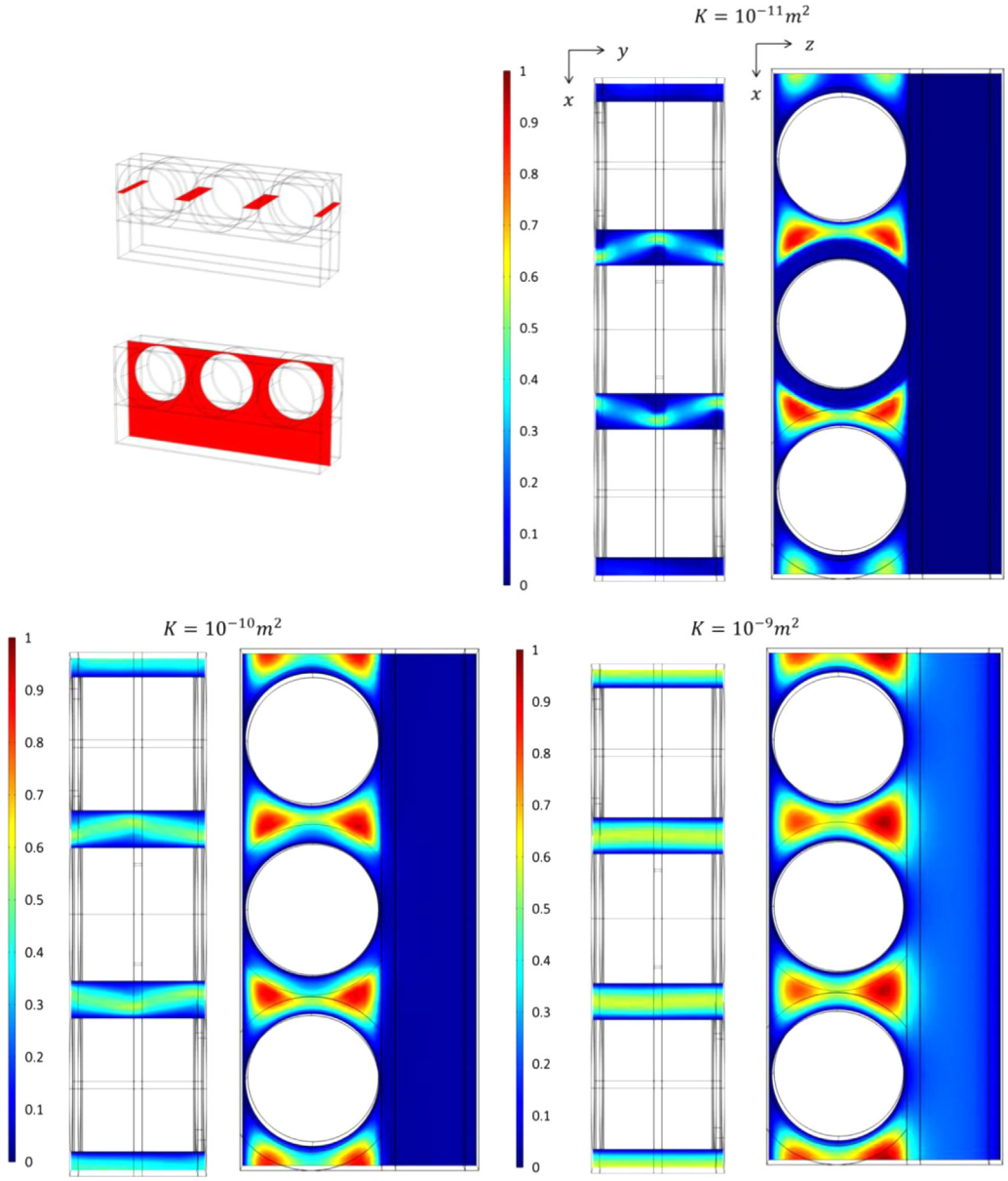


Fig. 6. U/U_{Max} in the median planes xy (left) and yz (right) of the RVE upper domain ($e/d = 0.28, \beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1}): (a) $K = 10^{-11}$ m^2, (b) $K = 10^{-10}$ m^2 and $K = 10^{-10}$ m^2.

Table 2
Q_{PM}/Q_{TOT} for different pitches and for various fabric permeability values.

e/d	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5
$K = 10^{-11}$ m^2	0.050	0.039	0.030	0.024	0.020	0.016	0.014
$K = 10^{-10}$ m^2	0.191	0.156	0.127	0.104	0.086	0.071	0.060
$K = 10^{-9}$ m^2	0.542	0.482	0.428	0.378	0.334	0.297	0.266

Here, the impact of the vertical periodicity is studied for $e/d = 0.28$ and $\beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1}.

The part of the flow passing through the fabric for an assembly of photocatalytic textiles in parallel is presented in Table 3. Although the greatest fraction of fluid passes through the fabric in the case of periodic boundary conditions, i.e. a multi-layer of textiles, the evolution is quite similar in the case of wall boundary conditions, i.e. a single textile. Like Table 1, Table 3 shows that the amount of fluid that flows within the fabric is negligible for fabric permeability values less than 10^{-10} m^2 and increases considerably for K higher than 10^{-10} m^2.

Therefore, for a multi-layer of textiles, the fabric should have K higher than 10^{-10} m^2 to maximize the volume of fluid circulating near the reactive region and thus improve the process performance. The permeability should not be higher than 10^{-9} m^2 to preserve the rigidity of the photocatalytic system. Due to friction on the textiles, the physical properties of multi-layers are similar to those of the single textile reactor. The amount of fluid treated can be considerably increased by this multiplication of reactive surface.

The total flow rate within the RVE depending on the boundary condition is presented in supplementary file.

For the same parameters, (K, e/d, β), the slip velocity field on the top and bottom faces of the RVE should be the same as the one plotted in Fig. 4. Because of the periodic conditions, the same geometric configuration as the interface between the fabric and the optical fibres is reproduced on the top and bottom faces.

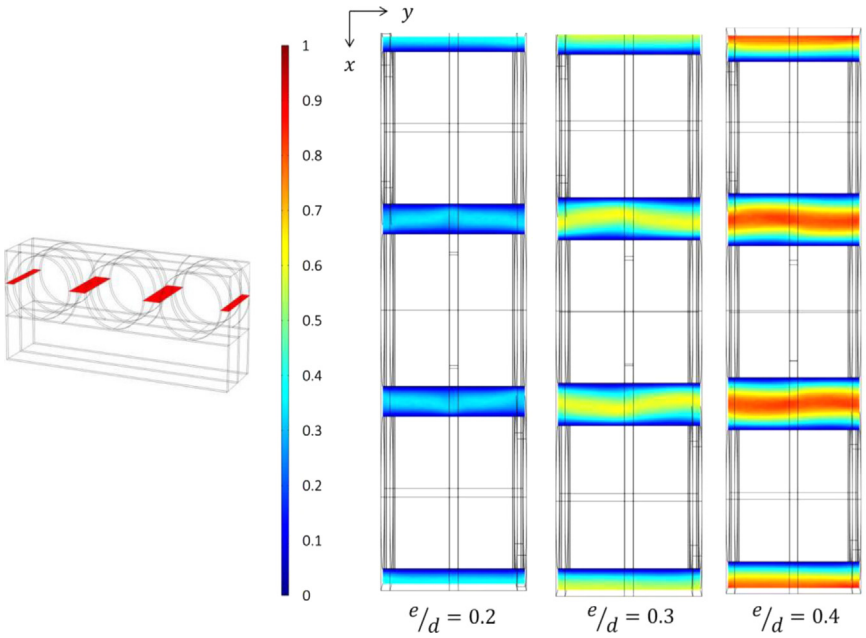


Fig. 7. U/U_{Max} in the median plan xy of the RVE upper domain ($K = 10^{-10}$ m^2, $\beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1}).

Table 3
Influence of K on Q_{PM}/Q_{TOT} for different boundary conditions in the z-direction.

K (m^2)	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	3.10^{-10}	5.10^{-10}	8.10^{-10}	10^{-9}
Periodic BC	0.007	0.042	0.152	0.260	0.337	0.416	0.457
Wall BC	0.005	0.034	0.138	0.248	0.325	0.408	0.449

3.3. Simplified model: porous media model

In this section, the implementation of a simplified model is presented in order to anticipate the scale change for future studies at industrial reactor scale. The RVE model that couples a free fluid flow with two porous media flows is replaced by a single porous medium model that is homogeneous with respect to Darcy's law. The RVE domain is first assumed to consist of three identical parts in parallel, one part for each optical fibre. Although this assumption does not rigorously preserve a realistic representation of the textile, it is correct when a perfectly parallel and uniform flow is considered in the y-direction in all parts of the domain. Thus only one-third of the initial RVE domain remains, with symmetry conditions at its lateral boundaries (x-direction).

The new RVE domain is now subdivided into the following 4 subdomains (Fig. 8):

(i) the fabric (PM)
(ii) the bonding point (BD)
(iii) the free fluid domain behind the bonding point (F)
(iv) the free fluid domain neighbouring the bonding point (S)

Each subdomain consists of a homogeneous porous medium of known hydraulic resistance. As the flow is taken to be uniform and parallel in the y direction, we can use Kirchhoff's laws to calculate the hydraulic resistance of the domain (the photocatalytic textile) from the combination of subdomain hydraulic resistances in parallel and series as shown in Fig. 8. Note that the same geometry as that described in Section 2 is considered here, i.e. optical fibres in contact with the upper wall. This model can be easily extended to study the influence of a non-zero height of the free flow region above the optical fibres but this parameter is not considered in the present paper.

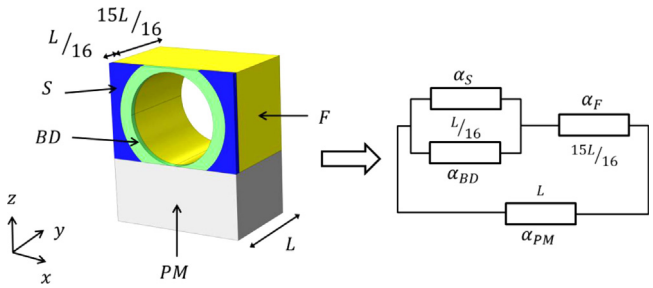


Fig. 8. Resistance model of the RVE.

We recall that the hydraulic resistance of a porous medium of length L_i, cross section S_i and permeability K_i is defined as

$$R_i = \frac{L_i}{K_i} \tag{12}$$

Therefore the resistance coefficient α can be defined according to Darcy's law:

$$\Delta p = \mu \alpha_i Q \tag{13}$$

$$\alpha_i = \frac{R_i}{S_i} \tag{14}$$

Finally, the resistance coefficient of the RVE, named α_{EQ}, can be expressed as

$$\begin{cases} \alpha_{UP} = \alpha_F + \frac{\alpha_{BD}\alpha_S}{\alpha_{BD}+\alpha_S} \\ \alpha_{EQ} = \frac{\alpha_{UP}\alpha_{PM}}{\alpha_{UP}+\alpha_{PM}} \end{cases} \tag{15}$$

and the fraction of flow rate that circulates within the fabric can be expressed as

$$\frac{Q_{PM}}{Q_{TOT}} = \frac{\alpha_{UP}}{\alpha_{UP}+\alpha_{PM}} \tag{16}$$

3.3.1. Comparison between RVE model and resistance model

The simplified model should be validated before further use. Considering Eq. (15), the resistance coefficient α_{EQ} can be calculated from the resistance coefficients of the 4 subdomains mentioned above. The values of α_{PM} and α_{BD} are already known as they

Table 4
Influence of pitch e/d on the resistance values α_S and α_F.

$\frac{e}{d}$	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5
α_S (10^{12} m^{-3})	3.718	2.329	1.482	9.762	6.694
α_F (10^{12} m^{-3})	1.769	1.362	1.062	8.544	6.979

correspond to porous medium subdomains (fabric and bonding points). In contrast the values of α_S and α_F are, a priori, unknown. They are determined by solving Navier–Stokes Eq. (3.1) with boundary conditions (4)–(8) on the subdomains S and F drawn in Fig. 8. In Table 4, their numerical values are calculated for different pitch values. Finally the simplified model is compared to the RVE model and the accuracy of the model is estimated in terms of total flow rate. The relative error between the two models is plotted in Fig. 9 for a large range of permeability, pitch and mean pressure gradient.

In the resistance model, a parallel flow is assumed in all subdomains. However, in Section 3.2.1 a non-parallel flow was observed with more vortices for permeability lower than 10^{-10} m^2. Therefore the poor correlation between the two models is justified for $K=10^{-11}$ m^2. However, it is important to note that the effect of vortices is less marked in reality because the length between two bonding points in the direction of the flow is greater than the distance in the numerical representative element. The 1D assumption of parallel flow is then probably better justified than in the 3D RVE simulations. Otherwise, wall conditions in subdomains (S) and (F) are prescribed to determine the resistance coefficients α_S and α_F numerically. However in Section 3.2.1, high slip velocities were observed, in particular for $K > 10^{-10}$ m^2. This can explain the slight loss of accuracy of the simplified model in this case study. The resistance model is accurate (error less than 10%) for fabric permeability higher than 10^{-10} m^2 and pitch less than 0.45 times the optical fibre diameter, which agrees with values required to treat a maximum amount of fluid per time unit.

3.3.2. *Case study: influence of the edge effect*

Many authors (Parnas et al., 1995, 1997; Gauvin et al., 1996) stress that the major problem in the 1D-flow experiment is the edge effect, as part of the fluid can also flow in the two narrow channels that may exist between the porous medium and the bounding wall, instead of solely circulating through the porous medium. Therefore the total flow rate measured at the exit of the flow cell is false because it does not correspond only to the flow that crosses the porous medium. The resulting permeability that can be deduced from the experiment is thus not accurate. Here, we intend to quantify the impact of the edge effect on the measurements achieved using the present experimental device. To do this, it is necessary to consider the whole textile (10×30 cm^2) when simulating the fluid flow. It is obviously not reasonable to run 3D calculations with such complex geometry, so we take advantage of the simplified model described and validated above to simulate the whole textile in the form of a homogeneous porous medium.

A narrow lateral channel of given width is added at the edge of the porous medium to mimic imperfect experimental devices. The effect of the lateral channel width on the total flow rate is studied to quantify the accuracy of the experimental measurement. The governing equations in the lateral fluid channel are given by the stationary Navier–Stokes model (Eq. (3.1)). The governing equations in the equivalent porous medium are the stationary Darcy–Brinkman model (Eq. (3.2)). It can be observed that the geometry is symmetric. We can thus make use of symmetry conditions for the fluid flow and perform the 3D simulations on half the textile.

The results are given in Table 5 for $\beta = 1.2 \times 10^5$ Pa m^{-1}, $e/d = 0.28$, $K_{eq} = 4.18 \times 10^{-10}$ m^2, which are the common values of interest. It is seen that the channel width should be less than 3×10^{-4} m to have less than 6% of error on the measurement of the flow rate and subsequently on the estimation of the permeability of the textile. Thanks to the technical precautions taken in the manufacturing of the flow chamber, we can assume that this condition was satisfied in the experimental device used in the present study.

4. Conclusion

In this paper, a numerical model at microscopic scale is developed to perform simulations on a Representative Volume Element (RVE) of a photocatalytic textile consisting of an assembly of fabric and optical fibres. First, an experimental set-up based on the classical 1D flow experiments is used to fit the model. The value of 1.8×10^{-10} m^2 for the fabric permeability is found to be in good agreement. Then the effect of structural parameters of the textile on the fluid flow distribution is carefully analysed. It appears that a short optical fibre pitch supported by a fabric with permeability higher than 10^{-10} m^2 is the best way to maximize the amount of fluid that circulates per unit time in the neighbourhood of the reactive region. Finally, a simplified analytical model (named resistance model) based on a combination of hydraulic resistances in series and in parallel is implemented and validated with the numerical model at microscopic scale (named the RVE model). The resistance model is accurate (error less than 10%) for fabric permeability higher than 10^{-10} m^2 and pitch less than 0.45 times the optical fibre diameter, which agrees with values required to treat a maximum amount of fluid per unit time.

Moreover, the resistance model is used to quantify the edge effect currently encountered in 1D flow experiments.

Future works will strive to accurately simulate the photocatalytic reaction and subsequent pollutant degradation within the textile both at the microscopic level (RVE scale) and at the macroscopic level (industrial reactor scale). We will thus benefit from the RVE model and resistance model developed and validated in the present paper.

Nomenclature

α	resistance coefficient
β	component of the pressure gradient in the y direction
ε	fabric porosity
μ	fluid viscosity
ρ	fluid density
d	optical fibre diameter
e	distance between optical fibres
K	fabric permeability
L	length of the RVE
p	fluid pressure
Q_{UP}	flow rate through the upper part of the photocatalytic textile
Q_{PM}	flow rate through the fabric
Q_{TOT}	total flow rate through the photocatalytic textile
R_{PM}	resistance of the fabric
R_F	resistance of the free flow region behind the bonding points,
R_{BD}	resistance of the bonding points,
R_S	resistance of the free flow region adjacent to bonding points,
S	cross section area
$\boldsymbol{u}$	fluid velocity
U_S	slip velocity magnitude
U	velocity magnitude in the median plane of the RVE upper domain
U_{Max}	maximum velocity within the RVE upper domain

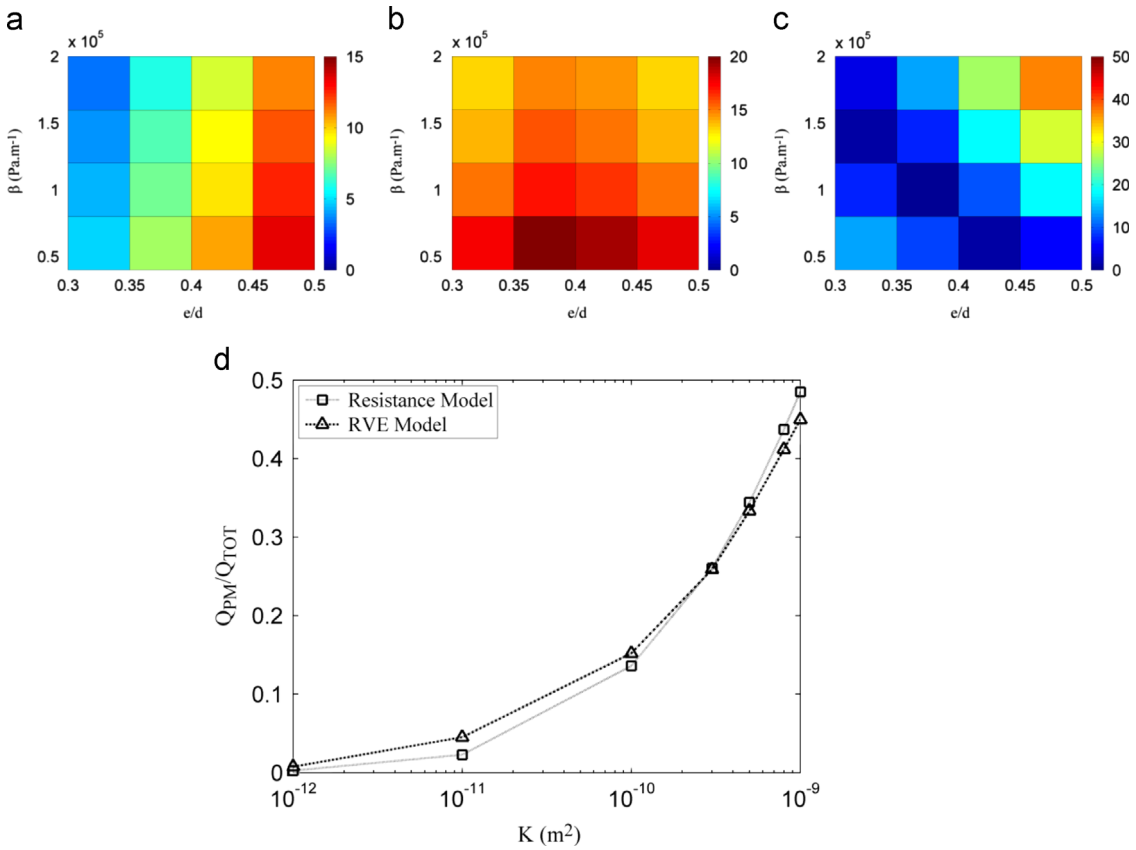


Fig. 9. Comparison between resistance and RVE models: (a) *relative error Err(%) for the total flow rate* ($K = 10^{-11}$ m^2); (b) *relative error Err(%) for the total flow rate* ($K = 10^{-10}$ m^2); (c) *relative error Err(%) for the total flow rate* ($K = 10^{-9}$ m^2); and (d) *variations of the fraction of the flow rate in the fabric vs. fabric permeability*

Table 5
Influence of edge effect on the accuracy of the measured flow rate.

Channel width (10^{-4} m)	Total flow rate (10^{-6} m)	Flow rate through the channel (10^{-6} m)	Part of the total flow rate in the channel (%)
0.5	4.41	0.03	<1
1	4.43	0.02	<1
2	4.51	0.1	2
3	4.67	0.26	<6

Acknowledgements

This work was part of AQUAPHOTEX project supported by French Research National Agency (ANR) and the "pôle de compétitivité EAU".

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.021.

References

Chong, M.N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., Chow, C.W.K., 2009. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. Sep. Purif. Technol. 67 (3), 355–363.

Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. Water Res. 44 (10), 2997–3027.

Davies, C.N., 1970. The clogging of fibrous aerosol filters. J. Aerosol Sci. 1, 35–39.

Drummond, J.E., Tahir, M.I., 1984. Laminar viscous flow through regular arrays of parallel solid cylinders. Int. J. Multiph. Flow 10 (5), 515–540.

Gauvin, R., Trochu, F., Lemenn, Y., Diallo, L., 1996. Permeability measurement and flow simulation through fiber reinforcement. Polym. Compos. 17 (1), 34–42.

Happel, J., 1959. Viscous flow relative to arrays of cylinders. AIChE J. 5, 174–177.

Higdon, J.J., Ford, G.., 1996. Permeability of three-dimensional of fibrous porous media. J. Fluid Mech. 308, 341–361.

Hosseini, S.A., Vahedi Tafreshi, H., 2012. Modeling particle-loaded single fiber efficiency and fiber drag using ANSYS-Fluent CFD code. Comput. Fluids 66, 157–166.

Jackson, G.W., James, D.F., 1986. The permeability of fibrous porous media. Can. J. Chem. Eng. 64, 364–374.

Jaganathan, S., Vahedi Tafreshi, H., Pourdeyhimi, B., 2008. A realistic approach for modeling permeability of fibrous media: 3-D imaging coupled with CFD simulation. Chem. Eng. Sci. 63 (1), 244–252.

Kuwabara, S., 1959. The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small Reynolds number. J. Phys. Soc. Jpn. 14, 527–532.

Lundström, T.S., Gebart, B.R., Sandlund, E., 1999. In-plane permeability measurements on fiber reinforcements by the multi-cavity parallel flow technique. Polym. Compos. 20 (1), 146–154.

Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., Schiavello, M., 2002. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. J. Membr. Sci. 206 (1-2), 399–415.

Nabovati, A., Llewellin, E.W., Sousa, A.C.M., 2009. A general model for the permeability of fibrous porous media based on fluid flow simulations using the lattice Boltzmann method. Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 40 (6-7), 860–869.

Pareek, V., Chong, S., Tadé, M., Adesina, A.A., 2008. Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 3 (2), 171–201.

Parnas, R.S., Howard, J.G., Luce, T.L., Advani, S.G., 1995. Permeability characterization. Part 1: a proposed standard reference fabric for permeability. Polym. Compos. 16 (6), 429–445.

Parnas, R.S., Flynn, K.M., Dal-Favero, M.E., 1997. A permeability database for composites manufacturing. Polym. Compos. 18 (5), 623–633.

Petrasch, J., Meier, F., Friess, H., Steinfeld, A., 2008. Tomography based determination of permeability, Dupuit–Forchheimer coefficient, and interfacial heat

transfer coefficient in reticulate porous ceramics. Int. J. Heat Fluid Flow 29 (1), 315–326.
Pozzo, R.L., Giombi, J.L., Baltanás, M.A., Cassano, A.E., 2000. The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. Catal. Today 62 (2-3), 175–187.
Rahli, O., Tadrist, L., Miscevic, M., Santin, R., 1995. Etude expérimentale des écoulements darcéens à travers un lit de fibres rigides empilées aléatoirement: influence de la porosité ». J. Phys. II Fr. 5, 1739–1756.
Roy, T., Tan, H., Pillai, K.M., 2007. A method to estimate the accuracy of 1-D f low based permeability measuring devices. J. Compos. Mater. 41 (17), 2037–2055.
Sangani, A.S., Acrivos, A., 1982. Slow flow past periodic arrays of cylinders with application to heat transfer. Int. J. Multiph. Flow 8 (3), 193–206.
Schmitz, P., Prat, M., 1995. 3-D Laminar stationary flow over a porous surface with suction: description at pore level. AIChE J. 41 (10), 2212–2226.
Spielman, L.A., Goren, L., 1968. Model for predicting pressure drop and filtration efficiency in fibrous media. Environ. Sci. Technol. 2, 279–287.
Tamayol, A., Bahrami, M., 2009. Analytical determination of viscous permeability of fibrous porous media. Int. J. Heat Mass Transf. 52 (9–10), 2407–2414.
Tamayol, A., Bahrami, M., 2010. Transverse permeability of fibrous media. In: Proceedings (CD) of the Third International Conference on Porous Media and its Applications in Science and Engineering, June 2010.

Refinement	1	2	3
Number of elements	22347	385 035	1 025433
$Q_{TOT}(10^{-6}.m^3.s^{-1})$	2.78	3.34	3.41

Table 1 *Mesh sensitivity*

$K(m^2)$	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	3.10^{-10}	5.10^{-10}	8.10^{-10}	10^{-9}
$periodic\ BC\ (10^{-6}\ m^3s^{-1})$	1.34	1.68	3.47	5.61	7.07	8.92	10.05
$wall\ BC(10^{-6}\ m^3s^{-1})$	1.38	1.70	3.34	5.16	6.34	7.79	8.65

Table 5 *Influence of K on Q_{TOT} for different boundary conditions in the z-direction*

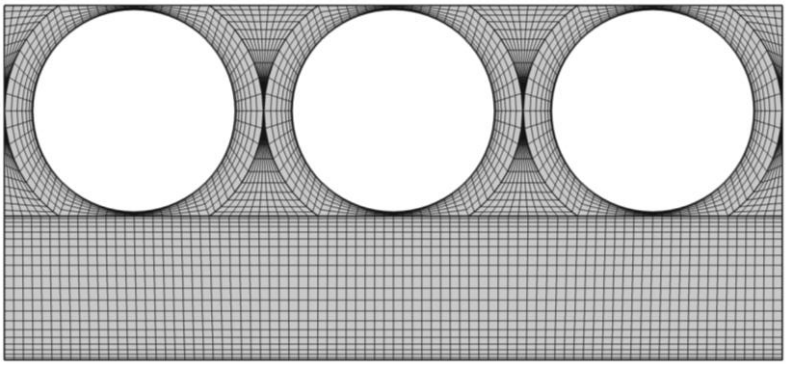


Figure 4 *Cross section of mesh refinement 2 within the RVE*

III.3 Conclusion

Dans cet article, un modèle numérique est développé à l'échelle microscopique pour simuler l'écoulement au sein d'un volume élémentaire représentatif du textile. Dans un premier temps, le coefficient de perméabilité du tissu a été utilisé comme paramètre de calage du modèle pour reproduire numériquement la courbe expérimental pression-débit. Dans la publication, la perméabilité du tissu calculée par le modèle est de $1,810^{-10}m^2$. Un nouveau calcul sur un maillage plus précis et tenant compte de la porosité mesurée expérimentalement $\epsilon = 0,86$ a rectifié cette valeur de perméabilité à $1.610^{-10}m^2$. Ces nouveaux paramètres seront utilisés dans toute la suite du manuscrit.

