Ce projet est cofinancé par l'Union européenne avec le fonds européen de développement régional

École doctorale SMRE n° 104
Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

Université de Lille

Spécialité doctorale "Énergétique, génie des procédés"

présentée et soutenue publiquement par

Louis AHOURÉ

Intensification des phénomènes de transfert via ultrasons dans les milli-réacteurs continus

Directeur de thèse : **Christophe ANDRE**
Co-directeur de thèse : **S. Amir BAHRANI**
Co-encadrant de thèse : **Odin BULLIARD-SAURET**

Soutenue le 2 juin 2023 devant le jury d'examen

M. Luc Fillaudeau,	DR INRAE, INSA Toulouse	Président
Mme. Laurie Barthe,	MCF (HDR), INP Toulouse	Rapportrice
M. Xiaofeng Guo,	Prof., Université Paris Cité	Rapporteur
Mme. Cathy Castelain,	DR CNRS., Université de Nantes	Examinatrice
M. Nicolas Gondrexon,	Prof., Université Grenoble Alpes	Examinateur
M. Christophe André,	EC (HDR), JUNIA Lille	Examinateur
M. S. Amir Bahrani,	MCF (HDR), IMT Nord Europe	Examinateur
M. Odin Bulliard-Sauret,	MCF, Université Grenoble Alpes	Examinateur
,		
Mme. Alina Ghinet,	EC (HDR), JUNIA	Invitée
Mme. Julie Bergraser,	Ing. Rech., MINAKEM Co.	Invitée
Mme. Marion Gaudeau,	Ing. Rech. (PhD), MINAKEM Co.	Invitée

IMT Nord Europe - CERI Énergie Environnement
JUNIA - Équipe Sustainable Chemistry
UMET - Processus aux Interfaces et Hygiène des Matériaux

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier JUNIA, Minakem Recherche, le FEDER (Fonds Européen de Développement Régional des Hauts-de-France) et l'université catholique de Lille pour le financement du projet de recherche.

Je remercie également Alina Ghinet qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche Sustainable Chemistry à JUNIA et Patrice Coddeville qui m'a accueilli au sein des locaux de son équipe de recherche Énergie Environnement à l'IMT Nord Europe sur le site Lahure, durant toute la durée de ma thèse.

Je tiens également à remercier Patrice Woisel qui m'a intégré au sein de son laboratoire UMET (Unité Matériaux Et Transformations) CNRS UMR 82 - Université de Lille ainsi qu'à tous les autres membres de l'équipe UMET qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse. Je remercie Christophe Van-Brussel pour sa disponibilité et son aide pour mes démarches administratives. Je remercie également tous les membres du collège doctoral et les intervenants pour les formations offertes durant mes trois premières années de thèse.

Mes remerciements vont également à Daniel Boujeard pour son soutien durant certaines tâches administratives comme le recrutement de stagiaire. Je remercie Véronique Frejek pour son aide dans les achats de matériel du banc d'essai. Je remercie également Élise Hertault pour sa gentillesse et son aide pour les achats de matériel du banc d'essai et pour l'organisation de mes déplacements scientifiques.

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées dans mes différents laboratoires d'affiliation en particulier mes collègues doctorants Souraya Osman, Feriel Yahiat, Elianne Youness, Appolinaire Kaboré, Charles Carré, Nouhaila El Hani, Masoud Moazzen. Une mention spéciale va à Charles Carré et Nouhaila El Hani pour avoir joué avec moi aux apprentis pompiers lorsque mon banc d'essai a été inondé suite à une chute d'eau provenant du toit du laboratoire. Une autre mention spéciale va à Masoud Moazzen pour son aide et les liens de téléchargement de plusieurs sites très utiles.

Mes remerciements vont également à Chrystèle Evrard et Sébastion Germain pour les conseils et le prêt de matériel pour le montage de mon banc expérimental.

Je remercie grandement les deux stagiaires qui m'ont apporté leur aide durant mon travail de thèse. Antoine Charles qui a débuté l'écriture du premier programme Matlab d'exploitation des résultats durant ma première année de thèse et Luc Howard qui a réalisé un grand nombre d'essais durant ma troisième année de thèse.

Mes remerciements vont également à mon Directeur de thèse Christophe André et mon encadrante industrielle Julie Bergraser pour m'avoir suivi tout le long de ma thèse et pour les remarques sur la

rédaction de mes productions scientifiques. Un grand merci à mon encadrante industrielle Marion Gaudeau et à mon encadrant académique Odin Bulliard-Sauret pour le suivi de ma thèse et pour l'effort et le temps consacré à réviser en détail mon manuscrit de thèse et mes autres productions scientifiques.

Un énorme merci à mon encadrant académique S. Amir Bahrani qui m'a suivi en présentiel durant toute ma thèse. Merci pour l'orientation dans les essais, l'exploitation des résultats et les conseils sur la rédaction des documents scientifiques. Mais plus important encore, un grand merci pour ton soutien moral et ton calme malgré le retard accumulé dans les travaux de la thèse. J'ai apprécié travailler avec toi et te regarder travailler avec tes autres doctorants a été pour moi des leçons de management.

Je remercie encore une fois toute mon équipe d'encadrement pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour leur patience.

Je remercie l'entreprise Sinaptec France pour la qualité du matériel vendu, en particulier Samuel Clere pour sa réactivité et ses réponses à mes questions sur le matériel Sinaptec. Je remercie également Artois plastique et les autres fournisseurs (Thorlabs, RS Components, etc) pour le matériel vendu.

Je remercie tous ceux que je n'ai pas cités et qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ma thèse.

Pour terminer un grand merci à mes parents pour m'avoir encouragé à poursuivre mes études jusqu'à la fin de ma thèse.

Table des matières

Tables de caractères **v**

Introduction générale **1**

1 Étude bibliographique **5**

1.1 Milieux fluidiques et transferts massiques 6

1.1.1 Définitions : fluide newtonien et suspension 6

1.1.2 Transferts massiques au sein d'un milieu fluidique 7

1.2 Les réacteurs 8

1.2.1 Les réacteurs et leurs modes de fonctionnement 8

1.2.2 Les réacteurs miniaturisés 10

1.2.3 Mélangeurs passifs et actifs 11

1.3 Les ultrasons 14

1.3.1 Les ondes acoustiques 14

1.3.2 Effets hydrodynamiques des ultrasons 15

1.3.3 Applications 19

1.3.4 Génération d'ultrasons 20

1.4 Les réacteurs ultrasonores 21

1.4.1 Réacteurs conventionnels ultrasonores 21

1.4.2 Mini-réacteurs ultrasonores 22

1.4.3 Colorimétrie et coefficients de mélange dans les mini-réacteurs ultrasonores . . 25

1.4.4 Études de référence 28

1.5 Synthèse de l'étude bibliographique 36

2 Matériel et méthodes **40**

2.1 Matériel . . . 41

2.1.1 Les composants du milli-canal ultrasonore . . . 41

2.1.2 Sonotrode . . . 43

2.1.3 Banc d'essai . . . 45

2.2 Méthodes de caractérisation . . . 47

2.2.1 Interaction entre la lumière et la caméra . . . 47

2.2.2 Colorimétrie pour l'étude du système liquide/liquide . . . 49

2.2.3 Binarisation pour l'étude du système liquide/solide . . . 52

2.3 Solutions, suspensions et protocoles expérimentaux . . . 56

2.3.1 Préparation des solutions et des suspensions . . . 56

2.3.2 Protocoles expérimentaux . . . 58

2.4 Synthèse de la présentation du matériel et des méthodes . . . 65

3 Résultats et discussions **68**

3.1 Mélange liquide/liquide (eau/solution colorée E133) . . . 69

3.1.1 Analyse spatio-temporelle du mélange . . . 69

3.1.2 Influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange . . . 74

3.1.3 Influence de la viscosité sur le mélange . . . 77

3.1.4 Mélange avec les ultrasons appliqués par intermittence . . . 81

3.1.5 Influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange avec les ultrasons continus et intermittents . . . 84

3.1.6 Synthèse des résultats liquide/liquide . . . 85

3.2 Mélange biphasique liquide/solide (eau/suspension de polyamide) . . . 86

3.2.1 Analyse de l'influence du seuil de binarisation sur les résultats . . . 86

3.2.2 Analyse qualitative d'un mélange . . . 89

3.2.3 Influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange . . . 92

3.2.4 Analyse qualitative de l'influence de la viscosité sur le mélange . . . 95

3.2.5 Mélange avec les ultrasons appliqués par intermittence . . . 98

3.2.6 Influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange avec les ultrasons continus et intermittents . . . 99

3.2.7 Synthèse des résultats liquide/solide . . . 101

Conclusion et perspectives **104**

Conclusion . . . 105

Perspectives . . . 111

Annexes **116**

A.1 Programme Matlab pour le calcul de la concentration normalisée et de l'écart-type spatial 117

A.2 Programme Matlab pour le calcul du coefficient de mélange liquide/liquide . . . 122

A.3 Programme Matlab pour le calcul de la différence des rapports surfaciques normalisés . 127

A.4 Écart-type de répétition pour les figures temporelles . . . 134

A.5 article : "Intensification of mixing in an ultrasonic flow reactor" . . . 137

Bibliographie **149**

Résumé **155**

Abstract **156**

Tables de caractères

Symboles	Significations	Unités
A	Surface	[m^2]
C	Concentration	[mol/l]
D	Coefficient de diffusion massique	[m^2/s]
d	Diamètre	[m]
E	Écart-type centré sur le mélange parfait	[-]
e	Densité d'énergie électrique	[J/ml]
F	Force	[N]
h	Hauteur	[mm]
I	Niveau de gris	[-]
J	Flux molaire	[mol/($m^2 \times s$)]
L	Dimension caractéristique	[m]
La	Largeur du canal	[mm]
m	Masse	[kg]
N	Nombre d'éléments dans la matrice	[-]
P	Puissance	[W]
Pm	Périmètre mouillé	[m]
Pr	Pression	[Pa]
Q	Débit volumique	[ml/min]
R	Rapport	[-]
r	Rayon	[m]
S	Section	[m^2]
Std	Écart-type standard	[-]
t	Temps	[s]
V	Volume	[ml]
v	Vitesse	[m/s]
x	Position dans la direction x (horizontal) dans le canal	[mm]
xy	Plan dans le repère xy	[-]
xz	Plan dans le repère xz	[-]
y	Position dans la direction y (vertical) dans le canal	[mm]
Z	Zone	[-]
z	Position dans la direction Z (hauteur) dans le canal	[mm]
Zi	Impédance acoustique	[kg/($m^2 \times s$)]
Δ	Différence	[-]
η	Coefficient de mélange	[-]
μ	Viscosité dynamique	[mPa×s]
ν	Viscosité cinématique	[m^2/s]

Indices	Significations
A	Soluté A
ar	Arrêt
B	Soluté B
b	Binaire
$E133$	Bleu brillant
c	Coloré
ca	Courant acoustique
$cycle$	Cycle
d	Distillé dans la zone de mélange
dis	Distillé avant la zone de mélange
$elec$	Électrique
er	Erreur
ext	Extérieur
f	Final
fl	Fluide
h	Hydraulique
i	Pixel i
in	Inertie
l	Longitudinal
m	Mélange
max	Maximum
mf	Mélange final
min	Minimum
o	Onde
opt	Optimum
p	Particule
ps	Passage
r	Relatif
rad	Radiation
ref	Référence
n	Normalisé
s	Surfacique
se	Seuil
$silence$	Silence
t_0	temps à 0 second
US	Ultrasons
v	Volume
x	Direction x
∞	Mélange parfait

Introduction générale

"Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme", cette citation ancestrale résume bien le principe de fonctionnement d'un réacteur. Dans cette étude le terme de réacteur désigne spécifiquement : "tout appareillage permettant de réaliser une réaction chimique ou biochimique, c'est-à-dire de transformer des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires [...] dans le but de produire une ou plusieurs espèces chimiques déterminées ou d'éliminer d'un mélange un ou plusieurs composés. Par contre, cette définition exclut les systèmes qui réalisent une réaction chimique à d'autres fins, par exemple la production d'énergie" [1].

Les réacteurs chimiques sont présents dans quasiment tous les secteurs de l'industrie, le génie des procédés et le génie chimique sont des disciplines créées afin d'en améliorer les performances et d'optimiser le fonctionnement des installations industrielles. Pour accomplir ces deux objectifs l'ingénieur peut être amené à transposer une opération discontinue en une opération continue ou à augmenter la sûreté de son installation par une meilleure maîtrise des conditions de réaction. Ces deux objectifs combinés ont amené à l'émergence de la miniaturisation dans le milieu industriel. La miniaturisation consiste à transposer des opérations usuellement réalisées dans des installations ayant des dimensions caractéristiques de l'ordre métrique, dans des installations possédant des dimensions de l'ordre millimétrique ou micrométrique. Ces mini-canaux (millimétriques et micrométriques) souvent étudiés pour des applications médicales [2] ont montré de grands avantages pour plusieurs applications industrielles [3] :

- La fabrication des unités de production est souvent réalisée sur commande, ce qui permet d'adapter la géométrie à l'opération. De plus, la production des espèces chimiques peut être réalisée à la demande, ce qui permet de réduire le stockage éventuel des produits dangereux.
- La compacité et la relative petite taille de l'installation facilite son déplacement.
- L'augmentation des capacités de production passe par une parallélisation des unités (canaux) de production, ce qui permet de passer directement de l'échelle des essais à celui de la production sans hypothèses lourdes sur les facteurs d'extrapolation.
- Le ratio surface/volume élevé permet une augmentation du phénomène de transfert thermique et un meilleur contrôle des conditions opératoires (température et pression), couplé à des faibles temps caractéristiques de mélange. Ces améliorations entraîneraient dans certains cas une augmentation de la sélectivité des réactions et de leurs rendements.
- Tous les avantages cités ci-dessus devraient entraîner nécessairement une augmentation de la sécurité du procédé grâce à la réduction des produits stockés, la suppression des facteurs d'extrapolation et l'augmentation du contrôle des conditions opératoires du réacteur.

Cependant, les faibles débits (0,1 ml/h à quelques l/h) mis en œuvre dans ces mini-canaux induisent un régime d'écoulement laminaire pouvant entraîner un faible mélange convectif et une augmentation des risques de bouchon durant la manipulation de solide. Pour résoudre le problème du mélange, différents obstacles placés sur le parcours de l'écoulement, appelés mélangeurs passifs

[4], ont été développés, mais ceux-ci augmentent les risques de colmatage. Afin d'éviter cela, une seconde famille de mélangeurs, dit actifs [4] car mettant en œuvre une source d'énergie externe à l'écoulement, peuvent être mis en place afin de produire de l'agitation au sein du canal sans obstacles à l'écoulement. Les mélangeurs ultrasonores font partie des mélangeurs actifs. Ceux-ci déjà utilisés dans le milieu industriel ont permis l'émergence de la sonochimie. Les réacteurs sonochimiques bénéficient principalement de deux phénomènes acoustiques [5] :

— La cavitation acoustique, qui est le phénomène majeur dans les réacteurs sonochimiques, peut être définie comme la génération, la croissance et l'implosion des microbulles composées d'un mélange de gaz dissous et de vapeur du liquide, lorsque le fluide est soumis à une irradiation ultrasonore. L'implosion des bulles libère localement une grande quantité d'énergie sous forme de micro-jets et d'ondes de pression.

— Le courant acoustique, plus communément appelé "acoustic streaming", est la génération de turbulence locale et de micro-circulation dans le liquide soumis aux irradiations ultrasonores.

En raison de ces propriétés, les réacteurs sonochimiques peuvent être utilisés efficacement dans divers processus chimiques et physiques [5]. Plusieurs réacteurs miniaturisés ont montré leur efficacité dans différents domaines d'application comme le mélange acoustique [6][7], l'émulsion [8], la synthèse chimique [9], la cristallisation [10], le traitement de l'eau [11], etc. En résumé l'adjonction d'ultrasons à la miniaturisation des réacteurs conventionnels permet d'augmenter les rendements de réactions, les ratios surfaces/volumes et par conséquent la sécurité des réactions tout en évitant les inconvénients associés aux écoulements laminaires et à la sensibilité à l'encrassement. Ce qui fait d'eux d'éventuels réacteurs "futuristes" pouvant être utilisés dans les prochaines installations industrielles. Néanmoins, il reste des problèmes à résoudre avant le déploiement de ces réacteurs dans le milieu industriel, notamment des problèmes liés à la complexité de leur conception, la difficulté à homogénéiser le champ ultrasonore dans tout le réacteur ainsi que le coût d'installation et de production.

Ce travail de thèse a été réalisé dans la cadre du projet MERCUS (Mini Échangeur-Réacteur Continu UltraSonore). Il a été financé par le FEDER (Fonds Européen de Développement Régional des Hauts-de France), l'entreprise MINAKEM Recherche, l'école d'ingénieur JUNIA et l'Institut Mines-Télécom Nord Europe. Le travail de recherche a également reçu le soutien financier de la Commission de Recherche de l'Université Catholique de Lille et de la Fondation de la Catho de Lille. L'installation et l'ensemble des recherches ont été réalisés au sein du laboratoire d'accueil IMT Nord Europe, dans le CERI EE, sur le site Lahure à Douai.

Les performances de mélange à l'intérieur d'un milli-canal ultrasonore sont étudiées dans cette thèse. Pour réaliser cette étude un prototype de réacteur ultrasonore a été conçu. Dans celui-ci, deux types de mélanges sous ultrasons ont été étudiés grâce à des visualisations post-traitées en niveau de gris. La première étude porte sur le mélange entre deux fluides miscibles, l'un coloré et l'autre transparent. La seconde étudie le mélange entre un fluide chargé en particules et l'autre non. Pour ces deux types de mélanges, l'influence du débit volumique, de la puissance ultrasonore, de la viscosité des fluides et du pourcentage temporel d'application des ultrasons sur les performances de mélange a été étudiée, dans le but de déterminer les conditions opératoires menant à un optimum en terme d'homogénéité de mélange et d'efficacité énergétique. Les essais ont été réalisés sans réaction afin d'analyser principalement les mécanismes de transfert de matière liés aux ultrasons dans le canal. Le travail réalisé est présenté dans ce manuscrit à travers trois chapitres.

— Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les milieux fluidiques (fluide newtonien et suspension) et les transferts massiques avant de poursuivre sur les réacteurs et leurs modes de fonctionnement. Ce chapitre continue sur la description des ultrasons et des phénomènes acoustiques puis se poursuit par une présentation non exhaustive des réacteurs et mini-réacteurs (millimétriques et micrométriques) ultrasonores rencontrés dans la littérature

et des méthodes d'analyse par colorimétrie utilisées pour étudier le mélange. Ce chapitre se termine en présentant des études références sur le mélange liquide/liquide dans les mini-canaux continus ultrasonores et sur la répartition de particules dans un fluide irradié par les ultrasons.

— Le deuxième chapitre présente le dispositif expérimental, les méthodes d'analyse par traitement d'images en niveau de gris et les grandeurs caractéristiques avant de finir par la préparation des solutions, les protocoles expérimentaux et les essais réalisés.

— Le troisième chapitre traite respectivement du mélange liquide/liquide et liquide/solide réalisés dans notre milli-canal avec les ultrasons. Pour chaque type de mélange les résultats expérimentaux sont présentés dans l'ordre suivant : analyse spatio-temporel, influence du débit et de la puissance électrique du transducteur, influence des ultrasons intermittents et influence du couple puissance/débit.

Le corps de texte se termine par une synthèse des trois chapitres avant de proposer des perspectives pour les travaux post-thèse. En annexe, on retrouve les programmes Matlab utilisés pour l'obtention des résultats, les écarts types de répétition des courbes temporelles et l'article intitulé "Intensification of mixing in an ultrasonic flow reactor" publié par notre équipe de recherche dans le journal "Chemical Engineering and Processing - Process Intensification". Le document se clôture par un résumé en français puis en anglais.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Ce chapitre a pour but de transmettre uniquement les informations théoriques générales nécessaires à la compréhension de l'étude. Il commence par donner les définitions du fluide newtonien et de la suspension qui ont été les deux systèmes mis en oeuvre durant les essais. Puis, les réacteurs/mélangeurs et leurs modes de fonctionnement sont présentés et plus particulièrement les réacteurs/mélangeurs miniaturisés. Une partie théorique portant sur les ultrasons, leur méthode de génération, et leurs effets hydrodynamiques, est ensuite abordée, afin d'introduire les réacteurs et les mini-réacteurs (millimétriques et micrométriques) ultrasonores. Puis, ce chapitre se poursuit en présentant comment la colorimétrie est utilisée pour caractériser le mélange dans les mini-réacteurs ultrasonores, avant de se terminer par la présentation des résultats de la littérature sur le mélange liquide/liquide et liquide/solide qui ont servi de référence pour notre étude.

1.1 Milieux fluidiques et transferts massiques

1.1.1 Définitions : fluide newtonien et suspension

La viscosité est une propriété du fluide qui quantifie à l'échelle macroscopique la résistance au mouvement du fluide due aux interactions, aux collisions et aux associations moléculaires. Dans le cas où un fluide est confiné entre deux plaques d'une distance h beaucoup plus petite que la taille caractéristique des plaques, la mise en mouvement uniquement d'une plaque à vitesse constante crée un gradient de vitesse au sein du fluide selon la hauteur h (fig. 1.1a). Le fluide est qualifié de newtonien si la force tangentielle par unité de surface F/A est proportionelle au rapport $\partial v_x/\partial z$. Le rapport F/A donne une densité surfacique de force qui correspond à la contrainte de cisaillement exercée sur le fluide, tandis que le ratio $\partial v_x/\partial z$ donne l'inverse d'un temps qui correspond au gradient de vitesse du fluide. Le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs représente la viscosité dynamique μ [12] qui est une grandeur intensive. Dans le cas du fluide newtonien, le traçage de l'évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement γ montre que la déformation du fluide (ou le déplacement du fluide) est proportionnelle aux forces qu'il subit (fig. 1.1b). Les fluides présents dans les milieux réactionnels ont très souvent un comportement newtonien, cependant d'autres comportements existent comme ceux des fluides rhéofluidifiants (diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement), rhéoépaississants (augmentation de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement), etc [13].

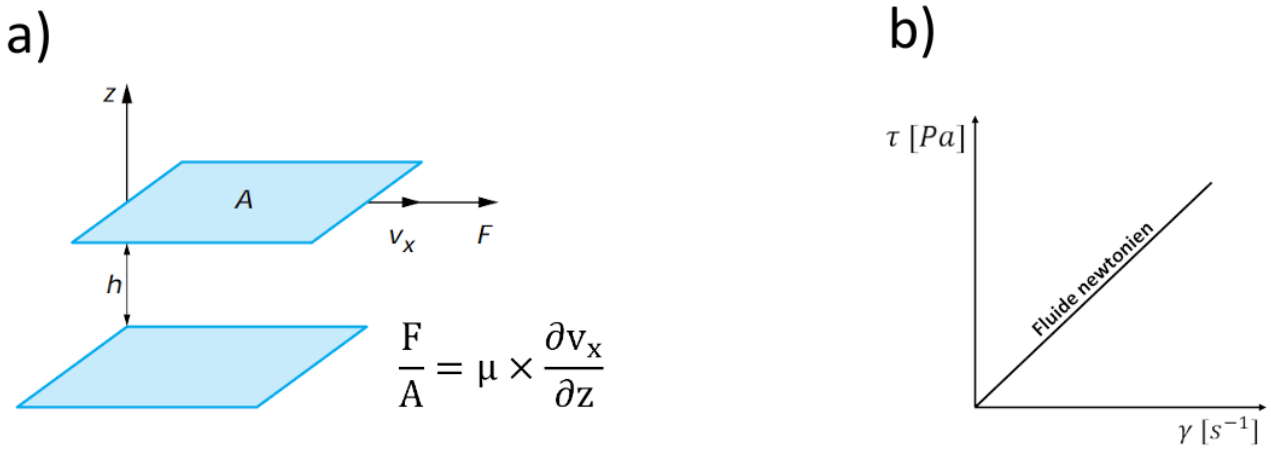


FIGURE 1.1 – Schéma explicatif de la relation entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse dans le cas d'un fluide newtonien (a) [12]. Représentation de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les fluides newtoniens (b).

Une suspension consiste en la dispersion d'un solide insoluble dans un liquide. C'est donc un système hétérogène constitué d'une phase solide dispersée, représentée par des solides possédant généralement une taille allant du micromètre au millimètre, et d'une phase continue représentée par le liquide. Ce système est instable, les particules en suspension sédimentent et finissent au fond du liquide ou à l'inverse elles flottent à la surface. Il peut également y avoir une agglomération des particules. Même s'il existe plusieurs théories autour de la sédimentation [14] et de l'agglomération [15] des particules en suspension, ces phénomènes restent complexes et difficiles à prédire. L'utilisation d'agent chimique dans la solution ou l'agitation du système permet de limiter ces effets. Les particules maintenues en suspension peuvent jouer le rôle de catalyseur dans certains réacteurs [1].

1.1.2 Transferts massiques au sein d'un milieu fluidique

Le milieu fluidique est le siège de plusieurs mouvements de la matière, ceux-ci peuvent être classifiés dans deux modes de transfert massique : la diffusion massique et l'advection massique.

La diffusion massique est issue de l'agitation thermique (mouvement brownien) et est responsable de l'homogénéisation irréversible d'un champ de concentration d'une espèce chimique en solution dans un solvant. En absence de gradient de pression et de gradient de température, l'espèce chimique migre vers les zones de concentration inférieure. Le gradient de concentration est donc la force motrice de la diffusion massique. L'expression du flux molaire dans le milieu est donnée par la loi de Fick [16] :

$$\overrightarrow{J_A} = -D_{AB} \times \overrightarrow{grad}\, C_A \tag{1.1}$$

Où $\overrightarrow{J_A}$ [mol/(m$^2\times$ s)] représente le vecteur densité de flux molaire de diffusion de l'espèce A au sein du fluide B, D_{AB} [m^2/s] est le coefficient moléculaire de diffusion de l'espèce A au sein du fluide B, C_A [mol/m^3] est la concentration de l'espèce A dans le fluide B.