Pour l'écart entre les fibres optiques du textile de référence $\frac{e}{d} = 0,24$, l'étude de sensibilité montre que le fluide circule majoritairement dans les régions fluides plutôt que dans les zones poreuses. Pour ce textile de référence, l'écart entre les débits simulés par le modèle microscopique et macroscopique est de l'ordre de 10%, ce qui montre la pertinence du changement d'échelle.

La mise en œuvre de ces modèles d'écoulement à plusieurs échelles constitue la base d'un outil de simulation numérique de la dégradation d'un fluide par le textile photocatalytique. Les résultats de ces simulations vont, en effet, être utilisés pour calculer le transport de molécules test par convection dans le textile photocatalytique. L'étude expérimentale et numérique du transport dans le textile de référence est développée dans le chapitre suivant.

Chapitre IV

Etude du transport et du mélange au sein du textile photocatalytique

IV.1 Présentation du travail, objectifs et approche

La notion de transport d'espèces et de mélange est une donnée essentielle pour prédire les performances d'un réacteur chimique. Cette analyse permet d'exhiber des caractéristiques de fonctionnement d'un réacteur comme des courts circuits, des zones mortes etc. Les effets de bord sont le risque majeur dans les dispositifs plans d'écoulement confiné. Ils ont été quantifiés par l'analyse hydrodynamique et n'altèrent pas significativement les résultats de cette étude. Dans le cas du textile photocatalytique, un catalyseur est déposé sur le média. Il est donc important de connaître le transport de matières au voisinage des zones réactives pour prédire les performances du réacteur. Ce chapitre est consacré à l'analyse expérimentale et numérique du transport et du mélange au sein du textile photocatalytique. Une étude approfondie de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) du dispositif expérimental décrit dans la partie II.1.2 permet de quantifier ces grandeurs. Dans un premier temps, le transport est analysé expérimentalement dans le réacteur plan. Un écoulement confiné macroscopiquement unidimensionnel est une nouvelle fois imposé au sein du textile photocatalytique. Une impulsion de colorant est injectée en amont du réacteur et est transportée dans le système. Un suivi optique au cours du temps de la couleur du textile permet par traitement d'images de quantifier les variations temporelles de concentration de colorant au sein du textile. La DTS, le temps de séjour et la variance du système sont ainsi déterminés par analyse des réponses en entrée et en sortie du réacteur.

D'un point de vue numérique, une étude à l'échelle microscopique est menée pour simuler le transport des moments d'âge du fluide au sein du volume élémentaire représentatif du textile. Le transport de matière est régi par les phénomènes de convection et de diffusion. Le champ de vitesse calculé par le modèle d'écoulement décrit dans le chapitre 3 est utilisé pour calculer le transport par convection au sein du RVE. Les moments d'ordre 1 et 2 de la DTS du fluide sont respectivement utilisés pour déterminer le temps de séjour et la variance du système. Une comparaison avec les mesures expérimentales valide le modèle. Le degré de mélange de Danckwerts-Zwietering du réacteur plan contenant le textile photocatalytique est aussi calculé par simulation numérique. Enfin, une configuration originale de réacteur intégrant un empilement de textiles photocatalytiques est étudiée dans ce travail numérique. Cet agencement permet d'envisager un traitement de plus grand volumes de fluide et l'impact sur le degré de mélange de Danckwerts-Zwietering est alors analysé.

IV.2 Article 2 : Age distribution and mixing analysis within a photocatalytic textile

Cet article a été soumis au journal pour publication dans *Chemical Engineering Science* en septembre 2015.

Age distribution and mixing analysis within a photocatalytic textile

Robin Degrave[a,b,c,*], Jérôme Morchain[a,b,c], Arnaud Cockx[a,b,c], Philippe Schmitz[a,b,c]

[a] *Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077, Toulouse, France*
[b] *INRA, UMR792, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400, Toulouse, France*
[c] *CNRS, UMR5504, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400, Toulouse, France*

Abstract

The present work deals with the modelling of species transport within a UV-light photocatalytic textile. The species transport model is validated by comparing numerical results with experimental measurements and an analytical formula. Experiments were performed on a specifically designed plane reactor composed of a single textile unit. A dye tracer was injected at the reactor inlet and was transported by a stationary water flow. Images of the dye motion were recorded and the temporal response in terms of concentration was determined by processing images taken at the reactor inlet and outlet. Then the average and the variance of the fluid age were calculated. Moreover, a model is numerically solved here using Comsol Multiphysics software on a representative volume element (RVE) of the textile. In this approach, the modelling scale is microscopic regarding the industrial photocatalytic reactor. Successive simulations are thus performed in order to calculate the transport of the fluid age moments along the total textile length. An accurate analysis is carried out to quantify the age distribution within the RVE to better understand the phenomena that take place within the complex microscopic structure. Improvements of the experimental setup are proposed on the basis of the numerical results. The performance of a typical reactor consisting of a stack of textiles is also investigated. Results show a significant improvement of mixing efficiency with this configuration compared to single textile units in parallel.

Keywords: Residence Time Distribution, Mixing, Photocatalysis, Porous media, Mathematical Modelling

1. Introduction

Advanced Oxidation Processes (AOP) have been described as a solution to degrade organic pollutants found in liquids (pesticides, industrial compounds, pharmaceutical products) or gases (such as odours requiring treatment or air toxics coming from urban pollution)(Ribeiro et al., 2015). One of them is photocatalysis, which uses a catalyst activated by UV irradiation. This effective green process transforms organic pollutants into carbon dioxide, water and a mineral acid. The oxidation reaction can be summarized by the following equation:

$$\text{Organic pollutants} + O_2 \leftrightharpoons CO_2 + H_2O + \text{Mineral acid}$$

*Corresponding author. Address: INSA, LISBP, 135, avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France. Tel.: +33 56 155 9798; Fax: +33 56 155 9760

Email address: degrave@insa-toulouse.fr (Robin Degrave)

Numerous reactors for water treatment have been designed on this basis. In photocatalytic setups, a catalyst (often titanium dioxide) may be in dispersed in liquid or attached to a surface. A non-exhaustive list of reactors present in the literature includes: annular reactor (Duran et al., 2011), falling film (Brosillon et al., 2011), fixed bed (Alexiadis et al., 2001; Cloteaux et al., 2014), flat plate reactor (Leblebici et al., 2015; Vezzoli et al., 2011), fluidized bed reactor (Pozzo et al., 2000), membrane reactor (Molinari et al., 2002), optical fibre reactor (Danion et al., 2004), packed bed reactor (Vella et al., 2010), tubular reactor (Dijkstra et al., 2003). The proper design and the optimization of photocatalytic setups are of paramount importance.

The efficiency of such a chemical reactor depends strongly on the light intensity received on the surface, the adsorption features of the reacting components in the solution, and mass transfer from the bulk of the fluid to the catalyst surface. However, little consideration has been given to the use of residence time distribution (RTD) to investigate the mass transfer performance of photoreactors.

A reactor design can lead to undesirable effects such as dead zones or short circuits. The characterization of the RTD of a chemical reactor allows its behaviour to be quantified in terms of mixing and transport. RTD theory is a probabilistic study of the average material age of fluid at the reactor exit. Mathematical analysis of the distribution curves can then quantify the mixing properties of a reactor (Danckwerts, 1953; Levenspiel, 1999)). Fathinia & Khataee (2013) have analysed the effect of flow rate on drug removal efficiency using the RTD method in their rectangular photoreactor. The RTD curves were obtained by measuring a tracer after a pulse injection.

However, spatial characterization is necessary to determine the source of bad internal mixing. The impacts of the positions or sizes of reactor components are not given by flow analysis at the exit. Moreira et al. (2007) have studied the influence of the inlet positions on the flow behaviour inside a photoreactor by investigating the movement of a coloured tracer and a radiotracer. As a first step, they visualized the flow qualitatively by recording the motion of the coloured tracer. These spatial considerations showed that the flow was almost perfectly mixed when the inlet was centrally located at the bottom of the reactor. RTD measurements using a radiotracer were then carried out for a wide range of flowrates. Leblebici et al. (2015) and Vezzoli et al. (2011) designed a flat plate reactor in order to study the photocatalytic degradation of phenol. Beforehand, they validated the water flow within their experimental system qualitatively by dye tracing.

In these experimental studies, qualitative results of dye transport within a photoreactor are analysed but quantitative spatial descriptions are never given. The emergence of powerful numerical tools such as Computational Fluid Dynamics (CFD) simulations has allowed spatial RTD to be predicted within a given reactor. Liu & Tilton (2010) have developed methods based on the coupling between a hydrodynamic model and a fluid age moment transport model. The mean age and the higher moments of age in a given reactor are obtained from CFD solutions of their steady transport equations. The spatial distribution of fluid age reveals details about mixing. They also affirm the correspondence between RTD moments and the average of age moments across the exit plane. Liu (2011) have developed a method to quantify DanckwertsZwietering's degree of mixing. It results from the computation of fluid age moments transport and is practical for discussing

the mixing performance of continuous flow systems.

The present paper thus focuses on a new and original technology called UV photocatalytic textile. This textile consists of an assembly of fabric and optical fibres linked by bonding points. The catalyst is directly deposited on the whole fabric + optical fibres surface. Because of the contact between the catalyst and the UV light source, i.e. the optical fibres, this system provides the assurance of a maximum surface area of activated catalyst. Therefore, the originality of such a reactor is that its design does not need the light distribution to be optimized but the mixing and RTD become then of crucial importance.

The goal of the study is to develop a numerical approach in order to further design a new photocatalytic reactor composed of an assembly of photocatalytic textile units. A numerical model at the optical fibre scale is proposed to perform numerical simulations in a geometrical domain consisting of a representative volume element (RVE) of the photocatalytic textile with periodic boundary conditions. The first step was to completely analyse and model the flow within the photocatalytic textile using the RVE. The flow within such a complex structure has already been fully investigated and detailed by Degrave et al. (2015).

In the present paper we deal with the validation of the hydrodynamics and transport within the flat plate reactor by a Residence Time Distribution calculation. A dye is injected into the flow chamber and its motion is determined by image processing. A direct relationship between the grey level recorded by the camera and the spatial concentration of the dye is established. RTD curves may be analysed at all points inside the experimental pilot. Then microscopic simulations using the RVE geometry are performed and validated by comparison with experimental data. An accurate analysis of phenomena shows the characteristics of the moments of age within the photocatalytic reactor. Finally microscopic simulations of a typical reactor composed of a stack of textiles are investigated.

2. Material and methods

2.1. Experimental material

2.1.1. Photocatalytic textile

The UV-light photocatalytic textile is manufactured by the French company Brochier Technologies and composed of polymer optical fibres and polyester fibres. The light sources are supported by the porous layer. They are parallel to each other in the lengthwise direction and are located on one side of the photocatalytic textile. Bonding points ensure the unity of such a system.

The main geometrical parameters of the textile are:

- Length (30 cm) and width (10 cm)
- Optical fibre diameter (0.5 mm)
- Fabric thickness (0.355 mm)
- Distance between optical fibres (0.14 mm)
- Dimension of bonding points (0.07 mm)
- Total number of optical fibres (156)

During the photocatalytic textile fabrication, a microtexturizing treatment is applied to the optical fibres. A multitude of point light sources are thus created, providing a macroscopically homogeneous lateral UV source. The treatment does not degrade the bonding points. The deposit of catalyst associated with UV irradiation generates photocatalytic activity. Such a system establishes a physical contact between the light source and catalyst that keeps energy consumption to a minimum.

2.2. Residence time distribution measurements

In the experimental setup presented in Figure 1, the photocatalytic textile was confined between two transparent plates to form a vertical flow chamber. This device was specially designed to consider a one-directional flow (Hele Shaw cell). A system coupling two inlets in parallel allowed either high flow rates to be injected by means of a pump or low flow rates using a constant level reservoir. First, the device was filled with water from the pump in order to perfectly saturate the setup with liquid and extract air bubbles from the vertically positioned textile. The existence of air bubbles within the textile could drastically change the flow field and thus the permeability of the reactor. A pulse of methylene blue was then injected upstream of the Hele-Shaw cell. A static mixer was installed to homogenize the dye tracer at the reactor inlet. The transport of the dye by the flow was then recorded by a PCO 1200 camera. The acquired images were processed to interpret the data in terms of spatial concentration response within the reactor. The concentration could be analysed at all points inside the system. The evolution of dye concentration was determined on particular cross lines such as the inlet and the outlet. The residence time distribution was studied at these positions in order to characterize the global reactor behaviour.

A calibration curve was determined before studying the dye transport. The settings of the optical material (camera position, camera zoom, acquisition frequency, illumination) were fixed for all measurements during the campaign.

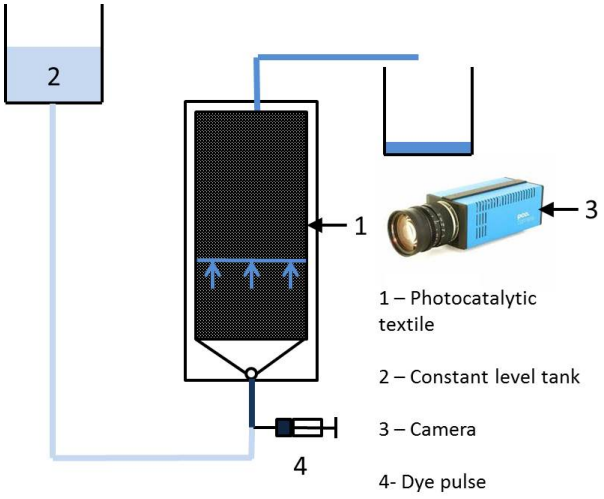


Figure 1: Experimental setup

2.3. Numerical models

2.3.1. Representative volume element of the photocatalytic textile

The spatial periodicity of the photocatalytic textile geometry permitted the domain to be reduced to the form of a representative volume element (RVE, Figure 2). The RVE was composed of three cylinders representing the optical fibres. They were supported by a porous rectangular prism representing the fabric. A bonding point was associated with each of the optical fibres. They were modelled by a porous medium located around the cylinders.

The RVE was associated with periodic boundary conditions in order to represent the whole textile composed of 156 optical fibres. This first approximation considerably simplified the calculation domain as the RVE volume represented $\frac{1}{31200}$ of the total textile volume. This geometrical domain has already been used in another publication Degrave et al. (2015) to represent the hydrodynamics within the photocatalytic textile. An accurate description of microscopic phenomena was expected within this geometry, which had the following dimensions:

- Width three optical fibres $= 3 \cdot (0.5 + 0.14) = 1.92\ mm$
- Total height fabric + optical fibres + bonding point $= 0.355 + 0.5 + 0.07 = 0.875\ mm$
- Depth $(0.5\ mm)$
- Volume of optical fibres $(0.294\ mm^3)$
- Fabric volume $(0.350\ mm^3)$
- Free flow region volume $(0.196\ mm^3)$

The photocatalytic textile presented a periodicity coefficient of 16 concerning the bonding points. Therefore the length of a bonding point was chosen as $\frac{1}{16}$ of the total RVE length. Even though this configuration was not an exact representation of the textile, the approximation allowed the influence of these entities between optical fibres to be represented. In this study, the flow was assumed to be almost parallel to the optical fibres and the Reynolds number was kept low $Re \sim 1$ with a laminar flow.

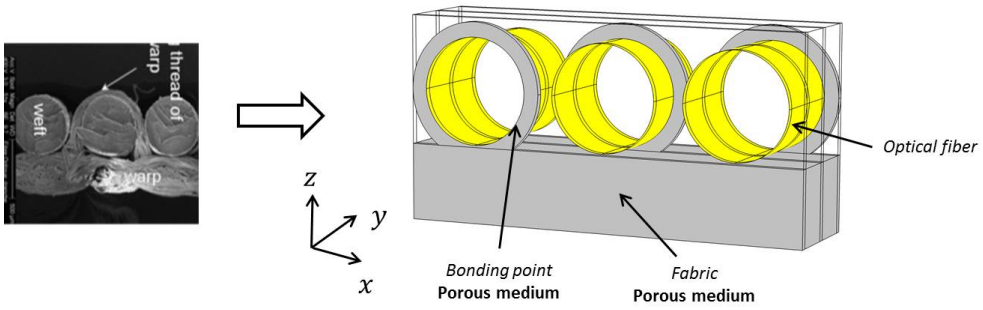


Figure 2: Representative Volume Element of the assembly of fabric and optical fibres

2.3.2. Hydrodynamic model

The first step in modelling fluid depollution by a UV photocatalytic reactor is to consider the hydrodynamics within such a system. Degrave et al. (2015) have developed an accurate analysis of the fluid flow within the photocatalytic textile. The model is a combination of a free flow region and a porous medium flow. Both types of flow models are implemented within the RVE. Navier-Stokes equations are solved in the region where the fluid can circulate freely between the optical fibres. On the other hand, the flow within the fabric and bonding points is governed by Darcy Brinkman equations. The porous medium region is assumed to be homogeneous and isotropic.

The RVE was associated with the use of periodic boundary conditions in the x and y directions. The Grey decomposition for the pressure variable was required to solve this periodic problem. The pressure was the sum of the pressure fluctuation and the mean pressure: $p = \widetilde{p} + \langle p \rangle$. The component β of the mean pressure gradient in the y direction was the driving force needed to simulate stationary flow parallel to the optical fibres.

The final governing equations are the combination of models (1) and (2):

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla\widetilde{p} - \beta\vec{y} + \mu\nabla^2\mathbf{u} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \tag{1}$$

D'autre part,

$$\begin{cases} \frac{\mu}{K}\mathbf{u} = -\nabla\widetilde{p} - \beta\vec{y} + \frac{\mu}{\epsilon}\nabla^2\mathbf{u} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \tag{2}$$

Degrave et al. (2015) studied the hydrodynamic properties of the photocatalytic textile considered experimentally. The fabric porosity ϵ was found experimentally and was equal to 0.86. The fabric permeability K was calculated as an isotropic coefficient equal to 1.6 10^{-10} m^2.

2.3.3. Species and momentum transport model

Let us consider the stationary transport of molecules within the photocatalytic textile. They are subjected to fluid flow convection and undergo molecular diffusion. Liu & Tilton (2010) have derived a steady transport equation to model the fluid age moments in a continuous flow system. For a pulse input at the system inlet, the transport equation for moments of fluid age is

$$\nabla(-D\nabla M_n + M_n\mathbf{u}) = nM_{n-1} \tag{3}$$

where M_n is the n-th moment defined as

$$M_n = \frac{\int_0^\infty t^n c(\mathbf{x},t)\,\mathrm{d}t}{\int_0^\infty c(\mathbf{x},t)\,\mathrm{d}t} \tag{4}$$

The RVE was associated with the use of periodic conditions in the x direction. Boundary conditions of inflow and outflow were imposed in the y direction to model the species transport by water flow. The upper and lower surfaces of the RVE were considered as walls. The high porosity of the fabric allowed tortuosity to be neglected and a uniform diffusion coefficient to be considered within the RVE. The diffusion coefficient value was chosen to be $D = 4.6\ 10^{-10}\ m^2.s^{-1}$ according to the work of Milozic et al. (2014).

Liu & Tilton (2010) have shown that the flow averaged moments of age at the exit of a system is equal to the moments of residence time :

$$\overline{t_n} = \frac{1}{Q}\int_{S_e} u_e M_n\,\mathrm{d}S = \overline{M}_{n,e} \tag{5}$$

where Q is the volumetric flow rate of the system and u_e is the velocity at the exit. For $n = 1$, we have :

$$\tau = \overline{M}_{1,e} \tag{6}$$

Therefore the mean residence time within the photocatalytic textile is directly related to the mean age at the exit of the last slice of textile. Similarly, a relationship between the variance of age within the photocatalytic reactor and the mean of the second moment distribution at the exit is:

$$\sigma^2 = \overline{M}_{2,e} - \tau^2 \tag{7}$$

Finally Danckwert-Zwieterings degree of mixing can be computed from the equation (Zwietering, 1959; Liu, 2011):

$$J_z = \frac{\overline{a_V^2} - \overline{M}_{1,V}^2}{\overline{M}_{2,V} - \overline{M}_{1,V}^2} \tag{8}$$

where

$$\overline{M}_{n,V} = \frac{\overline{t^{n+1}}}{(n+1)\tau} \tag{9}$$

and

$$\overline{a_V^2} = \frac{1}{V}\int_V M_1^2 \,\mathrm{d}V \tag{10}$$

where V is the reactor volume

The numerical results were confronted with the experimental measurements to validate the transport model. The results for the residence time were also compared to the trivial formula for mean residence time given by the volume ratio of fluid versus flow rate and thus validated the experiment:

$$\tau = \frac{V}{Q} \tag{11}$$

The fluid volume within the photocatalytic textile is $V = V_{free} + \epsilon \cdot V_{porous} = 6.12\ mm^3 + 0.86 \cdot 10.9\ mm^3 = 15.5\ mm^3$

2.3.4. Pseudo periodic boundaries

Let us consider the transport of species by a laminar flow parallel to the optical fibres. All the boundary conditions applied to the RVE (cf. section 2.3.3) allowed a slice of textile confined between two plates to be simulated. The goal was to simulate the transport within the entire photocatalytic textile i.e. by a number N of adjacent slices of textile. The approach consisted of the sequential numerical calculation of the concentration fields of species within N successive textile slices. To this end, the concentration fields of species obtained on the outlet face of slice i were applied as boundary conditions on the inlet face of the adjacent slice $i+1$ (Figure 3).

This method is justified by the hypothesis of a stationary flow. An accurate calculation of variables is ensured because the RVE size is small compared to the real size of the photocatalytic textile under study. The meshing is then very fine with boundary layers near the several walls as in the work of Degrave et al. (2015).

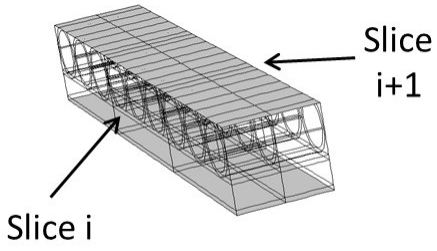


Figure 3: Organigram of the algorithm implemented for the pseudo-periodic modelling

3. Results and discussion

The goal of the study was to quantify the reactor behaviour experimentally and numerically. First the transport of methylene blue within the flow chamber was analysed by image processing. Then simulations were performed to numerically calculate the age distribution and the mixing within the photocatalytic textile. The transport model was validated through a comparison of numerical results with experimental measurements. Finally the performances of a typical reactor, which consists of a stack of textiles, were investigated.

3.1. Experimental results

3.1.1. Calibration

The goal of the calibration curve was to relate the grey level recorded by the camera to the dye concentration within the reactor. To this end, preliminary experiments were carried out without flow. The flat plate reactor containing the photocatalytic textile was successively saturated by solutions of increasing concentration and the static colorant solution was recorded by the optical setup. Five calibration points of concentrations lower than $5g.L^{-1}$ were thus chosen $(0.5, 1, 2, 3, 4g.L^{-1})$. The camera settings were chosen to anticipate the pulse dilution. The grey level was saturated when the concentration was higher than $5g.L^{-1}$. These settings were used in order to have the best accuracy for concentrations lower than the pulse concentration.

A calibration curve was obtained at all points of the photocatalytic textile. Figure 4 shows the resulting correspondence between grey levels and concentrations in particular lines, such as the inlet and the outlet. A non-linear curve was assumed regarding the settings chosen for the camera. A spline interpolation was used to interpolate the curve defined by calibration points.

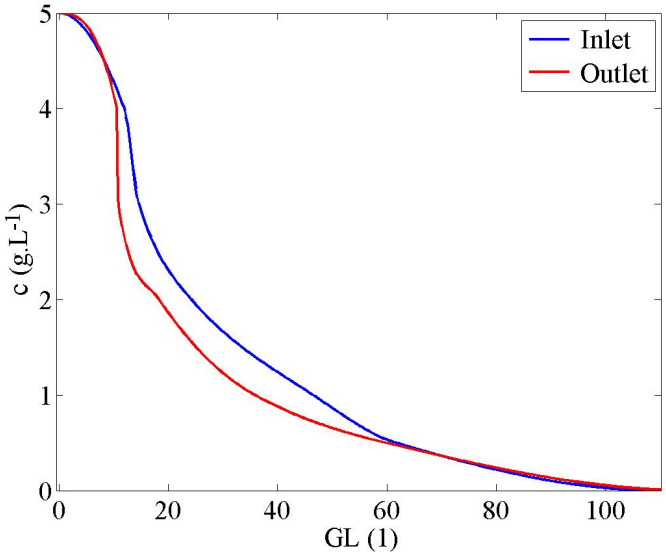


Figure 4: Calibration curve between methylene blue concentration and grey level image

3.1.2. Signal Treatment and Residence Time Distribution

The dye pulse concentrated at 5 $g.L^{-1}$ was transported by a water flow rate of 1.24 $mL.min^{-1}$ within the flat plate reactor. For this experiment, the analytical mean residence time was calculated from $\tau = \frac{V}{Q} = 750\ s$. The experiment duration was equal to $4 \cdot \tau \sim 3000s$ and the frequency of images acquisition by the camera is chosen equal to $\frac{1000}{\tau} \sim 4s$. Figure 5 shows the raw data giving the temporal response of the grey level (GL) at the reactor inlet and outlet.

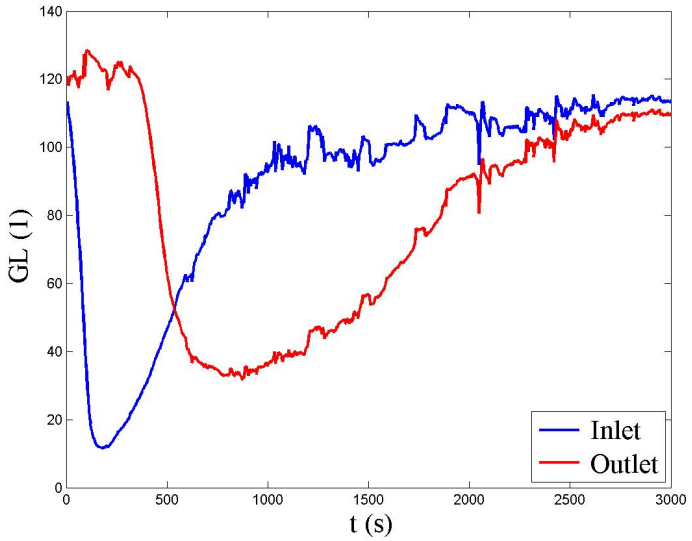


Figure 5: Temporal evolution of grey level at reactor inlet and outlet

The inevitable dilution of the pulse prevents to have absolutely $GL = 0$ at the reactor inlet. Before the curves were interpreted physically, the raw data were processed. A measurement noise was observed due to the long use of the optical material and thus substracted. Each curve was filtered with moving average weighted by specific pyramidal multiplying factors.

At point n, the formula is

$$\begin{cases} WMA_n = \dfrac{\sum_{i=1}^{5} i \cdot GL(n-5+i-1)}{\sum_{i=1}^{10} i} & \text{if } i \leq 5 \\ WMA_n = \dfrac{\sum_{i=1}^{5} (10-i) \cdot GL(n-5+i-1)}{\sum_{i=1}^{10} i} & \text{if } i > 5 \end{cases} \tag{12}$$

The processed curve is converted into local concentrations through the calibration curve (Figure 4).

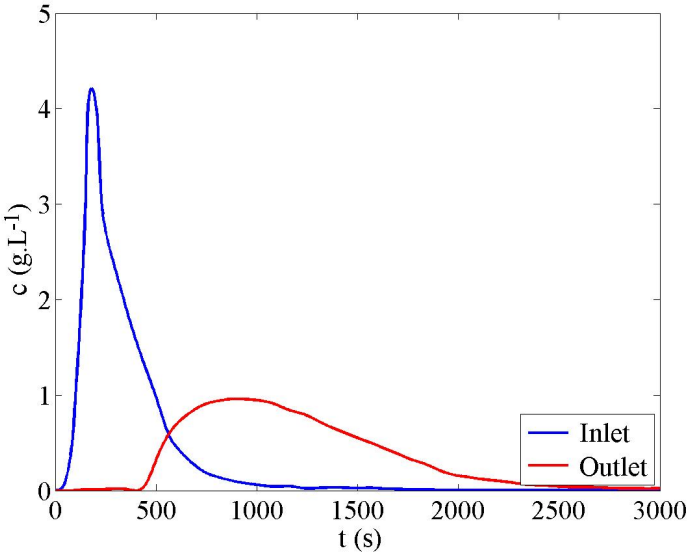


Figure 6: Dye concentration versus time at reactor inlet and outlet

Figure 6 presents the evolution of tracer concentration at the reactor inlet and outlet. Each curve is characterized by a concentration peak. The maximum concentration intensity is higher at the inlet than at the outlet. The spread of the distribution at the inlet is obviously lower than at the outlet due to transport in the reactor. Degrave et al. (2015) analysed the hydrodynamic phenomena within the photocatalytic textile. They showed that the flow within the flat plate reactor was globally unidirectional. Two types of flow were observed within this complex geometry. The fluid could circulate freely between the optical fibres but flowed more slowly within the fabric, considered as a porous medium. The fraction of the dye transported within the fabric was thus slowed down due to the higher hydraulic resistance. These considerations account for the dilution phenomena when the tracer is flowing through whole the textile.

3.1.3. Discussion of measurements

The temporal evolution of concentration at the textile inlet and outlet was analysed to characterize the residence time distribution and the mixing within the reactor. For this purpose, an operator E was defined by the following equation using the dye concentration c:

$$E(\mathbf{x}, n) = \frac{\int_0^\infty t^n c(\mathbf{x}, t)\,\mathrm{d}t}{\int_0^\infty c(\mathbf{x}, t)\,\mathrm{d}t} \tag{13}$$

y_i and y_o define the inlet and outlet positions respectively. The mean residence time τ can be calculated as:

$$\tau = \tau_o - \tau_i = E(y_o, 1) - E(y_i, 1) \tag{14}$$

The results for the residence time were compared to the analytic formula (Equation (11)) for mean residence time. The mixing within the reactor was quantified by the variance of concentration distribution at the inlet

and outlet.

$$\sigma_o^2 = E(y_o, 2) - \tau_o^2 \tag{15}$$

$$\sigma_i^2 = E(y_i, 2) - \tau_i^2 \tag{16}$$

The variance of the experimental setup was then deduced:

$$\sigma^2 = \sigma_o^2 - \sigma_i^2 \tag{17}$$

σ is the standard deviation, used to quantify the amount of variation or dispersion of the set of data values. Table 1 shows these results concerning the averages, the variances and the standard deviations of experimental curves.

$\tau_i(s)$	$\tau_o(s)$	$\tau(s)$	$\sigma_i^2(10^4 s^2)$	$\sigma_o^2(10^4 s^2)$	$\sigma^2(10^4 s^2)$	$\sigma(s)$
339	1178	839	5.85	21.4	15.4	393

Table 1: Results of experimental residence time distribution

The analytical mean residence time was calculated from $\tau = \frac{V}{Q} = 750s$.

The difference between the experimental and analytical mean residence time was 12%. The hypothesis of a plane textile was taken for the image treatment. However, the textile had a thickness and Degrave et al. (2015) has shown that the fluid flow within the photocatalytic textile is the combination of a porous medium flow within the fabric and a free flow between the optical fibres. The camera recorded actually a mix of both flows without taking account of depth. The weights of each flow depend on the orientation of the textile and are impossible to estimate.

The dilution phenomenon was seen in the variance values. The variance characterizes the spread of distributions. The variance value of age distribution at the outlet was clearly higher than at the inlet as expected. The standard deviation of $393s$ between the inlet and the outlet is quite great regarding the mean residence time of $839s$. It can be deeply interpreted with numerical results.

It can be noticed that a difference of 5% lower was calculated between the integrals of distributions at the inlet and outlet. Good agreement is then observed for mass conservation. Nevertheless, the textile absorbed some of the dye and this may explain the slight difference between the integrals. However this characterization validates the experimental protocol. The amounts of material, time and effort used to acquire accurate results for one experiment were considerable. Then after validation of the numerical model, simulations could be performed to give results much more quickly. This allowed us to get microscopic description of the phenomena under consideration. This was also necessary to better understand the local reactor behaviour and to predict improvements.

3.2. Numerical results

3.2.1. Hydrodynamics

The experimental flow rate of $1.24mL.min^{-1}$ within the representative volume element of textile was obtained for a mean pressure gradient of $\beta = 560Pa.m^{-1}$ and for a volume of fluid equal to $V = 15.5\ mm^3$.

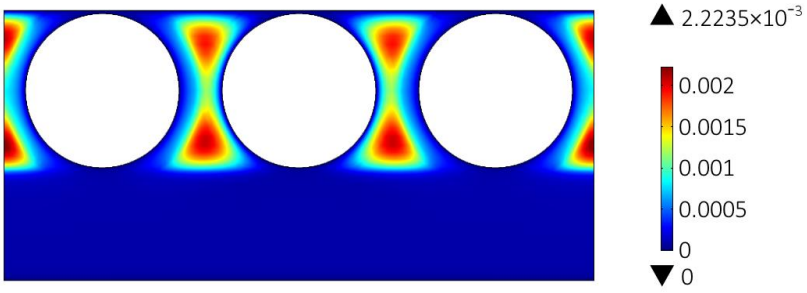


Figure 7: Velocity field at the RVE outlet cross section

Figure 7 shows the stationary velocity field at the RVE outlet cross section. Degrave et al. (2015) have studied the hydrodynamics within the photocatalytic textile and have already shown the heterogeneous properties of such a flow. As expected, the velocity was higher between optical fibres. The hydraulic resistance imposed by the fabric and bonding points slowed down the fluid motion in these regions.

The fluid flow calculated was used to simulate the convection phenomena within the photocatalytic textile. The fluid age moments were then calculated for the experimental operating conditions.

3.2.2. Spatial distribution of mean age

Figure 8 shows the age distribution at the textile outlet cross section, i.e. the numerical results of the fluid age moment model (3)for $n = 1$ after the fluid had passed through $30cm$ of the textile.

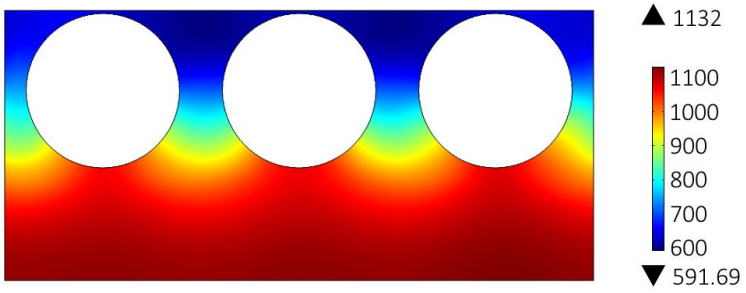


Figure 8: Age distribution 30 cm along the textile

The mean residence time at the reactor exit was calculated by equation (6). Table 2 confronts the numerical result, the experimental measurement and the analytical formula (Equation (11)): The simulation

	Simulation	Experimental measurement	Analytical Formula
$\tau(s)$	810	839	750

Table 2: Comparison of simulations, experimental measurements and analytical formula

errors are 8% with respect to the analytical formula and 3% regarding the experimental measurements. The advantage of this microscopic simulation was to provide an accurate description of the age distribution within the RVE. The age was, of course, highest within the fabric and lowest in the free flow region where the flow was less constrained. A symmetric distribution of age is observed due to the high porosity of the RVE geometry.

The results can also be analysed by considering the photocatalytic reaction that could occur in the textile, and which is assumed to take place at a surface. Simulations reveal that the titanium dioxide should be coated on the top surface of the fabric. This location is an exchange surface between the fabric and the free flow regions. The molecules passing through the fabric in the neighbourhood of the reactive surface can be in contact with the catalyst for a long time. In contrast, a catalyst located on the cylindrical surfaces of the optical fibres should be less efficient because of the shorter time taken to pass through this area.

3.2.3. Variance of age and degree of mixing

The fluid age moment transport model (Equation (3)) associated with pseudo-periodic boundaries was computed for $n = 2$ to consider the variance of internal age at the textile outlet (Figure 8). The variance of fluid age within the photocatalytic reactor can be calculated as follows:

$$\sigma^2 = \overline{M}_{2,e} - \tau^2 = 2.03\ 10^5 s^2$$

and the correspondent standard deviation is equal to $\sigma = 451s$.

The experimental value for fluid age variance and standard deviation was $1.5410^5 s^2$ and $393s$. The numerical standard deviation is higher due to non uniform flow between the porous and the free flow region. Moreover,experimental measurements could be inaccurate because of the necessary assumption of a plane textile. The experimental results was obtained by an optical average of both flows within the textile. On the other hand, the formula (5) was applied to calculate the numerical variance and standard deviation. Second, some approximations were used in the design of the RVE. The bonding points were not distributed in a manner that was exactly representative of the textile structure. Moreover, the diffusion coefficient was taken to be uniform throughout the RVE. Even though the fabric was very porous, a difference could be observed with respect to the diffusion phenomena within a free flow region.

The mixing can be also quantified by Danckwert-Zwieterings degree of mixing. For ideal mixing, this parameter, J_z, is equal to 1. In the case of the photocatalytic reactor, J_z was equal to 0.031. Figure 8 shows the heterogeneous distribution of the tracer within a cross section of the photocatalytic textile. Such a complex structure combines high and low flow rate regions, hence this weak value for J_z and the poor radial mixing. It is then of crucial importance for depollution to improve mixing in order to have an homogeneous efficiency at the outlet of the reactor.

Unlike experimental works, a numerical model enables both geometrical and physical parameters to be changed easily. Here, the representative volume element is completely parameterized and can be adapted to any photocatalytic textile, in which the properties may be different. These considerations lead to suggestions for improvements. A system of superimposed photocatalytic textile layers could be considered to make a stack of textiles. In this reactor, the impact of the top and bottom adjacent textiles could be evaluated in terms of mixing.

3.2.4. Multi-layer reactor

Industrial reactors should be able to treat large amounts of fluid. One of several possible solutions could be to superpose several layers of textile. This type of arrangement could also increase the area of the reactive surfaces. This configuration can be accurately modelled by applying periodic boundary conditions at the top and bottom faces of the representative volume element.

For a hydrodynamic model, all the boundary conditions are preserved except the vertical condition. z_0 and z_1 are respectively the heights of the top and bottom RVE surfaces. The boundary condition becomes:

$$\mathbf{u}(z_1) = \mathbf{u}(z_0) \tag{18}$$

and a new equation appears:

$$\widetilde{p}(z_1) = \widetilde{p}(z_0) \tag{19}$$

For the momentum transport model, a periodic boundary condition is also imposed in the vertical direction, hence:

$$M_n(z_1) = M_n(z_0) \tag{20}$$

In the case of a single textile layer, a pressure gradient of $\beta = 60\ Pa.m^{-1}$ was imposed to simulate the experimental flow rate of $Q = 1.24\ mL.min^{-1}$. The same pressure gradient was imposed for the multi-layer reactor and a flow rate of $Q = 1.33\ mL.min^{-1}$ was calculated. Indeed, the flow rate was little higher because of lower friction on the top and bottom textiles layers. Figure 9 shows the internal age distribution at the multi-layer reactor outlet cross section, i.e. the numerical results of momentum equation (3) for $n = 1$.

The mean residence time is obviously lower, with a value of $757s$. The age distribution at the RVE outlet shows more homogeneous mixing of the fluid molecules. The exchange is increased by considering a porous medium instead of the top and bottom reactor plates. The standard deviation of system age in such a system is $249s$, about 2 times lower than the single textile reactor. Accordingly Danckwerts-Zwieterings degree of mixing is increased as it is equal to 0.0619. It is twice the one of the single-textile reactor.

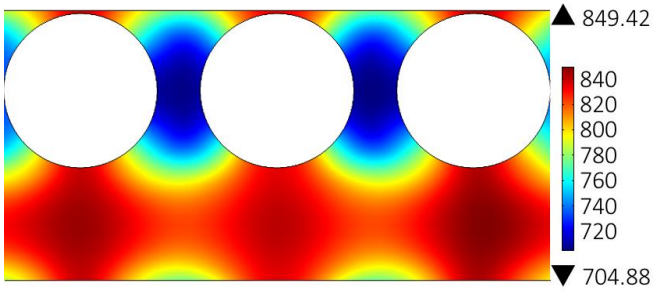


Figure 9: Age distribution for multi-layer reactor 30 cm along the textile

In this configuration, the fluid age is almost the same in the neighbourhood of the top and bottom fabric surfaces. Because of the higher mixing within the multi-layer reactor, the catalyst located on these exchange surfaces could maximize the global efficiency of such a system. In such a reactor, the fluid volume is considerably increased through the stacking of textiles and better efficiency is expected. This conjecture of a noticeable improvement of treated fluids amount per unit time has to be verified in future work.

4. Conclusion

In this paper, both numerical and experimental approaches to the mass transport within a UV-light photocatalytic textile were developed. First, the transport was analysed experimentally. The residence time distribution and the variance of age were quantified using an original optical method. The experiments were reproduced numerically by a CFD microscopic model applied to a representative volume element (RVE) of the photocatalytic textile. This microscopic approach described the coupling between hydrodynamic and fluid age moments transport in a complex geometry and porous media. For a flow rate of $1.24 mL.min^{-1}$, the confrontation between experiments and simulations showed good agreement with the analytical value of mean residence time ($750s$). Danckwerts-Zwieterings degree of mixing is low, around 0.03 far from a perfectly mixed reactor $J_z = 1$. It is a consequence of the few exchange between both flows within the photocatalytic textile. The numerical model was also validated in a comparison of experimental fluid age variance.

Microscopic numerical results led to suggestions for reactor improvements. An industrial reactor composed of stacks of textiles could be a good choice to efficiently treat a large amount of fluid per time unit. Danckwerts-Zwieterings degree of mixing is doubled in this industrial configuration and the standard deviation is reduced to $249s$. Future works will attempt to accurately simulate the photocatalytic reaction and subsequent pollutant degradation within the textile, at both the microscopic (RVE scale) and macroscopic (industrial reactor scale) levels.

Aknowledgments

This work was part of AQUAPHOTEX project supported by French Research National Agency (ANR) and the ple de comptitivit EAU

Nomenclature

β	y-component of mean pressure gradient
ϵ	fabric porosity
σ	standard deviation of systm
σ^2	variance about mean age
τ	mean residence time
μ	fluid viscosity
a	mean age
$\overline{a_v}$	volume averaged mean age
c	tracer concentration
D	diffusion coefficient
E	residence time frequency function
GL	grey level
J_z	Danckwerts-Zwietering's degree of mixing
K	fabric permeability
M_n	nth moment of age
$\overline{M}_{n,e}$	mass averaged nth moment of age at exit
$\overline{M}_{n,V}$	volume averaged nth moment of age at exit
p	fluid pressure
Q	volumetric flow rate
t	time
$\overline{t^n}$	nth moment of residence time
$\mathbf{u}$	velocity vector
V	reactor volume
WMA	treated signal

References

Alexiadis, A., Baldi, G., & Mazzarino, I. (2001). Modelling of a photocatalytic reactor with a fixed bed of supported catalyst. *Catalysis Today*, *66*, 467–474. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101002553. doi:10.1016/S0920-5861(01)00255-3.

Brosillon, S., Lhomme, L., & Wolbert, D. (2011). Modelling of a falling thin film deposited photocatalytic step reactor for water purification: Pesticide treatment. *Chemical Engineering Journal*, *169*, 216–225. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711003032. doi:10.1016/j.cej.2011.03.016.

Cloteaux, A., Grardin, F., Thomas, D., Midoux, N., & Andr, J. C. (2014). Fixed bed photocatalytic reactor for formaldehyde degradation: Experimental and modeling study. *Chemical Engineering Journal*, *249*, 121–129. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714003568. doi:10.1016/j.cej.2014.03.067.

Danckwerts, P. V. (1953). Continuous flow systems: Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, *2*, 1–13. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250953800011. doi:10.1016/0009-2509(53)80001-1.

Danion, A., Disdier, J., Guillard, C., Abdelmalek, F., & Jaffrezic-Renault, N. (2004). Characterization and study of a single-TiO2-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, *52*, 213–223. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304002656. doi:10.1016/j.apcatb.2004.04.005.

Degrave, R., Moreau, J., Cockx, A., & Schmitz, P. (2015). Multiscale analysis and modelling of fluid flow within a photocatalytic textile. *Chemical Engineering Science*, *130*, 264–274. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915001931. doi:10.1016/j.ces.2015.03.021.

Dijkstra, M. F. J., Koerts, E. C. B., Beenackers, A. a. C. M., & Wesselingh, J. A. (2003). Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode. *AIChE Journal*, *49*, 734–744. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690490317/abstract. doi:10.1002/aic.690490317.

Duran, J. E., Mohseni, M., & Taghipour, F. (2011). Computational fluid dynamics modeling of immobilized photocatalytic reactors for water treatment. *AIChE Journal*, *57*, 1860–1872. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.12399/abstract. doi:10.1002/aic.12399.

Fathinia, M., & Khataee, A. R. (2013). Residence time distribution analysis and optimization of photocatalysis of phenazopyridine using immobilized TiO2 nanoparticles in a rectangular photoreactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*, 1525–1534. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13000245. doi:10.1016/j.jiec.2013.01.019.

Leblebici, M. E., Rong, J., Martens, J. A., Stefanidis, G. D., & Van Gerven, T. (2015). Computational modelling of a photocatalytic UV-LED reactor with internal mass and photon transfer consideration. *Chemical Engineering Journal*, *264*, 962–970. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714016234. doi:10.1016/j.cej.2014.12.013.

Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*. (3rd ed.). New York: Wiley.

Liu, M. (2011). A method for computing the degree of mixing in steady continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, *66*, 3045–3048. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250911002211. doi:10.1016/j.ces.2011.03.049.

Liu, M., & Tilton, J. (2010). Spatial distributions of mean age and higher moments in steady continuous flows. *AIChE Journal*, *56*, 2561–2572. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.12151/abstract. doi:10.1002/aic.12151.

Milozic, N., Lubej, M., Novak, U., Znidarsic-Plazl, P., & Plazl, I. (2014). Evaluation of Diffusion Coefficient Determination using a Microfluidic Device. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal*, *28*, 215–223. URL: http://pierre.fkit.hr/hdki/cabeq/pdf/28_2_2014/Cabeq%202014-2%20Chapter%204.pdf. doi:10.15255/CABEQ.2014.1938.

Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., & Schiavello, M. (2002). Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *Journal of Membrane Science*, *206*, 399–415. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738801007852. doi:10.1016/S0376-7388(01)00785-2.

Moreira, R. M., Pinto, A. M. F., Mesnier, R., & Leclerc, J.-P. (2007). Influence of inlet positions on the flow behavior inside a photoreactor using radiotracers and colored tracer investigations. *Applied Radiation and Isotopes*, *65*, 419–427. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804306003526. doi:10.1016/j.apradiso.2006.09.012.

Pozzo, R. L., Giombi, J. L., Baltans, M. A., & Cassano, A. E. (2000). The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catalysis Today*, *62*, 175–187. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586100004193. doi:10.1016/S0920-5861(00)00419-3.

Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, *75*, 33–51. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014003213. doi:10.1016/j.envint.2014.10.027.

Vella, G., Imoberdorf, G. E., Sclafani, A., Cassano, A. E., Alfano, O. M., & Rizzuti, L. (2010). Modeling of a TiO2-coated quartz wool packed bed photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, *96*, 399–407. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310001025. doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.037.

Vezzoli, M., Martens, W. N., & Bell, J. M. (2011). Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, *404*, 155–163. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11004170. doi:10.1016/j.apcata.2011.07.025.

Zwietering, T. N. (1959). The degree of mixing in continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, *11*, 1–15. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250959800683. doi:10.1016/0009-2509(59)80068-3.

IV.3 Conclusion

Dans l'article précédent , un modèle est développé à l'échelle microscopique pour simuler le transport de matière et le mélange au sein d'un volume élémentaire représentatif du textile. Ce modèle est validé par comparaison des résultats numériques de DTS, de temps de séjour de variance du système avec des mesures expérimentales. Les résultats expérimentaux et numériques, interprétés en terme de temps de séjour moyen, sont également confrontés avec succès au calcul analytique simple du temps de séjour dans le réacteur ce qui montre la cohérence de la démarche utilisée.

De plus, l'approche numérique utilise un indicateur pour décrire le mélange dans le réacteur photocatalytique : le degré de mélange de Danckwerts-Zwietering. Cet indicateur pertinent est caractérisé pour le réacteur intégrant un unique textile ainsi que pour le réacteur comportant un empilement de textiles. Le mélange dans ce dernier est significativement amélioré. Cette configuration de réacteur est susceptible de traiter des volumes de fluide plus importants selon le nombre de textiles empilées ce qui montre un réel potentiel de développement industriel.

A ce stade de l'étude, un couplage des modèles d'écoulement et de transport est mis œuvre à l'échelle microscopique dans cette géométrie complexe. L'ajout d'un modèle de réaction photocatalytique au modèle présenté précédemment permet de simuler complètement la dégradation d'un fluide s'écoulant dans le textile dépolluant. La partie suivante décrit le développement numérique d'un couplage entre ces modèles pour des réacteurs comportant un textile ou un empilement de textiles.

Chapitre V

Modèle théorique du transport réactif au sein du textile photocatalytique

V.1 Présentation du travail, objectifs et approche

Lors de la conception du textile photocatalytique, un traitement de microtexturation est appliqué aux fibres optiques. Le textile est alors enduit de catalyseur. La connexion d'une lampe UV aux fibres optiques génère une activité photocatalytique. Le contact d'une molécule avec le catalyseur solide activé donne lieu à une réaction hétérogène d'oxydation permettant la transformation de la molécule. L'isotherme de Langmuir est classiquement utilisé sous sa forme la plus générale pour décrire le comportement des réacteurs photocatalytiques. Les phénomènes tels que le transport et les mécanismes de réaction sont regroupés à travers les constantes d'équilibre globales de ce modèle. Cette description globale ne permet pas d'exhiber l'impact d'un paramètre physique sur le rendement d'un réacteur. L'apport d'outils numériques modernes, comme la Computational Fluid Dynamics (CFD), constitue une avancée considérable dans la description physico-chimique des réacteurs chimiques. Ces outils permettent de dissocier chaque phénomène et d'en voir l'impact. Les résultats numériques sont calculés en chaque point d'un système et notamment dans les zones où il aurait été difficile de placer un instrument de mesure dans le système réel.

Ce chapitre est consacré au développement numérique d'un modèle théorique pour simuler le transport réactif au sein du textile photocatalytique.

Pour ce faire, une étude à l'échelle microscopique met en œuvre le modèle complet

au sein du volume élémentaire représentatif du textile (appelé RVE). Le couplage entre les modèles d'écoulement et de transport a été décrit et validé dans le chapitre IV. Pour simuler la réaction hétérogène, le modèle de Langmuir-Hinshelwood plus complet que l'isotherme de Langmuir est choisie. Elle tient compte des phénomènes d'adsorption, de désorption et de réaction. (Boyjoo *et al.*, 2013), dans sa description du processus de modélisation par CFD, a préconisé d'intégrer un modèle de rayonnement au modèle complet. Dans toute de cette étude, le dioxyde de titane est supposé être déposé sur la surface supérieure du tissu et sur la surface des fibres optiques. Compte-tenu du contact quasi-physique entre les sources lumineuses et le catalyseur, il est supposé que l'intégralité du catalyseur est active. Ainsi, il n'est pas nécessaire de modéliser le rayonnement associé à la réaction pour le cas du textile photocatalytique mais seulement de décrire le nombre de sites actifs.

Dans l'article suivant, une étude préliminaire permet de valider la démarche de modélisation sur un cas test bidimensionnel. Le modèle complet est ensuite appliqué au RVE. Une étude de sensibilité aux paramètres cinétiques montre l'influence de plusieurs paramètres de fonctionnement (débit d'écoulement, perméabilité du tissu, constante d'adsorption) sur les performances de dégradation du réacteur. Premièrement, le réacteur modélisé représente un système plan dans lequel un écoulement macroscopiquement unidimensionnel confiné est imposé. Puis le cas d'un empilement de textiles est simulé par le modèle numérique pour représenter l'extrapolation d'un réacteur à une échelle plus réaliste industriellement.

V.2 Article 3 : Model of reactive transport within a light photocatalytic textile

Cet article a été accepté pour publication dans le journal *International Journal of Chemical Reactor Engineering* en mai 2015.

Degrave Robin*, Cockx Arnaud and Schmitz Philippe

Model of Reactive Transport within a Light Photocatalytic Textile

DOI 10.1515/ijcre-2015-0060

Abstract: This paper deals with the 3D-modeling of the reactive transport within a light photocatalytic textile used to decontaminate industrial effluents. The model consists of the coupling of fluid flow governing equations, species convection diffusion equations and a heterogeneous reaction equation. It is solved numerically on a Representative Volume Element (RVE) of the textile, i.e. at the microscopic scale regarding the industrial photocatalytic reactor using Comsol Multiphysics software. In a preliminary approach, the reactive transport model was first applied in a 2D simple geometry to verify its accuracy in terms of mass balance of the species. Then successive simulations using pseudo-periodic boundary conditions were performed in the RVE and the depollution efficiency along the textile length is analysed in terms of pollutant concentration. A sensitivity analysis was done to reveal the relative importance of the kinetic and hydrodynamic parameters in prediction of pollutant concentration fields in the RVE. It was found that a high adsorption rate associated with a low permeable fabric maximizes the amount of treated fluid. Finally the performances of a typical reactor composed of a stack of textiles were investigated. Results show a significant improvement of depollution efficiency of this particular configuration compared to single textiles in parallel.

Keywords: simulation, porous media, photocatalysis

1 Introduction

In order to reuse water easily, policy about its quality has been reinforced. Solutions have to be developed to complete traditional processes of water treatment and to meet to current law. One of them is the photocatalysis. This Advanced Oxydation Process allows the degradation of refractory compounds by reaction with a catalyst (titanium dioxide TiO2) activated by UV irradiation. This effective "green" process degrades organic pollutants present in industrial wastewater in environmentally harmless compounds (Hoffmann et al. 1995). Consequently, numerous photoreactor configurations have been already designed. Slurry catalyst reactor and immobilized catalyst reactor are two main categories to classify these photocatalytic systems. In 2010, Chong et al. (2010) made an extensive review of technological progresses in photoreactors. It appears that in the most common setups the catalyst is in suspension with the pollutant (annular reactor (Chong et al. 2009), batch reactor (Mohseni and Taghipour 2004)). Nevertheless, they pointed out the incapability of the reactor configuration to work continuously. This is particularly necessary to couple the device with a filtration system in order to separate the catalyst from the rest of the solution after the treatment.

The present study deals with the reactor types which integrate an immobilized catalyst. The catalyst may be immobilized on an inert support (Pozzo et al. 2000), on a film, or within a membrane (Molinari et al. 2002). Hofstadler et al. (1994) has compared the efficiency of their immobilized reactor to a slurry reactor. They reported a 2.8 times faster Total Organic Carbon (TOC) removal rate.

In order to evaluate the performance of the system, the modeling of photoreactors has been becoming a major challenge. Several models have been proposed to couple the Langmuir-Hinshelwood equations with a Beer-Lambert radiation model to describe kinetic reactor behavior (Choi et al. 2001; Danion et al. 2004). More recently, Computational Fluid Dynamics (CFD) simulations were used to couple hydrodynamic, kinetic, and radiation models. This powerful tool can be used to predict spatial behavior of a given reactor Salvado (Salvadó-Estivill et al. 2007) and Taghipour (Taghipour and Mohseni 2005) compared their CFD analysis with experimental observations for the oxidation of the gas-phase trichloroethylene by TiO2-coated flat plate. They respectively found an excellent correlation between the simulations and the experimental measurements for the air treatment.