L'advection massique, définit le transport d'une grandeur scalaire (concentration d'une espèce, enthalpie, champ de température) ou vectorielle (quantité de mouvement, vorticité) sous l'effet d'un champ de vitesse. Le champ de vitesse peut être produit de différentes façons. On parle de convection forcée lorsqu'il est produit par un gradient de pression et on parle de convection "naturelle" lorsqu'il est produit par un gradient de masse volumique issu de la thermique. Mais le gradient de masse volumique peut aussi être produit par un gradient de salinité comme dans les océans, etc.

Lorsqu'un fluide newtonien circule dans un canal de taille micrométrique ou millimétrique, l'écoulement est généralement laminaire, les lignes de courant sont parallèles et le champ de vitesse est parfaitement prédictible (fig. 1.2a). Dans ce cas, la diffusion massique et les conditions de pression, température et de vitesse imposées ne sont pas suffisantes pour générer tous les transferts de matière nécessaires au fonctionnement optimal de l'opération souhaitée. L'opérateur utilise donc des mélangeurs passifs ou actifs pour rajouter de l'agitation dans le système. Ceux-ci peuvent générer de l'advection chaotique ou de l'advection turbulente :

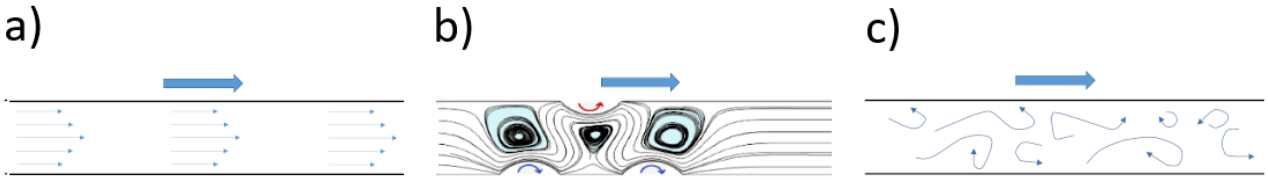


FIGURE 1.2 – Schéma des lignes de courant d'un écoulement laminaire dans un canal (a). Schéma des lignes de courant provoquées par trois rouleaux rotatifs, pour générer de l'advection chaotique dans un canal (b) [17]. Schéma des lignes de courant d'un écoulement turbulent dans un canal (c).

— L'advection chaotique désigne les écoulements avec des trajectoires complexes (fig. 1.2b). Ils sont régis par des lois d'évolution déterministes qui deviennent imprévisibles au bout d'un temps relativement court [17].
— L'advection turbulente désigne les écoulements possédant une vitesse qui varie dans le temps et dans l'espace de façon aléatoire (fig. 1.2c). La prédiction de la fluctuation de vitesse locale n'est pas possible sur une longue période. Le comportement de ce type d'écoulement est étudié par une approche statistique [18].

1.2 Les réacteurs

1.2.1 Les réacteurs et leurs modes de fonctionnement

Le réacteur est l'élément essentiel des unités de production chimique. Il est présent dans différents secteurs de l'industrie (raffineries, complexes métallurgiques, usines chimiques ou parachimiques, etc), sa fonction est d'accueillir une ou plusieurs réactions chimiques. Plusieurs facteurs permettent de caractériser une réaction chimique [1] :

- Les espèces chimiques mises en jeu et les relations stoechiométriques entre elles.
- La nature des phases (liquide, gaz, solide) présentes durant la transformation chimique.
- Le mode d'activation de la réaction (thermique, catalytique, radiation, etc).
- La cinétique formelle de la réaction associée au chemin réactionnel, qui est exprimée par une expression mathématique.

Parmi toutes les caractéristiques citées, la nature des phases présentes peut être utilisée pour classifier les réacteurs. Ceux-ci peuvent être séparés en deux catégories [1] :

- Les réacteurs monophasiques, constitués d'une phase dans laquelle se trouvent un fluide ou plusieurs fluides miscibles.
- Les réacteurs polyphasiques, constitués de plusieurs phases (gaz, liquide, solide).

Le mode de fonctionnement peut également servir de critère de classification. Alors, les réacteurs sont une nouvelle fois séparés en deux catégories : les réacteurs discontinus et les réacteurs continus [1].

Le mode de fonctionnement discontinu est constitué de trois étapes. Dans la première étape, les réactifs sont chargés dans le réacteur. Dans la deuxième étape, une ou plusieurs réactions ont lieu. Dans la dernière étape, les produits et les réactifs restants dans le réacteur sont récupérés. Ce mode de fonctionnement peut également être qualifié de système fermé (fig. 1.3a) car durant les transformations chimiques il n'y a pas de flux de matière entrant ou sortant du système. Cependant, il existe une variante du mode de fonctionnement discontinu, appelée système semi-continu (fig. 1.3b et fig. 1.3c). La différence est que durant l'étape réactionnelle, des réactifs sont introduits (fig. 1.3b) ou des produits sont récupérés (fig. 1.3c). Néanmoins tous les systèmes cités ci-dessus fonctionnent en régime transitoire avec la composition du milieu qui varie au cours du temps.

Dans le mode de fonctionnement continu (fig. 1.4), le système opère en régime stationnaire. Une fois celui ci atteint, l'introduction des réactifs, la transformation chimique et la récolte des produits se déroulent de manière continue dans le temps avec la composition du milieu réactionnel qui reste stable au cours du temps. Par opposition avec le système fermé, ce mode de fonctionnement est appelé système ouvert, car le réacteur est traversé par un écoulement. Dans ce système, les écoulements peuvent être simplifiés par deux modèles permettant d'introduire deux réacteurs idéaux [1] :

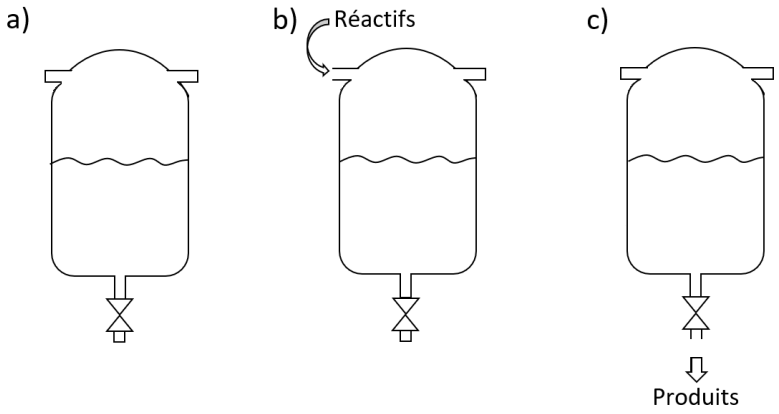


FIGURE 1.3 – Schéma du réacteur fermé (a). Schéma du réacteur semi-continu avec introduction des réactifs (b). Schéma du réacteur semi-continu avec récupération des produits (c).

— La cuve parfaitement agitée continue (fig. 1.4a), dans laquelle les réactifs en entrée sont dispersés brusquement dans le réacteur. Ainsi, les grandeurs (concentration C_{A_2}, pression Pr, température T, volume V) qui caractérisent le milieu réactionnel sont uniformes et constantes. La plage des temps de séjour est grande, il peut y avoir un court-circuit (aussitôt la molécule entrée, elle est expulsée du réacteur) mais également une recirculation (la molécule tourne de manière indéfinie dans le réacteur).

— Le réacteur tubulaire (fig. 1.4b), qui est traversé par un écoulement piston, les tranches de fluide y entrent successivement puis y circulent l'une après l'autre en étant en contact mais sans se mélanger. Les réactifs avancent en même temps que le milieu tout au long du tube, en se transformant progressivement, donc il n'y a qu'un temps de séjour (toutes les molécules passent le même temps dans le réacteur).

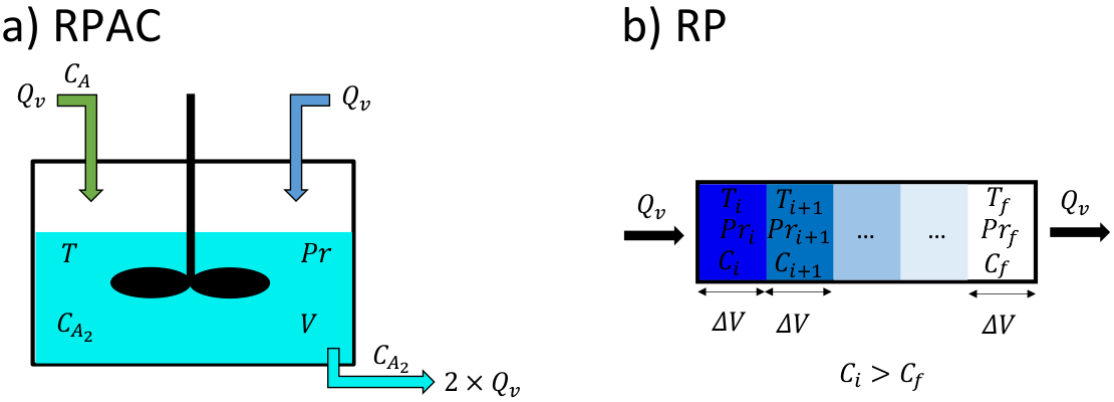


FIGURE 1.4 – Schéma des réacteurs idéaux (C : concentration, Q_v : débit, Pr : pression, T : température, V : volume). Schéma du Réacteur (cuve) Parfaitement Agité Continu RPAC (a). Schéma du Réacteur Piston (tubulaire) RP (b).

Dans le cas réel, aucun réacteur rencontré dans l'industrie présente toutes les caractéristiques d'un de ces deux modèles idéaux mais dans la mesure où le réacteur s'en rapproche suffisamment, l'analyse de son mode de fonctionnement est faite sur la base d'un de ces deux modèles ou d'une combinaison des deux, en apportant des termes correctifs si nécessaire. Il existe également des réacteurs en forme de colonne comportant plusieurs étages (colonne à plateaux). Chaque étage peut être modélisé comme un réacteur connecté aux autres par un circuit hydraulique. La mise en contact des réactifs

peut se faire par différents modes de circulation des espèces dans le réacteur (co-courant, courants croisés, contre-courant). Pour produire une substance, le choix du type de réacteur et du mode de fonctionnement dépend de plusieurs facteurs (vitesse de la réaction, les phases dans le milieu réactionnel, etc). Pour une réaction chimique lente (quelques secondes ou plus), le choix se portera davantage sur une cuve agitée fermée en fonctionnement discontinu. Dans le cas contraire, pour une réaction chimique rapide (une demi-seconde ou moins), le choix se portera plutôt sur un réacteur tubulaire en fonctionnement continu. Les réacteurs étagés quant à eux sont souvent utilisés lorsque le milieu réactionnel comporte deux phases fluides (gaz + liquide ou liquide + liquide) avec le mode de circulation contre-courant. Le tableau de la figure 1.5 montre plusieurs applications présentes dans l'industrie, avec la classification des réacteurs introduite dans cette section.

Phases en présence		**Mode d'opération**			
		Discontinu	**Continu**		
			Tubulaire	**Étagé**	**Parfaitement agité**
Une seule phase fluide	Gaz	(1)	(3) Vapocraquage	(1)	(1)
	Liquide	(3) Polymérisation	(2) Production d'urée	(2) Polymérisation	(3) Estérification
Deux phases fluides	Gaz + liquide	(3) Fermentation	(3) Absorption de polluants	(2) Oxydations d'hydrocarbures	(3) Traitement biologique d'eaux
	Liquide + liquide	(2) Sulfonation d'aromatiques	(2) Hydrolyse d'esters	(2) Polymérisation en émulsion	(2) Nitration d'aromatiques
Fluides + solide catalyseur		(3) Hydrogénations	(3) Lit fixe (1) Lit mobile Reformage	(1) Lit fluide à étages	(3) Lit fluide Cracking catalytique
Fluides + solides		(2) Régénération de catalyseurs	(2) Lit mobile Haut fourneau	(2) Lit fluide Grillage de minerais	(2) Combustion en lit fluidisé
Fréquence d'utilisation : (1) plus rarement rencontré ; (2) souvent rencontré ; (3) réalisation préférée.					

FIGURE 1.5 – Classification des réacteurs et exemples d'application. [1]

1.2.2 Les réacteurs miniaturisés

1.2.2.1 Structures et conceptions

Les réacteurs miniaturisés sont souvent de forme tubulaire et ils fonctionnent en continu. Il existe dans la littérature différents types de réacteurs miniaturisés, leur conception et leur forme dépendent de l'application souhaitée (synthèse, émulsion, polymérisation, etc). Ces dispositifs sont le plus souvent en forme de "T", "Y" (fig. 1.6a) ou de serpentin (fig. 1.6b). Les matériaux de fabrication les plus répandus sont les céramiques, les polymères, l'acier inoxydable et le silicium. Les mini-réacteurs peuvent être classés en deux catégories : les mini-réacteurs de type puce (majoritairement pour les dispositifs micrométriques) et les mini-réacteurs capillaires (pour les dispositifs micrométriques et millimétriques). Les microréacteurs de type puce offrent plusieurs avantages, notamment un meilleur contrôle des transferts thermiques et des transferts de matière et l'intégration de nombreux procédés (émulsion, synthèse, cristallisation, etc) au sein du réacteur. Leurs procédés de fabrication sont principalement issus de l'industrie de la microélectronique, avec quelques adaptations. Des procédés de gravure sèche ou humide sont utilisés pour créer des canaux sur des plaques de silicone ou de verre (fig. 1.6c). Ces réacteurs permettent de visualiser l'écoulement et la progression de la réaction mais sont limités dans leur conception en raison de la difficulté à créer des structures avec un haut ratio hauteur/largeur de la section rectangulaire du canal. Les dispositifs conçus à base de polymères (par

exemple le polydiméthylsiloxane (PDMS), le polyméthacrylate de méthyle acrylique (PMMA), le polycarbonate et le téflon) peuvent être utilisés pour la préparation de mini-réacteurs accueillant des réactions enzymatiques. Ceux en acier inoxydable sont des capillaires ou des plaques gravées fixées les unes sur les autres. [19]

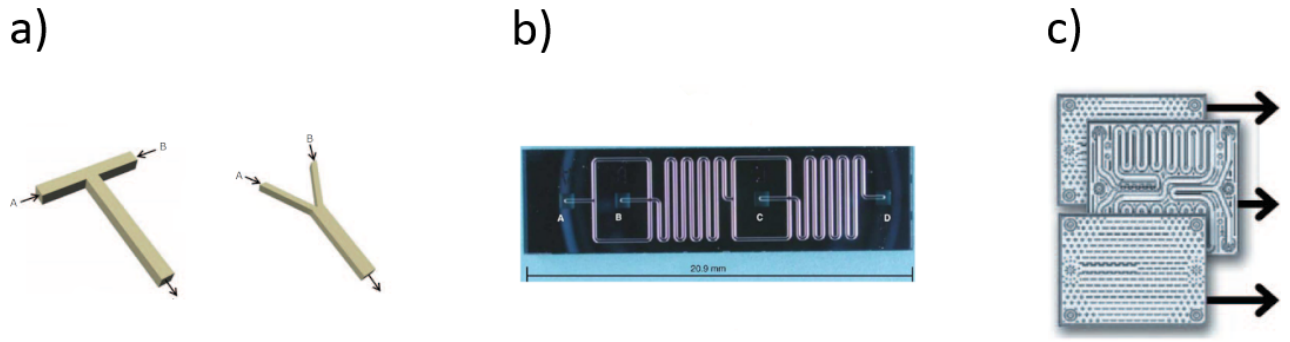


FIGURE 1.6 – Schémas des microréacteurs en "T" et en "Y" [3] (a). Microréacteur en serpentin en silicone [19] (b). Microréacteur constitué de plaques gravées en verre [3] (c).

1.2.3 Mélangeurs passifs et actifs

La taille caractéristique des mini-canaux (de l'ordre du millimètre et inférieur) et les écoulements de faibles vitesses qui les traversent (≈ 1 mm/s) entraînent des nombres faibles de Reynolds. L'écoulement dans ces canaux sera donc laminaire dans la quasi-totalité des cas. Le phénomène de transfert de matière prépondérant est la diffusion massique, qui est beaucoup moins efficace que la turbulence pour uniformiser le système. Lorsque le transfert de masse n'est pas suffisant, l'homogénéisation du système passe par l'utilisation de mélangeurs passifs ou actifs [20–22].

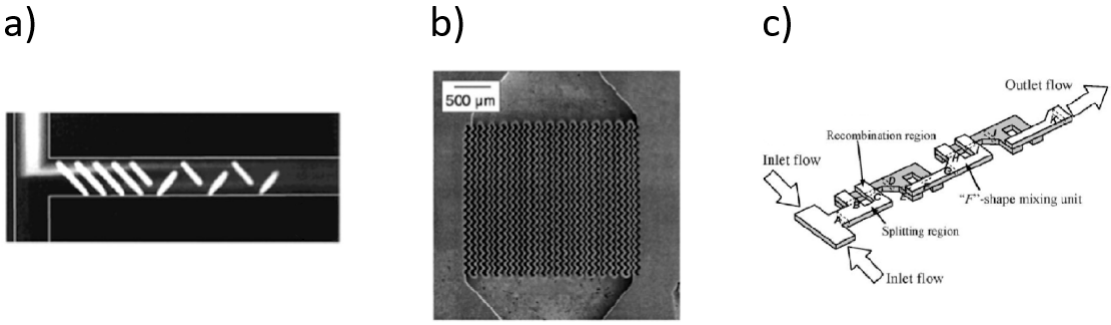


FIGURE 1.7 – Mélangeur passif avec des rainures sur les parois (a). Mélangeur passif avec une structure complexe dans le parcours de l'écoulement (b). Mélangeur passif avec un cheminement complexe du canal (c). [23]

Les mélangeurs passifs sont obtenus en modifiant la structure ou la configuration des canaux. Il y a différentes possibilités : créer des aspérités (creux, bosses, piques, etc) à la paroi (fig. 1.7a), mettre une structure complexe dans le parcours de l'écoulement (fig. 1.7b), créer un canal avec un cheminement complexe (fig. 1.7c), etc. Toutes ces modifications ont deux objectifs : générer de l'advection chaotique ou mélanger des films de fluides de composition différente. Une fois intégrés aux réacteurs, les mélangeurs passifs ne sont plus modifiables. L'avantage est qu'ils ne présentent pas de pièce mobile ce qui facilite leur construction et leur fonctionnement. Cependant, la qualité du

mélange n'est pas pilotable, elle dépend des paramètres opératoires. Les mélangeurs passifs doivent donc être dimensionnés spécifiquement en fonction de ces dernières. De plus ces structures peuvent générer des pertes de charges supplémentaires (augmentant les dépenses énergétiques), des volumes stagnants et l'augmentation des risques de bouchon.

Les mélangeurs actifs font intervenir une source d'énergie externe activant un mécanisme physique dont le but est de perturber l'écoulement et de générer du mélange à l'intérieur du canal. L'énergie apportée est pilotable, ce qui permet d'adapter le processus de mélange aux conditions opératoires extérieures telles que le débit de réactifs ou les transferts thermiques. Cependant, ces dispositifs sont plus coûteux et plus complexes à fabriquer que les mélangeurs passifs. Parmi les mélangeurs actifs, six des plus répandus sont présentés ci-dessous [23] :

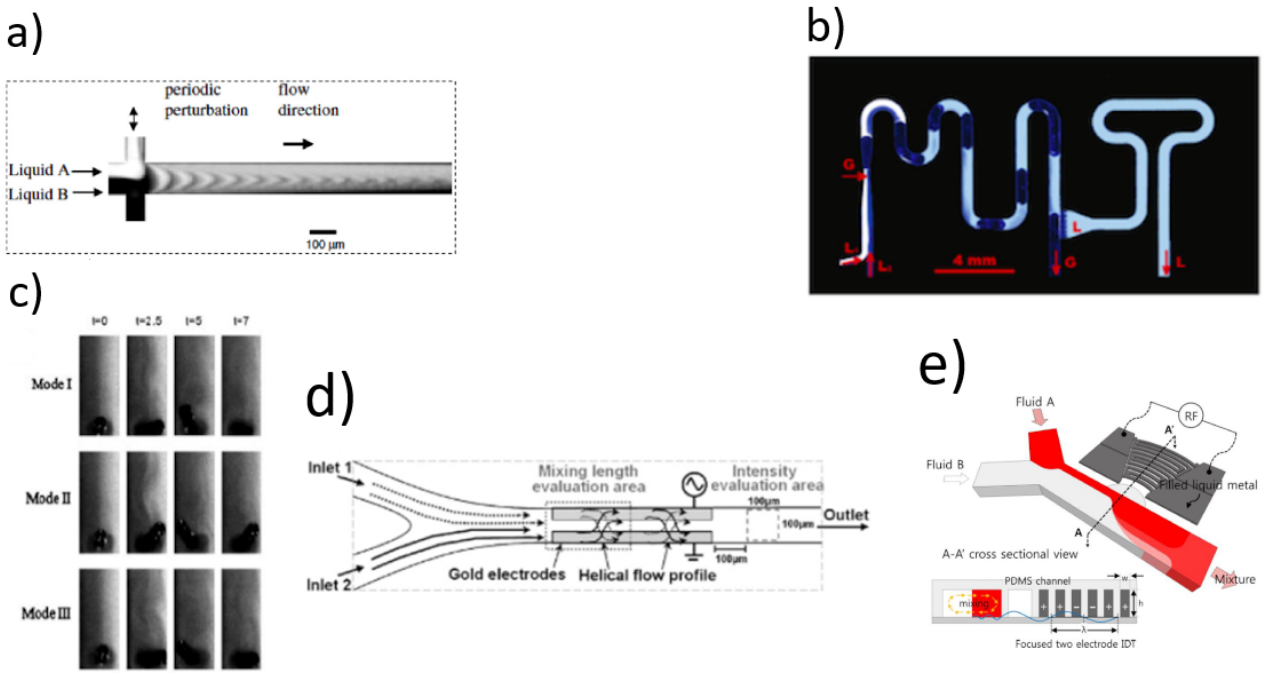


FIGURE 1.8 – Mélangeur à pulsation [23] (a). Mélangeur multiphase [23] (b). Mélangeur magnétique avec trois trajectoires différentes de la tige aimantée [23] (c). Mélangeur électrocinétique [23] (d). Mélangeur acoustique [7] (e).

— Le mélangeur à pulsation fonctionne en faisant circuler dans le canal des écoulements pulsés, périodiquement, ce qui permet de générer de l'agitation dans le canal. (fig. 1.8a)

— Le mélangeur multiphase fonctionne en intégrant du gaz dans le canal. L'intérieur de celui-ci est donc composé de parties remplies uniquement de gaz et d'autres remplies de liquide. Dans ces dernières, de l'advection chaotique est générée, permettant ainsi de mélanger les espèces présentes. (fig. 1.8b)

— Le mélangeur magnétique fonctionne en intégrant dans le canal une pièce ou des particules magnétiques, celles-ci se mettent en mouvement à l'activation d'un champ magnétique rotatif qui génère de l'agitation dans le canal. (fig. 1.8c)

— Le mélangeur thermique induit le mélange en imposant un gradient de température au canal.

— Le mélangeur électrocinétique utilise des électrodes dans les canaux pour créer une double couche électrique. Une fois celle-ci formée, un champ électrique externe entraîne le mouvement du fluide non chargé dans la direction du champ électrique. (fig. 1.8d)

— Le mélangeur acoustique génère des fluctuations de pression acoustique dans le canal pour provoquer le mélange (fig. 1.8e). C'est ce type de mélangeur qui est étudié dans cette thèse. Pour comprendre plus en détail ses mécanismes de mélange, il faut connaître les bases sur les ultrasons et leurs effets.

1.3 Les ultrasons

1.3.1 Les ondes acoustiques

Les ultrasons représentent les ondes mécaniques élastiques dont la fréquence est supérieure à 16 kHz (seuil d'audibilité de l'oreille humaine) [1].

Une onde mécanique élastique est un transport d'énergie sans transport de matière dans un milieu matériel. Ce transport d'énergie se produit par la propagation d'une perturbation de proche en proche dans le milieu matériel, qui se manifeste par l'oscillation des molécules du milieu autour de leur point d'équilibre (fig. 1.9). Ce n'est donc pas un déplacement global de la matière. L'onde se caractérise par sa fréquence, son amplitude et sa longueur d'onde (fig. 1.9). La fréquence est le nombre d'oscillations par unité de temps. L'amplitude est la distance maximale parcourue par la molécule par rapport à son point d'équilibre. La longueur d'onde est la distance séparant deux molécules consécutives à leur amplitude maximale. L'onde peut se déplacer de manière progressive ou elle peut être stationnaire [24] :

— Une onde progressive se caractérise par une variation des maxima et des minima d'amplitude de l'onde, dans l'espace et au cours du temps.

— Une onde stationnaire a une intensité constante au cours du temps, c'est à dire que les positions des maxima d'amplitude (antinodes) et des minima d'amplitude (nodes) sont fixes dans l'espace (fig. 1.9). Les systèmes traversés par une onde stationnaire sont qualifiés d'accordés.