***Corresponding author: Degrave Robin,** Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France; INRA UMR792, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France; CNRS UMR 5504, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France, E-mail: robin.degrave@insa-toulouse.fr

Cockx Arnaud, Schmitz Philippe, Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France; INRA UMR792, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France; CNRS UMR 5504, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

There are few CFD investigations to design immobilized catalyst reactors for water treatment. Authors (Denny et al. 2009; Duran et al. 2011; Chong et al. 2011; Leblebici et al. 2015; Vezzoli et al. 2011) proposed numerical studies for different configurations of reactors. A TiO2-coated glass-bead photoreactor was explored by Denny et al. (2009). They predicted the irradiance distribution of two bundles and simulated the resulting photocatalytic degradation of oxalic acid within the reactor. They studied the best compromise to optimize the TiO2 irradiation. Chong et al. (2011) studied a monolith reactor by a CFD approach. They implemented the radiant transport equation coupling with a porous media flow to evaluate the photodegradation of Toluene and Formaldehyde within their experimental setup. Finally, Duran et al. (2011) were interested in an annular reactor which integrates immobilized catalyst. They performed hydrodynamic simulations such as laminar or turbulent flow to characterize different near-wall modelling approaches. All cases of their study were applied to predict the photocatalytic performance of their annular reactor. All presented processes characterized their reactor performance by coupling radiance with transport reactive models. It appears that the major challenge in photocatalytic systems remains to optimize the UV light and to maximize the irradiated surface per unit volume (Pareek et al. 2008). Indeed, for a projected UV light source, CFD tool allows to simulate the spatial radiation distribution and the resulting catalysis activation.

The present paper thus focuses on a new and original technology named UV photocatalytic textile. This textile consists of an assembly of fabric and optical fibres linked by bonding points. The catalyst is directly deposited on the whole "fabric + optical fibres" surface. Because of the contact between the catalyst and the UV light source, i.e. the optical fibres, this system provides the assurance of a maximum surface of activated catalyst. Therefore, the originality of such a reactor is that its design does not need an optimization of light distribution as all others reactor presented previously.

The goal of the study is to develop a numerical approach in order to further design a new photocatalytic reactor which is composed of an assembly of unit photocatalytic textiles. A numerical model at the optical fibre scale is proposed to perform numerical simulations in a geometrical domain which consists of a Representative Volume Element (RVE) of the photocatalytic textile with periodic boundary conditions. The first step was to completely analyze and model the flow within the photocatalytic textile using the RVE. The complete investigation of the flow within such a complex structure was already done and detailed in another publication (Degrave et al. 2015). In the present paper we deal with a more complex model resulting in the coupling of fluid flow governing equations, species convection diffusion equations and a heterogeneous reaction equation. The adsorption-desorption-reaction kinetic phenomena are modelled by the classical Langmuir-Hinshelwood equation and the transport takes into account the pollutant convection and diffusion. Moreover, a pseudo-periodic modelling is described. This strategy allows to follow-up the pollutant degradation all along the photocatalytic textile in order to evaluate the reactor performance.

Beforehand a preliminary case is presented to validate the surface reaction model in a simple plane geometry which couples a free and porous media. Then successive simulations using pseudo-periodic boundary conditions were performed in the RVE and the depollution efficiency along the textile length is analysed in terms of pollutant concentration. A sensitivity analysis was done to reveal the relative importance of the kinetic and hydrodynamic parameters in prediction of pollutant concentration fields in the RVE. Finally the performances of a typical reactor composed of a stack of textiles were investigated.

2 Material and methods

2.1 Textile

The French company Brochiers Technology is the manufacturer of the photocatalytic textile. The textile is composed of a fabric and optical fibres. The optical fibres are linked with the woven support by bonding points. They are parallel to each other in the lengthwise and are located on one side of the photocatalytic textile. They are textured to provide light laterally and homogeneously along the whole optical fiber.

The main geometrical parameters of the textile are:

- Length $(30cm)$ and width of $(10\,cm)$
- Optical fibre diameter $(0.5\,mm)$
- Fabric thickness $(0.355\,mm)$
- Distance between optical fibres $(0.14\,mm)$
- Bonding points dimension $(0.07\,mm)$
- Total number of optical fibres (156)

Scanning Electron Microscope observations were performed to better visualize the textile (Figure 1).

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

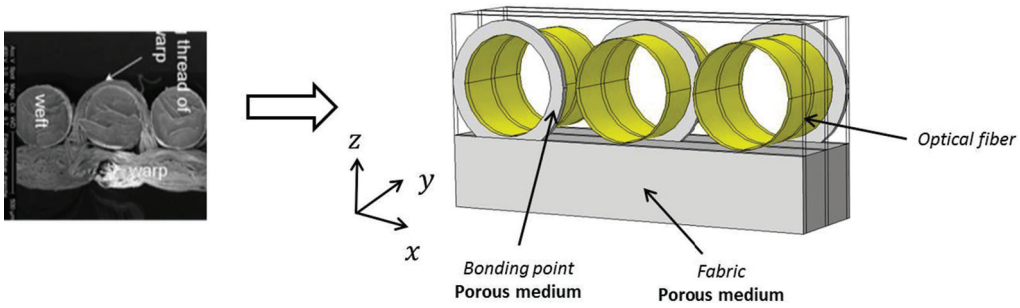


Figure 1: Representative volume element of the assembly of fabric and optical fibres.

2.2 RVE

The spatial periodicity of the photocatalytic textile geometry at the optical fibre scale allows us to reduce the domain in the form of a Representative Volume Element with periodic boundary conditions in the x and y directions. The entire textile is composed of 156 optical fibres so that first approximation simplifies considerably the domain to perform simulations.

In the photocatalytic textile, the periodicity coefficient of bonding points is 16. In this pattern, bonding points are regularly shifted to each other. However, a simulation domain containing 16 optical fibres does not ensure a good accuracy of results. Therefore, the RVE is composed of three cylinders (instead 16) supported by a porous medium (Degrave et al. 2015). As in the real periodic element, bonding points are regularly shifted around the cylinders and modelled by porous medium. The length of bonding points is chosen as 1/16 of the total RVE length. This configuration allows representing the influence between optical fibres even if sixteen of them are not considered.

The porous media which represent the fabric and bonding points are assumed homogeneous and anisotropic. The RVE section represents 1/52 of the total textile section and its dimensions are:

- Width $(threeoptical\ fibers = 3x(0.5 + 0.14) = 1.92\,mm)$
- Total height $(fabric + optical\ fiber + bonding\ point = 0.355 + 0.5 + 0.07 = 0.875\,mm)$
- Depth $(0.5\,mm)$
- Optical fibres volume $(0.294\,mm^3)$
- Fabric volume $(0.350\,mm^3)$
- Free flow region volume $(0.196\,mm^3)$

In this study, the flow is assumed parallel to the optical fibres. The Reynolds number based on optical fibre diameter (d_F) and mean water velocity (u) is kept moderate $\left(Re = \frac{\rho d_F u}{\mu} \sim 1\right)$.

2.3 Fluid flow

Let us consider the modeling of the depollution by UV photocatalytic process as follows. Pollutant molecules are transported by a water flow simulated beforehand. Degrave et al. present the implementation of the hydrodynamic model and particularly the coupling between free and porous media flow. This model considers two types of flow within the RVE. On one hand the fluid can circulate freely between the optical fibres in the upper part of the domain and its motion can be calculated by solving the Navier-Stokes equation. On the other hand, the fluid is forced to flow in the fabric and bonding points which are assumed as homogeneous porous media. This porous media flow is then governed by Darcy Brinkman model. Such a model can take into account the isotropic permeability of the fabric K. Degrave et al. found a value of $1.610^{-10} m^2$ for the permeability coefficient of the fabric. The porosity value ε is estimated at0.86. Density and viscosity of the fluid are set according to those of pure water.

The RVE is associated with the use of periodic boundary conditions in x and y directions. It thus requires the following decomposition to be applied for the pressure variable: $p = \tilde{p} + p$. The mean pressure gradient ∇p is the driving force imposed in the y direction to simulate a tangential and stationary flow parallel to the optical fibres. The second term is the pressure fluctuation p which is set to be periodic.

Then the final governing equations become:

$$\begin{cases} \nabla . \boldsymbol{u} = 0 (1.1) \\ \rho(\boldsymbol{u}.\nabla)\boldsymbol{u} = -\nabla \tilde{p} - \beta \vec{y} + \mu \nabla^2 \boldsymbol{u} (1.2) \\ \frac{1}{K} \mu \boldsymbol{u} = -\nabla \tilde{p} - \beta \vec{y} + \frac{\mu}{\varepsilon} \nabla^2 \boldsymbol{u} (1.3) \end{cases}$$

where β is the component of the mean pressure gradient in the y direction, $\vec{y}$ the associated unit vector. Equation (1.2) and (1.3) apply in the fluid domain and in the porous domain, respectively, while equation (1.1) applies in both domains.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

2.4 Mass transport

Pollutant molecules are subjected to fluid flow convection and submitted to molecular diffusion. In case of contact with the activated catalyst, pollutant molecules are degraded in new species B. The Langmuir-Hinshelwood is chosen to describe the kinetic phenomena at the reactive surface. Thus it is assumed that species A are transformed into species B without forming by-products. The transport of molecules is then governed by the following convection-diffusion equation system:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla(-D_A \nabla c_A + c_A \mathbf{u}) = 0 (2.1) \\ \frac{\partial c_B}{\partial t} + \nabla(-D_B \nabla c_B + c_B \mathbf{u}) = 0 (2.2) \end{cases}$$

Where, c_A and c_B represent the concentration of species A and B, respectively. Similarly, D_A and D_B are the molecular diffusion coefficient of species A and B in the fluid. The velocity vector $\boldsymbol{u}$ in the convection term is calculated by the hydrodynamic model presented in the previous section (Degrave et al. 2015).

2.5 Surface reaction

For one adsorption site S of the reactive surface, the model considers these steps for the catalysed reaction:

$$A + S \leftrightarrows AS \leftrightarrows B$$

The global surface reaction rate can be expressed following this equation:

$$\frac{\partial c_{AS}}{\partial t} + \nabla(-D_{AS} \nabla c_{AS}) = k_1 c_A (c_{0S} - c_{AS}) - k_{-1} c_{AS} - k_r c_{AS} \quad (3)$$

where c_{AS}, Surface pollutant concentration $(mol.m^{-2})$; c_A, Volume pollutant concentration $(mol.m^{-3})$; and D_{AS}, Surface diffusion $(m^2.s^{-1})$; c_{0S}, Total number of available active site $(mol.m^{-2})$; k_1, Adsorption rate $(m^3.mol^{-1}.s^{-1})$; k_{-1}, Desorption rate (s^{-1}); k_r, Reaction rate (s^{-1}).

2.6 Model simplifications

The steady state is supposed achieved for the transport equations because species concentration at the inlet and flow are steady. The approximation of quasi-steady state is based on the assumption of time-invariance of reaction intermediate is applied for the reaction equation (Vilekar et al. 2010). Therefore, equations (2) and (3) are considered stationary. Secondly, the high porosity of the fabric allows to overlook its tortuosity. The molecular diffusion within the porous medium is thus assimilated as an effective diffusion resulting from a scale change. Therefore it can be assumed to be the same both in the free zone and in the porous media to consider a uniform diffusion coefficient within the RVE. Finally, the surface diffusion term is neglected in the equation (3) $(D_{AS} \nabla c_{AS} \tilde{0})$

Under these considerations, equations (2) and (3) can be simplified as:

$$\begin{cases} \nabla(-D_A \nabla c_A + c_A \mathbf{u}) = 0 (4.1) \\ \nabla(-D_B \nabla c_B + c_B \mathbf{u}) = 0 (4.2) \\ k_1 c_A (c_{0S} - c_{AS}) - k_{-1} c_{AS} - k_r c_{AS} = 0 (4.3) \end{cases}$$

2.7 Boundary conditions

2.7.1 Species A

Species A is injected at the overall inlet of the textile at a constant concentration. It is also assumed that convection is the dominated transport mechanism across outlet boundary. This writes (Figure 2):

$$c_A(y_0) = c_0 \quad (5)$$

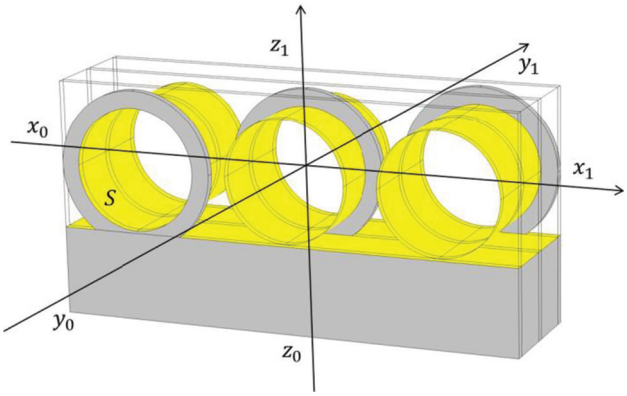


Figure 2: Boundary conditions applied to the RVE.

Where c_O is the concentration of specie A at the inlet of the system.

$$\boldsymbol{n}.(-D_A \nabla c_A(y_1)) = 0 \quad (6)$$

On the lateral faces, a periodic boundary condition is applied.

$$c_A(x_0) = c_A(x_1) \quad (7)$$

No flux is considered in the upper and lower faces that are walls.

$$\boldsymbol{n}.(-D_A \nabla c_A + c_A \boldsymbol{u}) = 0 \; at \; z = z_0 \; and \; z = z_1 \quad (8)$$

As already said in the introduction, it is assumed that TiO_2 catalyst is uniformly deposited at the surface S

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

which is the "fabric + optical fibers" surface. Therefore pollutant is adsorbed and desorbed in case of contact with the catalyst. The net flux is given by:

$$-\boldsymbol{n}.(-D_A\nabla c_A + c_A\mathbf{u}) = -k_1 c_A(c_{0S} - c_{AS}) + k_{-1}c_{AS} \text{ at the S surface} \quad (9)$$

2.7.2 Species B

No species B enters the overall inlet of the textile. It is also assumed that convection is the dominant transport mechanism across outlet boundary. This writes:

$$c_B(y_0) = 0 \quad (10)$$

$$\boldsymbol{n}.(-D_B\nabla c_B(y_1)) = 0 \quad (11)$$

On the lateral faces, a periodic boundary condition is applied.

$$c_B(x_0) = c_B(x_1) \quad (12)$$

No flux is considered in the upper and lower faces that are walls.

$$\boldsymbol{n}.(-D_B\nabla c_B + c_B u) = 0 \text{ for } z = z_0 \text{ and } z = z_1 \quad (13)$$

At the surface S, the flux of species B depends on the surface reaction.

$$-\boldsymbol{n}.(-D_B\nabla c_B + c_B\,\mathbf{u}) = -k_r c_{AS} \text{ at the S surface} \quad (14)$$

2.8 Pseudo-periodic boundaries

Let us consider a laminar flow at moderate Reynolds flowing along the direction of the optical fibre, i.e. a tangential flow along the textile. Lateral periodic boundary conditions and the no flux conditions at the upper and lower RVE faces allow simulating a slice of textile confined between two walls.

Once the simulation is completed in slice i, the steady concentration fields of the species A and B at the outlet may be obtained. They are used to update the inlet boundary conditions of species A and B so that the outlet concentration field of 'i' simulated slice could be the inlet concentration imposed for the simulation of slice $i + 1$ (Figure 3). Boundary conditions (5) and (10) are replaced by these new boundary conditions.

The degradation in the next slice of textile can thus be simulated. The operator can follow-up the evolution of the pollutant between two consecutive slices of textile and then all along the textile length $\left(L = \sum_{i=1}^{n}(y_{i+1} - y_i)\right)$.

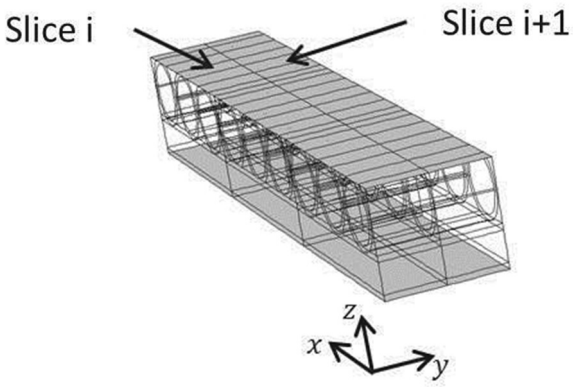


Figure 3: Organigram of the algorithm implemented for the pseudo-periodic modelling.

This method is very helpful to simulate the reactive transport in the complete textile and obtain quantitative results on the spatial variations of pollutant degradation.

The calculation algorithm is as follow:

- Hydrodynamic simulation by COMSOL (Module Free and Porous Media Flow, version 4.3)
- Initialization of concentrations c_A and c_B
- $c(y_{i+1}) = c(y_i)$
- Updating of the RVE inlet concentrations
- Reactive transport simulation by COMSOL (version 4.3)
- Concentration field interpolation at the RVE outlet

2.9 Mesh

An extrusion of the mesh of the inlet face is used to perform a refined mesh of the total geometry. A mapped mesh is applied on this surface. A boundary layer is applied on the upper and lower walls where the velocity gradient values are the most important. Another boundary layer is applied at the interface between the free flow region and the porous media due to changes of hydrodynamic properties. Around the cylinders which are the reactive surfaces, a boundary layer is also applied because they are the places where the most important values of the concentration gradient exist. Finally, the mesh is extruded in the mean flow direction. It can be noticed that mapped mesh at the entrance surface is exactly the same as the mapped mesh at the exit surface. This is highly important for the accuracy of this iterative method of simulation with pseudo-periodic boundaries.

The sensitivity of the total flow rate Q_{TOT} to the number of elements of the mesh is illustrated in Table 1 for a mean pressure gradient in the y direction $\beta = 1.2 \times 10^5\, Pa.m^{-1}$ and an isotropic permeability $K = 10^{-10} m^2$.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

Table 1: Mesh sensitivity.

Refinement	1	2	3
Number of elements	22,347	385,035	1,025,433
$Q_{TOT}(10^{-6}.m^3.s^{-1})$	2.78	3.34	3.41

The total flow rate varies of 20.1% between the first and the second mesh refinement. The impact on this result is too important, therefore the first refinement is not sufficient. The third mesh refinement represents more than three times the second mesh in terms of elements. The effect on Q_{TOT} is less than 2.1%. The increase of the element number is considerable in the third refinement without giving significant improvement on accuracy. Therefore it is adequate to run calculations at least with the second mesh refinement (Figure 4).

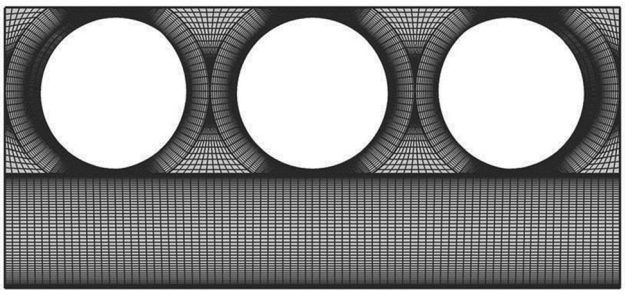


Figure 4: Mesh within the RVE (385,035 elements).

3 Results and discussion

A validation on a simple 2D configuration is first presented in order to validate the reactive transport model in terms of mass balance. Then the complete model is simulated on the RVE geometry. The equation (4) is solved to model the molecule transport and the boundary conditions$(5-14)$ are applied on the RVE domain. Then a parametric sensitivity of the model to the hydrodynamic, kinetic and geometrical parameters is performed. These numerical experiments allow us to analyze the performance of the photocatalytic textile and to exhibit the parameter values giving the best degradation results.

3.1 Preliminary study in a simple 2D configuration

The preliminary case study is a plane geometry which consists of two superimposed rectangles with $0.5\,mm$ length each. The upper subdomain is a free fluid area of $0.005\,mm$ while the lower subdomain is a homogeneous porous media of $0.005\,mm$ height. Considering the model development, both species A and B are transported in the domain. A reaction surface is considered at the interface S between the two subdomains.

Figure 5 shows the location of the boundaries y_0, y_1, z_0, z_1 and S. A permeability coefficient of $1.8\times10^{-10}m^2$ and porosity of 0.5 are assumed for the porous medium. A pressure gradient of $35,500\ Pa.m^{-1}$ is imposed in all numerical experiments. Therefore a fluid flow at an averaged velocity of $0.2\,mm.s^{-1}$ is simulated and the resulting inlet flux of species A is constant at $4\times10^{-6}\,mol.m.s^{-1}$. The goal of this part of the work is to check mass conservation, i.e. the sum of outlet flux and the reacted flux is equal to $4\times10^{-6}\,mol.m.s^{-1}$ in this particular case. The simulations are performed with diffusion coefficient of species arbitrarily fixed at a typical value of $10^{-10}\,m^2.s^{-1}$.

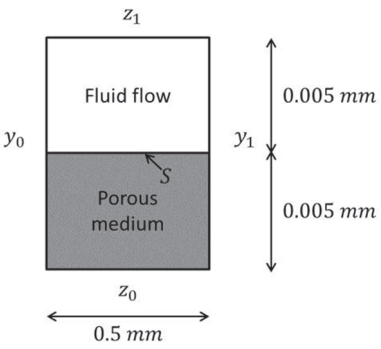


Figure 5: Boundary conditions and the domain modeled for the coupling of models in plane geometry.

Table 2 shows the mass balance applied to the species A. The absolute value of the inlet flux A is equal to the sum of outlet flux A and the reacted flux whatever the kinetic parameters. The equation (5) links the concentrations of species A and B, therefore the same conservation mass balances can be observed regarding the species B flux.

The mass conservation perfectly obtained in this 2D geometry validates the local coupling of the hydrodynamics model with the reactive transport model. The efficiency of the depollution can be evaluated regarding the rate of converted species A. Indeed this value is the ratio between the inlet and outlet flux of species A. It varies depending on the parameters of the reaction. The conversion is more important when the adsorption rate and reaction rate are increased. A weak gain of efficiency is observed when the desorption rate is decreased because activated sites are more occupied.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

Table 2: Mass balances of species A for several process parameters.

$k_1(m^3.mol^{-1}.s^{-1})$	$k_{-1}(s^{-1})$	$k_r(s^{-1})$	Outlet flux A $(10^{-6}mol.m.s^{-1})$	Reacted flux $(10^{-6}mol.m.s^{-1})$	% converted of species A
10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	3.604	0.396	9.94
10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	2.032	1.968	49.25
10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	0.027	3.988	99.33
10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	1.402	2.600	65.02

It is important to notice that the conversion is the result of transport by convection, diffusion, adsorption, desorption combined to reaction. After this numerical validation in terms of mass balance, the model equations and the coupling between them can be applied in a 3D more complex configuration.

3.2 Application to RVE

3.2.1 Numerical parameters

In the present section, we intend to evaluate the performance of the depollution by the photocatalytic textile. To this end numerical simulations were performed within the RVE. The model described in Section 1 is used. The pollutant concentration along a textile of 30 *cm* is followed up.

To achieve numerical simulations, hydrodynamic and kinetic parameters have to be imposed. For all simulations, the mean fluid flow is quasi-parallel to the optical fibres as a mean pressure gradient of magnitude β is prescribed in this direction. The permeability of the fabric is firstly equal to $1.6\times10^{-10}\,m^2$ according to the value obtained in the hydrodynamic study of the textile (Degrave et al. 2015). The permeability value of the fabric will be further varied for the sensitivity study (subsection f).

Concerning the kinetic parameters, values obtained from dedicated experiments of the degradation of the formic acid by the photocatalytic textile were used. The experimental campaign was lead in a perfectly stirred reactor without any mass transfer limitations. Several concentrations of test pollutant were degraded by the photocatalytic textile. A recirculation of the pollutant was imposed until complete degradation. A regression of the Langmuir isotherm allowed to estimate respectively the reaction rate and the ratio of the adsorption and the desorption rates. Although the batch reactor is not exactly the system numerically, the measured kinetic parameters in these experiments are used to have an approach more realistic. Thus, the ratio of the adsorption and the desorption rates has been considered equal to $k_{-1}/k_1 = 0.023$. This ratio will be assumed in all numerical experiments. However, adsorption and desorption rates have not been determined independently. Therefore the adsorption rate was first fixed arbitrarily and further varied for the sensitivity study (subsection d). On the other hand, the reaction rate was calculated equal to $k_r = 2.85\times10^{-4}s^{-1}$.

Moreover species A and B are assumed to have the same diffusion coefficient$(D_A = D_B = D)$ independent of the species concentration in the fluid. This value was considered equal to $D = 10^{-10}\,m^2.s^{-1}$ close to the diffusion coefficient of formic acid in water $(1.4\times10^{-10}m^2.s^{-1})$.

The total number of available active were measured by the conversion rate in the obscurity $(c_{0s} = 4.63\times10^{-3}\,mol.m^{-2})$.

It can thus be noticed that it is no longer necessary to solve transport equation and associated boundary conditions for species B as the following relationship now exists:

$$c_A + c_B = c_0 \tag{15}$$

Where $c_0 = 10^{-3}\,mol.m^{-3}$ according to the experimental initial concentrations.

3.2.2 Numerical simulations

A single-pass pollutant flow parallel to the optical fibres within an UV textile confined between two plates is simulated. A mean pressure gradient of $2.0\times10^4\,Pa.m^{-1}$ associated to a permeability coefficient of $1.8\times10^{-10}\,m^2$ generates a fluid which flows with a mean velocity of $U_0 = 1.32\times10^{-2}\,m.s^{-1}$. Here, the adsorption rate is fixed at the value $k_1 = 5\times10^{-3}\,m^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

The spatial variations of the mean pollutant concentration along the photocatalytic textile are plotted in Figure 6 to quantify the global efficiency of the reactor.

After 30 *cm* along the textile, the depollution performance is around 50%. Nevertheless, it can be seen that

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

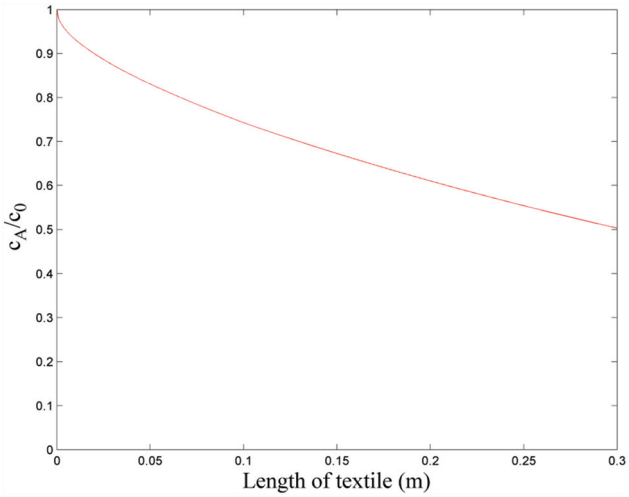


Figure 6: Evolution of the mean pollutant concentration along the photocatalytic textile.

the gradient of pollutant concentration is progressively reduced. There is no need to take a very long textile to get higher efficiency degradation. Now let us detail the local pollutant concentration field in the RVE at different distances from the inlet (Figure 7).

As can be expected, the concentration is lower in the neighborhood of the reactive region which consists of the walls of the optical fibers and the top surface of the fabric. It can be noticed that convective transport is higher than diffusive transport in the most part of the system. Therefore, the degradation rate is found to be low far from the reactive surface even in the fabric. On the contrary the fluid friction to bonding point slows down the fluid flow in this region where the residence time is locally increased; this probably explains why a more important amount of pollutant molecules can be converted in this area. This is well highlighted by the low value of pollutant concentration in this particular region of the RVE. Moreover the asymmetry of the concentration field perfectly reflects the asymmetric distribution of the bonding points within the RVE. This phenomenon appears to be more pronounced far from the inlet of the photocatalytic system. Given the UV-light intensity is predominant compared to the coated mass catalyst in this system, it is clear that the degradation is controlled by fluid flow distribution in the system. However, given that radiative effects are neglected along the optical fiber boundaries, a more detailed study should be employed when drawing conclusions in this regard. It is now commonly admitted to make use of residence time distribution to characterize the different regions of flow within the system such as shortcuts or deadspace. To this end the powerful of CFD tool can be used to determine the internal age distribution of the fluid, i.e. the time spent by a fluid particle in the system. The internal age a is a scalar variable which is the solution of the following equation (Simcik et al. 2012; Cockx et al. 1999):

$$\nabla(-D\nabla a + a\,\mathbf{u}) = 1 \tag{16}$$

Equation (16) is solved in the same manner than equation (4.1,4.2) with respect to the boundary condition $a = 0$ at the inlet of the textile and a diffusion coefficient $D = 10^{-10} m^2.s^{-1}$. Internal age distribution at 30 cm from the inlet is shown in Figure 8. It can be seen that concentration and internal age fields are perfectly correlated. This confirms that convective transport dominates in

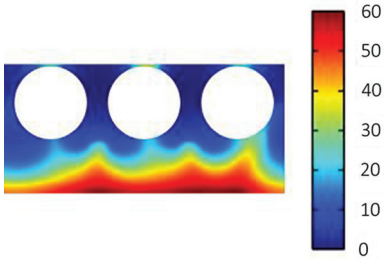


Figure 8: Internal age distribution of fluid (in seconds) at the RVE outlet after 30cmalong the UV textile.

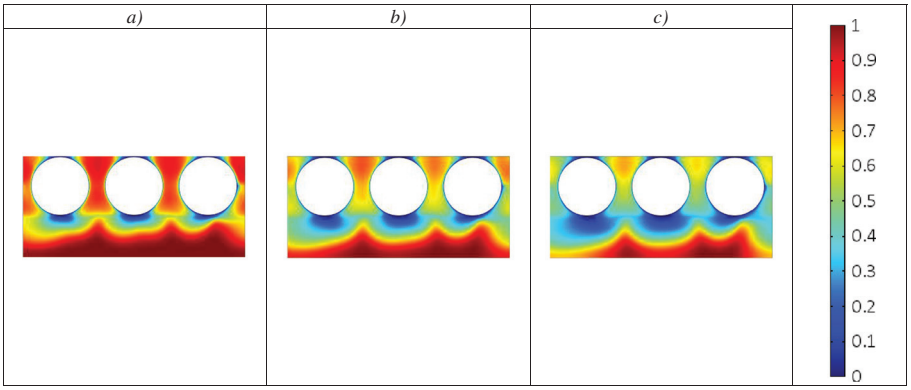


Figure 7: Pollutant concentration field (c_A/c_0) at the RVE outlet. ($k_1 = 5 \times 10^{-3}\, m^3.mol^{-1}.s^{-1}$, $U_0 = 1.32 \times 10^{-2}\, m.s^{-1}$, $K = 1.8 \times 10^{-10} m^2$);
(a) after 10 *cm* along the UV textile;
(b) after 20 *cm* along the UV textile;
(c) after 30 *cm* along the UV textile.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

the system and mainly drives the degradation of the pollutant. As shown in Figure 7, the pollutant is more converted on the left bonding points as can be deduced from Figure 8.

Although some kinetic data have not yet been measured, the sensitivity study is helpful to better understand the effect of some parameters on reactor performances. Indeed the model can simulate numerical some particular configurations and can point out which parameters can be modified in order to maximize the performances of the photocatalytic reactor. To this end we now focus on the effect of adsorption rate, fluid velocity and fabric permeability on reactor performances.

3.3 Sensitivity to physical and kinetic parameters

3.3.1 Adsorption rate sensitivity

In the previous section, the simulation was completed with an arbitrarily adsorption rate. Here, the impact of the adsorption rate on the pollutant concentration field and then on the global depollution efficiency is first studied. A single-pass tangential pollutant flow is still simulated. The textile is supposed to be confined between two plates. The hydrodynamic conditions imposed are the same as the ones of subsection c), i.e. $\beta = 2.0 \times 10^4\, Pa.m^{-1}$ and $K = 1.8 \times 10^{-10}\, m^2$. Therefore the mean velocity of the fluid is $U_0 = 1.32 \times 10^{-2}\, m.s^{-1}$. The degradation is simulated for three adsorption rates in order to compare the results to each other: $k_1 = 10^{-3}, 5 \times 10^{-3}$ and $10^{-2}\, m^3 mol^{-1}.s^{-1}$.

The ratio $k_{-1}/k_1 = 0.023$ experimentally determined is kept constant as k_r with $2.8510^{-4} s^{-1}$.

As expected, the catalytic properties of the system increase with a higher adsorption rate. In Figure 9, the comparison between the different cases shows that *case 1* is clearly the least efficient. Although the pollutant is degraded around the optical fibers and the fabric top surface, the amount of treated fluid is low as confirmed in Table 3. Moreover the pollutant distribution within the RVE is almost similar between *case 2* and *case 3*. Nevertheless, the pollutant is a little more degraded in *case 3* that corresponds to the highest adsorption rate (see Table 3).

Table 3: Efficiency after 30 cm along the photocatalytic textile.

$k_1 (m^3.mol^{-1}.s^{-1})$	10^{-3}	5×10^{-3}	10^{-2}
(c_A/c_0)	0.696	0.503	0.450

3.3.2 Fluid velocity sensitivity

Here the effect of fluid flow velocity is studied for a single-pass photoreactor. Same kinetic parameters than the ones used in Section 2(c) are assumed to complete the simulations in this section i.e. $k_1 = 5 \times 10^{-3}\, m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ and $k_{-1}/k_1 = 0.023$.

Three fluid flows parallel to the optical fibres associated with three different pressure gradient values are simulated. As previously the pollutant concentration field and the global depollution efficiency are plotted for discussion.

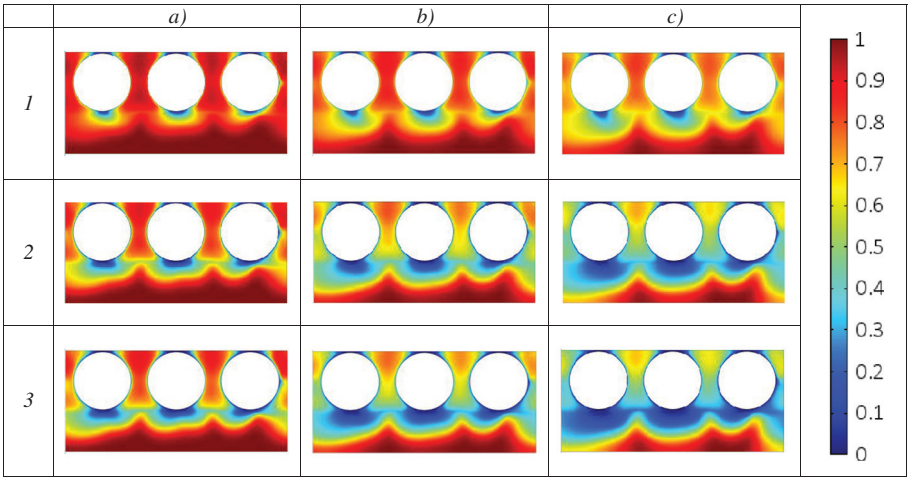


Figure 9: Pollutant concentration field (c_A/c_0) within the RVE. $(U_0 = 1.32 \times 10^{-2}\, m.s^{-1}, K = 1.8 \times 10^{-10} m^2)$; (a) after 10 *cm* along the UV textile; (b) after 20 *cm* along the UV textile; (c) after 30 *cm* along the UV textile; case 1: $k_1 = 10^{-3}\, m^3.mol^{-1}.s^{-1}$; case 2: $k_1 = 510^{-3}\, m^3.mol^{-1}.s^{-1}$; case 3: $k_1 = 10^{-2}\, m^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

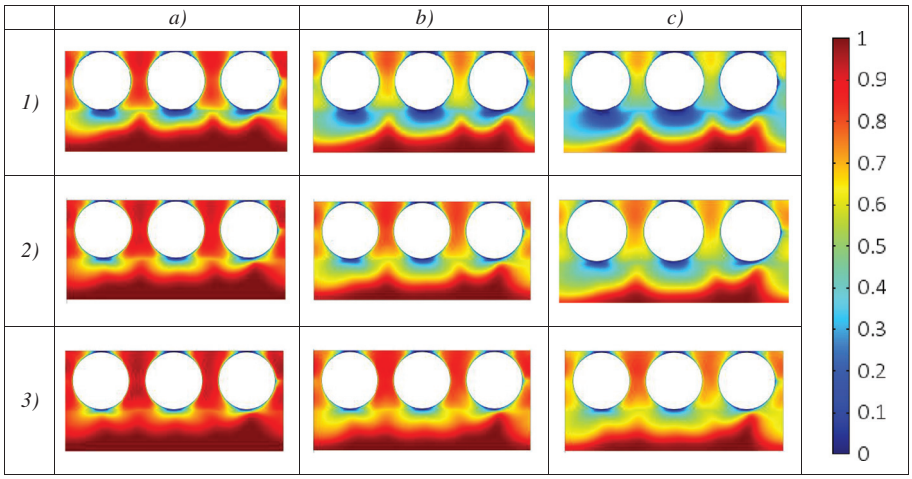


Figure 10: Pollutant concentration field (c_A/c_0) at the RVE outlet. $(k_1 = 5 \times 10^{-3} m^3.mol^{-1}.s^{-1}$, $K = 1.8 \times 10^{-10}\, m^2)$; (a) after 10 *cm* along the UV textile; (b) after 20 *cm* along the UV textile; (c) after 30 *cm* along the UV textile; case 1: $U_0 = 1.3 \times 10^{-2}\, m.s^{-1}$; case 2: $U_0 = 2.6 \times 10^{-2}\, m.s^{-1}$; case 3: $U_0 = 3.9 \times 10^{-2}\, m.s^{-1}$.

As expected, the lower the fluid velocity the higher the depollution efficiency. In Figure 10, the comparison between 3 cases studied shows that the first configuration is clearly is the most efficient. Although the pollutant distribution at different location along the textile is quite similar whatever the velocity, the amount of treated fluid is significantly higher for low velocity since the contact time with the catalyst surface is higher. The values of the depollution efficiency after 30 cm are given in Table 4. Nevertheless the flow rate is of course less important so the volume of fluid treated per time will be less important.

Table 4: Efficiency after 30 cm along the photocatalytic textile.

$U_0 (10^{-2} m.s^{-1})$	1.3	2.6	3.9
(c_A/c_0)	0.503	0.629	0.703

3.3.3 Permeability sensitivity

We have shown previously that convection within the fabric had an impact on the textile performances. Here, the impact of the fabric permeability is discussed. A single-pass pollutant flow parallel to the optical fibres within an UV textile confined between two plates is still simulated. The degradation is simulated for the same kinetic parameter than in the Section 3.2 i.e. $k_1 = 5 \times 10^{-3}\, m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ and $k_{-1}/k_1 = 0.023$. Simulations were performed for three fabric permeability: $K = 1.8 \times 10^{-10}, 5 \times 10^{-10}$ and $8 \times 10^{-10} m^2$.

As illustrated in Figure 11, the fabric permeability has a significant influence on the distribution of pollutant within the RVE and then on depollution efficiency. For a high permeability value, the convection transport is important in the fabric so that the fabric behaves almost like a free fluid region. It is perfectly exemplified by *case 3* where the pollutant concentration field becomes

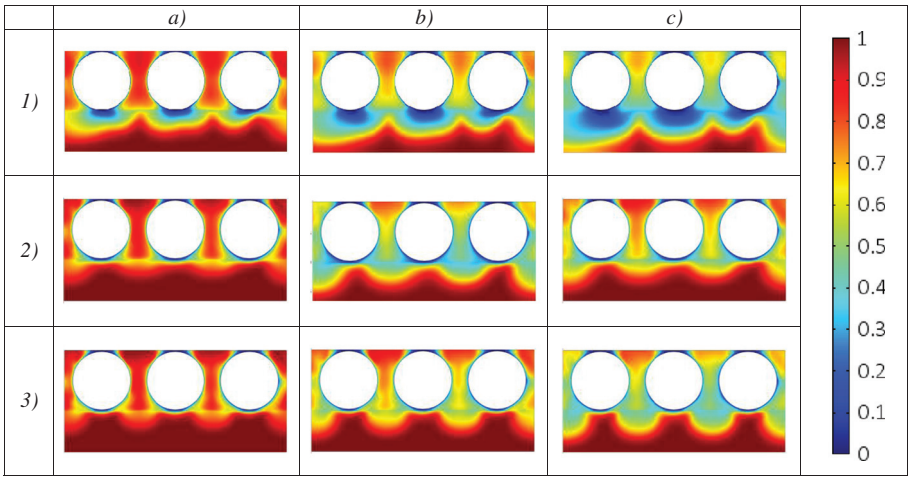


Figure 11: Pollutant concentration field (c_A/c_0) at the RVE outlet. $(k_1 = 5 \times 10^{-3} m^3.mol^{-1}.s^{-1})$; (a) after 10 *cm* along the UV textile; (b) after 20 *cm* along the UV textile; (c) after 30 *cm* along the UV textile; case 1: $K = 1.8 \times 10^{-10}\, m^2$; case 2: $K = 5 \times 10^{-10}\, m^2$; case 3: $K = 8 \times 10^{-10}\, m^2$.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

symmetric. The effect of bonding points no longer exists. Accordingly the contact time of the pollutant with the catalyst surface is lower and the depollution efficiency drastically decreases. On the contrary for *case 1* (low permeability value), the fluid flow is slowed down in the porous regions (fabric and bonding points) and the depollution efficiency is increased (see Table 5) but the flow rate is also lower.

Table 5: Efficiency after 30 cm along the photocatalytic textile.

$K(10^{-10}m^2)$	1.8	5	8
(c_A/c_0)	0.503	0.669	0.697

3.3.4 Multi-layer reactor

Industrial reactors should be able to treat a large amount of fluid. One solution among others could be to superimpose several textiles, i.e., to make a stack of textiles. This configuration can be accurately modelled by applying periodic boundary conditions at the top and bottom faces of the Representative Volume Element. Then all the boundary conditions (5–14) used in Section 2 are preserved except conditions (8 and 13) that become:

$$c(z_0) = c(z_1) \tag{17}$$

The pollutant concentration field through the RVE for a stack of photocatalytic textiles is presented in Figure 12 and compared to single pass configuration. The simulation was performed with the same reaction parameters and hydrodynamic parameters as the ones of Section 3(1) i.e. $k_1 = 5 \times 10^{-3}\, m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ and $k_{-1}/k_1 = 0.023$.

In this configuration, the pollutant is still degraded near the optical fibers where the walls are reactive surfaces. Nevertheless the impact of the top and bottom adjacent textiles is also noticeable. Indeed the degradation of pollution within the fabric is more important due to the effect of the bottom adjacent textile. The friction against the top adjacent textile is less important than against a wall, which reduce the pollutant degradation in this region of the optical fibers. After 30 cm along the UV photocatalytic textile, the depollution efficiency of such a multilayer configuration is about 5% better than the single textile configuration (Table 6). Therefore, using a multilayer configuration is not only beneficial to improve the amount of fluid treated per time unit but also to increase depollution efficiency per unit volume. Thus, this solution could be thus a good choice for industrial reactor configuration.

Table 6: Efficiency after 30 cm along the photocatalytic textile.

Configuration	Single pass	Multi layers
(c_A/c_0)	0.503	0.453

4 Conclusion

In this paper, we have developed a theoretical model to simulate numerically the reactive transport on a representative volume element (RVE) of a light photocatalytic textile. This microscopic approach which describes the coupling between hydrodynamic, transport and heterogeneous reaction in a complex geometry is the necessary first step before addressing a study at the industrial reactor scale. The model was first validated in terms of mass conservation in 2D simple geometry. Then successive simulations using pseudo-periodic boundary conditions were performed in the RVE and the depollution efficiency along the textile length is quantitatively analysed in terms of pollutant concentration. A sensitivity analysis was done to reveal the relative importance of the kinetic and hydrodynamic parameters in prediction of pollutant concentration fields in the RVE. A high adsorption rate, a low mean

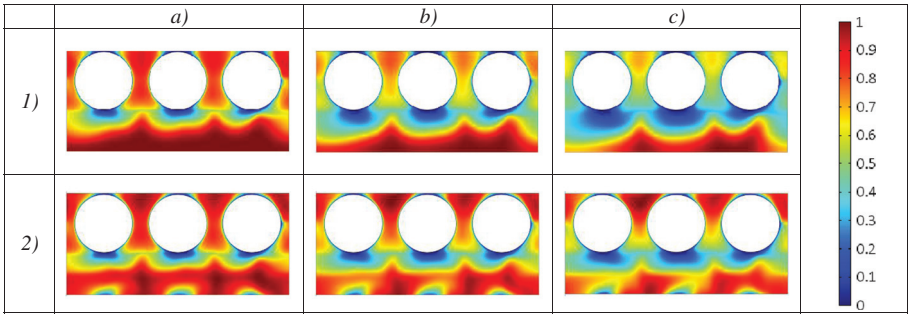


Figure 12: Pollutant concentration field (c_A/c_0) at the RVE outlet. $(k_1 = 5 \times 10^{-3} m^3.mol^{-1}.s^{-1}$, $K = 1.8 \times 10^{-10} m^2)$; (a) after 10 *cm* along the UV textile; (b) after 20 *cm* along the UV textile; (c) after 30 *cm* along the UV textile; (1) Single-pass reactor; (2) Multi-layers reactor.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

velocity and low fabric permeability exhibit the best depollution performances. Finally an industrial reactor composed of stacks of textiles could be a good choice to efficiently treat a large amount of fluid per time unit. A first perspective of this work could be to optimise the combination of these parameters under material (catalyst, textile) and reactor (flow rate, 3D arrangement) constraints. One the other hand, the numerical approach can be adapted to others reactor configurations especially a reactor where the UV-light is not predominant compared to the coated catalyst. For this system, it will be interesting to study different fibres configurations at several light intensities. Another perspective is to use the complete model to interpret accurately complex measurements where local kinetics and transport phenomena define the global performance.

Future works will focus on scale change in order to develop a macroscopic model able to predict realistic industrial reactors)

Nomenclature

ε	Fabric porosity (*dimensionless*)
μ	Fluid viscosity ($Pa.s^{-1}$)
ρ	Fluid density ($kg.m^{-3}$)
$\theta = \frac{c_{As}}{c_{0S}}$	Coverage rate (*dimensionless*)
d	Optical fibres diameter (m)
U_0	Mean fluid velocity ($m.s^{-1}$)
D	Pollutant diffusion coefficient ($m^2.s^{-1}$)
k_1	Adsorption rate ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
k_{-1}	Desorption rate (s^{-1})
k_r	Reaction rate (s^{-1})
c_{0S}	Total number of available active site ($mol.m^{-2}$)
c_0	Initial volume pollutant concentration ($mol.m^{-3}$)
c_A	Volume pollutant concentration ($mol.m^{-3}$)
c_B	Volume concentration of degraded form pollutant($mol.m^{-3}$)
c_{AS}	Surface pollutant concentration ($mol.m^{-2}$)
K	Fabric permeability (m^2)
p	Fluid pressure (Pa)
Q	Total flow rate through the photocatalytic textile ($m^3.s^{-1}$)
u	Fluid velocity ($m.s^{-1}$)
n	Normal vector

References

1. Choi, W., Ko, J.Y., Park, H., Chung, J.S., 2001. Investigation on TiO2-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone. Applied Catalysis B: Environmental 31(3), 209–220. doi:10.1016/S0926–3373(00)00281–2.
2. Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. Water Research 44(10), 2997–3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039.
3. Chong, M.N., Lei S., Jin, B., Saint, C., Chow, C.W.K., 2009. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. Separation and Purification Technology 67(3), 355–363. doi:10.1016/j.seppur.2009.04.001.
4. Chong, S., Wang, S., Tadé, M., Ming Ang, H., Pareek, V., 2011. Simulations of photodegradation of toluene and formaldehyde in a monolith reactor using computational fluid dynamics. AIChE Journal 57(3), 724–734. doi:10.1002/aic.12295.
5. Cockx, A., Do-Quang, Z., Liné, A., Roustan, M., 1999. Use of computational fluid dynamics for simulating hydrodynamics and mass transfer in industrial ozonation towers. Chemical Engineering Science 54(21), 5085–5090. doi:10.1016/S0009–2509(99)00239–0.
6. Danion, A., Disdier, J., Guillard, C., Abdelmalek, F., Jaffrezic-Renault, N., 2004. Characterization and study of a single-TiO2-coated optical fiber reactor. Applied Catalysis B: Environmental 52(3), 213–223. doi:10.1016/j.apcatb.2004.04.005.
7. Degrave, R., Moreau, J., Cockx, A., Schmitz, P., 2015. Multiscale analysis and modelling of fluid flow within a photocatalytic textile. Chemical Engineering Science 130(juillet), 264–274. doi:10.1016/j.ces.2015.03.021.
8. Denny, F., Scott, J., Pareek, V., Peng, G.D., Amal, R., 2009. CFD modelling for a TiO2-coated glass-bead photoreactor irradiated by optical fibres: Photocatalytic degradation of oxalic acid. Chemical Engineering Science 64(8), 1695–1706. doi:10.1016/j.ces.2008.12.021.
9. Duran, J.E., Mohseni, M., Taghipour, F., 2011. Computational fluid dynamics modeling of immobilized photocatalytic reactors for water treatment. AIChE Journal 57(7), 1860–1872. doi:10.1002/aic.12399.
10. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews 95(1), 69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
11. Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S., Heisler, G., 1994. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO2 immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. Environmental Science & Technology 28(4), 670–674. doi:10.1021/es00053a021.
12. Leblebici, M.E., Rongé, J., Martens, J.A., Stefanidis, G.D., Gerven, T.V., 2015. Computational modelling of a photocatalytic UV-LED reactor with internal mass and photon transfer consideration. Chemical Engineering Journal 264(mars), 962–970. doi:10.1016/j.cej.2014.12.013.
13. Mohseni, M., Taghipour, F., 2004. Experimental and CFD analysis of photocatalytic gas phase vinyl chloride (VC) oxidation. Chemical Engineering Science 59(7), 1601–1609. doi:10.1016/j.ces.2004.01.017.
14. Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., Schiavello, M., 2002. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. Journal of Membrane Science, Pat Meares Special Issue, 206 (1–2), 399–415. doi:10.1016/S0376–7388(01)00785–2.
15. Pareek, V., Chong, S., Tadé, M., Adesina, A.A., 2008. Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 3(2), 171–201. doi:10.1002/apj.129.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

16. Pozzo, R.L., Giombi, J.L., Baltanás, M.A., Cassano, A.E., 2000. The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. Catalysis Today 62(2–3), 175–187. doi:10.1016/S0920–5861(00)00419–3.
17. Salvadó-Estivill, I., Hargreaves, D.M., Puma, G.L., 2007. Evaluation of the intrinsic photocatalytic oxidation kinetics of indoor air pollutants. Environmental Science & Technology 41 (6), 2028–2035. doi:10.1021/es061569o.
18. Simcik, M., Ruzicka, M.C., Mota, A., Teixeira, J.A., 2012. Smart RTD for multiphase flow systems. Chemical Engineering Research and Design 90(11), 1739–1749. doi:10.1016/j.cherd.2012.03.014.
19. Taghipour, F., Mohseni, M., 2005. CFD simulation of UV photocatalytic reactors for air treatment. AIChE Journal 51(11), 3039–3047. doi:10.1002/aic.10538.
20. Vezzoli, M., Martens, W.N., Bell, J.M., 2011. Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. Applied Catalysis A: General 404 (1–2), 155–163. doi:10.1016/j.apcata.2011.07.025.
21. Vilekar, S.A., Fishtik, I., Datta, R., 2010. The steady-state kinetics of parallel reaction networks. Chemical Engineering Science 65(10), 2921–2933. doi:10.1016/j.ces.2010.01.022.

Bereitgestellt von | De Gruyter / TCS
Angemeldet
Heruntergeladen am | 03.12.15 11:40

V.3 Conclusion

Dans cet article, un modèle théorique est développé pour simuler le transport réactif au sein d'un volume élémentaire représentatif. Après une validation du modèle sur une géométrie 2D simplifiée, il est appliqué au RVE en 3D.

Dans cette étude théorique, la configuration comprenant un empilement de textiles photocatalytique a confirmé le potentiel envisagé dans l'analyse du mélange du réacteur photocatalytique.

Dans le chapitre suivant, le modèle est complété par des mesures expérimentales effectuées par IRCE Lyon sur la dégradation d'une molécule test dans le réacteur plan (partie II.1.2). Une meilleure compréhension des campagnes expérimentales est espérée pour un écoulement confiné au sein du textile de référence (partie 2.1.1). Pour le textile de référence, le taux d'adsorption et le coefficient de perméabilité du tissu sont des données expérimentales. Le débit d'étude est réduit à ($1mL.min^{-1}$) pour maximiser le temps de séjour et le taux de conversion de la molécule test.

Chapitre VI

Analyse multi-échelle de la degradation par le textile photocatalytique

VI.1 Présentation du travail, objectifs et approche

Dans le cadre de l'ANR Aquaphotex, deux équipes de recherche et un manufacturier ont collaboré à la réalisation du projet de mise œuvre du textile photocatalytique pour une application à la dépollution d'effluent liquide. Dans ce contexte, le manufacturier du textile (Brochier-Technologies) a développé un textile de référence (paragraphe II.1.1) pour cette étude. Parallèlement, l'équipe d'IRCE Lyon a travaillé sur l'enduction de ce textile et sur l'étude expérimentale de la dégradation de molécules test au sein du réacteur plan. En prélude d'une application future à des polluants agricoles (pesticide, herbicides etc.), la dégradation d'acide formique a été caractérisée expérimentalement. Cette molécule a été choisie pour la simplicité de sa structure et des mécanismes mis en œuvre lors de sa transformation totale et sans intermédiaire par photocatalyse. Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé pour les études d'écoulement et de transport (chapitre III et IV). Un écoulement macroscopiquement unidirectionnel est imposé au sein du textile confiné entre deux plaques. Lors de cette campagne expérimentale, des échelons de concentrations différentes sont imposés à l'entrée du réacteur et la dégradation par le textile est alors suivie par l'analyse de l'effluent en sortie du réacteur. Ce chapitre est consacré à la reproduction numérique de ces expériences par une approche multi-échelle.

Dans une étude préliminaire, un modèle à l'échelle macroscopique est développé et mis en œuvre pour représenter globalement le comportement du réacteur. Ce modèle

unidimensionnel caractérise la convection de polluant dans le réacteur et la réaction photocatalytique associé au textile. Les constantes cinétiques d'adsorption, de désorption et de réaction sont identifiées comme paramètres du modèle macroscopique pour reproduire les courbes expérimentales. Elles sont ensuite utilisées pour modéliser le comportement du réacteur à l'échelle microscopique. Le transport réactif est alors simulé dans un volume élémentaire représentatif du textile de référence. Une meilleure compréhension du réacteur photocatalytique est ainsi attendue par analyse des champs spatiaux obtenus en couplant l'ensemble des phénomènes de transport et de réaction.

Les images données par Microscopie Electronique à Balayage ne donnant pas assez de précision sur la répartition géographique du dioxyde de titane, des hypothèses sont nécessairement formulées sur la répartition du catalyseur dans le textile. Bien que dans le modèle théorique (chapitre V), les fibres optiques soient supposées enduites de catalyseur, cette hypothèse n'est pas reprise dans la suite de l'étude afin de simplifier l'interprétation des résultats. Dans le prochain article, la surface réactive est choisie homogène et restreinte à la surface supérieure du tissu. Cette zone représente la surface d'échange principale entre les milieux fluides et poreux. Par ailleurs, lors de l'étude de la Distribution des Temps de Séjour (chapitre IV), le réacteur intégrant un empilement de textiles photocatalytiques a montré de réelles possibilités pour le traitement efficace de volumes importants de fluide. La dégradation d'acide formique par une superposition de textiles de référence est alors simulée dans l'article suivant.