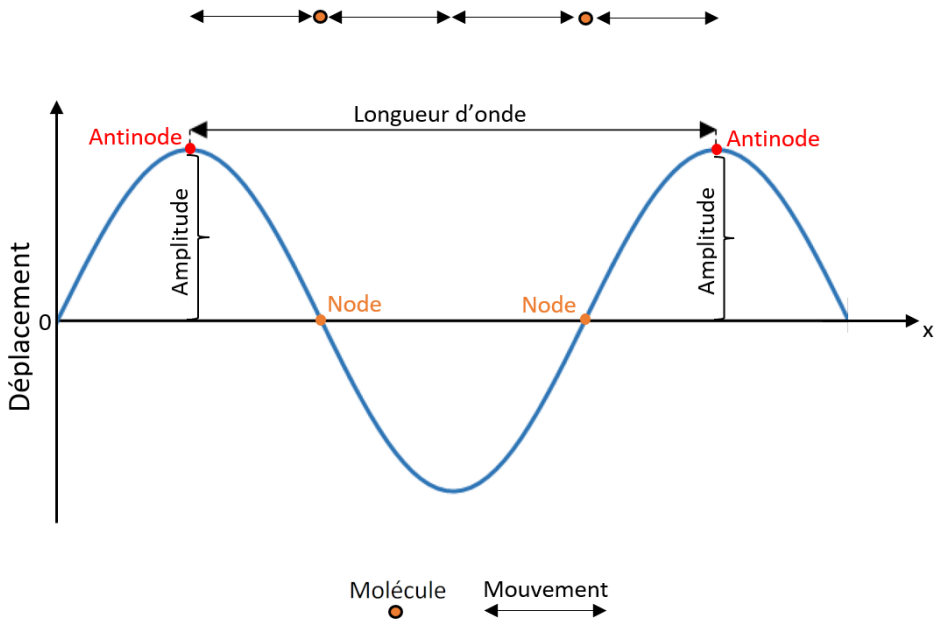


FIGURE 1.9 – Oscillation d'une onde mécanique élastique longitudinale stationnaire qui se propage (dans la direction x) dans un milieu matériel par le mouvement de va-et-vient des molécules autour de leur point d'équilibre.

1. Certains documents de la littérature placent ce seuil à 20 kHz.

Le passage de l'onde crée une alternance entre les zones de surpression et de dépression, le long de son chemin. Cela entraîne respectivement une augmentation et une diminution de la masse volumique. L'onde se déplace dans le milieu de manière transversale ou longitudinale [24] :

— Une onde transversale provoque une déformation du milieu perpendiculaire à la direction de sa propagation.
— Une onde longitudinale provoque une déformation du milieu colinéaire à la direction de sa propagation.

Dans le cas des ondes longitudinales, comme le son, lorsque l'onde (flèche noire) traverse l'interface entre un milieu 1 et un milieu 2 possédant des propriétés physiques différentes (fig. 1.10), une partie de l'onde est réfléchie (flèche rouge) et l'autre est transmise (flèche verte) au milieu 2. La transmission dépend d'une grandeur propre à chaque milieu, appelée impédance acoustique (Zi). Cette grandeur représente la résistance qu'oppose le milieu au mouvement, lorsqu'il est soumis à une force périodique. L'impédance acoustique dépend de la masse volumique du milieu ρ et de la vitesse de l'onde dans le milieu v_o. Plus les impédances des deux milieux sont proches, plus la transmission de l'onde entre les deux milieux est grande.

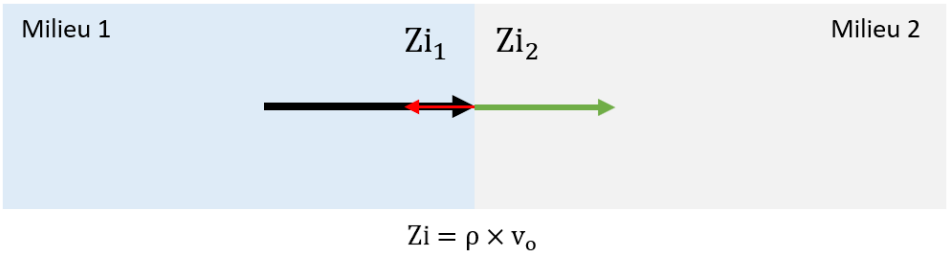


FIGURE 1.10 – Schéma du passage d'une onde (flèche noire) d'un milieu 1 à un milieu 2.

1.3.2 Effets hydrodynamiques des ultrasons

Durant sa traversée dans le milieu, l'onde est atténuée. Cela est dû à la dissipation visqueuse, qui représente le frottement des particules du milieu entre elles. Cette dissipation d'énergie peut générer des courants acoustiques. De plus, les fluctuations de pression causées par le passage de l'onde peuvent générer de la cavitation acoustique.

1.3.2.1 Courant acoustique

Les courants acoustiques, également appelés "acoustic streaming", regroupent l'ensemble des mouvements de liquide provoqués par la dissipation de l'énergie acoustique dans le milieu suite au passage de l'onde sonore. Cette dissipation de l'onde produit un gradient de pression entre la source (pression maximale) et le reste du milieu, entraînant un écoulement à débit massique nul (recirculation). La littérature référence trois types de courant acoustique [24] :

— À l'échelle macroscopique, la dissipation de l'énergie acoustique induit la formation d'un gradient de pression, au sein du fluide, orienté selon la propagation de l'onde acoustique. Celui-ci génère un mouvement de liquide rotationnel dans le milieu. Ce type de courant est appelé "Eckart streaming". (fig. 1.11a)

— Des écoulements rotationnels similaires aux écoulements d'Eckart se produisent à une échelle plus petite sur une couche visqueuse proche des parois solides du milieu. Ce type de courant est appelé "Rayleigh streaming". (fig. 1.11a)

— Des micro-convections (également appelées courants acoustiques de type Schlichting) se développent à côté des surfaces oscillantes (solide, bulle, etc), sous forme d'écoulements rotationnels dans le milieu. (fig. 1.11b)

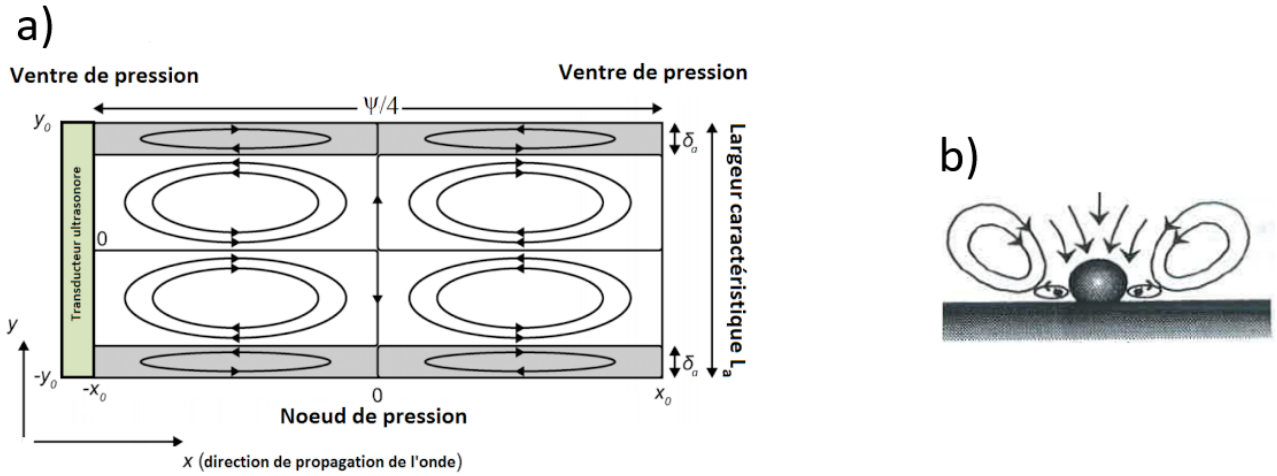


FIGURE 1.11 – Représentation schématique des écoulements d'Eckart et des écoulements dans une couche visqueuse d'épaisseur δ_a, dans un milieu traversé par une onde acoustique de longueur d'onde ψ [25] (a). Représentation schématique des micro-convections à côté d'un solide dans un milieu traversé par une onde acoustique [26] (b).

Les ultrasons à haute fréquence (>100 kHz) sont davantage atténués durant leur passage dans le liquide, ce qui favorise la formation des courants acoustiques. Tout comme l'augmentation de la puissance acoustique qui favorise elle aussi l'augmentation de l'intensité de l'onde acoustique en permettant l'apparition d'un gradient de pression de plus forte intensité. Une longueur d'onde supérieure à la dimension caractéristique du système favorise la formation des courants de Rayleigh. [24]

1.3.2.2 Cavitation acoustique

La cavitation acoustique est le phénomène de création, de croissance, d'oscillation et d'implosion de plusieurs bulles de gaz dans un liquide, lorsque celui-ci est soumis aux fluctuations de pression acoustique. Le gaz dans les bulles de cavitation peut provenir des gaz dissous dans le liquide, les parois ou des impuretés (solides) présentes dans le liquide. Ces éléments étrangers réduisent localement la force de cohésion du liquide. Lorsque l'amplitude de la pression est supérieure à la pression de la force de cohésion, ces discontinuités deviennent des potentiels noyaux des bulles de cavitation. Les fluctuations de pression causées par l'onde acoustique provoquent la croissance et l'oscillation des bulles (fig. 1.12). Celles-ci sont composées des gaz dissous et du liquide vaporisé, elles implosent lorsqu'elles atteignent une taille critique [26]. Certaines bulles restent présentes durant quelques périodes temporelles (temps mis par l'onde pour parcourir une longueur d'onde), elles sont alors appelées des bulles de cavitation transitoire, tandis que d'autres après avoir atteintes une taille d'équilibre, oscillent pendant plusieurs centaines de périodes, celles-ci sont qualifiées de bulles de cavitation stable [26]. L'oscillation et l'implosion des bulles peuvent produire des écoulements convectifs

identiques aux courants acoustiques de type Schlichting (voir section 1.3.2.1). En effet, l'implosion des bulles dans le liquide génère localement des conditions extrêmes de pression et température pouvant atteindre respectivement 500 bar et 4273 K [27], cela provoque des micros jets avec un fort pouvoir érosif. L'activité de la cavitation acoustique dépend de plusieurs paramètres parmi lesquels se trouvent la puissance acoustique, la fréquence acoustique et la viscosité du fluide [28] :

— La puissance acoustique est reliée à la pression acoustique, plus la puissance acoustique est grande plus l'activité de la cavitation est intense.
— Les faibles fréquences acoustiques (entre 20 kHz et 100 kHz) ont tendance à favoriser la nucléation des grosses bulles de cavitation tandis que les hautes fréquences acoustiques (> 100 kHz) forment des bulles de plus petite taille.
— Plus la viscosité du liquide est élevée plus l'activité de la cavitation devrait être faible.

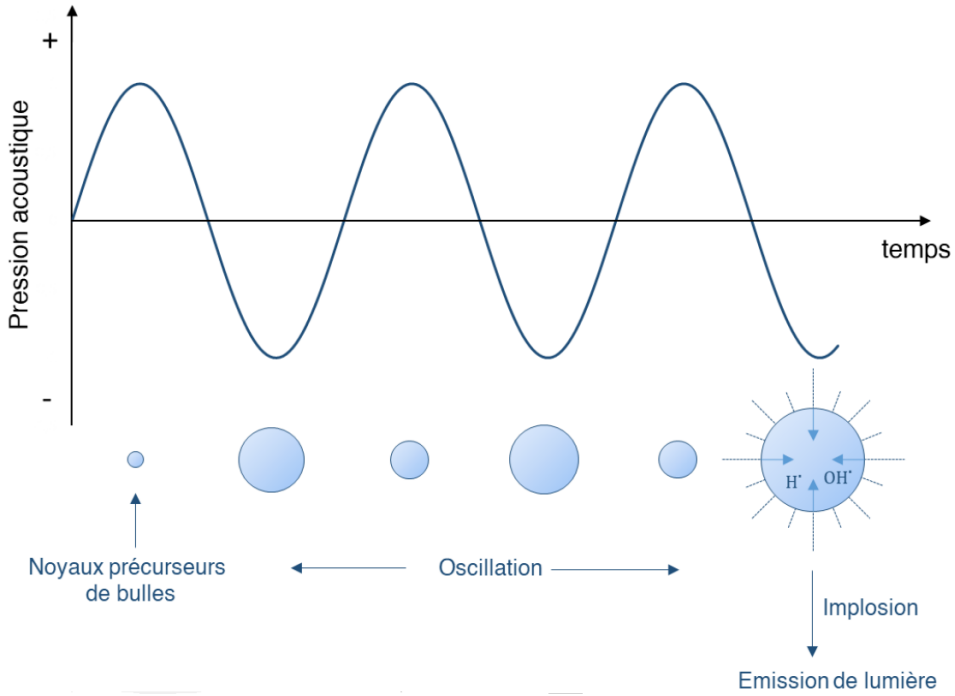


FIGURE 1.12 – Schéma illustratif de la croissance, l'oscillation et l'implosion d'une bulle de cavitation. [29]

L'activité de la cavitation acoustique (notamment l'implosion des bulles) produit d'autres phénomènes mécaniques (érosion) et chimiques (production d'OH°) [28] :

— Les jets de fluide et les ondes de choc créent des effets érosifs à la surface des parois.
— Les conditions extrêmes de pression et de température induisent des effets chimiques, tels que la production de radicaux libres OH° due à la décomposition thermique des molécules d'eau.

1.3.2.3 Interactions ultrasons et écoulement

Tous les phénomènes acoustiques présentés ci-dessus sont présents lorsque le milieu est en mouvement (comme dans une canalisation). Certaines études [30–32] ont montré que les interactions entre

les ultrasons et un liquide en mouvement dépendent du régime d'écoulement. Les courants acoustiques et la cavitation acoustique ont une activité suffisamment intense pour générer de la turbulence dans un écoulement laminaire. Cela se traduit par une homogénéisation du milieu et une modification du profil de vitesse qui devient semblable au profil de vitesse turbulent (symboles vides sur la fig. 1.13a). Dans plusieurs cas, les courants acoustiques sont atténués voir même quasi indétectables [32–35]. Certains travaux semblent montrer que l'activité cavitationnelle est intensifiée par l'augmentation de la vitesse d'écoulement [36–40]. De plus, selon Hatanaka et al. [37] l'augmentation du débit réduirait les risques de coalescence des bulles de cavitation. En effet, les forces de Bjerknes (forces de translation sur une bulle dans un liquide irradié par un champ sonore externe, on distingue deux types de forces de Bjerknes : la force primaire causée par le champ sonore et la force secondaire causée par des paires de bulles dans le même champ sonore) sont influencées par l'augmentation du débit (fig. 1.13b).

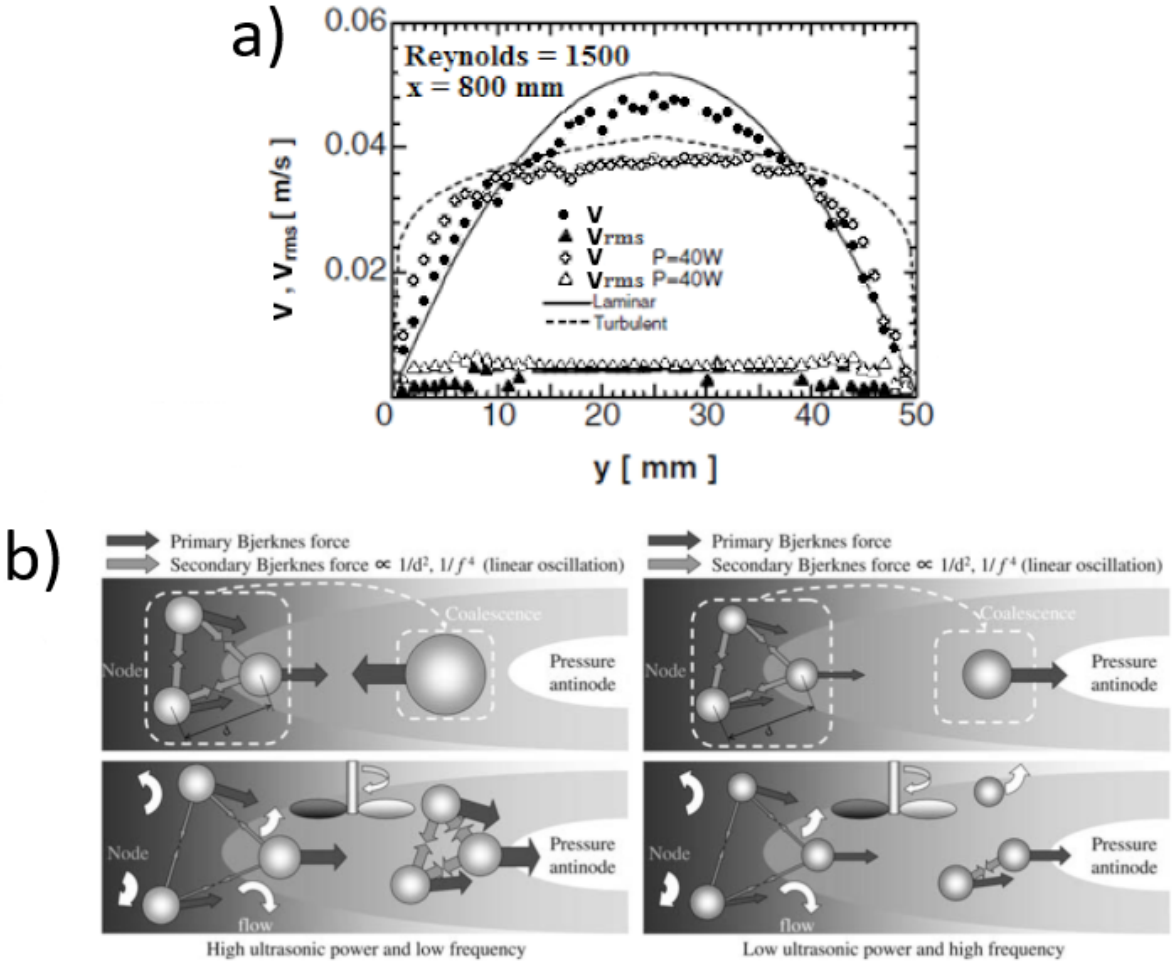


FIGURE 1.13 – Profils transversaux de vitesse d'écoulement du liquide (v) et de vitesse quadratique moyenne (v_{rms}) à une position x = 800 mm en aval d'un transducteur (symboles pleins : conditions silencieuses, symboles vides : conditions ultrasonores, trait plein : profil laminaire ; et trait en pointillé : profil turbulent), le transducteur fonctionne à une fréquence de 20 kHz et une puissance ultrasonore de 40 W [31] (a). Schémas illustrant l'influence d'un écoulement sur la coalescence et l'agglomération des bulles de cavitation, selon la fréquence ultrasonore et la puissance ultrasonore [37] (b).

1.3.3 Applications

En raison des différents effets acoustiques présentés ci-dessus, les ultrasons sont utilisés dans différentes applications. La figure 1.14 présente certaines de ces applications en fonction de la fréquence acoustique et de la puissance acoustique mises en jeu. Il est possible de rajouter également l'utilisation des ultrasons (pour toutes les gammes de fréquence et de puissance) dans le traitement médical [41].

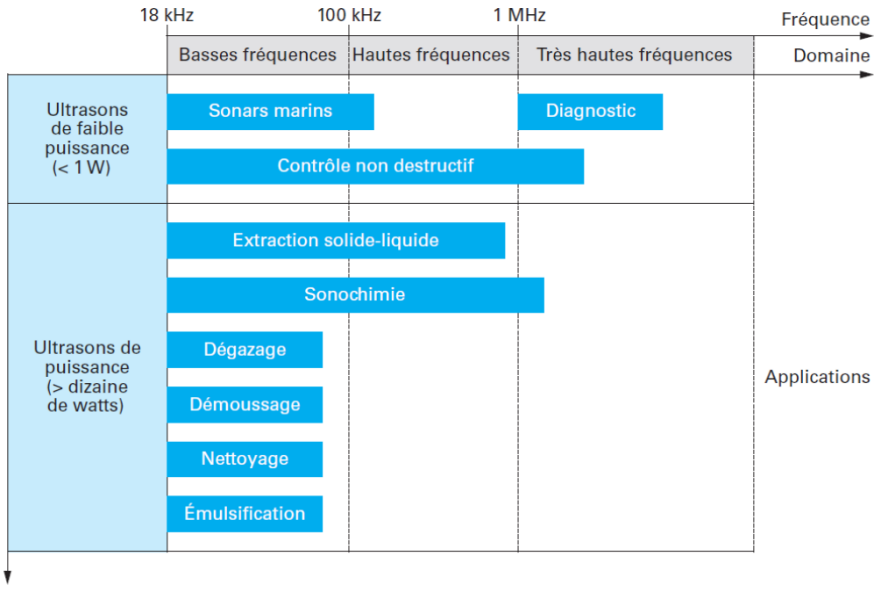


FIGURE 1.14 – Applications des ultrasons selon la fréquence acoustique et la puissance acoustique. [27]

Champ d'application	Exemples
Réactions hétérogènes	Préparation de catalyseurs, fragmentation de particules, dispersion, activation de phases réactionnelles solides, hydrogénation à température ambiante
Réactions homogènes	Production de radicaux, oxydation de polluants
Polymères	Réactions de dépolymérisation contrôlées, initiation de réactions de polymérisation
Mélange	Agitation, fabrication d'émulsions
Filtration et séparation	Décolmatage, prévention du colmatage, agglomération de particules, tamisage, dépoussiérage
Découpage	Découpe textile, tranchage alimentaire
Soudure	Soudage de plastique et autres matériaux techniques
Extraction	Extraction d'arômes et d'huiles essentielles
Dispersion	Dispersion de particules, de poudres
Nettoyage	Dégraissage, décontamination...
Divers	Dégazage, démoussage, séchage...

FIGURE 1.15 – Exemples d'applications des ultrasons de puissance. [27]

Parmi tous les effets physiques ou chimiques (pression de radiation, déformation de surface, échauffement du liquide, mouvement d'ensemble...) causés par l'émission d'ultrasons dans un liquide, l'un des phénomènes majeurs recherché par le chercheur ou l'ingénieur industriel est la cavitation

acoustique, notamment en sonochimie car elle génère les radicaux OH° et elle initie également certains processus comme la cristallisation, etc [42]. Les opérations de découpage, de soudage et de nettoyage par ultrasons ont de l'avance dans le milieu industriel par rapport à la sonochimie [43]. Cependant ce secteur est en plein essor et montre des applications variées dans les domaines de la chimie de synthèse organique, de la préparation de matériaux, du traitement des eaux usées et de l'électrochimie [27]. Le tableau de la figure 1.15 montre des exemples d'applications utilisant les ultrasons.

1.3.4 Génération d'ultrasons

Il existe plusieurs moyens pour générer les ultrasons comme les transducteurs ferromagnétiques, les sirènes tournantes, les sifflets à air et le générateur de Holtzmann [24]. Cependant cette section traite uniquement du cas du transducteur piézoélectrique qui est le générateur ultrasonore le plus utilisé dans les applications présentées et celui utilisé dans le dispositif acoustique de cette étude.

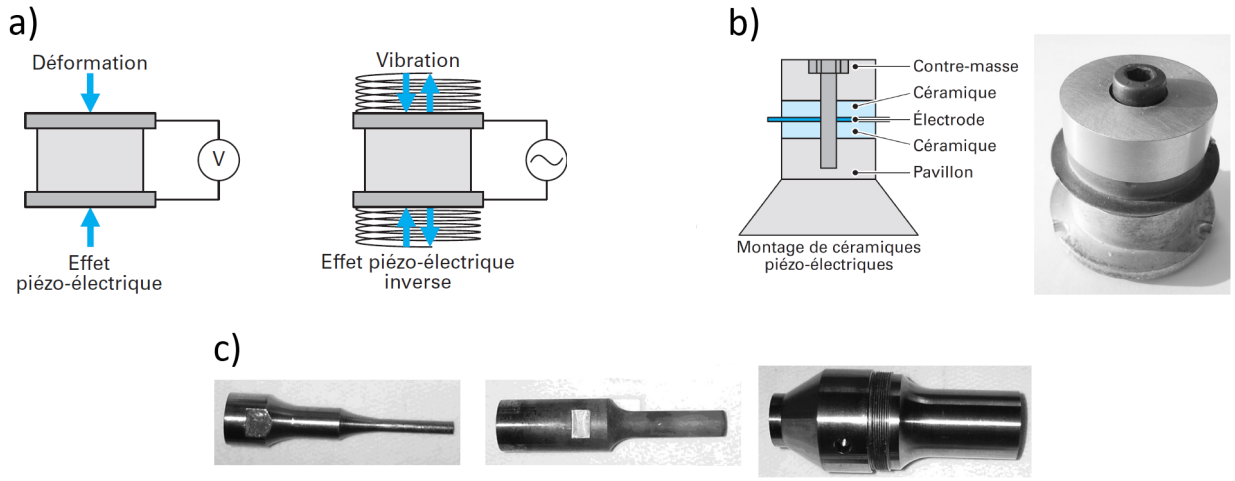


FIGURE 1.16 – Fonctionnement piézoélectrique et son effet inverse (a). Montage triplet (b). Photos de trois sonotrodes (c). [27]

Un transducteur est un appareil transformant une forme d'énergie en une autre. Un matériau piézoélectrique a la propriété de se déformer lorsqu'il est traversé par un courant électrique, la déformation est proportionnelle à l'amplitude du courant électrique et colinéaire à la direction de sa propagation. Lorsqu'il est imposé aux bornes du matériau piézoélectrique un potentiel électrique alternatif, le matériau réagit par une succession de contractions et de détentes, ce qui permet de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique [2] (les ultrasons) (fig. 1.16a). Ces types de matériaux sont généralement en céramique PZT (titano-zirconates de plomb), chaque céramique a sa propre fréquence de vibration et leurs amplitudes de déformation sont de l'ordre du micromètre. L'intensité ultrasonore dépend de l'amplitude des vibrations. Les transducteurs piézoélectriques en céramique ont la capacité de produire des ultrasons dans une gamme de fréquence allant de 16 kHz à plusieurs MHz avec une puissance allant de quelques watts à plusieurs dizaines de watts. Pour la génération des basses fréquences ultrasonores les éléments sont montés en "triplet" avec une électrode entre deux matériaux piézoélectriques en céramique (fig. 1.16b). Une pièce métallique, appelée sonotrode (fig. 1.16c), peut être utilisée pour transmettre les ultrasons produits par l'assemblage des matériaux piézoélectriques. [24]

2. L'effet inverse est possible, un matériau piézoélectrique produit un champ électrique proportionnel à l'amplitude de sa déformation et colinéaire à sa direction de propagation.