VI.2 Article 4 : Multiscale analysis of reactive transport within a photocatalytic textile

Cet article a été soumis au journal pour publication dans *Chemical Engineering Journal* en septembre 2015.

Multiscale analysis of reactive transport within a photocatalytic textile

Robin Degrave[a,b,c,*], Arnaud Cockx[a,b,c], Philippe Schmitz[a,b,c], et al.

[a] *Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077, Toulouse, France*
[b] *INRA, UMR792, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400, Toulouse, France*
[c] *CNRS, UMR5504, Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400, Toulouse, France*

Abstract

The present work deals with the multi-scale modelling of the reactive transport within a UV-light photocatalytic textile. Experiments were performed on a specially designed plane reactor composed of a single textile unit. The degradation of target molecules solution under stationary flow was quantified for several initial concentrations. A macroscopic unidimensional model allowed kinetic parameters (adsorption, desorption and reaction rates) to be determined and the degradation phenomena to be briefly analysed. Moreover, a model described in an earlier paper (Degrave et al., 2015) is completely solved here by coupling catalytic phenomena on a representative volume element (RVE) of the textile. In this approach, the modelling scale is microscopic regarding the industrial photocatalytic reactor. Successive simulations are performed in order to calculate the degradation along the total textile length. An accurate analysis of the coupling phenomena (hydrodynamic, transport and reaction) is carried out to characterize the photocatalytic reactor microscopically. Finally the performance of a typical reactor composed of a stack of textiles is investigated. Results show a significant improvement in the amount of fluid treated per unit time compared to the reactor containing a single textile.

Keywords: Photocatalysis, Multi-scale Modelling, Heterogeneous reaction, CFD, Porous media

1. Introduction

Advanced Oxidation Processes (AOP) have been described as a solution to degrade organic pollutants found in liquids (pesticides, industrial compounds, pharmaceutical products) or gases (such as odours requiring treatment or air toxics coming from urban pollution)(Ribeiro et al., 2015). One of them is photocatalysis, which uses a catalyst activated by UV irradiation. This effective green process transforms organic pollutants into carbon dioxide, water and a mineral acid. The oxidation reaction can be summarized by the following equation:

$$\text{Organic pollutants} + O_2 \leftrightharpoons CO_2 + H_2O + \text{Mineral acid}$$

Numerous reactors for water treatment have been designed on this basis. Although many investigations have concerned air purification (Chong et al. (2011); Taghipour & Mohseni (2005); Wang et al. (2012);

*Corresponding author. Address: INSA, LISBP, 135, avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France. Tel.: +33 56 155 9798; Fax: +33 56 155 9760

Email address: degrave@insa-toulouse.fr (Robin Degrave)

Passalia et al. (2011); Romero-Vargas et al. (2006)), this study focuses only on wastewater treatment. In photocatalytic setups, the catalyst (often titanium dioxide) may be dispersed in liquid or attached to a surface. Slurry reactors have to be coupled with a filtration processes to separate the catalyst and the water after treatment (Yang & Li, 2007; Doll & Frimmel, 2005). This is a major drawback because they cannot be used continuously. In addition, Hofstadler et al. (1994) reported a Total Organic Carbon removal rate that was 2.8 times higher in their reactor having an immobilized catalyst than in a slurry reactor. This study thus deals only with immobilized-catalyst reactors.

A non-exhaustive list of the literature on reactors using immobilized catalysts includes: annular reactors (Pareek et al., 2008), falling film (Brosillon et al., 2011), fixed bed (Alexiadis et al., 2001), flat plate reactors (Leblebici et al., 2015; Vezzoli et al., 2011), fluidized bed reactors (Pozzo et al., 2000), membrane reactors (Molinari et al., 2002), optical fibre reactors (Danion et al., 2004), packed bed reactors (Vella et al., 2010), and tubular reactors (Dijkstra et al., 2003). Proper design and optimization of the photocatalytic setups are of paramount importance. Therefore numerical tools are used to better understand the kinetic behaviour of reactors.

In 2013, Boyjoo et al. (2013) reviewed the use of CFD simulation to predict the photocatalytic process. They divided the modelling of the photocatalytic process into four steps: hydrodynamic modelling, lamp emission modelling, radiation modelling and kinetic modelling.

It appears that the major challenge in photocatalytic systems remains the optimization of the UV-light and the maximization of the surface area of catalyst irradiated per unit volume (Pareek et al., 2008). For a given UV light source, the CFD tool allows the spatial radiation distribution and the resulting catalysis activation to be simulated. There are few CFD investigations of the design of immobilized-catalyst reactors for water treatment. Various authors (Denny et al., 2009; Duran et al., 2011; Dutta & Ray, 2004; Leblebici et al., 2015; Vezzoli et al., 2011) have proposed numerical studies for different configurations of reactors. A photoreactor composed of glass beads coated with TiO_2 was explored by Denny et al. (2009). They predicted the irradiance distribution of two bundles of optical fibres and simulated the resulting photocatalytic degradation of oxalic acid within the reactor. They studied the best compromise to optimize the TiO_2 irradiation. Duran et al. (2011) were interested in an annular reactor containing an immobilized catalyst. They performed hydrodynamic simulations, such as laminar or turbulent flow, to characterize different near-wall modelling approaches. All cases of their study were applied to predict the photocatalytic performance of their annular reactor. Dutta & Ray (2004) analysed the effect of hydrodynamic conditions for three different compounds in a Taylor vortex photocatalytic reactor. The results demonstrate that their experimental setup is promising for water purification even when the catalyst is fixed.

Finally, Leblebici et al. (2015) and Vezzoli et al. (2011) designed a flat plate reactor and validated the water flow within their experimental system by dye tracing. They used a CFD model to characterize the hydrodynamic and kinetic behaviour of their reactor, choosing phenol as the target pollutant. The present paper focuses on a new and original technology named UV photocatalytic textile. This textile consists of

an assembly of fabric and optical fibres linked by bonding points. The catalyst is directly deposited on the whole fabric + optical fibres surface. Because of the contact between the catalyst and the UV-light source, i.e. the optical fibres, this system ensures a maximum surface area of activated catalyst. The originality of such a reactor with respect to all other reactors presented previously is that its design does not need the light distribution to be optimized.

The goal of the study is to develop a numerical approach in order to further design a new photocatalytic reactor composed of an assembly of photocatalytic textile units. A numerical model at the optical fibre scale is proposed to perform numerical simulations in a geometrical domain consisting of a Representative Volume Element (RVE) of the photocatalytic textile with periodic boundary conditions. The first step was to completely analyse and model the flow within the photocatalytic textile using the RVE. The complete investigation of the flow in such a complex structure has already been described in detail by Degrave et al. (2015).

In this publication, a more complex model resulting in the coupling of fluid flow governing equations, species convection diffusion equations and a heterogeneous reaction equation is developped. The adsorption-desorption-reaction kinetic phenomena are modelled by the classical Langmuir-Hinshelwood equation and the transport takes the pollutant convection and diffusion into account.

In the present paper, we deal with the photocatalytic degradation of formic acid by UV textile. A simplified unidimensional stationary model is implemented in order to quickly characterize the global reactor behaviour. Kinetic constants are used as fitting parameters to match the macroscopic model with experimental measurements. The regressed constants are then used in the RVE to reproduce the depollution along the total length of the textile microscopically. An accurate analysis of the coupling phenomena (hydrodynamic, transport and reaction) shows the microscopic characteristics of the photocatalytic reactor. Finally, the performances of a typical reactor composed of a stack of textiles are investigated.

2. Material and methods

2.1. Experimental material

2.1.1. Photocatalytic textile

The UV-light photocatalytic textile is manufactured by the French company Brochier Technologies and composed of polymer optical fibres and polyester fibres. The light sources are supported by the porous layer. They are parallel to each other in the lengthwise direction and are located on one side of the photocatalytic textile. Bonding points ensure the unity of such a system.

The main geometrical parameters of the textile are:

- Length (30 cm) and width (10 cm)
- Optical fibre diameter (0.5 mm)
- Fabric thickness (0.355 mm)
- Distance between optical fibres (0.14 mm)
- Dimension of bonding points (0.07 mm)
- Total number of optical fibres (156)

A uniform coating of catalyst was formed by two different methods: dip coating and bath and padding. The first method consisted of quickly soaking the textile in titanium dioxide solution. The speed of descent into and raising from the catalyst solution was 50 $mm.min^{-1}$. The textile was then dried for 24 hours. The second method consisted of immersing the textile in a catalyst solution for ten minutes. The surplus catalyst was removed from the textile before it was dried for 24 hours. Both methods, designed and implemented by the French laboratory IRCE Lyon.

During the photocatalytic textile design, a microtexturization treatment was applied to the optical fibres. A multitude of punctual light sources were thus created and provided a lateral UV source that was macroscopically homogeneous. The coating of catalyst associated with UV irradiation generated photocatalytic activity and the system established physical contact between the light source and catalyst that ensured economy of energy consumption.

2.1.2. Degradation measurements

In the experimental setup presented in Figure 1, the photocatalytic textile was confined between two plates to form a vertical flow chamber. This device was specially designed to consider a one-directional flow. A system coupling two inlets in parallel allowed either high flow rates to be injected by means of a pump or low flow rates using a constant level reservoir. First, the device was filled with water from the pump in order to perfectly saturate the setup with liquid and extract air bubbles from the vertically positioned textile. The existence of air bubbles within the textile could drastically change the flow field and thus the permeability of the reactor. Then the injection was switched to the constant level reservoir in order to fix the flow rate at around $1mL.min^{-1}$. The design of the reactor allowed a $1-D$ Flow front to be observed. Here a single-pass flow in the direction of the optical fibre axis is studied.

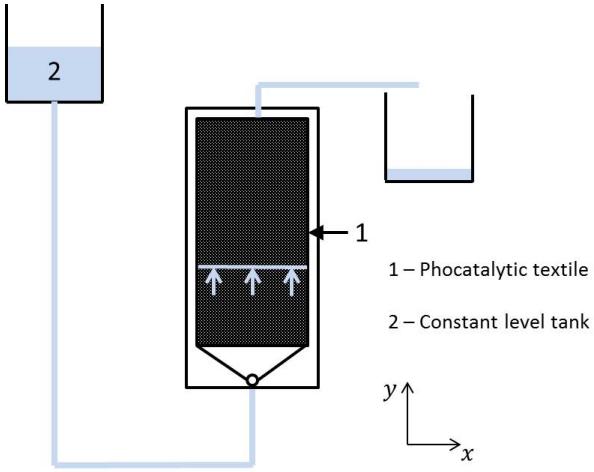


Figure 1: Experimental setup

Photocatalytic degradation of formic acid was measured by IRCE Lyon within a flat plate reactor identical to the one described in the previous section. The oxydation of acid formic can be written as :

$$2\ HCOOH + O_2 \leftrightharpoons 2CO_2 + 2H_2O + \text{Mineral acid}$$

First, the photocatalytic textile was saturated at a given pollutant concentration c_0 before the activation of active sites. Then the UV light was turned on and a continuous flow with a pollutant concentration of c_0 was imposed at the inlet. The formic acid degradation performance within the flat plate reactor was measured for concentrations ranging between 10 and 300 ppm. The molecule concentrations were evaluated by chromatography (HPLC).

The acquisition of these measurements provided validation points to fit a reaction model.

2.2. Numerical models

2.2.1. Numerical tool of macroscopic analysis

Let us consider the macroscopic degradation of molecules transported by a unidirectional flow in the y-direction similarly to the experiment. The Peclet number is defined by $Pe = \dfrac{Q \cdot d}{S \cdot D}$. The experimental flow rate Q is equal to $1mL.min^{-1}$, the textile section S is equal to $5.1810^{-5}m^2$, the optical fibres have a diameter, d, equal to $510^{-4}m$ and the diffusion coefficient, D, of formic acid is $1.410^{-10}m^2.s^{-1}$. Therefore the Peclet number is equal to 1149 and the diffusive transport can be neglected macroscopically.

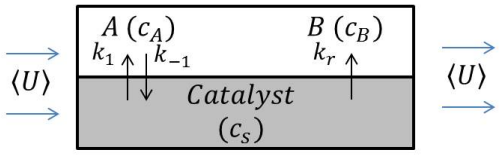


Figure 2: Dynamic phenomena at the reactive surface

Species A and B represent the pollutant and its degraded form respectively. It is assumed that species A is transformed into species B without forming by-products. The flux of species on the active surface are given by :

$$\langle N_A \rangle = -k_1 \langle c_A \rangle (c_{0S} - \langle c_{AS} \rangle) + k_{-1} \langle c_{AS} \rangle \tag{1}$$

$$\langle N_B \rangle = k_r \langle c_{AS} \rangle \tag{2}$$

A material balance gives the relationship between the variation of averaged volumetric concentration and the averaged net flux on the reaction surface:

$$\begin{cases} V_F \langle U \rangle \dfrac{\partial \langle c_A \rangle}{\partial y} = S \langle N_A \rangle \\ V_F \langle U \rangle \dfrac{\partial \langle c_B \rangle}{\partial y} = S \langle N_B \rangle \end{cases} \tag{3}$$

- V_f : Volume of fluid (m^3)
- S : reactive surface (m^2)
- $\langle U \rangle$: Mean velocity of fluid ($m.s^{-1}$)
- $\langle N_A \rangle$, $\langle N_B \rangle$: Mean net flux of species A and B on the reactive surface ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
- $\langle c_A \rangle$, $\langle c_B \rangle$: Mean concentrations of species A and B ($mol.m^{-3}$)

The hypothesis of quasi-steady state imposes the following equation between the species fluxes on the reaction surface:

$$\langle N_A \rangle = \langle N_B \rangle \tag{4}$$

A mathematical development of the equations leads to a differential equation that has the solution:

$$y = \frac{V_F \langle U \rangle c_0}{S k_r c_{0S}} \left(\langle c_A^* \rangle - 1 + \frac{k_{-1} + k_r}{k_1} ln \left(\langle c_A^* \rangle \right) \right) \tag{5}$$

and

$$\langle c_{AS}^* \rangle = \frac{k_1 \langle c_A^* \rangle c_{0S}}{k_1 \langle c_A^* \rangle + k_{-1} + k_r} \tag{6}$$

where $c_A^* = \dfrac{\langle c_A \rangle}{c_0}$ and $c_{AS}^* = \dfrac{\langle c_{AS} \rangle}{c_{0S}}$

- c_0: Initial pollutant concentration ($mol.m^{-3}$)
- $\langle c^*_{AS} \rangle$: Mean concentration of species A on the reactive surface ($mol.m^{-2}$)
- c_{0S}: Concentration of available active sites ($mol.m^{-2}$)
- k_1: Adsoprtion rate ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
- k_{-1}: Desorption rate (s^{-1})
- k_r: Reaction rate(s^{-1})

This model includes the macroscopic average velocity $\langle U \rangle$. This term can be measured experimentally or calculated beforehand by a complementary hydraulic model. The macroscopic model allows the efficiency of such a reactor to be determined quickly. A model regression 5 on the experimental points also allows kinetic parameters such as adsorption, desorption and reaction rates to be estimated.

The calculated constants can thus be used to simulate the reactive transport within the RVE at the microscopic scale. The advantages and limitations of such a reactor are shown by these microscopic simulations.

2.2.2. Numerical tool of microscopic analysis

Volume Element of the photocatalytic textile.

The spatial periodicity of the photocatalytic textile geometry permitted the domain to be reduced to the form of a representative volume element (RVE, Figure 3). The RVE was composed of three cylinders representing the optical fibres. They were supported by a porous rectangular prism representing the fabric. A bonding point was associated with each of the optical fibres. They were modelled by a porous medium located around the cylinders.

The RVE was associated with periodic boundary conditions in order to represent the whole textile composed of 156 optical fibres. This first approximation considerably simplified the calculation domain as the RVE volume represented $\frac{1}{31200}$ of the total textile volume. This geometrical domain has already been used in another publication Degrave et al. (2015) to represent the hydrodynamics within the photocatalytic textile. An accurate description of microscopic phenomena was expected within this geometry, which had the following dimensions:

- Width three optical fibres $= 3 \cdot (0.5 + 0.14) = 1.92\ mm$
- Total height fabric + optical fibres + bonding point $= 0.355 + 0.5 + 0.07 = 0.875\ mm$
- Depth ($0.5\ mm$)
- Volume of optical fibres ($0.294\ mm^3$)
- Fabric volume ($0.350\ mm^3$)
- Free flow region volume ($0.196\ mm^3$)

The photocatalytic textile presented a periodicity coefficient of 16 concerning the bonding points. Therefore the length of a bonding point was chosen as $\frac{1}{16}$ of the total RVE length. Even though this configuration was not an exact representation of the textile, the approximation allowed the influence of these entities between optical fibres to be represented. In this study, the flow was assumed to be almost parallel to the optical fibres and the Reynolds number was kept low $Re \sim 1$ with a laminar flow.

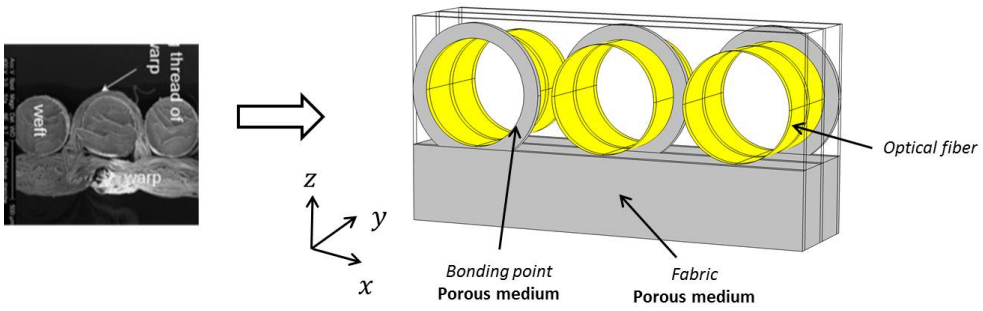


Figure 3: Representative Volume Element of the assembly of fabric and optical fibres

Hydrodynamic model.

The first step in modelling fluid depollution by a UV photocatalytic reactor is to consider the hydrodynamics within such a system. Degrave et al. (2015) have developed an accurate analysis of the fluid flow within the photocatalytic textile. The model is a combination of a free flow region and a porous medium flow. Both types of flow models are implemented within the RVE. Navier-Stokes equations are solved in the region where the fluid can circulate freely between the optical fibres. On the other hand, the flow within the fabric and bonding points is governed by Darcy Brinkman equations. The porous medium region is assumed to be homogeneous and isotropic.

The RVE was associated with the use of periodic boundary conditions in the x and y directions. The Grey decomposition for the pressure variable was required to solve this periodic problem. The pressure was the sum of the pressure fluctuation and the mean pressure: $p = \widetilde{p} + \langle p \rangle$. The component β of the mean pressure gradient in the y direction was the driving force needed to simulate stationary flow parallel to the optical fibres.

The final governing equations are the combination of models (7) and (8):

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla\widetilde{p} - \beta\vec{y} + \mu\nabla^2\mathbf{u} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \tag{7}$$

And,

$$\begin{cases} \frac{\mu}{K}\mathbf{u} = -\nabla\widetilde{p} - \beta\vec{y} + \frac{\mu}{\epsilon}\nabla^2\mathbf{u} \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \end{cases} \tag{8}$$

Degrave et al. (2015) studied the hydrodynamic properties of the photocatalytic textile considered experimentally. The fabric porosity ϵ was found experimentally and was equal to 0.86. The fabric permeability K

was calculated as an isotropic coefficient equal to 1.6 10^{-10} m^2.

Reactive transport model.

In this section, we deal with the modelling of the reactive transport within the flat reactor composed of a single textile unit. Let us consider the stationary transport of molecules within the photocatalytic textile. Species A and B are assumed to have the same diffusion coefficient, which is independent of the species concentration in this dilute system. The high porosity of fabric allows the tortuosity to be neglected and a uniform diffusion coefficient to be considered within the RVE. Therefore, the diffusion coefficient of formic acid in water (D = 1.4 $10^{-10} m^2.s^{-1}$) is considered in whole domain. The Langmuir-Hinshelwood model governs the transport in the surface reaction. It is assumed that the quasi-steady state is achieved. Moreover, surface diffusion is assumed to be negligible due to the discontinuous character of the catalyst deposit at nanoscopic scale.

$$\begin{cases} \nabla(-D\nabla c_A + c_A\mathbf{u}) = 0 \\ \nabla(-D\nabla c_B + c_B\mathbf{u}) = 0 \end{cases} \tag{9}$$

- c_A : Concentration of species A ($mol.m^{-3}$)
- c_B : Concentration of species B ($mol.m^{-3}$)
- D : Diffusion coefficient $m^2.s^{-1}$)
- $\mathbf{u}$: Fluid velocity ($m.s^{-1}$)

The RVE is associated with the use of periodic conditions in the x direction. Inflow and outflow boundary conditions are imposed in the y direction to model the species transport by water flow. Upper and lower RVE surfaces are considered as walls. The Langmuir-Hinshelwood model governs the transport in the surface reaction. It is assumed that the quasi-steady state is achieved. Moreover, surface diffusion is assumed to be negligible due to the discontinuous character of the catalyst deposit at nanoscopic scale. The flux boundary conditions applied to the reactive surfaces are directly calculated by the Langmuir-Hinshelwood model. They combine adsorption, desorption and reaction phenomena. Equations (10) and (11) represent the net flux for species A and B, respectively, on the reaction surface.

$$N_A = -\mathbf{n} \cdot (-D\nabla c_A + c_A\mathbf{u}) = -k_1 c_A(c_{0S} - c_{AS}) + k_{-1}c_{AS} \tag{10}$$

$$N_B = -\mathbf{n} \cdot (-D\nabla c_B + c_B\mathbf{u}) = k_r c_{AS} \tag{11}$$

Pseudo periodic boundaries.

Let us consider the transport of species A and B by a laminar flow macroscopically parallel to the optical fibres. All the boundary conditions applied to the RVE enable a slice of textile confined between two plates

to be simulated. The goal is to simulate the degradation within the whole photocatalytic textile, i.e. within a number N of adjacent slices of textile. The approach consists of numerically calculating the concentration fields of species A and B within N successive textile slices in a sequential way. To do this, the concentration fields of species A and B obtained on the outlet face of slice i are applied as boundary conditions on the inlet face of the adjacent slice $i + 1$ (Figure 4).

This method is justified by the hypothesis of a stationary flow. An accurate calculation of variables is ensured because the RVE size is small compared to the real size of the photocatalytic textile under study. The meshing is then very fine with boundary layers near the several walls as in the work of Degrave et al. (2015).

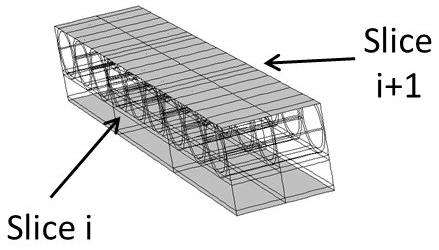


Figure 4: Organigram of the algorithm implemented for the pseudo-periodic modelling

The reactive transport model associated with the pseudo-periodic boundaries simulates the photocatalytic degradation along the total length. The microscopic phenomena that take place in the RVE can be highlighted and their impact on the macroscopic degradation can be discussed. The advantages and limitations of such a reactor are presented. Moreover, parametric sensitivity study reveals possible improvements of the experimental setup.

3. Results and discussion

The goal of the study is to quantify the reactor behaviour experimentally and numerically in terms of homogeneity and efficiency. First an experimental campaign in which formic acid was degraded by the photocatalytic process is described. A macroscopic model is then applied to match experimental data using kinetic constants as fitting parameters. A regression of this model provides, on the one hand, the global characteristics of the photocatalytic performance of such a reactor and, on the other, the constants necessary for microscopic simulations. The microscopic model thus gives an accurate description of phenomena occurring during depollution by the textile. Finally an original configuration composed of a stack of textile units is simulated from the macroscopic and microscopic models.

3.1. Experimental campaign of formic acid degradation

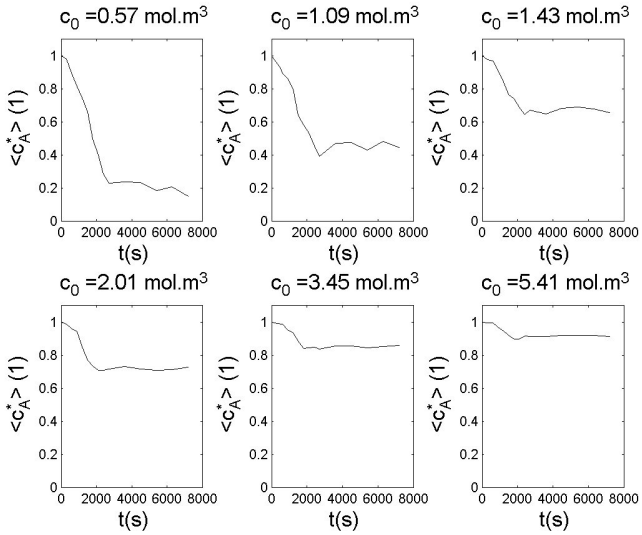


Figure 5: Temporal evolution of pollutant concentration at the reactor exit

Figure 5 presents the temporal response of adimensionnal concentration at the reactor exit. The relative conversion is greater for low initial concentration. Each curve can be decomposed into two parts. First, the concentration decreases and, later, a plateau is observed. The longer the time period, the greater the distance crossed by molecules within the reactive region. The effect of the complete textile is observed with the plateau value.

3.2. Simulation of formic acid degradation

To take advantage of numerical models, simulation results and experimental measurements have to be comparable. The stationary microscopic and macroscopic models described in sections 2.2.1 and 2.2.2 characterize the spatial evolution of the pollutant concentration along the textile, and the data presented in section 3.1 show the temporal evolution of the pollutant concentration measured experimentally at the reactor outlet. The numerical simulation after 30 cm along the textile calculates the degradation of the entire reactor. Therefore, this result can be directly compared to the experimental plateau value which represents the effect of the complete textile.

3.2.1. Macroscopic simulations and determination of kinetic parameters

Table 3.2.1 shows the initial pollutant concentration and the corresponding plateau values.

$c(t_0)(mol.m^{-3})$	0.57	1.09	1.43	2.01	3.45	5.41
Plateau (1)	0.13	0.48	0.65	0.70	0.85	0.91

Table 1: Experimental plateau value depending on initial pollutant concentration

The non-linear least squares method was used to match the experimental plateau values with the unidimensional macroscopic model (5) after $30cm$ along the textile. The algorithm was implemented with MATLAB. The mean fluid velocity was calculated from the experimental flow rate hence $\langle U \rangle = \frac{Q}{S} = 3.21\ 10^{-4}\ m.s^{-1}$. The total number of active sites was determined beforehand by saturation of active sites without UV reaction ($c_{0S} = 1.55\ 10^{-3}\ mol.m^{-2}$). The catalyst was assumed to be located on the top surface of the fabric.