1.4 Les réacteurs ultrasonores

1.4.1 Réacteurs conventionnels ultrasonores

L'incorporation de la technologie piézoélectrique aux réacteurs usuels (de taille centimétrique ou supérieurs) donne naissance aux réacteurs ultrasonores. Leur conception doit tenir compte à la fois des contraintes de la chimie (corrosion, dissolution, etc), de celles du génie chimique (mélange et transfert de chaleur) et celles de l'acoustique (transmission et répartition du champ ultrasonore). Le choix de la fréquence est primordial pour obtenir les effets acoustiques désirés. Même si l'ajout du dispositif ultrasonore provoque un coût supplémentaire à l'installation, l'association des ultrasons avec les réacteurs est une solution intéressante dans les procédés où le transfert de matière et le transfert de chaleur sont des facteurs limitants. Les apports bénéfiques des effets hydrodynamiques des ultrasons ont incité le développement de différents réacteurs ultrasonores fonctionnant en discontinu ou en continu.

Dans le cas du réacteur ultrasonore fonctionnant en discontinu, trois configurations sont les plus répandues [27] :

— Une cuve avec plusieurs émetteurs ultrasonores au contact de ses parois. Ces émetteurs peuvent être de fréquence différente, ce qui permet de réaliser une combinaison de fréquence et d'opérer des glissements de fréquence pour éviter la formation des zones d'onde stationnaire. (fig. 1.17a)

— Une sonotrode est plongée dans la cuve, ce qui permet de focaliser le champ acoustique de la sonotrode. (fig. 1.17b)

— Les transducteurs sont immergés dans la cuve, ce qui permet de maximiser l'intensité du champ acoustique dans le milieu liquide. (fig. 1.17c)

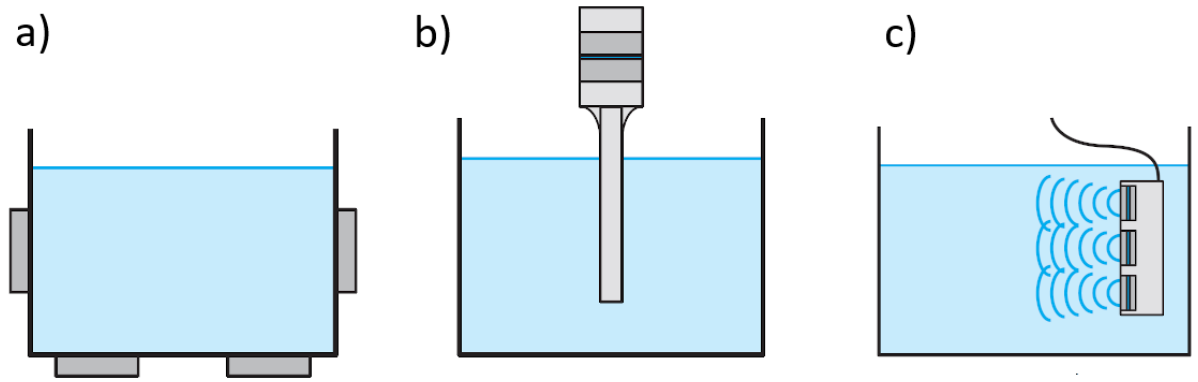


FIGURE 1.17 – Cuves à ultrasons : émetteurs au contact des parois de la cuve (a), sonotrode plongée dans la cuve (b), transducteurs immergés dans la cuve (c). [27]

Pour passer du fonctionnement discontinu (réacteur batch) au fonctionnement continu, différentes configurations existent : [27]

— Immersion de l'émetteur (transducteur) à ultrasons dans le liquide pour s'affranchir de la transmission par la paroi. (fig. 1.18a)

— Plusieurs émetteurs (de fréquences différentes) au contact de la paroi du réacteur tubulaire pour focaliser (concentrer) l'énergie dans l'axe du tube. (fig. 1.18b)

— Un tube vibrant cylindrique pour focaliser l'énergie dans l'axe du tube (sonitube). (fig. 1.18c)
— Émetteur introduit dans le canal afin de laisser circuler uniquement un film entre lui et les parois du canal afin de focaliser l'énergie dans le tube. (fig. 1.18d)

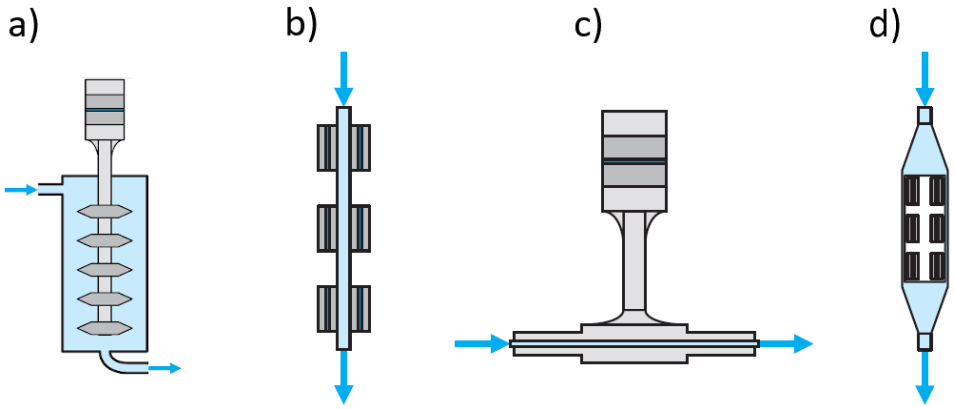


FIGURE 1.18 – Réacteurs ultrasonores continus : sonotrode immergée dans le réacteur (a), émetteurs au contact des parois (b), tube résonant (sonitube) (c), émetteurs dans le canal pour réaliser un réacteur en film (d). [27]

1.4.2 Mini-réacteurs ultrasonores

L'incorporation des ultrasons dans les mini-réacteurs ultrasonores et la configuration de ces derniers, sont semblables à celles utilisées pour les réacteurs conventionnels (supérieurs au centimètre) présentés ci-dessus, car ils utilisent tous les deux la technologie piézoélectrique.

Les ultrasons peuvent être transmis au réacteur via un fluide. Dans ce cas, le réacteur est plongé dans un bain à ultrasons. Les ultrasons sont transmis au liquide par la paroi du bain ou par une sonde plongée dans le liquide. Ces deux configurations sont illustrées à travers des exemples rencontrés dans la littérature sur la figure 1.19 :

— La figure 1.19a présente un tube FEP (éthylène propylène fluoré) en serpentin de 1,6 mm de diamètre plongé dans un bain (eau) à ultrasons. L'eau reçoit un champ ultrasonore de 39 kHz à une puissance de 100 W à travers la paroi. Ce réacteur a été utilisé pour réaliser une photodimérisation sans colmatage. [44]
— La figure 1.19b présente un tube FEP de 3,2 mm de diamètre dans un bain (eau) à ultrasons. L'eau reçoit un champ ultrasonore de 20 kHz à une puissance de 750 W par une sonde ultrasonore plongée dans l'eau à une distance de 0,5 mm du canal. L'énergie acoustique transmise au canal est plus forte proche de la sonotrode. Ce réacteur a été utilisé pour agir sur la distribution de taille des cristaux durant une sonocristallisation. [10]

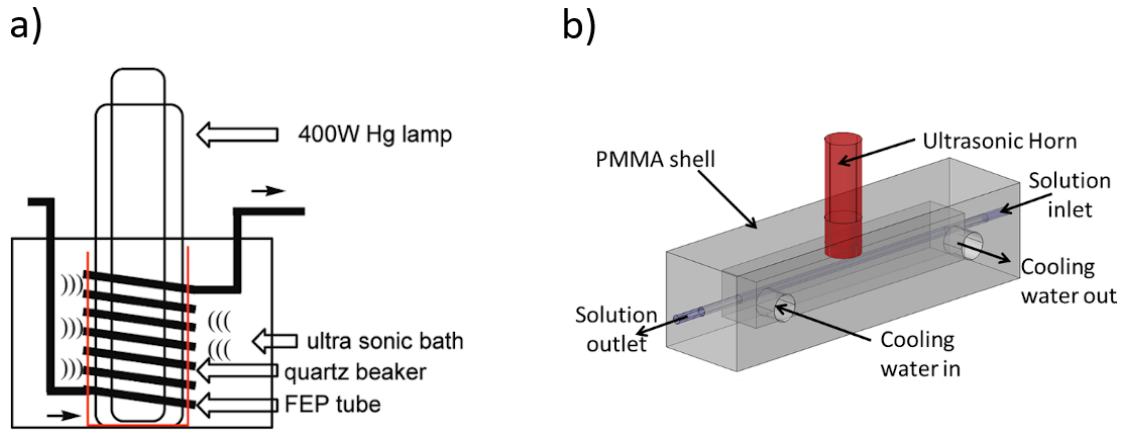


FIGURE 1.19 – Réacteur serpentin dans un bain à ultrasons (39 kHz) [44] (a). Réacteur tubulaire dans un bain irradié par une sonotrode (20 kHz) [10] (b).

Les ultrasons peuvent également être transmis au réacteur par contact avec un solide vibrant. Il existe plusieurs méthodes pour cela. Il est possible de poser un petit transducteur piézoélectrique sur une partie du canal ou à proximité (fig. 1.20) ou d'utiliser une surface vibrante couvrant toute la longueur du réacteur (fig. 1.21) :

— La figure 1.20a présente un transducteur et un canal en PDMS (polydiméthylsiloxane) de 0,3 mm de largeur, fixés sur le même support. Le transducteur émet des ultrasons focalisés de 9,2 MHz avec une tension maximale de 13 V sur une zone du canal. Ce dispositif a été utilisé pour mélanger deux liquides miscibles. [7]

— La figure 1.20b présente un transducteur piézoélectrique et un canal en PDMS de section 0,24×0,155 mm^2, fixés sur le même support. Le transducteur délivre des ultrasons à une fréquence de 38,9 kHz et une tension de 160 V. Les ultrasons sont transmis au canal par la surface de sa paroi en contact avec le support. Ce dispositif a été utilisé pour mélanger deux liquides miscibles. [45]

— La figure 1.20c présente un transducteur piézoélectrique fixé sur un canal en plexiglas de section 20 mm^2. Le transducteur délivre des ultrasons de 37,7 kHz avec une tension de 30 Vpp. Les ultrasons sont transmis au canal par la surface de sa paroi en contact avec le transducteur. Ce dispositif a été utilisé pour améliorer le transfert thermique entre deux liquides de température différente. [46]

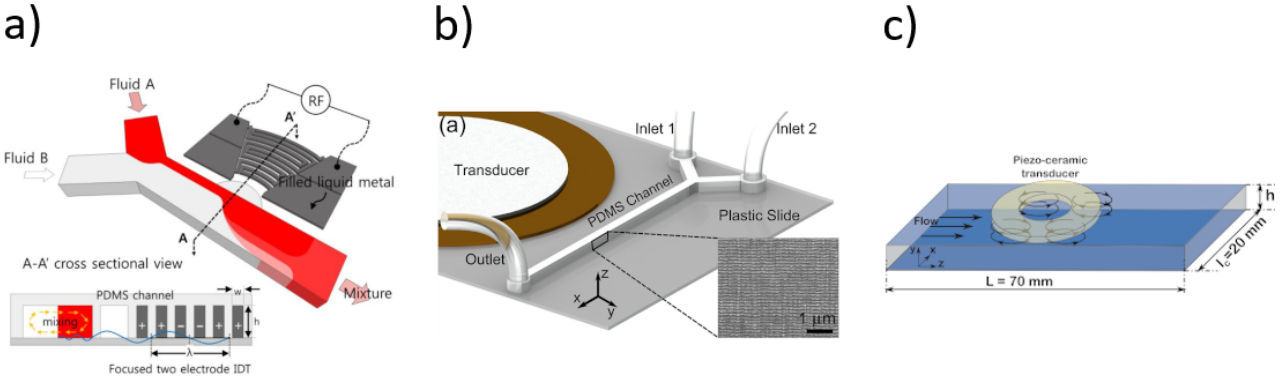


FIGURE 1.20 – Ultrasons (9,2 MHz) localisés émis vers un microcanal en PDMS [7] (a). Microcanal en PDMS fixé sur un support vibrant (38,9 kHz) [45] (b). Transducteur (37,7 kHz) fixé sur un canal en plexiglas [46] (c).

— La figure 1.21a présente un transducteur fixé à un canal en verre de 2 mm de largeur, le tout est entouré d'un dispositif Peltier pour réguler la température. Le transducteur délivre des ultrasons à une fréquence de 42 kHz et une puissance de 100 W sur tout le long du canal. Les ultrasons sont transmis au canal par la surface de sa paroi en contact avec le transducteur. Ce réacteur a été utilisé pour réaliser une sonocristallisation. [47]

— La figure 1.21b présente un canal en silicium en forme de serpentin de section 0,6×0,6 mm^2. La paroi supérieure du canal est en verre et le canal est fixé à un tambour vibrant. Un transducteur Langevin relié au tambour délivre des ultrasons de 46 kHz à une puissance de 100 W. Les ultrasons sont transmis au canal par la surface de sa paroi en contact avec le tambour. Ce réacteur a été utilisé pour empêcher le colmatage et les bouchons dans le canal durant la précipitation de sulfate de baryum. [48]

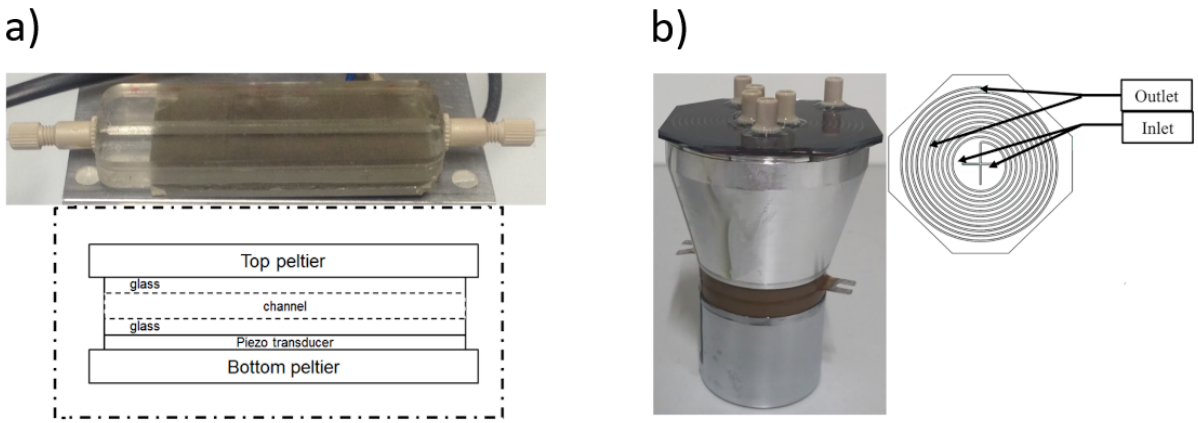


FIGURE 1.21 – Transducteur (42 kHz) fixé sur tout le long du réacteur en verre [47] (a). Réacteur en silicone en forme de serpentin sur un tambour vibrant (46 kHz) [48] (b).

Une autre méthode de transmission d'ultrasons au réacteur rencontrée dans la littérature est l'aménagement d'un canal au sein d'une sonotrode. C'est la méthode employée pour cette thèse. La figure 1.22 présente cette méthode à travers deux exemples rencontrés dans la littérature :

— La figure 1.22a présente une sonotrode en acier aménagé pour contenir un bain (eau). Un réacteur en verre de 2 mm de diamètre est immergé dans l'eau. La sonotrode délivre des ultrasons de 24 kHz avec une puissance maximale de 32 W au bain. Les ultrasons sont transmis au canal via le bain. Ce réacteur a été utilisé pour réaliser une émulsion. [49]

— La figure 1.22b présente une sonotrode en aluminium de 3,175 mm de diamètre qui délivre des ultrasons de 38 kHz à une puissance de 20 W. Les ultrasons sont transmis au réacteur directement par les parois du canal. Ce réacteur a été utilisé pour irradier un lit catalytique de billes d'acier de 0,2 mm de diamètre. [50]

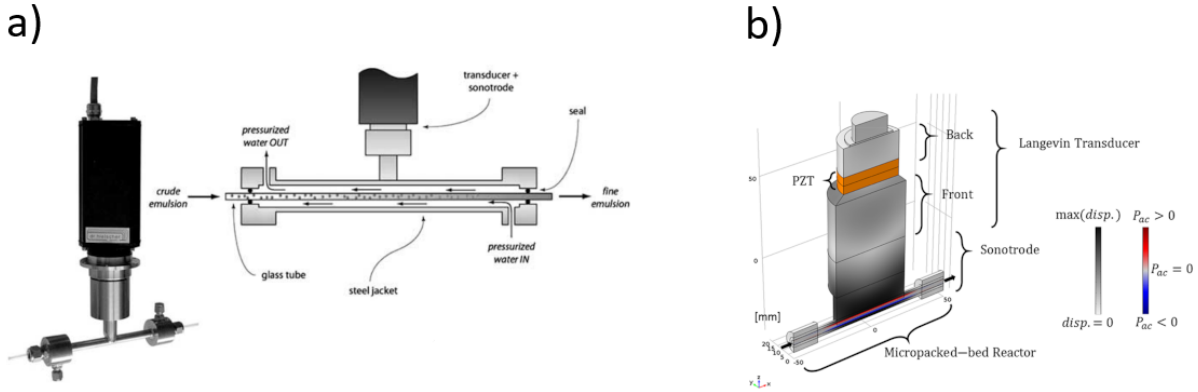


FIGURE 1.22 – Sonotrode contenant un bain à ultrasons (24 kHz) dans lequel est immergé un réacteur en verre [49] (a). Sonotrode (38 kHz) contenant un canal [50] (b).

1.4.3 Colorimétrie et coefficients de mélange dans les mini-réacteurs ultrasonores

Compte tenu de la taille des mini-réacteurs les méthodes d'analyses utilisées pour étudier le mélange peuvent être différentes de celles utilisées [51] pour les réacteurs conventionnels. Dans le cas des réacteurs continus conventionnels, la distribution des temps de séjour (DTS) est une méthode très utilisée [52]. Cette méthode est réalisée par l'enregistrement de signaux d'un traceur en entrée et en sortie du réacteur. L'analyse des signaux donne des informations sur l'hydrodynamique à l'intérieur du réacteur, ce qui permet de déterminer la présence de recirculations ou de court-circuits dans le réacteur et de savoir si le comportement hydrodynamique du réacteur continu se rapproche plus du modèle parfaitement agité continu (RPAC) ou du réacteur piston (RP) [53]. En complément il est possible d'utiliser la méthode de Villermaux/Duschman [54] pour avoir des informations sur le mélange dans le réacteur. Cette technique utilise des réactions consécutives et parallèles, la composition des réactifs et des produits en sortie permet d'estimer l'état du micromélange dans le réacteur [55]. Malgré la popularité des deux méthodes citées, celles-ci sont très peu employées dans le cas des mini-réacteurs ultrasonores. L'utilisation de la DTS n'est pas la meilleure solution car sa mise en place demande une complexification du banc expérimental. Il faut créer et incorporer un dispositif DTS sur mesure car les dimensions des dispositifs standards vendus sur le marché ne sont pas adaptées aux mini-réacteurs ultrasonores. En revanche, les mini-réacteurs ultrasonores étant généralement transparents, la méthode d'analyse du mélange qui convient le mieux est la colorimétrie. Dans la littérature la colorimétrie est définie comme : "la discipline qui relie des mesures physiques effectuées sur la lumière aux perceptions colorées" [56]. En d'autres termes, la colorimétrie englobe les méthodes d'analyse dans lesquelles une onde électromagnétique (lumière) est captée après son interaction avec un milieu, dans le but de quantifier une ou plusieurs grandeurs physiques ou chimiques de ce même milieu. Ces méthodes basées sur la colorimétrie permettent de suivre temporellement et spatialement le mélange dans les mini-réacteurs ultrasonores. Néanmoins l'étude des performances de nombreuses opérations (émulsion, synthèse chimique, cristallisation, etc) est identique à celle des réacteurs conventionnels, c'est à dire qu'un échantillon est prélevé à la sortie des mini-réacteurs ultrasonores pour être analysé par chromatographie, titrage, spectrophotométrie, etc.

Deux méthodes d'analyse sont rencontrées dans les études traitant du mélange dans les mini-canaux ultrasonores. Ces méthodes d'analyse ont permis de calculer différents coefficients de mélange qui permettent de quantifier le mélange réalisé durant les essais. La première a été utilisée par Bahrani et al. [46]. Ils ont étudié à la fois le mélange et le transfert thermique entre deux liquides de température

différente, ce qui a permis d'introduire un coefficient de mélange basé sur la différence de température entre les deux liquides en entrée et en sortie du canal (fig. 1.23). La seconde méthode d'analyse est basée sur la colorimétrie. Dans les mini-canaux ultrasonores la colorimétrie, basée sur la différence de couleur entre deux liquides, est utilisée pour étudier le mélange dans le canal. Cette différence de couleur est provoquée par la présence d'une espèce colorée dans un des deux liquides. La nature de l'espèce varie selon les études, celle-ci peut être une espèce fluorescente, de l'encre, un colorant alimentaire, etc. Jo et Guldiken [6] et Nam et Al. [7] ont étudié le mélange dans un mini-canal ultrasonore grâce à une caméra à fluorescence et deux liquides de fluorescence différente à l'entrée du canal (fig. 1.24 et fig. 1.25). Ozcelik et al. [45] et Sritharan et al. [57] ont fait de même avec une caméra monochrome (fig. 1.26 et fig. 1.27). Dans ces quatre études utilisant la colorimétrie, le coefficient de mélange a été défini grâce à la variation d'intensité lumineuse dans la région d'intérêt du canal, provoquée par l'activation des ultrasons. Dans les cinq études présentées ci-dessus le coefficient de mélange est égal à 0 lorsque les liquides sont ségrégués et égal à 1 lorsque les liquides sont complètement mélangés. Ahmed et al. [58] ont réalisé la même étude avec une caméra monochrome et de l'encre dans un des deux liquides en entrée du canal (fig. 1.28). Dans cette étude le coefficient de mélange est l'écart-type des valeurs du niveau de gris dans la région d'intérêt pendant l'activation des ultrasons. Il est égal à 0,5 lorsque les liquides sont ségrégués et il est égal à 0 lorsque les liquides sont complètement mélangés. Dans le cas de l'analyse du mélange par colorimétrie, l'expression du coefficient de mélange peut varier selon les études, cependant, leur équation contient généralement la formule de l'écart-type adaptée à la méthodologie adoptée.

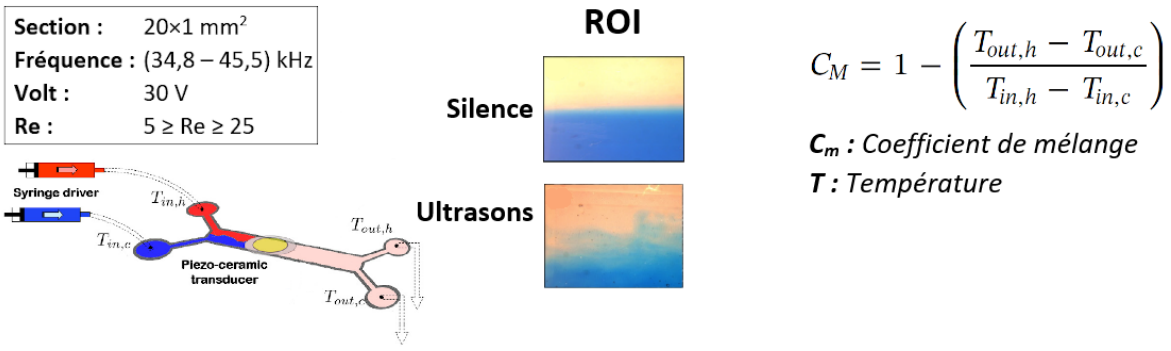


FIGURE 1.23 – Informations sur les paramètres expérimentaux, la région d'intérêt *ROI* avec et sans ultrasons et le coefficient de mélange dans l'étude de Bahrani et al. [46] traitant du mélange dans un mini-canal ultrasonore.

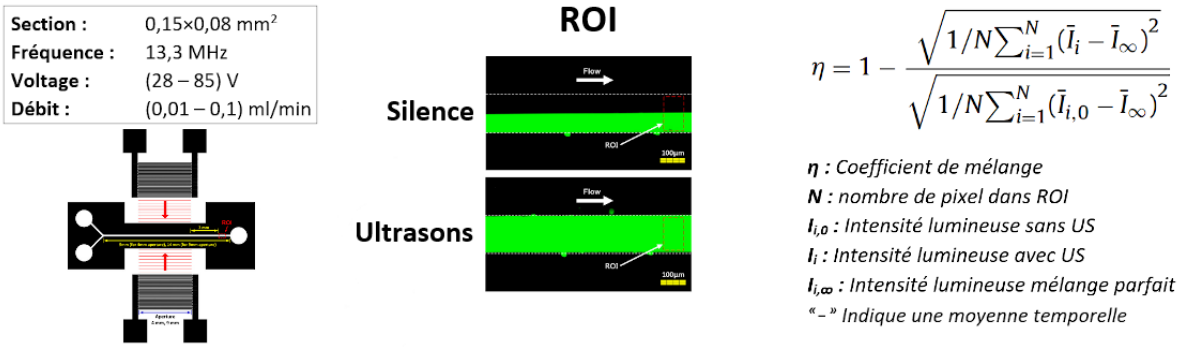


FIGURE 1.24 – Informations sur les paramètres expérimentaux, la région d'intérêt *ROI* avec et sans ultrasons (US) et le coefficient de mélange dans l'étude de Jo et Guldiken [6] traitant du mélange dans un mini-canal ultrasonore.