The reaction, adsorption and desorption rates were chosen to be the fitting parameters. The best correlation was obtained for the following set of parameters:

$$k_r = 1.57\ 10^{-4}\ s^{-1}$$

$$k_1 = 6.6\ 10^{-3}\ m^3.mol^{-1}.s^{-1}$$

$$k_{-1} = 2.69\ 10^{-4}\ s^{-1}$$

The experimental measurements and the unidimensional macroscopic model (3) computed with the regressed constant are plotted in Figure 6. A better correlation is found for high concentrations; the error is greater for low concentration. The error does not exceed 12% for initial concentrations higher than $1mol.m^{-3}$. The differential form of Eq. (5) shows the weight of each parameter in the model.

$$dy = \frac{\partial y}{\partial k_r} dk_r + \frac{\partial y}{\partial k_1} dk_1 + \frac{\partial y}{\partial k_{-1}} dk_{-1}$$

For the set of regressed parameters, it gives:

$$\begin{cases} \left|\frac{\partial y}{\partial k_r}\right| = 2\ 10^{-8}\ m.s \\ \left|\frac{\partial y}{\partial k_1}\right| = 7.56\ 10^{6}\ mol.s.m^{-2} \\ \left|\frac{\partial y}{\partial k_{-1}}\right| = 2\ 10^{-8}\ m.s \end{cases}$$

The reaction rate clearly has the most influence on the macroscopic model. Even if an adjustment of this parameter could improve the accuracy of results for low concentration, the accuracy would certainly be deteriorated for low concentrations. Moreover, the macroscopic model computes only the convection phenomena, which are preponderant compared to the diffusion of molecules with the simulated Peclet value (Pe 100). Nevertheless, the diffusion phenomena need to be implemented to better approximate the reactor behaviour. Here, the degradation is underestimated without diffusion and local convection. Finally, errors of the measurement apparatus can be suspected for low concentrations.

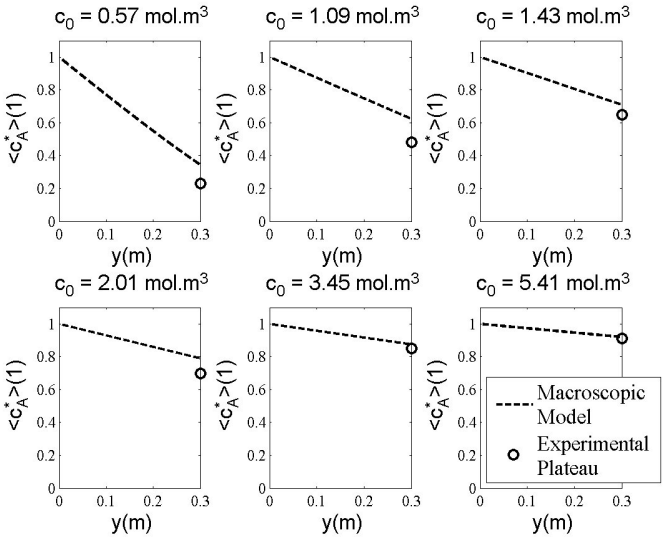


Figure 6: Spatial evolution of the pollutant concentration and experimental plateau

Other interesting results of macroscopic simulations are the evolutions of pollutant concentration on the reaction surface (Figure 7). For the high concentrations, the active sites are saturated. However, the active sites are progressively released for the low concentrations. This corresponds to the experiments where the overestimation of concentrations is high. A better description of the pollutant dynamics on the reactive surface could increase the accuracy of macroscopic results.

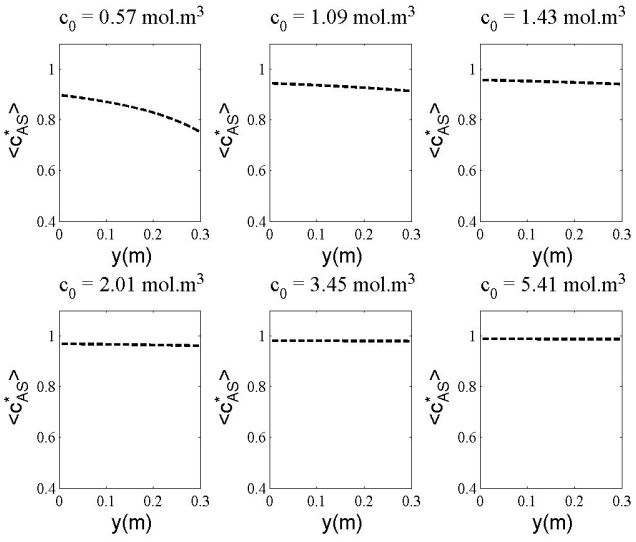


Figure 7: Spatial evolution of the pollutant concentration on the reactive surface

The macroscopic approach enables a global analysis of the reactor behaviour. Some assumptions and hypotheses can be made about the sources of limitations. Nevertheless a microscopic local approach confirms

and quantifies the limiting phenomena. The RVE model can characterize the reactor microscopically and simulate the reactor behaviour more accurately.

3.2.2. Microscopic simulations

First the experimental flow rate was simulated using the RVE Geometry. A mean pressure gradient $\beta = 460 Pa.m^{-1}$ was imposed to reproduce the experimental flow rate $Q = 1\ mL.min^{-1}$.

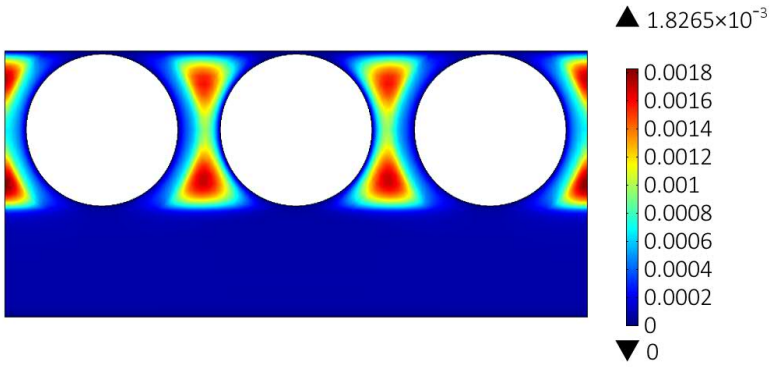


Figure 8: Velocity field within the RVE

Figure 8 shows the stationary velocity field at the RVE outlet. Degrave et al. (2015) studied the hydrodynamics within the photocatalytic textile and have already shown the heterogeneous properties of the flow. As expected, the velocity is higher between optical fibres. The hydraulic resistance imposed by the fabric and bonding points slows down the fluid motion.

In the rest of this section, the RVE model associated with pseudo-periodic boundaries is computed with the kinetic parameters (k_r, k_1, k_{-1}) calculated by the regression of macroscopic model with experimental measurements. The catalyst is taken to be located on the top surface of the fabric. The degradation after flowing through $30cm$ of the textile is compared with the experimental plateau value.

For numerical simulations, the mean concentration of species in a section of textile is defined from :

$$\langle c \rangle = \frac{1}{Q} \int_S u_e c \, \mathrm{d}S \tag{12}$$

where Q is the volumetric flow rate of the system, u_e is the velocity on the section.

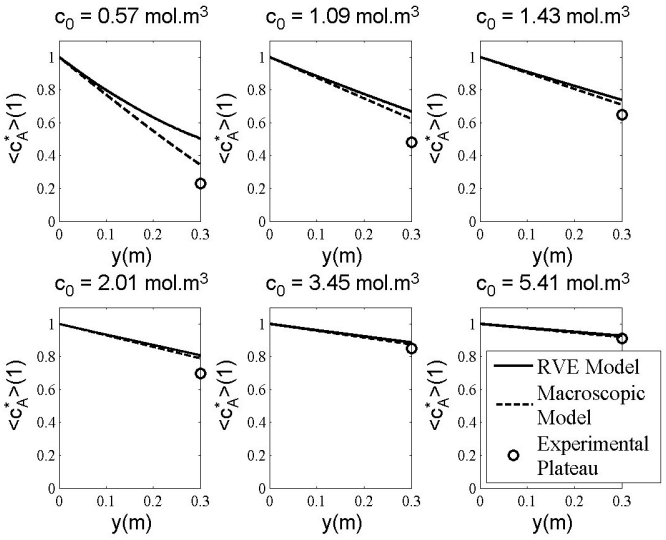


Figure 9: Spatial evolution of pollutant concentration along the textile

The spatial evolutions of pollutant concentration along the textile are plotted in Figure 9. The accuracy of macroscopic and microscopic models are almost similar. As in the macroscopic simulations, the error is greater for low concentrations. The non-linear evolution of curves points to the existence of limitations within the reactor. Experimental errors are still suspected for too low concentrations, and some approximations may have arisen by considering a uniform diffusion coefficient throughout the RVE. Nervertheless for high concentrations, a good representation of the flat reactor is observed by both models. The performance of the system can be modelled by both ways according to the needs of the operator.

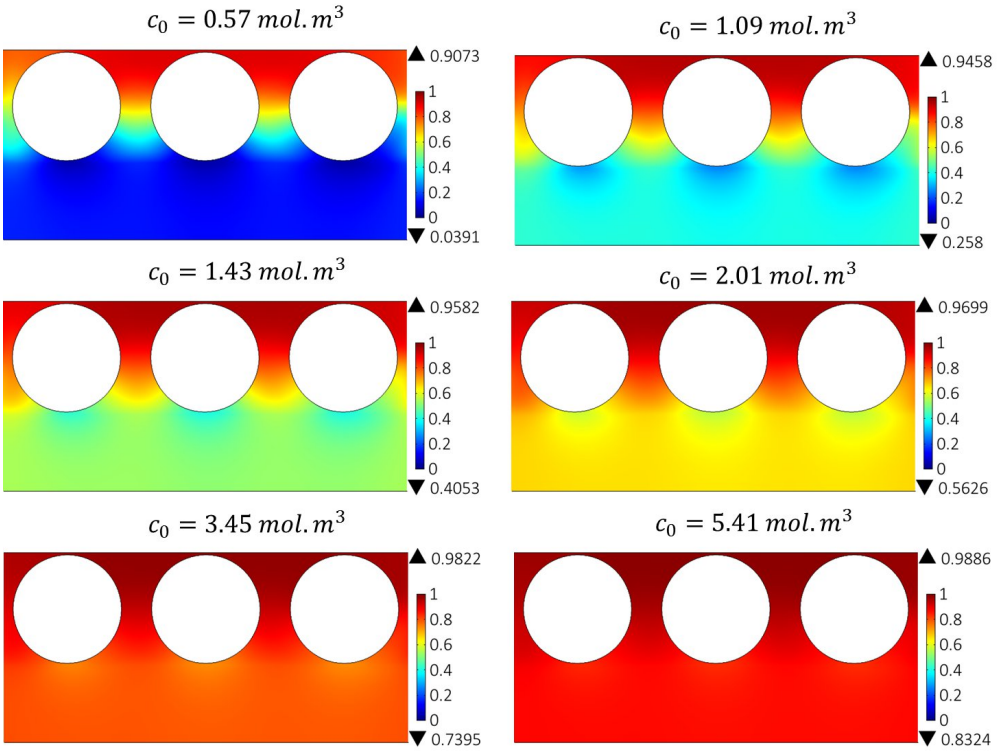


Figure 10: Pollutant concentration $\frac{c_A}{c_0}$ field at the RVE outlet after 30cm along the textile

Moreover, a spatial microscopic description is provided by the microscopic simulations. Figure 10 shows the pollutant concentration field at the RVE outlet after 30 cm along the UV-light textile. For all simulations, low concentrations are observed within the fabric and high concentrations are observed in the upper part of the RVE. Degrave et al. (2015) have characterized the hydrodynamic within the RVE for flow rates. They analysed that the passage time within the fabric is thus important and the molecules can be more degraded due to a long contact time with the catalyst.

For low initial concentrations, a larger range of concentrations is observed within the RVE. The heterogeneities within the textile are well represented. The limitations of such a reactor are thus illustrated with the hypothesis of a catalyst located on the top fabric surface. The reactor performance could be higher with a more significant degradation between optical fibres.

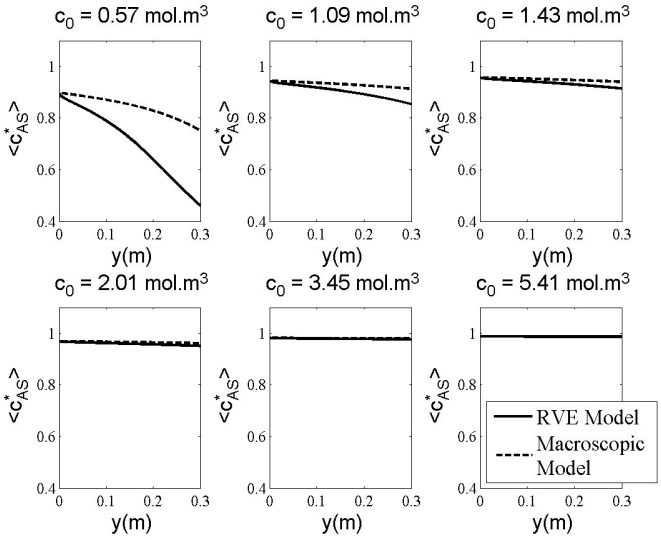


Figure 11: Pollutant concentration on the reactive surface for the macroscopic and microscopic models

The active sites are still saturated for high concentrations (Figure 10). However, significant differences with the macroscopic model are observed for low concentrations. The pollutant concentrations at the surface are lower in the RVE Model. The concentration in the bulk is better estimated due to the addition of diffusion phenomena. Therefore the overestimation of concentrations observed in the macroscopic model is corrected.

These remarks can lead to suggestions for improvements. A system of superimposed photocatalytic textile layers can be considered to make a stack of textiles. In this reactor, the impact of the top and bottom adjacent textiles can be evaluated. The degradation of pollution between the optical fibres should be greater due to effect of the top textile. Good performance was expected of this kind of reactor.

3.2.3. Multi-layer reactor

Industrial reactors should be able to treat large amounts of fluid. One of several possible solutions could be to superpose several layers of textile. This type of arrangement could also increase the area of the reactive surfaces. This configuration can be accurately modelled by applying periodic boundary conditions at the top and bottom faces of the representative volume element.

For a hydrodynamic model, all the boundary conditions are preserved except the vertical condition. z_0 and z_1 are respectively the heights of the top and bottom RVE surfaces. The boundary condition becomes:

$$\mathbf{u}(z_1) = \mathbf{u}(z_0) \tag{13}$$

and a new equation appears:

$$\widetilde{p}(z_1) = \widetilde{p}(z_0) \tag{14}$$

For the reactive transport model, a periodic boundary condition is also imposed in the vertical direction, hence:

$$c_A(z_1) = c_A(z_0) \tag{15}$$

$$c_B(z_1) = c_B(z_0) \tag{16}$$

In the case of a single textile layer, a pressure gradient of $\beta = 460\ Pa.m^{-1}$ was imposed to simulate the experimental flow rate of $Q = 1\ mL.min^{-1}$. The same pressure gradient was imposed for the multi-layer reactor and a flow rate of $Q = 1.09\ mL.min^{-1}$ was calculated. Indeed, the flow rate was little higher because of lower friction on the top and bottom textiles layers.

One experiment was arbitrarily chosen in order to analyse the effect of a multilayer textile reactor on the degradation performance of the photocatalytic reactor. The initial pollutant concentration in the bulk was set at 1.43 $mol.m^{-3}$. If we simulate exactly the same textile as the experiment, the kinetic parameters for reaction, adsorption and desorption will be identical. The catalyst is still assumed to be distributed on the top surface of the fabric.

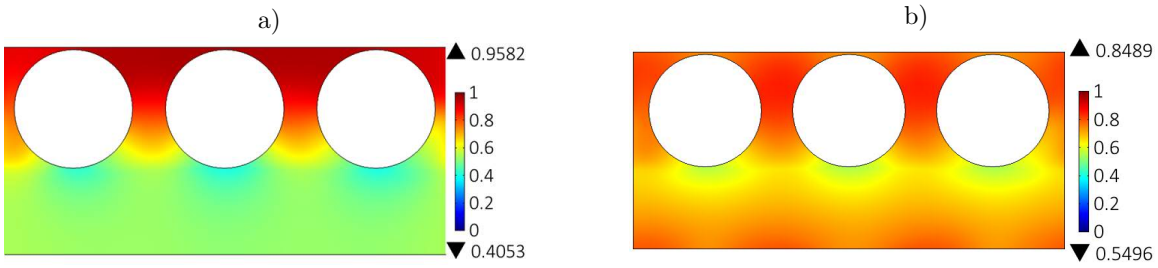


Figure 12: Pollutant concentration for $c_0 = 1.43\ mol.m^{-3}$ after 30 cm along a) the single textile and b) multi-layer reactors

Figure 12 shows the pollutant concentration 30 cm along the multi-layer reactor. The depollution is obviously greater in the neighbourhood of the top fabric surface, which is the reactive surface. Nevertheless, the pollutant concentration field is more homogeneous. The effect of the bottom and the top adjacent layers is clearly noticeable and exchange with the top adjacent layer decreases the pollutant concentration between the optical fibres. On the other hand, the pollutant concentration is increased by the effect of the bottom adjacent layer.

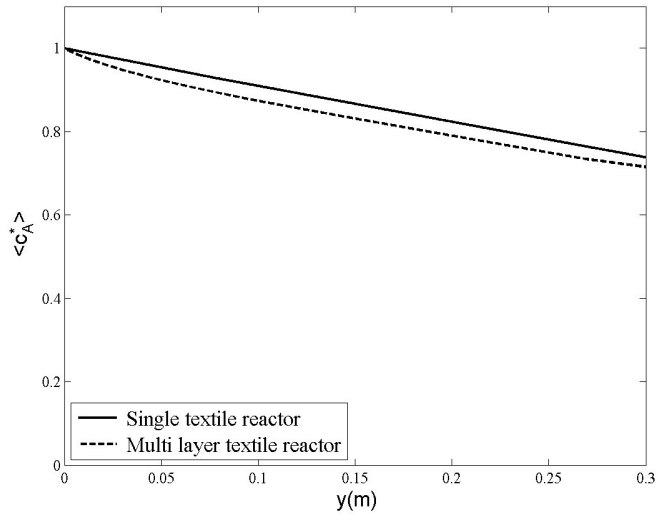


Figure 13: Concentration evolution along the textile in the single textile and multi-layer textile reactors

Figure 13 shows the concentration evolution along the textile. The final concentration of the pollutant is quite lower in case of a multilayer textile reactor. It shows the real benefit of such a reactor to treat a large amount of fluid per unit time without losing efficiency. A better depollution is observed because this reactor is more homogeneous. The flow rate in multi layer reactor is increased by staking the textiles and the time necessary to treat a given volume is thus reduced by a factor equal to the number of textile layers. This configuration is able to treat industrial amount fluid per time unit.

4. Conclusion

In this paper, both numerical and experimental approaches to the reactive transport within a UV-light photocatalytic textile were developed. Measurements of the degradation of formic acid by photocatalytic reaction were detailed. These experiments were reproduced numerically by a microscopic model applied to a representative volume element (RVE) of the photocatalytic textile. This microscopic approach describes the coupling between hydrodynamic, transport and heterogeneous reactions in a complex geometry. The reaction, model based on Langmuir-Hinshelwoods model, was integrated to simulate the formic acid degradation within the flat plate reactor. A macroscopic model was used beforehand to globally analyse the reactor behaviour and calculate the kinetic constant necessary for microscopic simulations. In both cases, the active sites are saturated on the reaction surface. There is not eough available active sites when the pollutant concentration is high. It is a source of limitation for the performances of one single textile reactor. Moreover, the few exchange between both free and porous media flows are also a limitation of this reactor. The numerical results led to suggestions for improving the reactor. An industrial reactor composed of stacks of textiles is more homogeneous and could be a good choice to efficiently treat a large amount of fluid per unit time.

Aknowledgments

This work was part of AQUAPHOTEX project supported by French Research National Agency (ANR) and the ple de comptitivit EAU

Nomenclature

β	y-component of mean pressure gradient
ϵ	fabric porosity
c_0	initial pollutant concentration
c_{0S}	concentration of available active sites
c_A	concentration of species A in the bulk
$\langle c_A \rangle$	mean concentration of species A in the bulk
c_{AS}	concentration of species A on the reactive surface
$\langle c_{AS} \rangle$	mean concentration of species A on the reactive surface
c_B	concentration of species B in the bulk
$\langle c_B \rangle$	Mean concentration of species B
D	Diffusion coefficient
K	fabric permeability
k_1	Adsoprtion rate
k_{-1}	Desorption rate
k_r	Reaction rate
N_A	Net flux of species A on the reactive surface
$\langle N_A \rangle$	Mean net flux of species A on the reactive surface
N_B	Net flux of species B on the reactive surface
$\langle N_B \rangle$	Mean net flux of species B on the reactive surface
S	reactive surface
$\mathbf{u}$	Fluid velocity
$\langle U \rangle$	Mean velocity of fluid ($m.s^{-1}$)
V_f	Volume of fluid

References

Alexiadis, A., Baldi, G., & Mazzarino, I. (2001). Modelling of a photocatalytic reactor with a fixed bed of supported catalyst. *Catalysis Today*, *66*, 467–474. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101002553. doi:10.1016/S0920-5861(01)00255-3.

Boyjoo, Y., Ang, M., & Pareek, V. (2013). Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, *101*, 764–784. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250913004429. doi:10.1016/j.ces.2013.06.035.

Brosillon, S., Lhomme, L., & Wolbert, D. (2011). Modelling of a falling thin film deposited photocatalytic step reactor for water purification: Pesticide treatment. *Chemical Engineering Journal*, *169*, 216–225. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711003032. doi:10.1016/j.cej.2011.03.016.

Chong, S., Wang, S., Tad, M., Ang, H. M., & Pareek, V. (2011). Simulations of photodegradation of toluene and formaldehyde in a monolith reactor using computational fluid dynamics. *AIChE Journal*, *57*, 724–734. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.12295/abstract. doi:10.1002/aic.12295.

Danion, A., Disdier, J., Guillard, C., Abdelmalek, F., & Jaffrezic-Renault, N. (2004). Characterization and study of a single-TiO2-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, *52*, 213–223. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304002656. doi:10.1016/j.apcatb.2004.04.005.

Degrave, R., Moreau, J., Cockx, A., & Schmitz, P. (2015). Multiscale analysis and modelling of fluid flow within a photocatalytic textile. *Chemical Engineering Science*, *130*, 264–274. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915001931. doi:10.1016/j.ces.2015.03.021.

Denny, F., Scott, J., Pareek, V., Ding Peng, G., & Amal, R. (2009). CFD modelling for a TiO2-coated glass-bead photoreactor irradiated by optical fibres: Photocatalytic degradation of oxalic acid. *Chemical Engineering Science*, *64*, 1695–1706. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250908006854. doi:10.1016/j.ces.2008.12.021.

Dijkstra, M. F. J., Koerts, E. C. B., Beenackers, A. a. C. M., & Wesselingh, J. A. (2003). Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode. *AIChE Journal*, *49*, 734–744. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690490317/abstract. doi:10.1002/aic.690490317.

Doll, T. E., & Frimmel, F. H. (2005). Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residuesevaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO2. *Water Research*, *39*, 847–854. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540400572X. doi:10.1016/j.watres.2004.11.029.

Duran, J. E., Mohseni, M., & Taghipour, F. (2011). Computational fluid dynamics modeling of immobilized photocatalytic reactors for water treatment. *AIChE Journal*, *57*, 1860–1872. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.12399/abstract. doi:10.1002/aic.12399.

Dutta, P. K., & Ray, A. K. (2004). Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science*, *59*, 5249–5259. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250904005469. doi:10.1016/j.ces.2004.07.091.

Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S., & Heisler, G. (1994). New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO2 Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, *28*, 670–674. URL: http://dx.doi.org/10.1021/es00053a021. doi:10.1021/es00053a021.

Leblebici, M. E., Rong, J., Martens, J. A., Stefanidis, G. D., & Van Gerven, T. (2015). Computational modelling of a photocatalytic UV-LED reactor with internal mass and photon transfer consideration. *Chemical Engineering Journal*, *264*, 962–970. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714016234. doi:10.1016/j.cej.2014.12.013.

Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., & Schiavello, M. (2002). Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *Journal of Membrane Science*, *206*, 399–415. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738801007852. doi:10.1016/S0376-7388(01)00785-2.

Pareek, V., Chong, S., Tad, M., & Adesina, A. A. (2008). Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, *3*, 171–201. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/apj.129/abstract. doi:10.1002/apj.129.

Passalia, C., Alfano, O. M., & Brandi, R. J. (2011). Modeling and Experimental Verification of a Corrugated Plate Photocatalytic Reactor Using Computational Fluid Dynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*, 9077–9086. URL: http://dx.doi.org/10.1021/ie200756t. doi:10.1021/ie200756t.

Pozzo, R. L., Giombi, J. L., Baltans, M. A., & Cassano, A. E. (2000). The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catalysis Today*, *62*, 175–187. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586100004193. doi:10.1016/S0920-5861(00)00419-3.

Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, *75*, 33–51. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014003213. doi:10.1016/j.envint.2014.10.027.

Romero-Vargas, S., Ibrahim, H., & de Lasa, H. (2006). Flow field investigation in a photocatalytic reactor for air treatment (Photo-CRECair). *Chemical Engineering Science*, *61*, 3343–3361. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250905008936. doi:10.1016/j.ces.2005.11.039.

Taghipour, F., & Mohseni, M. (2005). CFD simulation of UV photocatalytic reactors for air treatment. *AIChE Journal*, *51*, 3039–3047. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.10538/abstract. doi:10.1002/aic.10538.

Vella, G., Imoberdorf, G. E., Sclafani, A., Cassano, A. E., Alfano, O. M., & Rizzuti, L. (2010). Modeling of a TiO2-coated quartz wool packed bed photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, *96*, 399–407. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310001025. doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.037.

Vezzoli, M., Martens, W. N., & Bell, J. M. (2011). Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, *404*, 155–163. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11004170. doi:10.1016/j.apcata.2011.07.025.

Wang, Z., Liu, J., Dai, Y., Dong, W., Zhang, S., & Chen, J. (2012). CFD modeling of a UV-LED photocatalytic odor abatement process in a continuous reactor. *Journal of Hazardous Materials*, *215216*, 25–31. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412001677. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.02.021.

Yang, G. C. C., & Li, C.-J. (2007). Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes. *Separation and Purification Technology*, *58*, 159–165. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607003279. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.019.

VI.3 Conclusion

Dans l'article précédent, une campagne expérimentale de dégradation d'acide formique est détaillée. Ces expériences sont ensuite représentées numériquement à différentes échelles. Dans un premier temps, un modèle macroscopique caractérise globalement les performances du réacteur. Les constantes nécessaires aux simulations à l'échelle microscopiques sont données par régression de ce modèle avec les mesures expérimentales. Les temps de calculs imposés par ce modèle simplifié sont réduits, ce qui constitue un avantage considérable. Un couplage avec le modèle macroscopique de résistances hydrauliques (chapitre III) est une réelle perspective pour un travail futur d'optimisation du réacteur.

D'autre part, cette étude a permis de caractériser l'efficacité du réacteur à l'échelle microscopique. Les atouts et limitations du système sont clairement exhibés par les résultats de simulations. L'étude de sensibilité menée dans le chapitre 5 a montré qu'un coefficient d'adsorption élevé conjugué à un faible coefficient de perméabilité du tissu maximisait le rendement du réacteur plan. Ainsi, des recommandations au manufacturier du textile pour alléger le tissage du média peuvent être données. De même, une méthode pour enduire le textile d'une masse plus importante de catalyseur est une perspective d'amélioration du réacteur. Enfin, le traitement d'effluent à l'échelle industrielle est envisageable avec une configuration de réacteur multi-couches. Cette configuration de réacteur extrapolé à partir du réacteur plan maximise considérablement le volume de fluide traité par unité de temps.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'apporter de nouveaux éléments de réponse au sujet l'étude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène appliquée à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. Un certain nombre de points clés sur le transport réactif dans ce milieu complexe ont été éclaircis. Les techniques numériques et expérimentales utilisées peuvent contribuer à enrichir les analyses de réacteurs photocatalytiques mais également à améliorer leurs performances.

L'étude bibliographique a, d'abord, permis de rappeler les avantages proposés par la simulation en matière d'analyse numérique d'un réacteur photocatalytique. Il a été mis en évidence une démarche de modélisation nécessitant le couplage entre plusieurs phénomènes : l'écoulement, le transport et la réaction. Pour comparer et valider des résultats numériques, il est nécessaire d'acquérir des données expérimentales. Parmi les réacteurs de référence, la configuration de réacteur plan s'est montrée la plus adaptée au textile photocatalytique afin que le média soit dans un écoulement contrôlé. Un dispositif de type cellule de Hele-shaw a ainsi été conçu et réalisé pour mettre en œuvre le textile et la photocatalyse. Dans ce système, le textile est confiné entre deux plaques et un écoulement macroscopiquement unidimensionnel est appliqué. Ce réacteur plan a été utilisé pour l'ensemble des campagnes expérimentales réalisées dans cette étude.

En suivant la démarche de modélisation qui découle de l'état de l'art, la problématique s'est d'abord positionnée sur l'étude de l'écoulement au sein du textile photocatalytique. Dans un premier temps, une étude expérimentale a permis d'obtenir une courbe pression-débit caractéristique de l'écoulement dans le réacteur plan. Parallèlement, un modèle à l'échelle microscopique a été mis en œuvre pour simuler l'écoulement sur un Volume Elémentaire Représentatif du textile (RVE). Le coefficient de perméabilité du tissu a été

choisi comme paramètre de calage du modèle pour reproduire les résultats expérimentaux. Il en découle un calcul précis de la valeur de cette perméabilité et une représentation fine de l'écoulement au sein de cette géométrie complexe. Cette étude a été complétée par une analyse de sensibilité paramétrique. Elle a mis en évidence que l'écart entre les fibres optiques et la perméabilité du tissu jouent un rôle prépondérant dans la répartition du fluide au sein du textile. Un faible écart entre les fibres optiques et une perméabilité de l'ordre de $10^{-10}m^2$ maximise le passage de fluide au voisinage des zones réactives. Enfin, un modèle macroscopique de résistances hydrauliques a été développé et validé pour différents scénarios par comparaison des débits avec le modèle microscopique.

Le modèle hydrodynamique a ensuite été utilisé pour calculer le transport des moments d'âge du fluide au sein du RVE. Le transport résulte non seulement du phénomène de convection mais également de la diffusion moléculaire. Ce modèle, largement inspiré des travaux de Liu, est une approche très efficace pour déterminer la Distribution des Temps de Séjour (DTS) du système (Liu, 2012; Liu, 2011; Liu & Tilton, 2010). Ce modèle est validé par comparaison avec des mesures expérimentales inédites pour un réacteur photocatalytique. En effet, la méthode expérimentale choisie effectue le suivi optique du transport d'un colorant. La DTS d'un réacteur est habituellement déterminée par mesures d'une grandeur à l'entrée et à la sortie du système. Par l'approche originale proposée, une caractérisation spatiale de l'intégralité du dispositif peut être accomplie. De plus, le degré de mélange de Danckwert-Zwietering $J_z = 0.031$ a été calculé numériquement pour le système expérimental. Cet indicateur quantifie précisément le niveau d'homogénéité et montre que le mélange dans le textile est hétérogène. Il existe deux zones d'écoulement macroscopiquement parallèles ((i) espace entre les fibres optiques et (ii) tissu) entre lesquelles les échanges sont réduits.

La dernière étape du processus numérique est de coupler un modèle de réaction au modèle de transport. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été choisi pour décrire les mécanismes de réaction hétérogène mais aussi d'adsorption et de désorption à la surface du catalyseur solide. La première étape a été de développer une étude théorique pour valider le modèle sur un cas test bidimensionnel. Le modèle théorique a alors été appliqué au RVE et une étude de sensibilité aux paramètres physico-chimiques a permis de mieux comprendre l'impact des caractéristiques du textile et de son enduction sur l'efficacité de traitement. Cette analyse a notamment montré qu'un débit faible maximise considéra-

blement le rendement du textile photocatalytique lorsque le réacteur plan est utilisé sans recirculation.

Ainsi, le débit de travail adopté pour mener les expériences de dégradation d'une molécule test a été de l'ordre de $1mL.min^{-1}$. L'acide formique a été choisi comme molécule test pour caractériser le rendement du textile confiné sur un passage. Le modèle de transport réactif appliqué au RVE a été résolu pour simuler numériquement le procédé mis en œuvre expérimentalement. Une analyse fine et précise des champs spatiaux des différentes grandeurs calculées montre les atouts et limitations du réacteur plan. Comme démontré dans l'étude du mélange, les hétérogénéités structurelles du textile limitent le rendement du réacteur. Le fait d'avoir deux écoulements quasi-parallèles est un frein aux échanges avec les surfaces de réaction.

Les constantes cinétiques d'adsorption, de désorption et de réaction du modèle microscopique doivent être déterminées au préalable pour une représentation réaliste du système expérimental. Ces paramètres sont déterminés par régression d'un modèle macroscopique avec les données expérimentales. Ce modèle unidimensionnel offre une vision plus globale du comportement du réacteur. Une autre caractéristique de ce modèle est de bénéficier de temps de simulation extrêmement court.

L'ensemble des résultats numériques et expérimentaux obtenus durant cette thèse s'inscrivent dans une démarche originale pour améliorer l'analyse multi-échelle des réacteurs photocatalytiques. Ils contribuent significativement à une meilleure compréhension du transport réactif dans un réacteur intégrant un photocatalyseur fixe et de ses conséquences sur les performances de dégradation. En particulier, le développement d'une méthode innovante associant des approches expérimentales originales à des modèles numériques répond à plusieurs besoins et offre des perspectives intéressantes.

En effet, la démarche développée dans ce travail pourra servir à la caractérisation d'autres réacteurs à catalyseur fixé tels que les réacteurs à membranes qui couplent, eux aussi, des écoulements fluides et en milieu poreux. Il faudra néanmoins ajouter un modèle de rayonnement pour les systèmes ayant des sources lumineuses projetées afin de caractériser l'éclairement du catalyseur et son activité. Les résultats de ce mémoire contribuent à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques impactant le rendement de ces systèmes. Les méthodes numériques développées sont indépendantes de la géométrie du réacteur et peuvent parfaitement être adaptées à l'analyse multi-échelle

de ces autres dispositifs. Les études macroscopiques sont rapides mais mènent souvent à des suppositions quant aux atouts et limitations des réacteurs. L'étude microscopique garantit, quant à elle, une analyse précise des caractéristiques de ces réacteurs. De plus, un avantage considérable de ces approches numériques est de pouvoir compléter l'analyse d'un système par une étude de sensibilité paramétrique. Ces scénarios virtuels simulent des expériences numériques qui laissent présager d'améliorations du système.

Dans ce sens, plusieurs propositions de modifications ont été soumises pour le réacteur plan intégrant le textile photocatalytique. La configuration d'un empilement de textiles photocatalytiques a laissé présager d'un potentiel pour le traitement efficace d'un volume de fluide à l'échelle industrielle. Dans ce réacteur, le mélange est augmenté, les échanges avec le catalyseur sont favorisés et le rendement du réacteur par unité de temps est amélioré. Néanmoins, des verrous techniques et scientifiques subsistent et il faudra les lever pour pouvoir envisager un traitement efficace d'un volume important d'effluent par cette configuration. Il faudra notamment mettre en œuvre expérimentalement le réacteur multi-couches en anticipant les problèmes d'effet de bord et d'étanchéité possibles dans ce système.

L'analyse de sensibilité a aussi débouché sur des propositions d'améliorations structurelles du textile photocatalytique. Un tissage plus léger abaisserait le coefficient de perméabilité du tissu, ce qui favoriserait le mélange et le rendement du réacteur. Une d'adsorption plus élevé soit une masse de catalyseur plus importante augmenterait évidemment le rendement du réacteur qui est limité actuellement par la saturation des sites actifs pour une concentration d'acide formique supérieure à $1.5 mol.m^{-3}$. Ces études de sensibilité ont été menées sur un certain nombre de paramètres modifiables parmi une liste non-exhaustive (répartition de catalyseur, distribution des points de liage etc.). Elles débouchent sur des propositions d'améliorations du système et seront mis en œuvre, selon leur faisabilité, par le manufacturier de textile ou le laboratoire IRCE Lyon chargé de l'étude chimique du textile.

Cette collaboration avec IRCE Lyon a aussi permis de mettre en évidence la limitation par manque d'oxygène dans le réacteur plan. La régénération du catalyseur est limité par le confinement du système alors qu'un système plus aéré augmenterait la vitesse de réaction catalytique et l'efficacité du réacteur. Dans le système confiné, elle est limité par le faible apport en oxygène. Cette considération est la base d'une nouvelle proposition de projet

ANR qui s'inscrirait dans la continuité de l'ensemble des travaux réalisés dans cette thèse. Le but final étant l'application du procédé à un traitement d'effluent plus complexe tels que les pesticides ou les effluents pétroliers.

References

Albu, Sergiu P., Ghicov, Andrei, Macak, Jan M., Hahn, Robert, & Schmuki, Patrik. 2007. Self-Organized, Free-Standing TiO2 Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications. *Nano Letters*, **7**(5), 1286–1289.

Alexiadis, A., Baldi, G., & Mazzarino, I. 2001. Modelling of a photocatalytic reactor with a fixed bed of supported catalyst. *Catalysis Today*, **66**(2–4), 467–474.

Artale, M. A., Augugliaro, V., Drioli, E., Golemme, G., Grande, C., Loddo, V., Molinari, R., Palmisano, L., & Schiavello, M. 2001. Preparation and characterisation of membranes with entrapped TiO2 and preliminary photocatalytic tests. *Annali Di Chimica*, **91**(3-4), 127–136.

Bellobono, Ignazio Renato, Morazzoni, Franca, & Tozzi, Paola Maria. 2005a. Photocatalytic membrane modules for drinking water purification in domestic and community appliances. *International Journal of Photoenergy*, **7**(3), 109–113.

Bellobono, Ignazio Renato, Morazzoni, Franca, Bianchi, Riccardo, Mangone, Emilia Simona, Stanescu, Rodica, Costache, Cristina, & Tozzi, Paola Maria. 2005b. Solar energy driven photocatalytic membrane modules for water reuse in agricultural and food industries. Pre-industrial experience using s-triazines as model molecules. *International Journal of Photoenergy*, **7**(2), 87–94.

Ben Messaoud, Anis. 2009. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de désinfection par rayonnement UV.

Bosc, Florence, Ayral, André, & Guizard, Christian. 2005. Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions. *Journal of Membrane Science*, **265**(1–2), 13–19.

Boyjoo, Yash, Ang, Ming, & Pareek, Vishnu. 2013. Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, **101**(Sept.), 764–784.

Brinkman, H.C. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a danse swarm of particles.

Brosillon, Stephan, Lhomme, Ludovic, & Wolbert, Dominique. 2011. Modelling of a falling thin film deposited photocatalytic step reactor for water purification : Pesticide treatment. *Chemical Engineering Journal*, **169**(1–3), 216–225.

Chen, Shuo, Yu, Jinqi, Wang, Hua, Yu, Hongtao, & Quan, Xie. 2015. A pilot-scale coupling catalytic ozonation–membrane filtration system for recirculating aquaculture wastewater treatment. *Desalination*, **363**(May), 37–43.

Choi, Hyeok, Stathatos, Elias, & Dionysiou, Dionysios D. 2007. Photocatalytic TiO2 films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. *Desalination*, **202**(1–3), 199–206.

Chong, Meng Nan, Vimonses, Vipasiri, Lei, Shaomin, Jin, Bo, Chow, Chris, & Saint, Chris. 2009. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nanophotocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**(1–2), 233–242.

Chong, Meng Nan, Jin, Bo, Chow, Christopher W. K., & Saint, Chris. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology : A review. *Water Research*, **44**(10), 2997–3027.

Claudel, S., Fonteix, C., Leclerc, J. P., & Lintz, H. G. 2003. Application of the possibility theory to the compartment modelling of flow pattern in industrial processes. *Chemical Engineering Science*, **58**(17), 4005–4016.

Cloteaux, A., Gérardin, F., Thomas, D., Midoux, N., & André, J. C. 2014. Fixed bed photocatalytic reactor for formaldehyde degradation : Experimental and modeling study. *Chemical Engineering Journal*, **249**(Aug.), 121–129.

Cockx, A., Do-Quang, Z., Liné, A., & Roustan, M. 1999. Use of computational fluid dynamics for simulating hydrodynamics and mass transfer in industrial ozonation towers. *Chemical Engineering Science*, **54**(21), 5085–5090.

Comninellis, Christos, Kapalka, Agnieszka, Malato, Sixto, Parsons, Simon A, Poulios, Ioannis, & Mantzavinos, Dionissios. 2008. Advanced oxidation processes for water treatment : advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **83**(6), 769–776.

Danion, Anne, Disdier, Jean, Guillard, Chantal, Abdelmalek, Fethi, & Jaffrezic-Renault, Nicole. 2004. Characterization and study of a single-TiO2-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B : Environmental*, **52**(3), 213–223.

Davies, C. N. 1970. The clogging of fibrous aerosol filters. *Journal of Aerosol Science*, **1**(1), 35–39.

Denny, Frans, Scott, Jason, Pareek, Vishnu, Ding Peng, Gang, & Amal, Rose. 2009. CFD modelling for a TiO2-coated glass-bead photoreactor irradiated by optical fibres : Photocatalytic degradation of oxalic acid. *Chemical Engineering Science*, **64**(8), 1695–1706.

Dijkstra, M. F. J., Koerts, E. C. B., Beenackers, A. a. C. M., & Wesselingh, J. A. 2003. Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode. *AIChE Journal*, **49**(3), 734–744.

Doll, Tusnelda E., & Frimmel, Fritz H. 2005. Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues–evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO2. *Water Research*, **39**(5), 847–854.

Drummond, J. E., & Tahir, M. I. 1984. Laminar viscous flow through regular arrays of parallel solid cylinders. *International Journal of Multiphase Flow*, **10**(5), 515–540.

Duran, J. Esteban, Mohseni, Madjid, & Taghipour, Fariborz. 2011. Computational fluid dynamics modeling of immobilized photocatalytic reactors for water treatment. *AIChE Journal*, **57**(7), 1860–1872.

Dutta, Paritam K., & Ray, Ajay K. 2004. Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science*, **59**(22–23), 5249–5259.

Faye, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., & Valange, S. 2009. LaFeO3 Perovskite as New and Performant Catalyst for the Wet Peroxide Oxidation of Organic Pollutants in Ambient Conditions. *Topics in Catalysis*, **52**(9), 1211–1219.

Feng, Ling, van Hullebusch, Eric D., Rodrigo, Manuel A., Esposito, Giovanni, & Oturan, Mehmet A. 2013. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, **228**(July), 944–964.

Feng, Xudong, Patterson, Darrell Alec, Balaban, Murat, & Emanuelsson, Emma Anna Carolina. 2014. Characterization of liquid flow in the spinning cloth disc reactor : Residence time distribution, visual study and modeling. *Chemical Engineering Journal*, **235**(Jan.), 356–367.

Fernández-Ibáñez, P., Sichel, C., Polo-López, M. I., de Cara-García, M., & Tello, J. C. 2009. Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by Fusarium solani using TiO2 slurry in solar CPC photo-reactors. *Catalysis Today*, **144**(1–2), 62–68.

Fogler. 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering - Ch 10 - Catalysis*.

Fujishima, Akira, Zhang, Xintong, & Tryk, Donald A. 2008. TiO2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, **63**(12), 515–582.

Fukahori, Shuji, Ichiura, Hideaki, Kitaoka, Takuya, & Tanaka, Hiroo. 2003. Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO2–zeolite sheets. *Applied Catalysis B : Environmental*, **46**(3), 453–462.

Gauvin, R., Trochu, F., Lemenn, Y., & Diallo, L. 1996. Permeability measurement and flow simulation through fiber reinforcement. *Polymer Composites*, **17**(1), 34–42.

Gaya, Umar Ibrahim, & Abdullah, Abdul Halim. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide : A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, **9**(1), 1–12.

Gunther, Jan. 2009. *Caractérisation et optimisation des phénomènes de transfert dans un double bioréacteur à membranes*. Ph.D. thesis.

Happel, John. 1959. Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE Journal*, **5**(2), 174–177.

Herrmann, Jean-Marie. 1999. Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, **53**(1), 115–129.

Higdon, J. J. L., & Ford, G. D. 1996. Permeability of three-dimensional models of fibrous porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, **308**(Feb.), 341–361.

Hocine, S., Pibouleau, L., Azzaro-Pantel, C., & Domenech, S. 2008. Modelling systems defined by RTD curves. *Computers & Chemical Engineering*, **32**(12), 3112–3120.

Hoffmann, Michael R., Martin, Scot T., Choi, Wonyong., & Bahnemann, Detlef W. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, **95**(1), 69–96.

Hofstadler, K., Bauer, Rupert., Novalic, S., & Heisler, G. 1994. New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO2 Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers : Photomineralization of 4-Chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, **28**(4), 670–674.

Hoigné, Jürg. 1997. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Science and Technology*, **35**(4), 1–8.

Jackson, Graham W., & James, David F. 1986. The permeability of fibrous porous media. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **64**(3), 364–374.

Jaganathan, S., Vahedi Tafreshi, H., & Pourdeyhimi, B. 2008. A realistic approach for modeling permeability of fibrous media : 3-D imaging coupled with CFD simulation. *Chemical Engineering Science*, **63**(1), 244–252.

Jurado, Anna, Vàzquez-Suñé, Enric, Carrera, Jesus, López de Alda, Miren, Pujades, Estanislao, & Barceló, Damià. 2012. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain : A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of The Total Environment*, **440**(Dec.), 82–94.

Kim, Sung Ho, Kwak, Seung-Yeop, Sohn, Byeong-Hyeok, & Park, Tai Hyun. 2003. Design of TiO2 nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *Journal of Membrane Science*, **211**(1), 157–165.

Kolaczkowski, S. T., Beltran, F. J., McLurgh, D. B., & Rivas, F. J. 1997. Wet Air Oxidation of Phenol : Factors that May Influence Global Kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, **75**(4), 257–265.

Kun, Robert, Mogyorósi, Károly, & Dékány, Imre. 2006. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO2/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, **32**(1–2), 99–110.

Kuwabara, Sinzi. 1959. The Forces experienced by Randomly Distributed Parallel Circular Cylinders or Spheres in a Viscous Flow at Small Reynolds Numbers. *Journal of the Physical Society of Japan*, **14**(4), 527–532.

Kwak, Seung-Yeop, Kim, Sung Ho, & Kim, Soon Sik. 2001. Hybrid Organic/Inorganic Reverse Osmosis (RO) Membrane for Bactericidal Anti-Fouling. 1. Preparation and Characterization of TiO2 Nanoparticle Self-Assembled Aromatic Polyamide Thin-Film-Composite (TFC) Membrane. *Environmental Science & Technology*, **35**(11), 2388–2394.

Leblebici, M. Enis, Rongé, Jan, Martens, Johan A., Stefanidis, Georgios D., & Van Gerven, Tom. 2015. Computational modelling of a photocatalytic UV-LED reactor with internal mass and photon transfer consideration. *Chemical Engineering Journal*, **264**(Mar.), 962–970.

Lee, Hyun Soo, Im, Se Joon, Kim, Jong Hak, Kim, Hee Jin, Kim, Jong Pyo, & Min, Byoung Ryul. 2008. Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO2 nanoparticles. *Desalination*, **219**(1–3), 48–56.

Liu, M., & Tilton, J.n. 2010. Spatial distributions of mean age and higher moments in steady continuous flows. *AIChE Journal*, **56**(10), 2561–2572.

Liu, Minye. 2011. A method for computing the degree of mixing in steady continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, **66**(13), 3045–3048.

Liu, Minye. 2012. Age distribution and the degree of mixing in continuous flow stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science*, **69**(1), 382–393.

Lundström, T. Staffan, Gebart, B. Rikard, & Sandlund, Erik. 1999. In-plane permeability measurements on fiber reinforcements by the multi-cavity parallel flow technique. *Polymer Composites*, **20**(1), 146–154.

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : Recent overview and trends. *Catalysis Today*, **147**(1), 1–59.

Mehrpour, Omid, Karrari, Parissa, Zamani, Nasim, Tsatsakis, Aristides M., & Abdollahi, Mohammad. 2014. Occupational exposure to pesticides and consequences on male semen and fertility : A review. *Toxicology Letters*, **230**(2), 146–156.

Mohammadi, Somaieh, & Boodhoo, Kamelia V. K. 2012. Online conductivity measurement of residence time distribution of thin film flow in the spinning disc reactor. *Chemical Engineering Journal*, **207–208**(Oct.), 885–894.

Molinari, R, Pirillo, F, Falco, M, Loddo, V, & Palmisano, L. 2004. Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, **43**(9), 1103–1114.

Molinari, Raffaele, Palmisano, Leonardo, Drioli, Enrico, & Schiavello, Mario. 2002. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *Journal of Membrane Science*, **206**(1–2), 399–415.

Montastruc, L., Brienne, J. P., & Nikov, I. 2009. Modeling of residence time distribution : Application to a three-phase inverse fluidized bed based on a Mellin transform. *Chemical Engineering Journal*, **148**(1), 139–144.

Nabovati, Aydin, Llewellin, Edward W., & Sousa, Antonio C. M. 2009. A general model for the permeability of fibrous porous media based on fluid flow simulations using the lattice Boltzmann method. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, **40**(6–7), 860–869.

Oliveira, Cátia, Alves, Arminda, & Madeira, Luis M. 2014. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, **241**(Apr.), 190–199.

Pareek, V. K., Yap, Z., Brungs, M. P., & Adesina, A. A. 2001. Particle residence time distribution (RTD) in three-phase annular bubble column reactor. *Chemical Engineering Science*, **56**(21–22), 6063–6071.

Pareek, Vishnu, Chong, Siewhui, Tadé, Moses, & Adesina, Adesoji A. 2008. Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **3**(2), 171–201.

Parnas, Richard S., Howard, J. Grant, Luce, Thomas L., & Advani, Suresh G. 1995. Permeability characterization. Part 1 : A proposed standard reference fabric for permeability. *Polymer Composites*, **16**(6), 429–445.

Parnas, Richard S., Flynn, Kathleen M., & Dal-Favero, Mary E. 1997. A permeability database for composites manufacturing. *Polymer Composites*, **18**(5), 623–633.

Pera-Titus, Marc, Garcia-Molina, Veronica, Banos, Miguel A, Gimenez, Jaime, & Esplugas, Santiago. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review. *Applied Catalysis B : Environmental*, **47**(4), 219–256.

Petrasch, Jörg, Meier, Fabian, Friess, Hansmartin, & Steinfeld, Aldo. 2008. Tomography based determination of permeability, Dupuit–Forchheimer coefficient, and interfacial heat transfer coefficient in reticulate porous ceramics. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, **29**(1), 315–326.

Pozzo, Roberto L, Giombi, José L, Baltanás, Miguel A, & Cassano, Alberto E. 2000. The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catalysis Today*, **62**(2–3), 175–187.

Rahli, O., Tadrist, L., Miscevic, M., & Santini, R. 1995. Etude expérimentale des écoulements darcéens à travers un lit de fibres rigides empilées aléatoirement : influence de la porosité. *Journal de Physique II*, **5**(11), 1739–1756.

Ribeiro, Ana R., Nunes, Olga C., Pereira, Manuel F. R., & Silva, Adrián M. T. 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, **75**(Feb.), 33–51.

Rigopoulos, Stelios, & Jones, Alan. 2003. A hybrid CFD—reaction engineering framework for multiphase reactor modelling : basic concept and application to bubble column reactors. *Chemical Engineering Science*, **58**(14), 3077–3089.

Sangani, A. S., & Acrivos, A. 1982. Slow flow past periodic arrays of cylinders with application to heat transfer. *International Journal of Multiphase Flow*, **8**(3), 193–206.

Schmitz, Philippe, & Prat, Marc. 1995. 3-D Laminar stationary flow over a porous surface with suction : Description at pore level. *AIChE Journal*, **41**(10), 2212–2226.

Simcik, M., Ruzicka, M. C., Mota, A., & Teixeira, J. A. 2012. Smart RTD for multiphase flow systems. *Chemical Engineering Research and Design*, **90**(11), 1739–1749.

Soon, Ai Ni, & Hameed, B. H. 2011. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, **269**(1–3), 1–16.

Spielman, Lloyd, & Goren, S. L. 1968. Model for predicting pressure drop and filtration efficiency in fibrous media. *Environmental Science & Technology*, **2**(4), 279–287.

Sun, Zhenshi, Chen, Yingxu, Ke, Qiang, Yang, Ye, & Yuan, Jun. 2002. Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO2/bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **149**(1–3), 169–174.

Tamayol, A., & Bahrami, M. 2009. Analytical determination of viscous permeability of fibrous porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **52**(9–10), 2407–2414.

Testud, F., Grillet, J-P., & Nisse, C. 2007. Effets à long terme des produits phytosanitaires : le point sur les données épidémiologiques récentes. *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, **68**(4), 394–401.

Tonmoy Roy, Hua Tan. 2007. A Method to Estimate the Accuracy of 1-D Flow Based Permeability Measuring Devices. *Journal of Composite Materials - J COMPOS MATER*, **41**(17), 2037–2055.

Trujillo, Francisco J., Safinski, Tomasz, & Adesina, Adesoji A. 2006. CFD Analysis of the Radiation Distribution in a New Immobilized Catalyst Bubble Column Externally Illuminated Photoreactor. *Journal of Solar Energy Engineering*, **129**(1), 27–36.

Valades-Pelayo, P. J., Guayaquil Sosa, F., Serrano, B., & de Lasa, H. Eight-lamp externally irradiated bench-scale photocatalytic reactor : Scale-up and performance prediction. *Chemical Engineering Journal*.

Vella, G., Imoberdorf, G. E., Sclafani, A., Cassano, A. E., Alfano, O. M., & Rizzuti, L. 2010. Modeling of a TiO2-coated quartz wool packed bed photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B : Environmental*, **96**(3–4), 399–407.

Vezzoli, Massimiliano, Martens, Wayde N., & Bell, John M. 2011. Investigation of phenol degradation : True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis A : General*, **404**(1–2), 155–163.

Vilekar, Saurabh A., Fishtik, Ilie, & Datta, Ravindra. 2010. The steady-state kinetics of parallel reaction networks. *Chemical Engineering Science*, **65**(10), 2921–2933.

Vincent, Guillaume, Schaer, Eric, Marquaire, Paul-Marie, & Zahraa, Orfan. 2011. CFD modelling of an annular reactor, application to the photocatalytic degradation of acetone. *Process Safety and Environmental Protection*, **89**(1), 35–40.

XI, Weimin, & Geissen, Sven-uwe. 2001. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Water Research*, **35**(5), 1256–1262.

Yang, Gordon C. C., & Li, Cyuan-Jia. 2007. Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes. *Separation and Purification Technology*, **58**(1), 159–165.

Yang, Yanan, & Wang, Peng. 2006. Preparation and characterizations of a new PS/TiO2 hybrid membranes by sol–gel process. *Polymer*, **47**(8), 2683–2688.

Zhang, Haimin, Quan, Xie, Chen, Shuo, Zhao, Huimin, & Zhao, Yazhi. 2006a. Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water. *Separation and Purification Technology*, **50**(2), 147–155.

Zhang, Haimin, Quan, Xie, Chen, Shuo, Zhao, Huimin, & Zhao, Yazhi. 2006b. The removal of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant from water using silica/titania na-

norods/nanotubes composite membrane with photocatalytic capability. *Applied Surface Science*, **252**(24), 8598–8604.

Zhang, Xiwang, Du, Alan Jianhong, Lee, Peifung, Sun, Darren Delai, & Leckie, James O. 2008. TiO2 nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water. *Journal of Membrane Science*, **313**(1–2), 44–51.

Zhao, Yijiang, Zhong, Jing, Li, Hong, Xu, Nanping, & Shi, Jun. 2002. Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO2 particles. *Journal of Membrane Science*, **208**(1–2), 331–341.