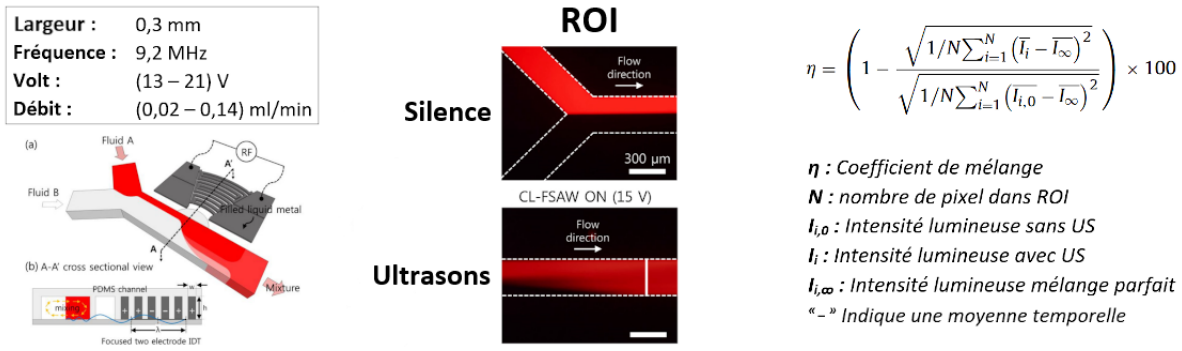


FIGURE 1.25 – Informations sur les paramètres expérimentaux, la région d'intérêt *ROI* avec et sans ultrasons (US) et le coefficient de mélange dans l'étude de Nam et al [7] traitant du mélange dans un mini-canal ultrasonore.

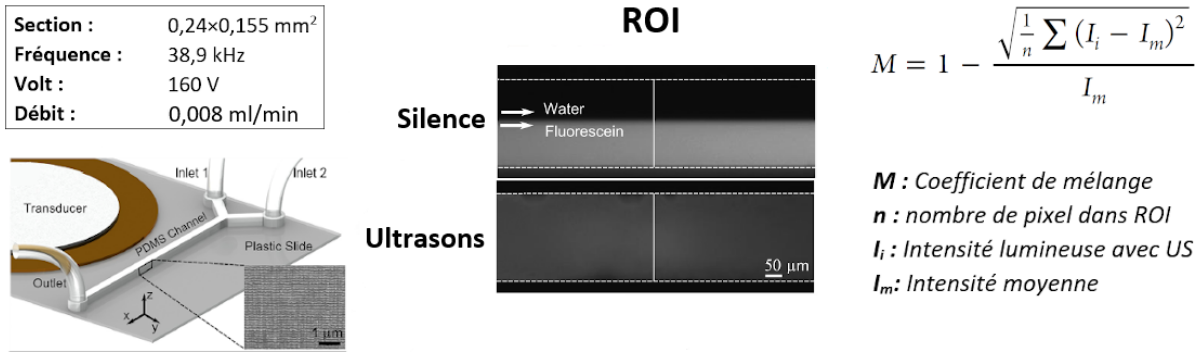


FIGURE 1.26 – Informations sur les paramètres expérimentaux, la région d'intérêt *ROI* avec et sans ultrasons (US) et le coefficient de mélange dans l'étude d'Ozcelik et al. [45] traitant du mélange dans un mini-canal ultrasonore.

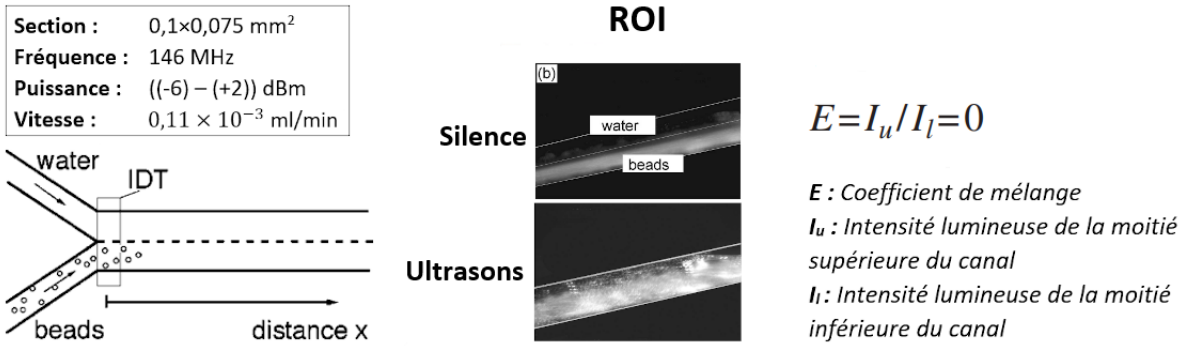


FIGURE 1.27 – Informations sur les paramètres expérimentaux, la région d'intérêt *ROI* avec et sans ultrasons et le coefficient de mélange dans l'étude de Sritharan et al. [57] traitant du mélange dans un mini-canal ultrasonore.

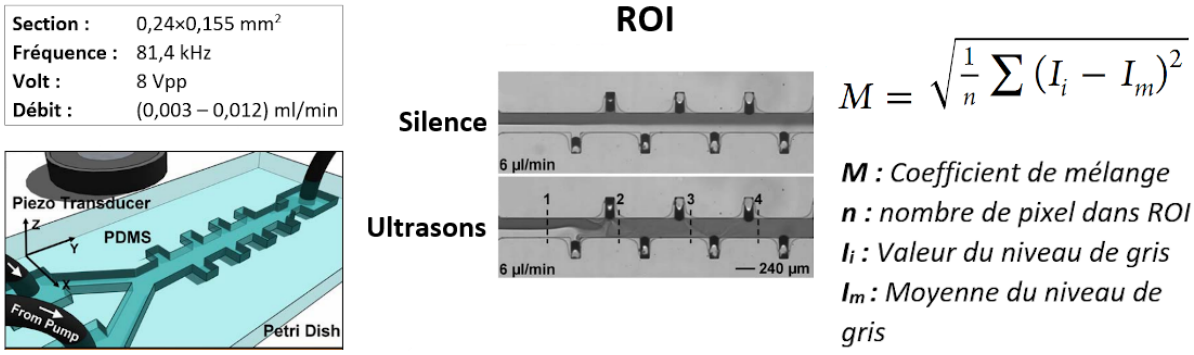


FIGURE 1.28 – Informations sur les paramètres expérimentaux, la région d'intérêt *ROI* avec et sans ultrasons et le coefficient de mélange dans l'étude d'Ahmed et al. [58] traitant du mélange dans un mini-canal ultrasonore.

1.4.4 Études de référence

1.4.4.1 Études de référence sur le mélange liquide/liquide dans les mini-canaux ultrasonores

Les études sur le mélange liquide/liquide miscibles dans les mini-canaux ultrasonores contiennent dans la plupart des cas une analyse spatiale du mélange. Deux méthodes ont été utilisées : tracer l'évolution du coefficient de mélange (équations dans la section 1.4.3) en fonction de plusieurs positions dans la direction longitudinale (parallèle à l'écoulement) ou tracer l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de plusieurs positions dans la direction transversale (perpendiculaire à l'écoulement). Sritharan et al. [57] ont utilisé la première méthode citée pour une vitesse d'écoulement de 0,25 mm/s et une fréquence de 146 MHz pour plusieurs puissance (fig. 1.29a) tandis que Ahmed et al. [58] ont appliqué la même méthode avec une tension de 8 V_{pp}, une fréquence de 81,4 kHz pour différents débits (fig. 1.29b). Ils ont montré respectivement que l'augmentation de la puissance et la réduction du débit améliorent l'homogénéité dans leur canal ultrasonore (fig. 1.29a et fig. 1.29b). Dans l'étude de Sritharan et al. [57] le coefficient de mélange est égal à 1 lorsque le mélange est homogène (fig. 1.29a), tandis que dans l'étude d'Ahmed et al. [58] le coefficient de mélange se rapproche de 0 lorsque le mélange s'améliore (fig. 1.29b). Pour les deux études, l'homogénéité s'améliore lorsque la position se rapproche de la sortie du canal (fig. 1.29a et fig. 1.29b). Ahmed et al. [58] ont choisi arbitrairement une valeur de coefficient de mélange seuil pour définir un mélange acceptable. Le mélange était considéré comme acceptable lorsque le coefficient de mélange était inférieur à la valeur seuil (fig. 1.29b), ce qui a permis de calculer différents temps de mélange avec différentes distances de mélange (distances nécessaires pour atteindre le mélange souhaité) relevées sur les courbes. Un temps de mélange maximal de 0,12 s a été déterminé. Jo et Guldiken [6], Nam et al. [7] et Ozcelik et al. [45] ont tracé plusieurs profils transversaux d'intensité lumineuse, ceux-ci ont été tracés respectivement à 2 mm, 1 mm en aval des ultrasons focalisés et à environ 450 μm de l'entrée du canal (fig. 1.29c, fig. 1.29d et fig. 1.29e). Jo et Guldiken [6] ont travaillé avec un débit de 0,01 ml/min pour chaque entrée et une fréquence de 13,3 MHz pour plusieurs tensions (fig. 1.29c), Nam et al. [7] ont travaillé avec un débit de 0,005 ml/min pour chaque entrée, une fréquence de 9,2 MHz et une tension de 15 V (fig. 1.29d), Ozcelik et al. [45] ont travaillé avec un débit de 0,013 ml/min pour les deux liquides, une fréquence de 38,9 kHz et une tension de 160 V (fig. 1.29e). Les profils d'intensité lumineuse sans ultrasons sont semblables pour les trois études, l'intensité est minimale et constante dans le liquide incolore, puis elle augmente à l'interface pour atteindre sa valeur finale avec les ultrasons dans le liquide fluorescent (fig. 1.29c, fig.

1.29d et fig. 1.29e). Pour les trois études [6; 7; 45] l'interface liquide/liquide est au milieu du canal sans ultrasons (fig. 1.29c, fig. 1.29d et fig. 1.29e). Dans l'étude de Jo et Guldiken [6] l'augmentation de la tension a déplacé l'interface dans la partie liquide incolore ce qui traduit une amélioration du mélange transversal (fig. 1.29c). Nam et al. [7] et Ozcelik et al. [45] ont montré que le profil s'aplatit à une valeur stable à l'activation des ultrasons ce qui traduit un mélange transversal homogène (fig. 1.29d et fig. 1.29e), pour Ozcelik et al. [45] cette valeur était la moitié de l'intensité maximale (fig. 1.29e).

Les études citées ci-dessus ont justifié l'amélioration du mélange par la présence des courants acoustiques tandis que Ozcelik et al. [45] l'ont expliqué par la présence de la cavitation stable et transitoire.

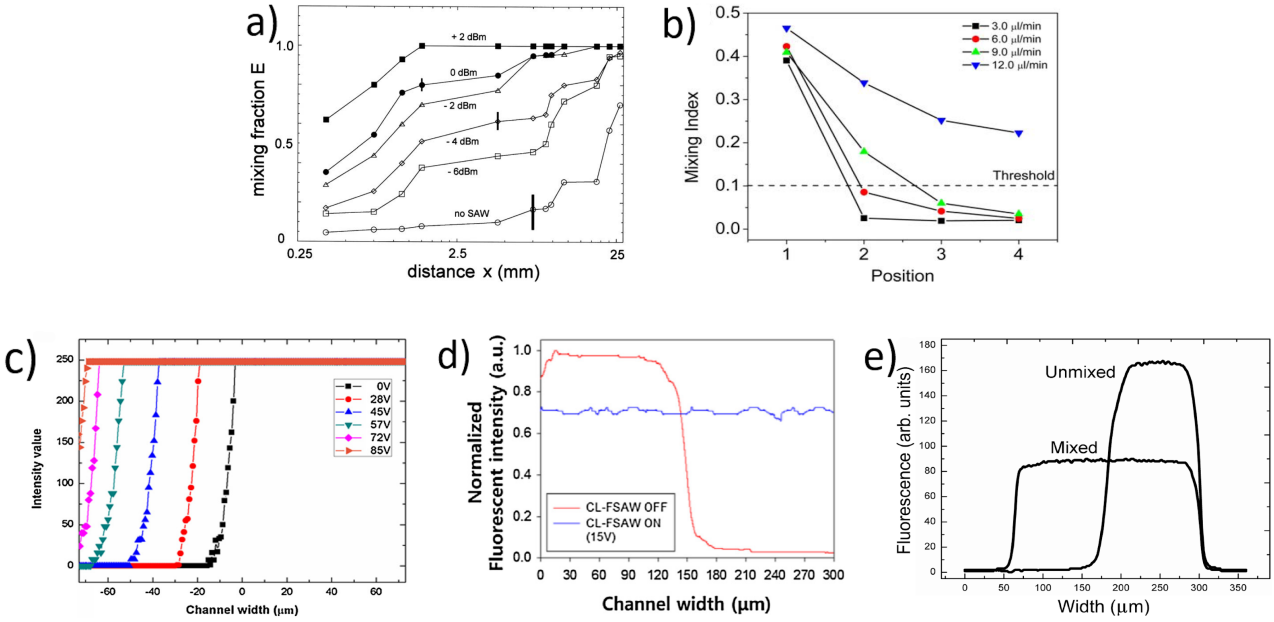


FIGURE 1.29 – Profils longitudinaux du coefficient de mélange pour plusieurs puissances, une vitesse d'écoulement de 0,25 mm/s et une fréquence de 146 MHz, Sritharan et al. [57] (a). Profils longitudinaux du coefficient de mélange pour plusieurs débits, une tension de 8 V_{pp} et une fréquence de 81,4 kHz, Ahmed et al. [58] (b). Profils transversaux de l'intensité lumineuse pour plusieurs tensions avec un débit de 0,01 ml/min pour chaque entrée et une fréquence de 13,3 MHz, Jo et Guldiken [6] (c). Profils transversaux de l'intensité lumineuse avec et sans ultrasons pour un débit de 0,005 ml/min à chaque entrée, une fréquence de 9,2 MHz et une tension de 15 V, Nam et al. [7] (d). Profils transversaux de l'intensité lumineuse avec et sans ultrasons pour un débit de 0,013 ml/min pour les deux liquides, une fréquence de 38,9 kHz et une tension de 160 V, Ozcelik et al. [45] (e).

En plus de l'analyse spatiale du mélange, certaines études se sont intéressées à l'influence du débit et de l'intensité acoustique sur le mélange liquide/liquide miscibles dans les mini-canaux ultrasonores. Bahrani et al. [46] ont observé l'évolution du mélange en fonction du nombre de Reynolds pour plusieurs fréquences 34,8 kHz, 37,7 kHz et 45,5 kHz avec une tension de 30 V (fig. 1.30a). Bahrani et al. [46] n'ont remarqué aucune influence notable de l'évolution de la fréquence dans la gamme 34,8 kHz - 45,5 kHz (fig. 1.30a), ils l'ont expliqué par le fait que pour les fréquences testées, les longueurs d'ondes sont similaires. Nam et al. [7] ont fait une étude similaire en fonction du débit avec une fréquence 9,2 MHz et une tension de 21 V (fig. 1.30b). Dans ces deux études une baisse du coefficient de mélange est observée lorsque le débit augmente (fig. 1.30a et fig. 1.30b). Nam et al. [7] ont également observé l'évolution du mélange en fonction de la tension avec un débit de 0,05

ml/min et une fréquence de 9,2 MHz (fig. 1.30c). Jo et Guldiken [6] ont fait une étude similaire pour trois débits 0,01 ml/min, 0,05 ml/min et 0,1 ml/min avec une fréquence de 13,3 MHz (fig. 1.30d). Les deux études ont montré une augmentation du coefficient de mélange lorsque la tension augmente (fig. 1.30c et fig. 1.30d). Dans l'étude de Jo et Guldiken [6] l'augmentation du débit a causé comme précédemment une réduction du coefficient de mélange, ce qui traduit une dégradation du mélange (fig. 1.30d). Dans les trois études présentées [6; 7; 46], la dégradation du mélange a été justifiée par le fait que l'augmentation du débit entraîne une réduction du temps de passage donc une réduction du temps d'irradiation du fluide. Nam et al. [7] et Jo et Guldiken [6] ont expliqué l'amélioration du mélange par l'augmentation de la tension en évoquant la relation de Nguyen et White [59] qui exprime la vitesse du courant acoustique (acoustic streaming) comme une fonction du second ordre de la tension. Cependant Jo et Guldiken [6] ont indiqué que cette relation n'est pas vérifiée lorsque les ultrasons sont transmis au canal par deux sources acoustiques placées en face à face.

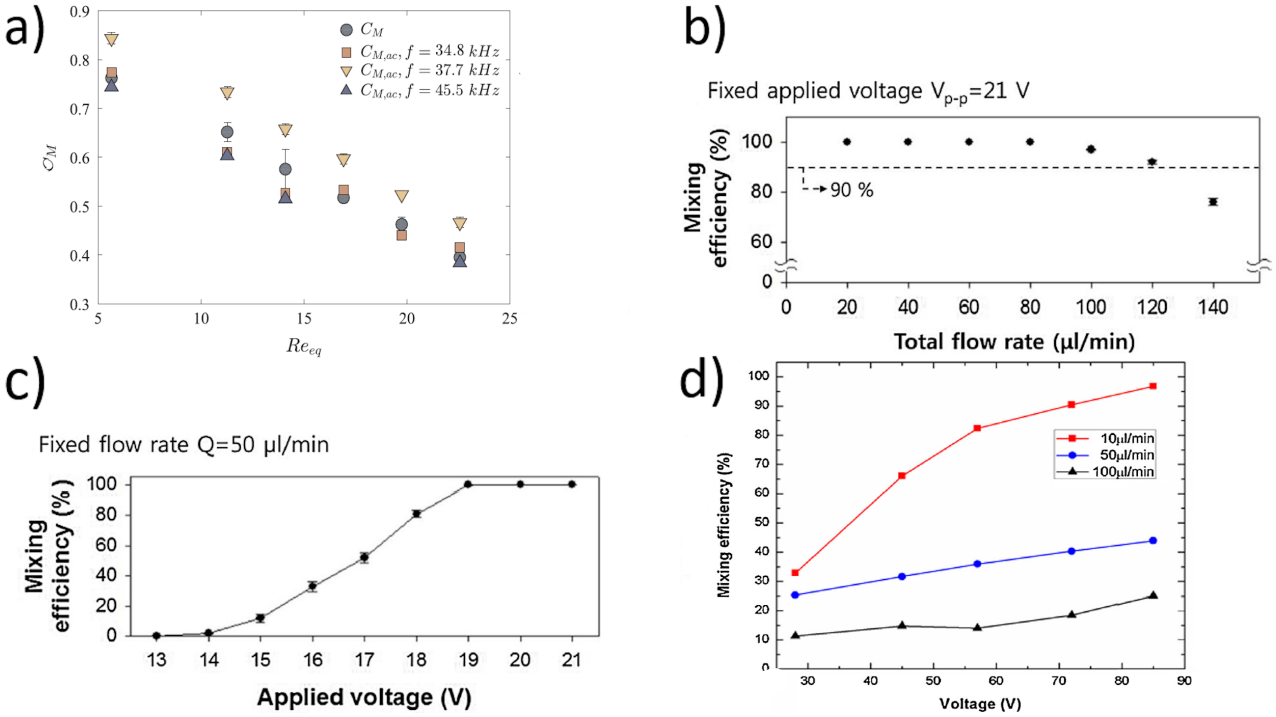


FIGURE 1.30 – Évolution du coefficient de mélange en fonction du nombre de Reynolds équivalent pour plusieurs fréquences avec un tension de 30 V pour activer les ultrasons (le nombre de Reynolds équivalent est utilisé pour un milieu en écoulement avec plusieurs masses volumiques, sa formule est dans l'article [46] page 5), Bahrani et al. [46] (a). Évolution du coefficient de mélange en fonction du débit pour une fréquence ultrasonore de 9,2 MHz et une tension de 21 V, Nam et al. [7] (b). Évolution du coefficient de mélange en fonction de la tension électrique pour une fréquence ultrasonore de 9,2 MHz et un débit de 0,05 ml/min, Nam et al. [7] (c). Évolution du coefficient de mélange en fonction de la tension électrique pour une fréquence ultrasonore de 13,3 MHz et trois débits 0,01 ml/min, 0,05 ml/min et 0,1 ml/min, Jo et Guldiken [6] (d).

Ozcelik et al. [45] ont tracé l'évolution du coefficient de mélange en fonction de la viscosité d'une solution de polyéthylène glycol et ils ont montré une dégradation du mélange lorsque la viscosité augmente sans donner de raison explicite. Ils ont travaillé avec une fréquence acoustique de 38,9 kHz, une tension de 160 V et un débit de 0,008 ml/min (fig. 1.31)

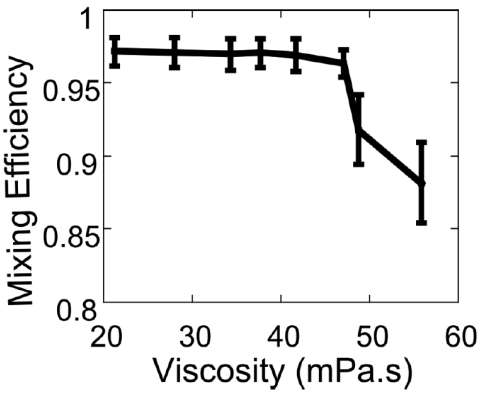


FIGURE 1.31 – Évolution du coefficient de mélange en fonction de la viscosité avec une fréquence acoustique de 38,9 kHz, une tension de 160 V et un débit de 0,008 ml/min Ozcelik et al. [45].

1.4.4.2 Études de référence sur la dispersion des particules dans un liquide sous ultrasons

Les effets des ultrasons sur la matière solide sont utilisés dans de nombreux domaines (médecine, sonochimie, nettoyage, etc). Dans la littérature il existe plusieurs travaux montrant l'apport des ultrasons pour l'amélioration des procédés de synthèse de particules solides [60] et de cristallisation [61] dans les mini-canaux. Cependant les travaux rencontrés ne s'intéressent pas spécifiquement au mélange liquide/solide dans les mini-réacteurs ultrasonores. Il faut donc se référer à certains travaux où la répartition des particules intervient dans les phénomènes ou procédés étudiés. Ben Haj Slama [62] a travaillé dans une cuve de 96 litres sur les "Écoulements générés en milieu fluide par une onde ultrasonore focalisée : courant acoustique et écoulement de particules solides" . Ses travaux ont été réalisés dans une cuve remplie d'eau, dans laquelle était immergé le transducteur. L'onde acoustique émise par le transducteur génère des écoulements qui ont été étudiés par un système de Vélocimétrie par Imagerie de Particules (PIV) qui comportait un générateur laser, un montage optique composé d'un assemblage de lentilles et de miroirs (pour obtenir une nappe laser et pour éclairer toute la région d'intérêt), une caméra rapide pour enregistrer les images et un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données (Voir fig. 1.32).

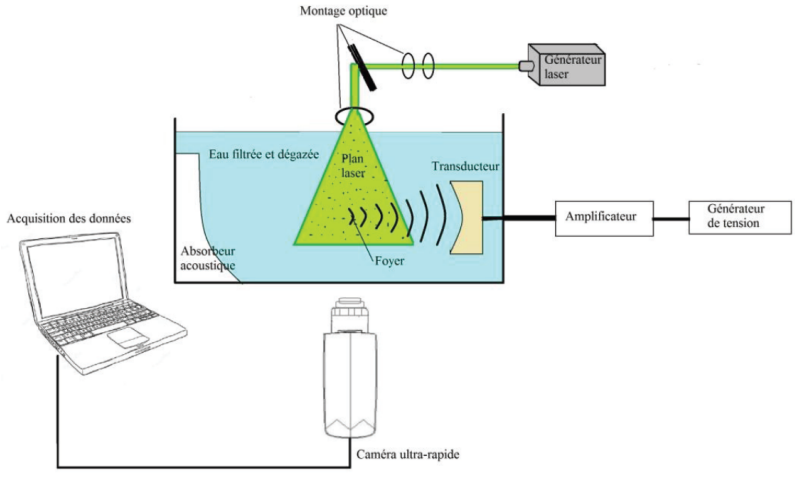


FIGURE 1.32 – Schéma du montage expérimental pour les travaux de Ben Haj Slama. [62]

Ben Haj Slama a indiqué qu'en présence d'un écoulement, le mouvement des particules d'ense-

mencement en suspension dans de l'eau dégazée soumise à un champ ultrasonore focalisé, est donné par l'équation BBO (Basset-Boussinesq-Oseen), qui met en jeu la vitesse relative $v_r = v_p - v_{fl}$, qui correspond à la vitesse de la particule v_p moins la vitesse du fluide v_{fl} [62] :

$$\rho_p \times \frac{dv_p}{dt} = -\frac{9 \times \mu}{2 \times r^2} \times v_r + \rho_{fl} \times \frac{dv_{fl}}{dt} - \frac{1}{2} \times \rho_{fl} \times \frac{dv_r}{dt} - \frac{9}{2 \times r^2} \times (\frac{\mu \times \rho_{fl}}{\pi})^{\frac{1}{2}} \times \int_{t_o}^{t} \frac{dv_r}{d\xi} \times \frac{d\xi}{(t-\xi)^{\frac{1}{2}}} + F_{ext} \quad (1.2)$$

Avec, r le rayon de la particule, μ la viscosité dynamique du fluide, ρ_p la masse volumique de la particule et ρ_{fl} la masse volumique du fluide. Les deux premiers termes de l'équation sont respectivement la force d'inertie et la force de traînée par unité de volume défini par la loi de Stokes. L'accélération du fluide donne lieu à un gradient de pression au voisinage de la particule et par la suite à une force représentée par le troisième terme. Le quatrième terme donne la force de frottement du fluide non visqueux opposée à l'accélération des particules. Le cinquième terme est la force de Basset induite par l'instabilité de l'écoulement. Le terme final traduit les forces externes exercées sur la particule par unité de volume. En tenant compte de l'état stationnaire des courants acoustiques, le cinquième terme de l'expression 1.2 disparaît. En considérant la gravité négligeable et en prenant en compte l'interaction avec le champ ultrasonore ainsi que la dispersion des particules solides, les forces externes se réduisent à la force de radiation ultrasonore F_{rad} [62].

$$m \times \frac{dv_p}{dt} = -6 \times \pi \times \mu \times r \times v_r + F_{rad} \quad (1.3)$$

Ben Haj Slama a utilisé la PIV, cette technique consiste à ensemencer le fluide par des particules qui servent d'indicateur pour suivre le mouvement du fluide, dans le but d'obtenir des informations sur la vitesse de l'écoulement en comparant deux images successives d'un plan éclairé dans l'écoulement. Les caractéristiques des particules, à savoir leur masse volumique, leur distribution de taille et leur diamètre, sont des paramètres importants pour la qualité de l'analyse PIV. Durant les essais de Ben Haj Slama [62], les particules ont subi principalement les effets de la force de radiation acoustique et du courant acoustique. L'étude a évalué dans un premier temps la technique PIV pour la mesure du champ de vitesse des courants acoustiques. Ben Haj Slama [62] a étudié l'influence de la taille des particules sur leurs mouvements durant l'application des ultrasons. Pour les petites particules (5 μm), la force de radiation n'a pas affecté leur trajectoire, les particules ont suivi les lignes de courant acoustique. Les grosses particules (50 μm) quant à elles, ont suivi des trajectoires différentes des lignes de courant acoustique. Ces particules ont évité le centre de la zone à forte intensité acoustique, elles ont suivi les lignes de courant de part et d'autre du foyer acoustique (fig. 1.33). Dans l'étude, les résultats numériques (fig. 1.33a) montrent que la force de radiation au centre du foyer acoustique possède une composante radiale cinq fois plus importante que la composante axiale, ce qui éloignerait les grosses particules de l'axe acoustique (dans le centre du transducteur) vers la direction radiale (fig. 1.33b). La composante axiale est, alternativement, dirigée dans le sens de propagation des ultrasons et dans le sens contraire. Cela induirait une accélération et un ralentissement du mouvement des particules contre l'écoulement, le long de l'axe acoustique. Au cours du temps une agglomération des particules s'est formée et a grossi de plus en plus en amont du foyer, formant ainsi un point d'arrêt de l'écoulement (fig. 1.33b), ce qui a modifié l'écoulement du fluide. Ben Haj Slama [62] en a conclu que la distribution des particules dépend du champ acoustique (fig. 1.33). Puis l'étude se termine en proposant une taille critique des particules pouvant être utilisée pour la PIV égal à 12 μm, en prenant comme critère le rapport v_r/v_{fl} inférieur à 0,01. Les résultats énoncés, ont été obtenus avec une fréquence acoustique de 550 kHz et une pression acoustique de 15, 7 Bar.

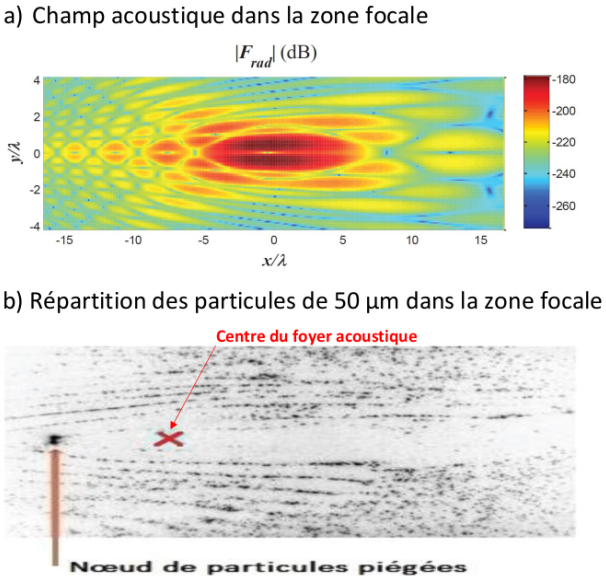


FIGURE 1.33 – Champ (acoustique) de la force de radiation dans la zone focale (x : direction acoustique, y : direction radiale et λ est la longueur d'onde), pour les particules de 50 μm, l'amplitude est en décibel (db : réference $F_{ref} = 1$ N) (a) [62]. Image brute montrant la distribution des particules de 50 μm dans la zone focale pour une fréquence acoustique de 550 kHz et une pression acoustique de $15,7$ bar [62] (b).

Valitov et al. [10] ont étudié la sonocristallisation de l'acide adipique dans deux milli-canaux (1,55 mm et 3,2 mm de diamètre) avec trois temps de passage (0,3 s, 1 s et 3 s pour des débits allant de 0,5 ml/min à 17,6 ml/min) et des ultrasons à 20 kHz (le réacteur de cette étude est présenté sur la figure 1.19b). Les résultats numériques ont permis de montrer les lignes de courants du liquide (fig.1.34a) lorsque le canal est soumis au champ acoustique (1.34b). Les résultats de la simulation numérique montrent l'apparition d'un tourbillon à chaque extrémité du foyer acoustique (gauche et droite) dans le canal à 3,2 mm, plus le temps de passage est grand plus les deux tourbillons sont gros (fig.1.34a). Dans le canal à 1,55 mm de diamètre les ultrasons ont modifié de manière peu significative les lignes de courant pour le temps de passage égal à 3 s (fig.1.34a).

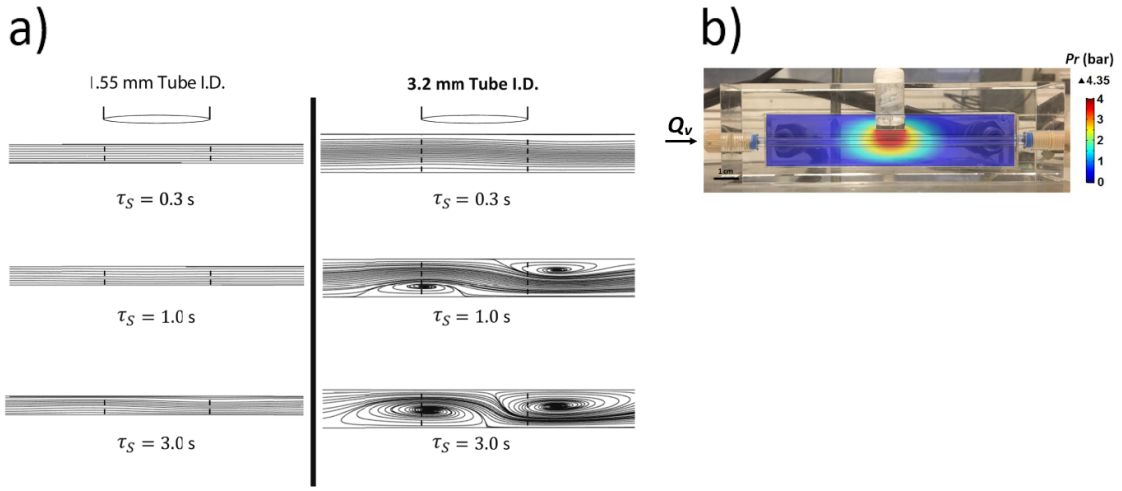


FIGURE 1.34 – Résultats numériques des lignes de courant dans deux canaux de diamètre différent (1,55 mm et 3,2 mm) sous ultrasons pour trois temps de passage (0,3 s, 1,0 s et 3,0 s) (a). Champ acoustique (en bar) utilisé pour l'obtention des résultats numériques (b). [10]

Les résultats expérimentaux de Valitov et al. [10] (fig. 1.35a et fig. 1.35b) montrent que l'augmentation du temps de passage provoque une augmentation du rendement de cristallisation pour les deux canaux. Tandis que sur les figures 1.35c et 1.35d l'augmentation du temps de passage provoque respectivement une augmentation de la taille moyenne des particules dans le canal de 1,55 mm de diamètre et une réduction de la taille des particules dans le canal de 3,2 mm de diamètre. L'augmentation du rendement causé par l'augmentation du temps de passage est logique car le soluté est exposé plus longtemps aux ultrasons, il a donc plus de temps pour cristalliser. Valitov et al. [10] expliquent la réduction de la taille des particules avec le temps de passage dans le plus grand canal (3,2 mm) par la présence des tourbillons qui homogénéiseraient la concentration du soluté dans le canal. Il y a donc moins de zone de surconcentration pour la formation des plus grosses particules et cela provoquerait également une distribution de taille plus uniforme. À partir des informations apportées par Valitov et al. [10] il est possible de déduire qu'une concentration plus homogène du soluté multiplierait les foyers de nucléation pendant que les courants acoustiques disperseraient davantage les particules. En conséquence les ultrasons favoriseraient une répartition plus homogène des particules dans le canal.

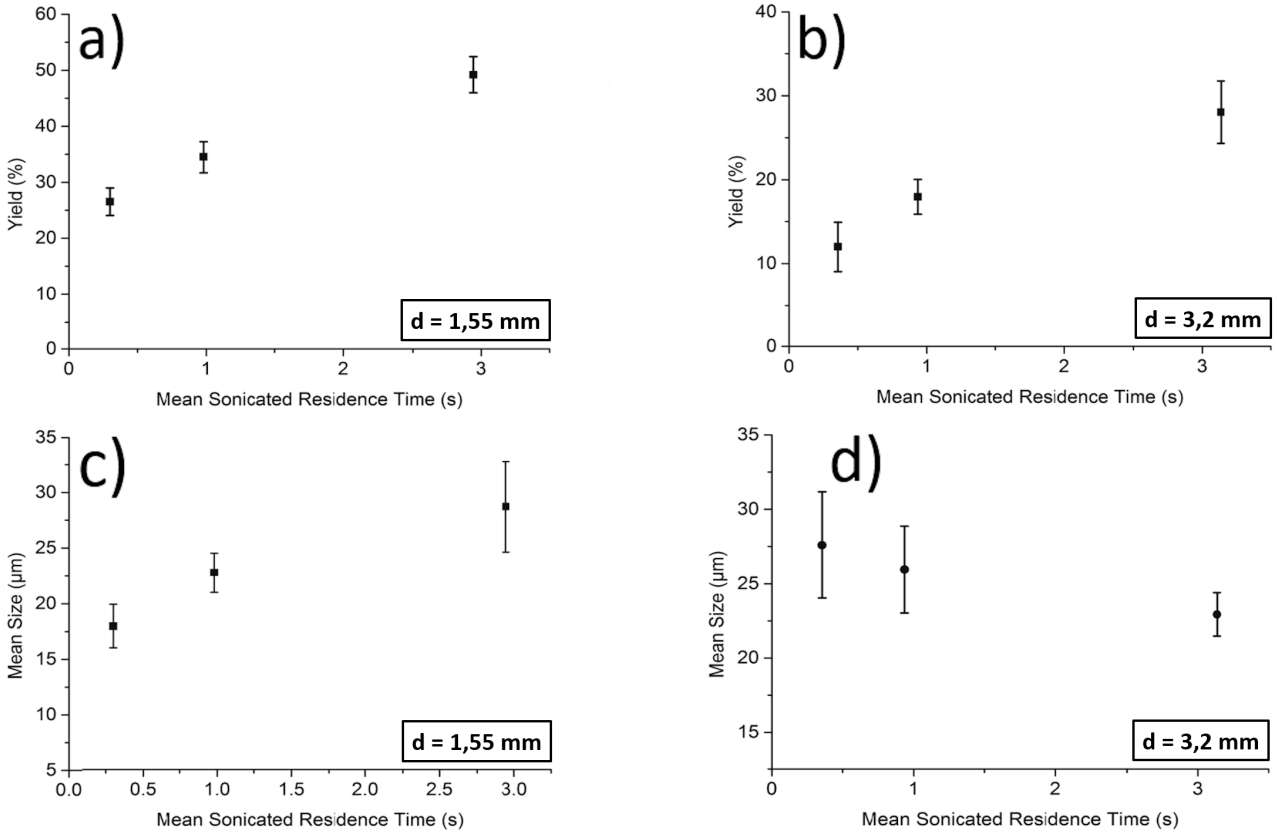


FIGURE 1.35 – Évolution du rendement de cristallisation de l'acide adipique en fonction du temps de passage pour le canal à 1,55 mm de diamètre (a) et pour le canal à 3,2 mm de diamètre (b). Évolution de la taille moyenne des cristaux de l'acide adipique en fonction du temps de passage pour le canal à 1,55 mm de diamètre (c) et pour le canal à 3,2 mm de diamètre (d). Les résultats ont été obtenus avec une sonotrode Col-Parmer (750 W et 20 kHz). [10]

Delacour et al. [48] ont étudié la prévention du colmatage durant la précipitation du sulfate de baryum dans un canal de section 0,6×0,6 mm^2 avec des ultrasons de 21 kHz et 11 W injectés par intermittence (le réacteur de cette étude est présenté sur la figure 1.21b). Ils ont fait varier le pourcentage temporel d'application des ultrasons et le nombre de périodes acoustiques durant un temps de passage (fig. 1.36a). Leurs résultats expérimentaux montrent que les ultrasons diminuent la

taille moyenne des particules, néanmoins après 12 % celle-ci varie très peu en fonction du pourcentage temporel d'application des ultrasons (fig. 1.36b). La réduction du temps de pause entre chaque période acoustique a tendance à réduire davantage la taille des particules car celles-ci ont moins de temps pour grandir entre les périodes acoustiques (fig. 1.36c). Enfin la baisse du pourcentage temporel d'application des ultrasons réduit l'élévation de la température dans le canal (fig. 1.36d). Delacour et al. [48] justifient les résultats présentés par la présence de la cavitation acoustique qui empêcherait l'agglomération des particules et agirait sur leur taille ce qui aurait permis d'éviter le colmatage du canal juste en appliquant les ultrasons pendant 12 % du temps. Le ralentissement de l'élévation de la température avec la diminution du pourcentage d'application des ultrasons est logique car moins d'énergie acoustique est apportée au fluide, donc moins de conversion en énergie thermique est possible. En résumé les ultrasons appliqués par intermittence dans le canal du réacteur ont permis d'améliorer la répartition des particules en limitant l'élévation de température dans le canal et la dépense d'énergie acoustique.

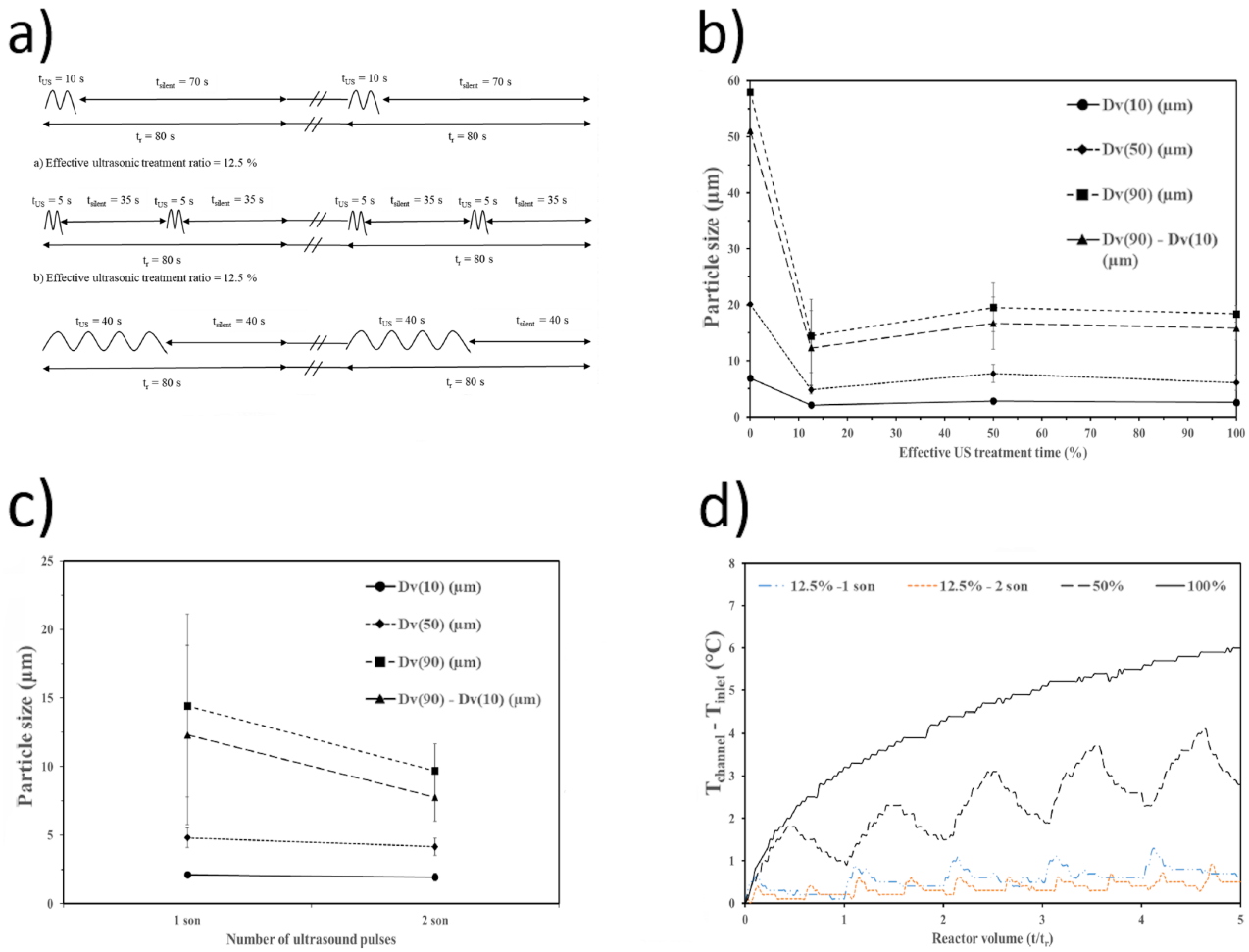


FIGURE 1.36 – Protocoles des ultrasons intermittents utilisés durant la précipitation du sulfate de baryum (a). Évolution de la taille des particules en fonction du pourcentage temporel d'utilisation des ultrasons pour plusieurs tailles des particules de l'échantillon en entrée du canal (b). Évolution de la taille des particules en fonction du nombre de périodes acoustiques dans un temps de passage pour 12 % de temps d'application des ultrasons et pour plusieurs tailles des particules de l'échantillon en entrée du canal (c). Évolution de la différence de température entre l'entrée et le canal en fonction du temps de passage pour différents protocoles ultrasonores (d). [48]

1.5 Synthèse de l'étude bibliographique

L'étude bibliographique du chapitre 1 a permis d'introduire les notions de base et les connaissances permettant de comprendre les résultats présentés dans le chapitre 3. Le mélange monophasique est réalisé dans un fluide newtonien, celui-ci se caractérise par une déformation proportionnelle à la force surfacique qu'il subit. Le mélange liquide/solide est réalisé à l'aide de particules de polyamide mis en suspension dans un liquide newtonien. Les deux phénomènes majeurs de transport de masse responsables du mélange dans un fluide newtonien sont la diffusion massique et l'advection. La diffusion massique est issue de l'agitation thermique (mouvement brownien) et est responsable de l'homogénéisation irréversible d'un champ de concentration d'une espèce chimique en solution dans un solvant. L'advection massique définit le transport d'une grandeur scalaire (concentration d'une espèce, enthalpie, champ de température) ou vectorielle (quantité de mouvement, vorticité) sous l'effet d'un champ de vitesse. L'activité de ces deux phénomènes dépend de l'écoulement présent dans le milieu. Un écoulement turbulent se manifeste par des lignes de courant non linéaires et imprévisibles avec une vitesse qui varie dans le temps et l'espace. Ce type d'écoulement favorise les transferts massiques dans toutes les directions. Un écoulement laminaire se manifeste par des lignes de courant parallèles et un champ de vitesse parfaitement prévisible. Ce type d'écoulement favorise le déplacement unidirectionnel de la matière. Ces deux types d'écoulement peuvent être présents dans différents réacteurs.

Les réacteurs peuvent être différenciés par leur mode de fonctionnement. Les réacteurs discontinus fonctionnent en trois temps : introduction des réactifs dans un premier temps, déroulement de la réaction dans un second temps et récupération des produits dans un dernier temps. Les réacteurs continus fonctionnent sans interruption, en d'autres termes l'introduction des réactifs, la réaction et la récupération des produits ont lieu en permanence. Deux modèles théoriques permettent de modéliser la répartition des espèces dans un réacteur continu. Le modèle du Réacteur Parfaitement Agité Continu (RPAC) se caractérise par des compositions (de pression, de température, d'espèces, etc) identiques dans l'ensemble du réacteur. Le second modèle du Réacteur Piston (RP) se caractérise par des compositions (de pression, de température, d'espèces, etc) uniformes dans la direction radiale (perpendiculaire au sens de l'écoulement) mais qui évoluent dans la direction axiale (dans le sens de l'écoulement). Ces réacteurs sont le siège de différentes réactions (polymérisation, estérification, oxydation, etc). Dans une démarche d'optimisation des procédés, certains industriels souhaitent de plus en plus transposer certaines de leurs opérations fonctionnant en discontinu dans un fonctionnement continu. La miniaturisation peut faciliter cette démarche. Le processus de miniaturisation consiste à réduire des dispositifs à une taille millimétrique ou micrométrique, ce qui permet de diminuer le volume de travail tout en augmentant le ratio surface/volume. L'augmentation de ce ratio permet d'intensifier les phénomènes de transfert thermique et de matière et peut ainsi augmenter le rendement d'une réaction chimique. La miniaturisation peut néanmoins provoquer des problèmes de mélange et de bouchon. Les mélangeurs passifs et actifs sont utilisés pour résoudre le problème de mélange. Les mélangeurs passifs sont des structures plus ou moins complexes incorporées dans le chemin de l'écoulement pour générer du mélange. L'inconvénient de ce type de mélangeur est l'augmentation des risques de bouchon. Les mélangeurs actifs apportent une source d'énergie externe (magnétisme, chaleur, électrique, acoustique, etc) pour générer du mélange. Les mélangeurs ultrasonores font partie des mélangeurs actifs, ils ont la particularité de générer du mélange et d'améliorer les performances de certaines opérations (émulsion, synthèse, cristallisation, etc).

Les mélangeurs ultrasonores utilisent des ondes acoustiques stationnaires et longitudinales. Une onde acoustique est une onde mécanique qui transporte de l'énergie sans transport de matière. Cela se manifeste par la propagation d'une perturbation de proche en proche dans un milieu matériel causant l'oscillation des molécules autour de leur point d'équilibre. L'onde se caractérise par son

amplitude, sa longueur d'onde et sa fréquence. L'amplitude est la distance maximale parcourue par la molécule par rapport à son point d'équilibre. La longueur d'onde est la distance séparant deux molécules consécutives à leur amplitude maximale. La fréquence est le nombre d'oscillations par unité de temps. Une onde est qualifiée de longitudinale lorsqu'elle provoque des déformations colinéaires à la direction de sa propagation et l'onde est qualifiée de stationnaire lorsque les positions des maxima et des minima d'amplitude sont fixes dans l'espace. Les ultrasons sont des ondes acoustiques avec une fréquence au-dessus de 16 kHz. À ces fréquences les ondes acoustiques peuvent générer deux phénomènes hydrodynamiques générant du mélange dans un liquide qui sont les courants et la cavitation acoustiques. Les courants acoustiques regroupent l'ensemble des mouvements de liquide provoqués par la dissipation de l'énergie acoustique dans le milieu suite au passage de l'onde. La cavitation acoustique est le phénomène de création, de croissance, d'oscillation et d'implosion de plusieurs bulles de gaz et/ou de vapeur, lorsque le liquide est soumis aux fluctuations de pression acoustique. La mise en écoulement du liquide a tendance à atténuer les courants acoustiques tandis que la cavitation peut être intensifiée. Ces deux phénomènes acoustiques ont permis l'utilisation des ultrasons dans de nombreuses applications industrielles (nettoyage, émulsification, sonochimie, etc). Généralement, le générateur d'onde ultrasonore est un matériau piézoélectrique. Ces matériaux ont la propriété de se déformer lorsqu'ils sont traversés par un courant électrique, la déformation est proportionnelle à l'amplitude du courant électrique et colinéaire à la direction de la propagation du courant électrique.

Ce chapitre se poursuit en présentant différents moyens de transférer les ultrasons à l'intérieur du mini-canal. Ces moyens sont illustrés par plusieurs installations rencontrées dans la littérature. Ces moyens peuvent être classés en deux méthodes. L'une consiste à plonger le réacteur dans un liquide soumis à une irradiation ultrasonore et l'autre consiste à transmettre les ultrasons à l'intérieur du réacteur par une ou plusieurs surfaces solides vibrantes. Le mélange dans les mini-réacteurs a été étudié à l'aide de deux méthodes. L'une consiste à mélanger deux fluides de températures différentes dans le but de calculer un coefficient de mélange avec les températures en entrée et en sortie. L'autre consiste à mélanger deux fluides de couleurs différentes dans le but de calculer un coefficient avec les variations d'intensité lumineuse (couleur) dans le réacteur. Les coefficients de mélange varient entre 0 et 1. La valeur 0 est atteinte lorsque le système est invariant durant la période d'étude et la valeur 1 est atteinte lorsque le système passe d'un état complètement hétérogène à un état complètement homogène à la fin de la période d'étude. Il est également possible de quantifier le mélange avec l'écart-type.

Ce chapitre se termine en présentant certains résultats de la littérature. Les méthodes d'analyse évoquées dans le paragraphe précédent notamment la méthode d'analyse par colorimétrie a permis de montrer, dans le cas du mélange liquide/liquide dans les mini-canaux ultrasonores, une amélioration du mélange lorsque la tension appliquée aux bornes du transducteur augmente. Les auteurs l'ont expliqué par l'intensification des phénomènes acoustiques notamment celui des courants acoustiques. Ils ont ainsi mentionné la relation de Nguyen et White [59] qui exprime dans certaines conditions (une surface vibrante, milieu confiné, etc) la vitesse du courant acoustique comme une fonction du second ordre de la tension. À l'inverse, les résultats de la littérature montrent une dégradation du mélange avec l'augmentation du débit. Les auteurs l'ont expliqué par la réduction du temps de passage provoquée par l'augmentation du débit qui entraîne une baisse de l'énergie acoustique transmise au fluide donc une baisse des phénomènes acoustiques (courants acoustiques et cavitation). De plus dans plusieurs résultats de la littérature l'augmentation de la viscosité du milieu dégrade le mélange. Dans le cas du mélange liquide/solide, les résultats de la littérature ont montré que le champ et les courants acoustiques influencent la répartition des particules dans le canal. Les particules solides peuvent être entraînées par les courants acoustiques mais celles-ci ont tendance à fuir les

zones de plus forte intensité acoustique. Dans le cas d'une cristallisation, les courants acoustiques homogénéisent la concentration du soluté dans le milieu ce qui permet de multiplier les foyers de nucléation, homogénéiser la taille des particules et répartir davantage les particules dans le milieu. De plus, les ultrasons appliqués par intermittences permettent de limiter l'élévation de la température du milieu irradié et d'éviter le colmatage en diminuant la taille des amas de particules.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter le matériel, les méthodes et les essais ayant permis l'obtention des résultats présentés dans le chapitre 3. Il débute par une présentation des composants du canal ultrasonore puis par une caractérisation du dispositif acoustique avant d'introduire les éléments du banc d'essai. La deuxième section du chapitre présente les méthodes de caractérisation et les grandeurs utilisées pour l'obtention des résultats. Elle débute d'abord par la méthode de colorimétrie utilisée pour quantifier le mélange pour le système liquide/liquide avant de présenter la méthode de binarisation pour quantifier le mélange dans le système liquide/solide. La dernière section débute par la présentation du protocole de préparation des solutions colorées E133 et des suspensions de polyamide puis elle se poursuit par la présentation des données opératoires utilisées pour caractériser les essais. Ce chapitre se termine par la présentation des protocoles expérimentaux et des données opératoires pour chaque série à travers plusieurs tableaux pour le système liquide/liquide puis pour le système liquide/solide. L'ordre d'apparition des tableaux des séries est identique à l'ordre d'apparition des résultats correspondants dans le chapitre 3.

2.1 Matériel

2.1.1 Les composants du milli-canal ultrasonore

La conception du canal ultrasonore utilisé dans cette étude a été pensée afin de satisfaire deux objectifs : transférer un maximum d'énergie acoustique au réacteur et visualiser le mélange réalisé par les ultrasons à l'intérieur du réacteur. Pour cela, une configuration semblable à celle de la figure 1.22 a été adoptée. Une sonotrode est aménagée de manière à créer un canal vibrant tout en permettant la mise en place de deux hublots transparents. Le montage final a abouti à une paroi du réacteur composé de 52 % de surface vibrante en titane pour transférer les ultrasons à l'intérieur du canal et 48 % de surface transparente en plexiglas pour visualiser l'intérieur du canal. La fabrication de la sonotrode a été confiée à Sinaptec France pour assurer une transmission optimale de l'onde acoustique au canal et pour avoir une sonotrode accordée (c'est à dire traversée par une onde stationnaire) à 30 kHz durant son fonctionnement. La fabrication des pièces transparentes en plexiglas a été confiée à Artois plastique.

L'élément principal du canal ultrasonore est une sonotrode en titane de 177 mm de longueur (fig. 2.1a). Celle-ci est constituée de deux cylindres. Le premier cylindre de la sonotrode a un diamètre de 30 mm, le second, après une réduction progressive, a un diamètre de 19 mm. Le second cylindre est usiné par fraisage dans l'axe z afin de contenir sur une longueur de 88 mm un espace rectangulaire de section 5×5 mm^2 (espace en bleu sur la figure 2.1b) prévu pour l'écoulement des fluides. En dessous et au dessus de cette ouverture se trouve un espace de 10 mm de largeur et 2,5 mm de hauteur (espaces en rouge sur la figure 2.1b), conçus pour recevoir respectivement les couvercles transparents inférieur et supérieur. Le matériau choisi pour la sonotrode est le titane pour sa dureté et sa grande résistance aux chocs, aux produits chimiques et à la corrosion.

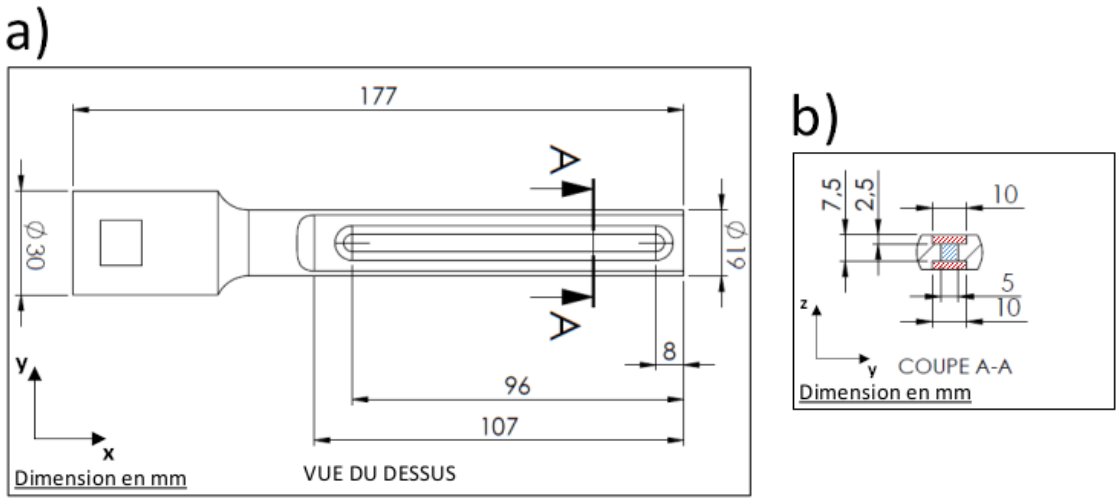


FIGURE 2.1 – Dessins techniques en 2D qui présentent la sonotrode avec ses dimensions sur la vue du dessus (a) et sur la coupe AA (b). Sur la coupe AA (b) en bleu est représenté l'espace dans lequel s'écoule le liquide, et en rouge sont représentés les espaces dédiés à accueillir les couvercles.

Les deux couvercles du canal ultrasonore présentés sur la figure 2.2 possèdent chacun deux parties. La première partie, identique pour les deux couvercles, est un pavé droit contenant dix trous pour assembler les éléments du canal ultrasonore avec des vis et des écrous M6 . Le pavé droit mesure 61,5 mm de largeur, 25 mm d'épaisseur et 105 mm de longueur (fig. 2.2). La seconde partie des deux

couvercles est destinée à remplir les deux emplacements (espaces en rouge sur la figure 2.1b) prévus sur la sonotrode. Cette seconde partie mesure 9 mm de largeur, 2,5 mm de hauteur et 97,8 mm de longueur (fig. 2.2 et fig. 2.3). Elle possède également une rainure centrée, de 0,8 mm de largeur, 1 mm de hauteur et 47,5 mm de longueur (fig. 2.2). La rainure prévue sur chaque couvercle est destinée à accueillir une plaque de séparation. Celle-ci mesure 7,2 mm de hauteur, 0,8 mm d'épaisseur sur 23,6 mm. Ensuite, la plaque de séparation s'affine afin que l'arrête en contact avec la zone de mélange soit biseautée pour réduire au maximum les décrochements de couche limite dans cette zone. La plaque de séparation présente une longueur totale de 44 mm (fig. 2.2) et a été conçue dans le but de séparer les deux entrées de fluides de telle sorte que le mélange dans le canal ne soit pas causé par une collision des deux fluides à l'entrée ou par un décollement de couche limite. Le couvercle supérieur possède trois orifices supplémentaires de 2 mm de diamètre présentés sur les figures 2.2 et 2.3. Deux orifices de chaque côté de la rainure, servant d'entrée dans le canal, et un orifice à l'autre extrémité pour la sortie du canal (fig. 2.3b). Les trois pièces d'assemblage décrites dans ce paragraphe ont été conçues sur le logiciel de CAO Solidworks puis envoyées à l'entreprise Artois plastique pour l'usinage. Le matériau choisi pour les couvercles est le plexiglas pour sa transparence et son faible coût. Le matériau choisi pour la plaque de séparation est l'acier inoxydable 316L afin d'en éviter la corrosion.

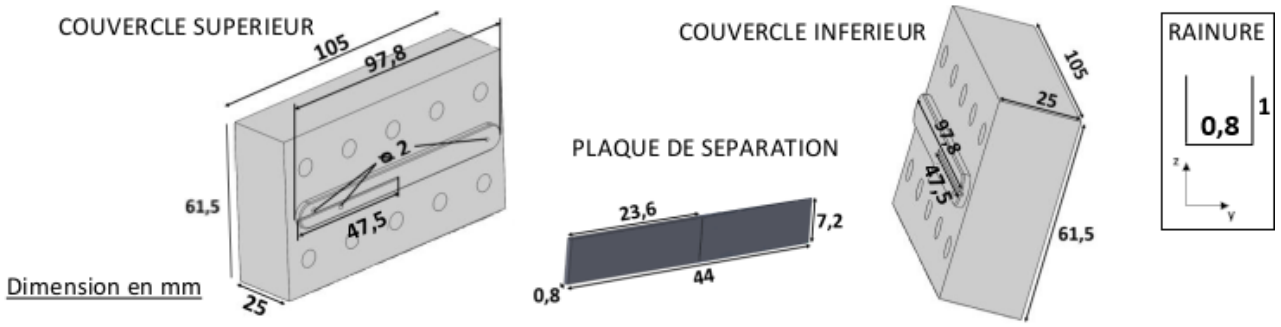


FIGURE 2.2 – Schémas Solidworks en 3D qui présentent les trois pièces complémentaires du montage du canal ultrasonore et un schéma 2D (sur le plan zy) de la rainure des couvercles.

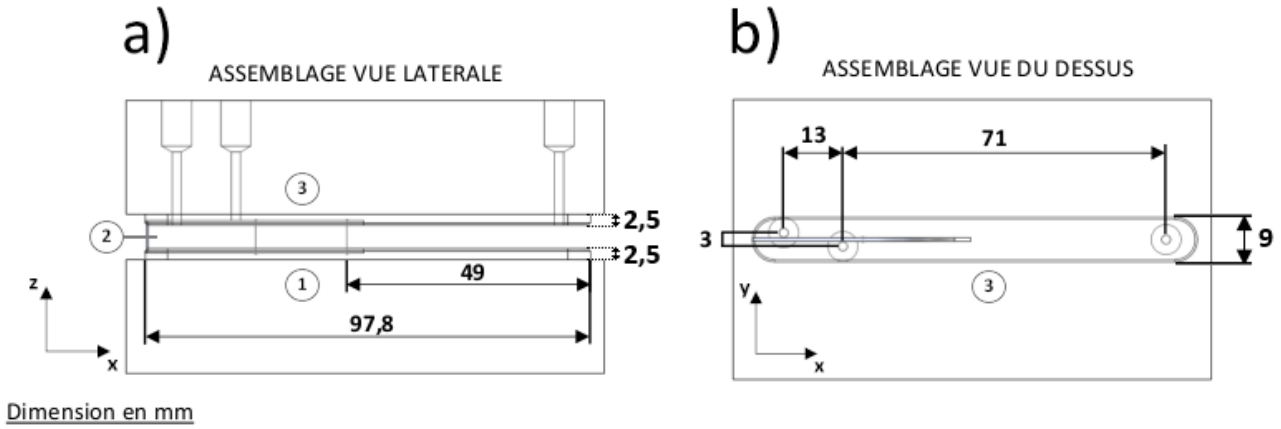


FIGURE 2.3 – Dessins techniques 2D (à l'échelle) du montage du canal ultrasonore sans la sonotrode avec certaines dimensions caractéristiques sur la vue latérale (a) et sur la vue du dessus (b), 1 : couvercle inférieur, 2 : plaque de séparation, 3 : couvercle supérieur. (Les trous pour les 10 vis ont été cachés volontairement pour une meilleure lisibilité.)

2.1.2 Sonotrode

2.1.2.1 Conception de la sonotrode

Le dispositif acoustique comporte deux parties, un transducteur, composé d'un boîtier en acier inoxydable (inox) et d'un pavillon en titane (TA6V) (fig. 2.4a), et la sonotrode (fig. 2.4b). Cette dernière, possède un orifice dans lequel vient se fixer le pavillon en titane, pour transmettre les ondes ultrasonores au canal. Le boîtier en acier inoxydable contient un empilement de disques céramiques piézoélectriques vibrant à 30 kHz, le tout est contraint sur le pavillon à l'aide d'une tige filetée et d'une contremasse en acier (l'intérieur du boîtier en acier inoxydable, le système de liaison entre le pavillon et la sonotrode sont des informations confidentielles du fabriquant). La longueur d'onde ultrasonore mesure 40 mm et la longueur du fraisage dans la sonotrode mesure 93 mm (longueur conseillée par le fabriquant) pour maintenir une forte amplitude de vibration même en fin d'usinage (plus on s'éloigne de la source de vibration moins les amplitudes sont importantes).

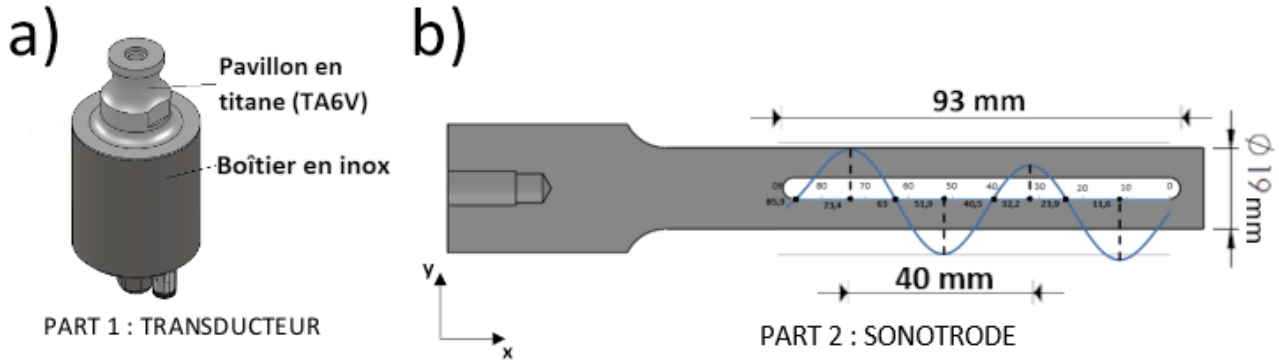


FIGURE 2.4 – Transducteur (de type Langevin) du dispositif ultrasonore (a). Sonotrode fraisée sur 93 mm de long du dispositif ultrasonore et le profil de vibration dans la rainure (b).

L'onde ultrasonore parcourt la sonotrode dans la direction x (dans la longueur). Le réacteur a deux modes de vibration, le premier dans la direction x (les parois s'étirent puis se compressent), le second dans la direction y (les parois opposées s'éloignent puis se rapprochent). La figure 2.5 présente une cartographie des amplitudes de déplacement des parois de la sonotrode pour une puissance quelconque en entrée du transducteur. La cartographie a été obtenue pour des conditions hors charges (pas d'eau et pas de contraintes mécaniques de serrage dues aux couvercles). C'est le résultat d'une simulation réalisée sur COMSOL Multiphysics par le fabriquant puis transmis comme élément technique. Le déplacement des parois sur la figure 2.5 est de l'ordre du micromètre et les résultats montrent deux zones de forte vibration en rouge à chaque extrémité du fraisage. L'amplitude des vibrations dépend de l'intensité électrique. Le déplacement longitudinal maximal (dans la direction x) mesure 37,398 micromètre/Ampère et le déplacement transversal maximal (dans la direction y) mesure 7,691 micromètre/Ampère.

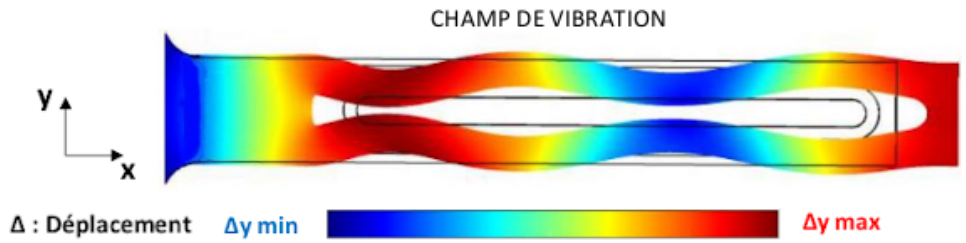


FIGURE 2.5 – Simulation COMSOL Multiphysics réalisée par le fabricant Sinaptec qui montre la cartographie des amplitudes de déplacement des parois de la sonotrode, pour un fonctionnement à vide (sans charge) et pour une puissance électrique quelconque en entrée du transducteur (la cartographie est valable pour toute la gamme de puissance de la sonotrode).

2.1.2.2 Stabilité thermique et électrique de la sonotrode durant son fonctionnement

La puissance électrique consommée par le transducteur est réglable via un générateur de fonction/amplificateur Nextgen qui est piloté par un logiciel Nextgen. Celui-ci permet d'appliquer le pourcentage de la puissance maximale de consigne envoyée au transducteur. Pour vérifier la stabilité thermique et électrique de la sonotrode durant les essais, les figures 2.6a et 2.6b ont été réalisées. Ces dernières montrent réciproquement l'évolution de la puissance électrique consommée par le transducteur et sa température interne (enregistrées par le logiciel Nextgen) au cours du temps pour trois pourcentages (40 %, 60 % et 70 %) de la puissance maximale de consigne. L'essai est répété trois fois pour chaque pourcentage avec un débit d'écoulement dans le canal ultrasonore de 10 ml/min (choisi arbitrairement). La figure 2.6a montre que les courbes du même pourcentage de la puissance maximale de consigne se superposent. De plus, en moins d'une seconde de durée d'établissement, chaque puissance tend à se stabiliser à une valeur (23 W, 48 W et 64 W pour, respectivement, 40 %, 60 % et 70 % de la puissance maximale de consigne). Il y a une légère hausse de la puissance au cours du temps après la durée d'établissement (l'écart-type est de 0,29 W, 1,5 W, et 2,4 W pour, respectivement, 40 %, 60 % et 70 % de la puissance maximale de consigne). La figure 2.6b montre que la température interne du transducteur est stable au cours du temps pour les trois puissances, elle a une valeur fixe entre 30 °C et 31,5 °C. Selon le constructeur, avant la première activation des ultrasons la température interne du transducteur est égale à la température ambiante. À l'activation des ultrasons le transducteur monte à sa température de fonctionnement qui est environ 31 °C pour cette étude. La température de la sonotrode a été mesurée par un thermomètre laser et celle-ci est stable et égale à la température ambiante qui est d'environ 20°C. En conclusion, les résultats des figures 2.6a et 2.6b montrent que le milli-réacteur de l'étude permet de travailler à une température stable avec une puissance électrique contrôlée.

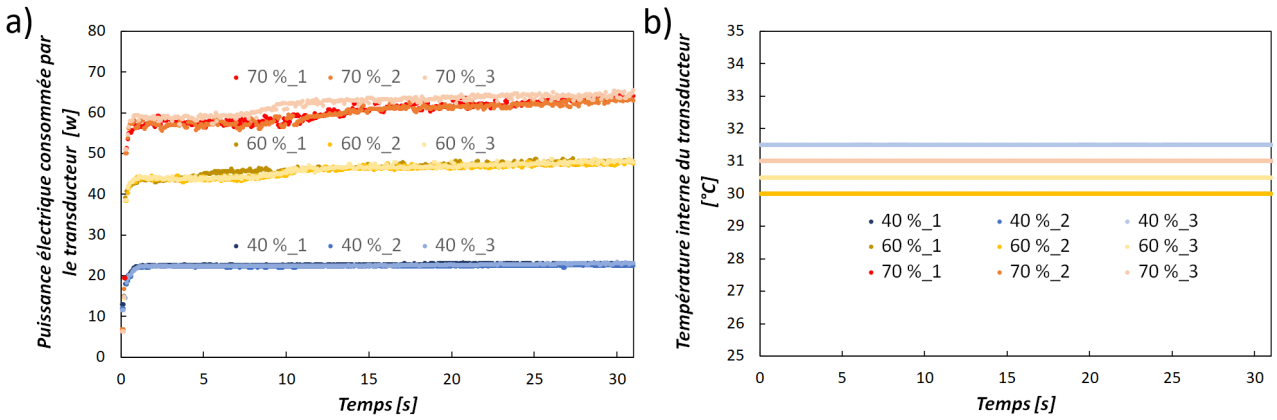


FIGURE 2.6 – Évolution au cours du temps de la puissance électrique réelle consommée par le transducteur pour trois pourcentages (40 %, 60 % et 70 %) de la puissance maximale de consigne du transducteur lorsque le canal est parcouru par un débit total de 10 ml/min (a). Évolution au cours du temps de la température interne du transducteur pour les mêmes essais (b). Les essais sont répétés trois fois pour les trois pourcentages de la puissance maximale.

2.1.3 Banc d'essai

La figure 2.7a présente une vue éclatée de l'assemblage complet du canal ultrasonore dans lequel a lieu les mélanges. L'assemblage est composé de la sonotrode (1), des couvercles supérieur (2) et inférieur (3), de la plaque de séparation (4) et deux joints (2j et 3j) et du silicone (2s et 3s) pour assurer l'étanchéité. La figure 2.7b présente une vue du dessus du canal sur laquelle se trouvent la zone de mélange visible par la caméra et la zone carré Z_f de 5 mm de côté, se situant à la fin de la zone visible. La zone Z_f est utilisée pour quantifier l'homogénéité du mélange en sortie du canal. La figure 2.7c présente le banc d'essai complet. Le canal est alimenté par un pousse seringue (CHEMYX FUSION 4000 (5)), qui fonctionne avec une gamme de débit entre 0,0001 μl/min et 170, 5 ml/min pour des seringues allant de 0, 5 ml à 100 ml avec une précision de 0, 35 % (donnée du constructeur). Le canal ultrasonore est posé sur un support (6) ajustable en hauteur (MP250-MLSH, THORLABS). En dessous du canal ultrasonore est disposée une table lumineuse (A4 RS Pro (7)) qui est rectangulaire avec une surface lumineuse de 360×270 mm^2. Elle fonctionne avec la technologie de lumière LED et elle possède trois niveaux de luminosité entre 3330 lux (maximum) et 330 lux (minimum) pour une température de couleur imposée entre de 6000 K et 6500 K. Au-dessus du canal est fixée une caméra CCD ("Charge Couple Device" qui signifie en français "dispositif à transfert de charge") monochrome (ImagingSource DMK23U618), qui est équipée du capteur monochrome (Sony ICX618ALA de 4,46 mm de largeur et 3,80 mm de hauteur avec une résolution de 692×504 pixels). Un objectif de la marque Navitar (distance focale 16 mm, ouverture maximum f/1,4, distance minimale avec l'objet photographié 200 mm, format de l'image hauteur/largeur = 2/3", référence MVL16M23 chez THORLABS) est fixé sur la caméra (8). Les paramètres d'acquisition de la caméra sont réglables via le logiciel IC capture installé sur l'ordinateur d'acquisition du banc d'essai (9). Celui-ci contient également le logiciel Nextgen fourni par Sinaptec France, qui permet de contrôler les paramètres de fonctionnement du générateur de fonction Nextgen/amplificateur (10). Les paramètres contrôlables sont la puissance électrique et la durée d'alimentation électrique envoyées au transducteur du canal ultrasonore. Les fluides en sortie du canal sont envoyés dans un bocal (11). Les éléments du banc d'essai présentés ci-dessus sont posés sur une table optique (12).

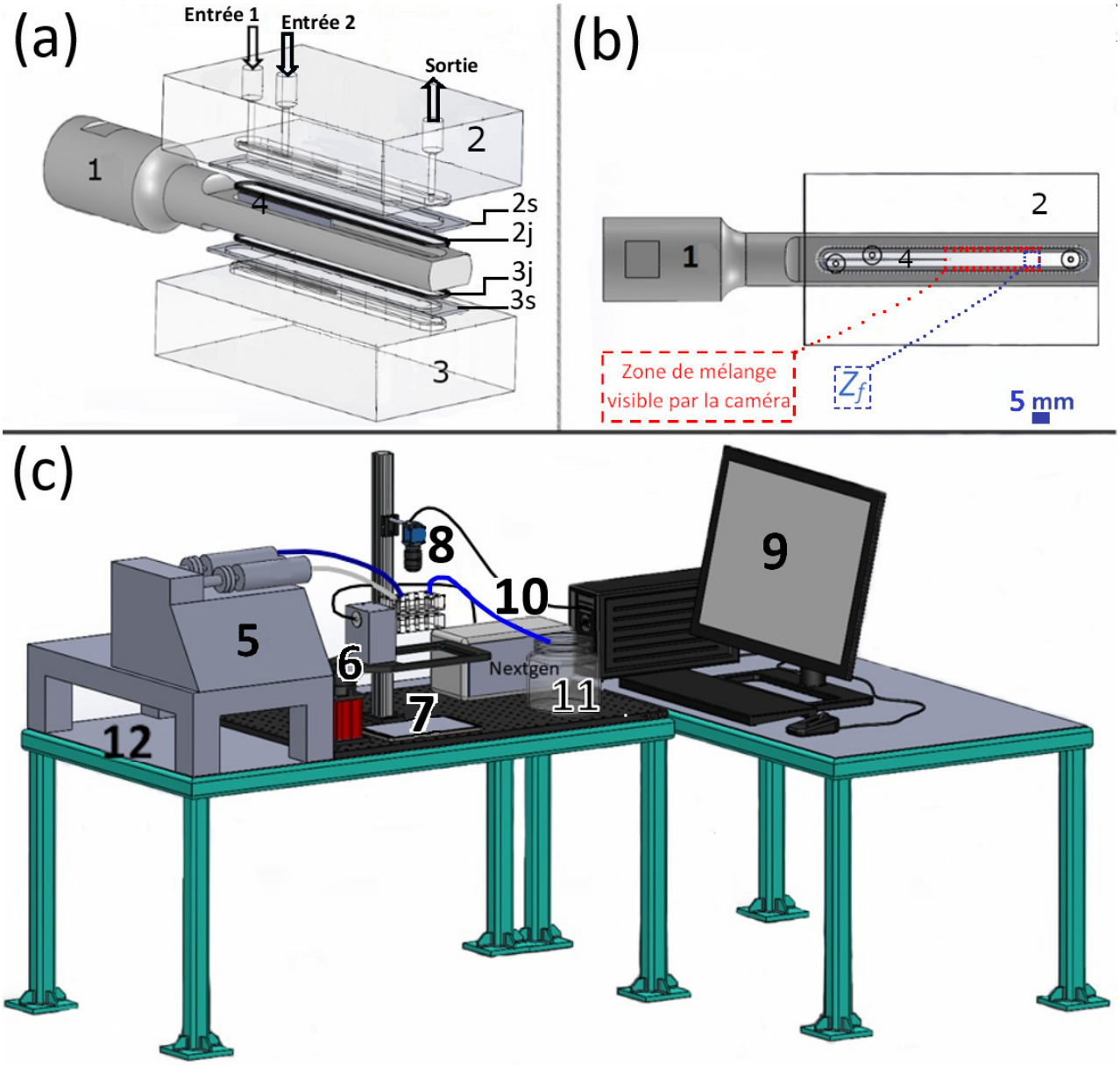


FIGURE 2.7 – Vue éclatée du montage du milli-réacteur continu ultrasonore (les trous des vis de fixation sur les couvercles ont volontairement été cachés pour une meilleure lisibilité) (a). Vue du dessus du canal ultrasonore (b). Les différents éléments du banc d'essai (c). 1 : sonotrode, 2 : couvercle supérieur, 2j : joint supérieur, 2s : silicone supérieur, 3 : couvercle inférieur, 3j : joint inférieur, 3s : silicone inférieur, 4 : plaque de séparation, 5 : pousse seringue (CHEMYX FUSION 4000), 6 : support ajustable du réacteur (MP250-MLSH, THORLABS), 7 : table lumineuse (A4 RS PRO), 8 : caméra (ImagingSource DMK23U618) + objectif (de la marque NAVITAR identifié MVL16M23 chez THORLABS), 9 : ordinateur de bureau, 10 : générateur de fonction SINAPTEC FRANCE, 11 : bocal, 12 : table optique.

2.2 Méthodes de caractérisation

2.2.1 Interaction entre la lumière et la caméra

La méthode d'analyse dans cette étude s'inspire des études présentées dans la section 1.4.3 en basant son principe de fonctionnement sur la colorimétrie. Dans cette étude, l'objectif de la caméra capte la lumière qui a traversée le canal pour quantifier une concentration en colorant ou une densité de particule. La lumière de la table lumineuse RS PRO passe par le trou de l'objectif Navitar puis les lentilles de l'objectif focalisent la lumière sur le capteur CCD Sony ICX618ALA placé au fond de la caméra ImagingSource DMK23618 (fig. 2.8).



FIGURE 2.8 – Matériels optiques.

Le capteur CCD fonctionne comme une grille comportant 692 × 504 cases. Les cases sont des photosites. Lorsque ceux-ci sont exposés à la lumière, ils se chargent en fonction de l'intensité lumineuse et du temps d'exposition ($\approx 1/10000$ s). Puis, la charge de chaque photosite est continuellement transférée à l'élément voisin afin d'obtenir en bout de ligne une sérialisation des informations. Ces informations sont des signaux électriques envoyés au système de décodage pour créer une image monochrome comportant 640×480 pixels au format TIFF (abréviation de "Tagged Image File Format", ce format permet une compression d'image quasiment sans perte d'informations). Dans cette étude un pixel est équivalent à une surface carrée de 0,09×0,09 mm^2. Plus la quantité de lumière captée par le photosite est faible, plus le signal électrique est faible, plus la valeur attribuée au signal est faible et plus la couleur du pixel se rapproche de la teinte noire. Les valeurs de niveau de gris varient entre 1 (noir) et 255 (blanc). Les explications énoncées ci-dessus sont décomposées en plusieurs étapes sur la figure 2.9. Il est également utile de notifier que tous les capteurs CCD produisent une image monochrome. L'inconvénient des caméras CCD produisant des images en couleur est qu'elles utilisent généralement un filtre de Bayer posé devant le capteur CCD, cela réduit par trois la quantité de lumière reçue par chaque photosite, ce qui diminue la sensibilité à la lumière du capteur CCD et entraîne moins de nuances sur l'image. De plus un traitement supplémentaire est nécessaire avant l'obtention de l'image en couleur, ajoutant une erreur supplémentaire sur l'image par rapport au réel. [63]

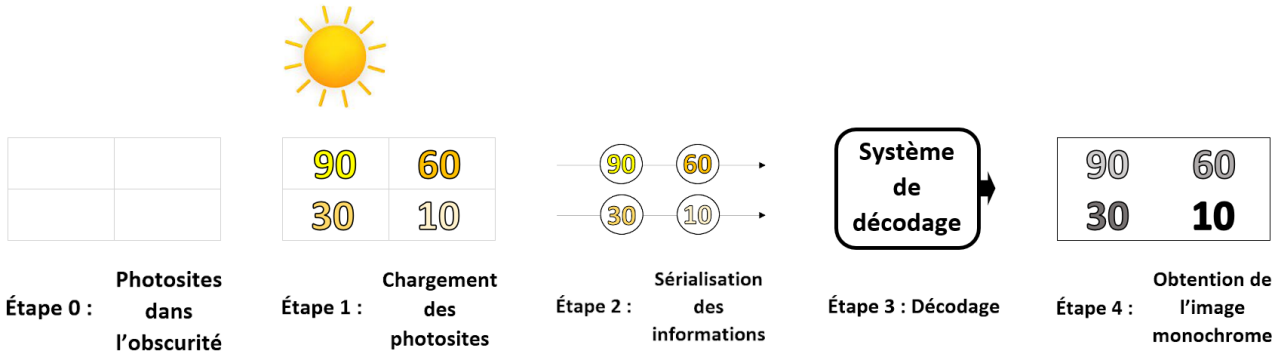


FIGURE 2.9 – Schéma présentant les étapes pour l'obtention d'une image monochrome par une caméra CCD.

Le capteur CCD produit une image qui dépend du parcours du rayon lumineux et de son intensité. Pour s'assurer d'avoir des essais répétables trois conditions majeures doivent être respectées :

— La source lumineuse extérieure doit être fixe, de telle sorte que la quantité de lumière reçue par le photosite dépende uniquement du milieu traversé que l'on souhaite étudier. Pour respecter au maximum cette condition, la table lumineuse (RS Pro A4) est placée en dessous du canal dans l'axe de la caméra. Elle illumine le canal avec une source de lumière homogène dans l'espace et fixe dans le temps, avec le deuxième niveau d'intensité lumineuse sur trois possibles. De plus l'ouverture du diaphragme de l'objectif Navatar est fixée afin de rendre la caméra sensible uniquement à la lumière de la table lumineuse (sans la lumière de la table lumineuse la photo est noire).

— Un rayon lumineux, qui passe par un point spatial défini du milieu étudié, doit arriver toujours sur le même photosite, de telle sorte que la grandeur spatiale étudiée soit correctement localisée. Pour respecter cette condition, le zoom de l'objectif Navatar est fixé grâce à une molette sur l'objectif. Une fois l'image nette obtenue, la caméra, le canal ultrasonore et la tablette lumineuse sont figés dans l'espace grâce à des vis et du scotch double face. Les trois appareils sont dans le même axe, la distance axiale entre la caméra et le canal ultrasonore mesure 25 cm et la distance axiale entre le canal ultrasonore et la tablette lumineuse mesure 71 cm (fig. 2.10).

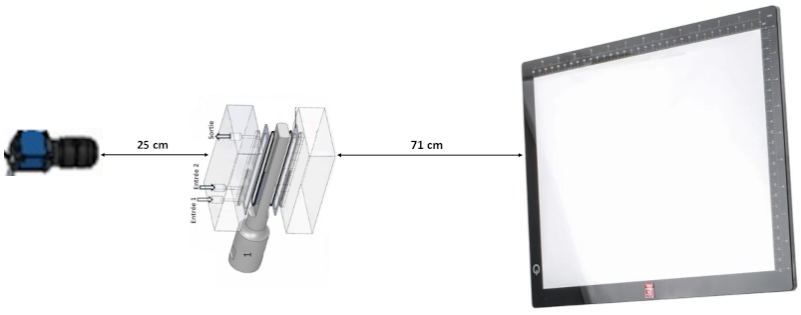


FIGURE 2.10 – Schéma illustrant les distances entre la caméra et le canal ultrasonore et entre le canal ultrasonore et la table lumineuse.

— La surface du milieu doit être propre et identique afin que la lumière la traverse toujours de la même manière. Pour respecter au maximum cette condition, l'intérieur du canal est nettoyé entre les essais par l'injection d'air sec à 2 bars. L'extérieur du canal est également nettoyé.

Pour vérifier que les précautions prises permettent de respecter les trois conditions citées, la figure 2.11 présente l'évolution au cours du temps de la valeur du niveau de gris dans trois zones de 0,45×0,45 mm^2 se situant avant la zone de mélange dans la moitié inférieure du canal. Les trois zones sont présentées sur la figure 2.11a, elles ont été choisies pour éviter le phénomène de diffusion massique du colorant le long du canal durant les conditions silencieuses. Pour les trois essais, l'eau distillée circule dans la moitié inférieure du canal et la solution colorée E133 à 5×10^{-4} mol/l circule dans la moitié supérieure du canal. Les liquides circulent de gauche vers la droite avec un débit total dans le canal de 10 ml/min. La figure 2.11b montre que pour les trois essais et les trois zones le niveau de gris est stable au cours du temps et se maintient à la valeur 158 (± 2 %). Ces résultats valident le paramétrage du dispositif optique permettant la répétabilité des essais.

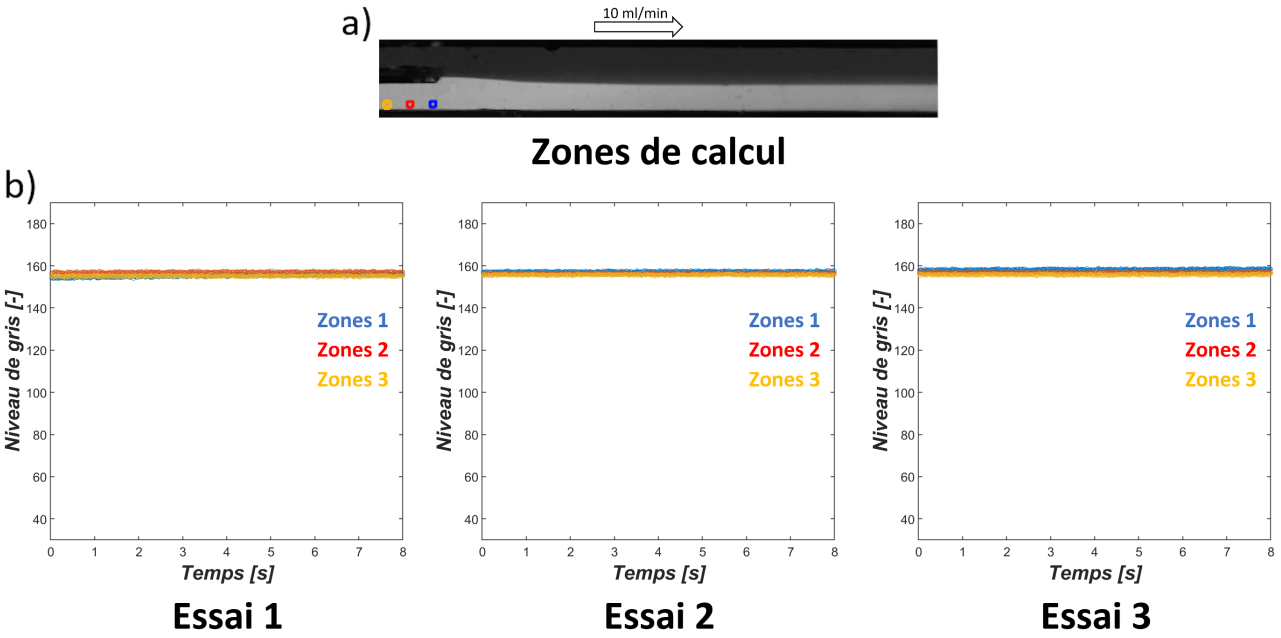


FIGURE 2.11 – Zones de calcul carré de 0,7 mm de côté (a). Évolution au cours du temps du niveau de gris dans trois zones avant la zone de mélange pour un débit de 10 ml/min dans les conditions silencieuses pour trois essais (b).

2.2.2 Colorimétrie pour l'étude du système liquide/liquide

La méthode colorimétrique développée dans cette étude est basée sur l'absorption de la lumière provenant de la table lumineuse RS par une solution colorée E133 dans le canal. La concentration du colorant E133 dans la solution détermine la nuance de bleu de la solution (fig 2.12a). La caméra capte la lumière de la table lumineuse qui a interagi avec la solution dans le canal pour produire une image monochrome en noir et blanc. Dans la gamme de concentration 0 mol/l à 5×10^{-4} mol/l une nuance de bleu donnée apparaît sur l'image avec une nuance de gris donnée (fig 2.12b). Lorsque l'image est ouverte dans un programme Matlab, celui-ci décrypte l'image comme une matrice de nombres (fig 2.12c) dans laquelle chaque valeur correspond à une nuance de gris.

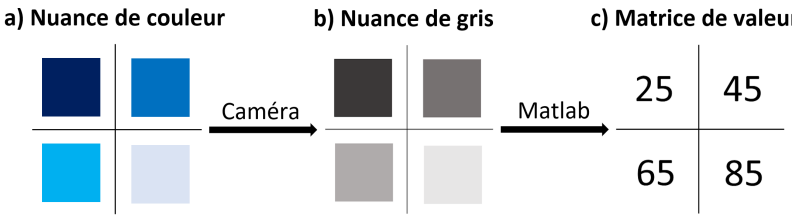


FIGURE 2.12 – Illustration des étapes permettant de capter une nuance de couleur (a) en la transformant en une nuance de gris (b) par une caméra pour convertir la photo monochrome prise en une matrice de nombres (c) via le logiciel Matlab.

Neuf solutions de concentration connues sont préparées (voir la section 2.3.1), afin de faire une courbe de calibration reliant les concentrations en colorant E133 aux valeurs de niveau de gris (I). Chaque solution est introduite dans le canal jusqu'à ce que celui-ci soit entièrement rempli, puis la solution est immobilisée. Ensuite trois photos du canal sont prises puis traitées sur un programme Matlab pour déterminer la moyenne du niveau de gris uniforme qui rempli le canal. La figure 2.13 présente les valeurs moyennes du niveau de gris obtenues pour les 9 solutions, ce qui permet d'obtenir à l'aide d'une régression exponentielle une courbe d'étalonnage reliant le niveau de gris à la concentration de la solution colorée E133. Les nombres 160, 48 et 30 correspondent respectivement aux valeurs du niveau de gris pour C_{min} (0 mol/l), $C_{max}/2$ ($2{,}5\times10^{-4}$ mol/l) et C_{max} (5×10^{-4} mol/l).

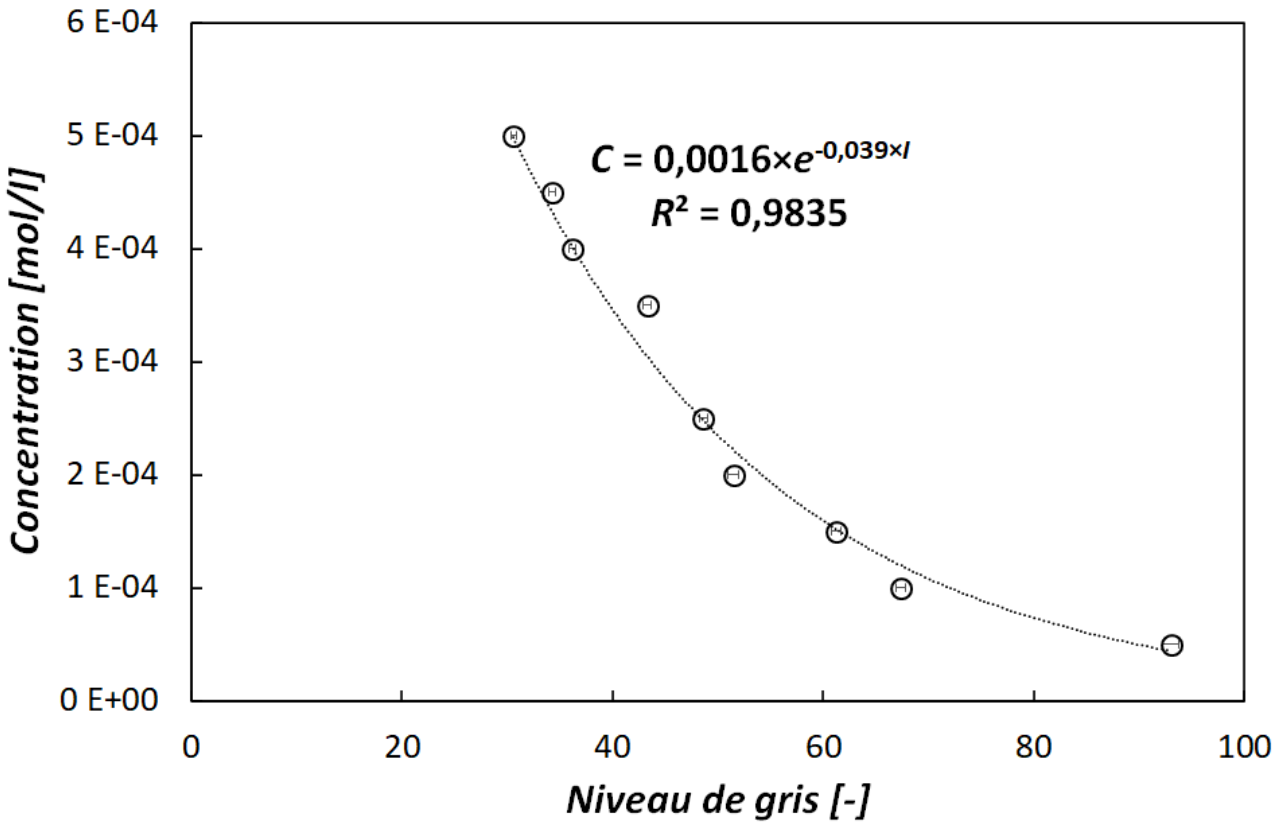


FIGURE 2.13 – Courbe d'étalonnage de la concentration en fonction des valeurs de niveau de gris.

L'équation de la courbe d'étalonnage sur la figure 2.13 est utilisée dans un programme Matlab pour convertir les matrices de valeurs du niveau de gris (fig. 2.14a) en matrice de concentrations (fig. 2.14b).

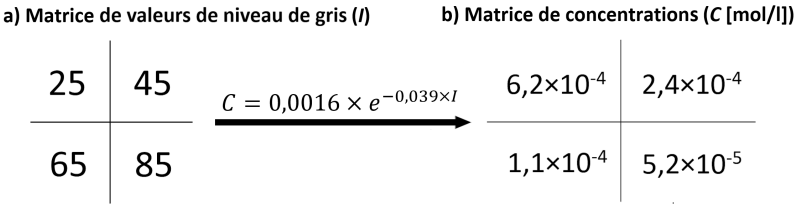


FIGURE 2.14 – Illustration de la transformation de la matrice de valeurs de niveau de gris (a) en matrice de concentrations (b).

La méthode colorimétrique utilisée permet de calculer la concentration normalisée C_n afin de tracer des profils de concentration, faire des cartographies de concentration et de quantifier le mélange. Cette grandeur rend les résultats indépendants de la concentration minimale en colorant $C_{min} = 0$ mol/l à l'entrée 1 (eau distillée) du canal et de la concentration maximale en colorant $C_{max} = 5 \times 10^{-4}$ mol/l à l'entrée 2 du canal (Fig. 2.7a) :

$$C_n = \frac{C - C_{min}}{C_{max} - C_{min}} \tag{2.1}$$

C_n varie entre 0 et 1, C_n est égal à 0 lorsque la concentration est minimale, C_n est égal à 1 lorsque la concentration est maximale et C_n est égal à 0,5 lorsque le mélange est complètement homogène avec une concentration égale à $C_{max}/2 = 2,5 \times 10^{-4}$ mol/l.

L'écart-type Std est utilisé dans cette étude pour quantifier le mélange et suivre son évolution au cours du temps (Std est calculé image par image) dans une zone couvrant toute la largeur du canal. Cette grandeur permet de mesurer la dispersion des valeurs d'un échantillon (ce qui n'est pas possible en calculant juste une concentration moyenne sur une zone). Dans cette étude lorsque le système eau/solution colorée E133 est complètement hétérogène les valeurs de niveau de gris dans le canal sont soit proches de 160 (eau) soit proches de 30 (solution colorée E133), la dispersion des valeurs est à son maximum. Lorsque le mélange se produit dans le système, l'ensemble des valeurs se rapproche d'un niveau de gris de 48 (mélange parfait) donc la dispersion des valeurs se réduit. L'écart-type est donc une grandeur pertinente pour quantifier le mélange dans notre système en utilisant directement les valeurs du niveau de gris. La formule de l'écart-type est définie de telle sorte que celle-ci diminue lorsque la dispersion des concentrations dans la zone d'étude diminue.

$$Std = \sqrt{1/N \times \sum_{i=1}^{N} (I_i - \bar{I})^2} \tag{2.2}$$

N est le nombre d'éléments dans la matrice, I_i est la valeur du niveau de gris à la position i, $\bar{I}$ est la moyenne du niveau de gris dans la matrice. Std varie entre $Std_{max} = 73$ et $Std_{min} = 0$. La valeur minimale est atteinte pour une zone d'étude comportant uniquement une valeur de concentration (système complètement homogène). La valeur $Std_{max} = 73$ est atteinte en simulant un système eau/solution colorée E133 complètement ségrégué sur une surface 5×5 mm^2 (la largeur du canal est 5 mm) par une matrice 275×275 (sur les photos des essais 275 pixels correspondent à 5 mm) remplie à moitié par $I_{max} = 160$ et par $I_{min} = 30$ pour l'autre moitié. Dans le but de travailler avec une grandeur variant entre 1 et 0, l'écart type normalisé Std_n est introduit de la façon suivante :

$$Std_n = \frac{Std}{Std_{max}} \tag{2.3}$$

$Std_n < 0{,}05$ lorsque les concentrations normalisées sur la surface 5×5 mm^2 sont comprises entre $0{,}45 < C_n < 0{,}55$. Cette valeur est obtenue en calculant l'écart-type normalisé d'une matrice 275×275 remplie à moitié par $I_{0,45}$=50 et l'autre moitié par $I_{0,55}$=45, ces valeurs de niveau de gris sont atteintes respectivement à $C_n = 0{,}45$ et $C_n = 0{,}55$. $Std_n < 0{,}05$ permet de vérifier que le mélange est acceptable durant les essais.

Le coefficient de mélange η utilisé par Jo et Guldiken [6] et Nam et al. [7] [1] est utilisé dans cette étude afin de quantifier l'apport des ultrasons (par rapport au transfert de masse global) pour arriver au mélange parfait :

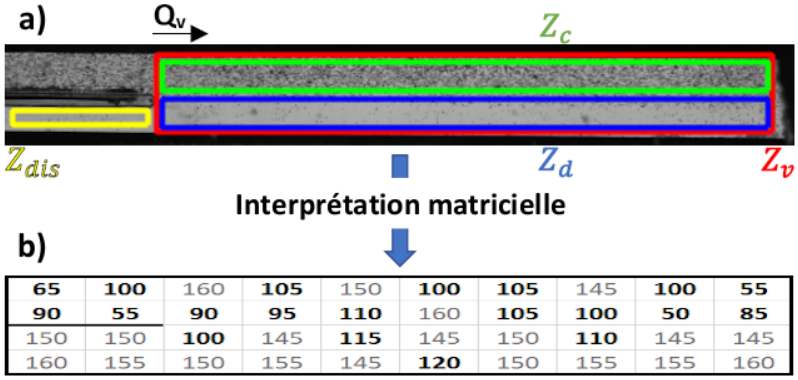
$$\eta = 1 - \frac{\sqrt{1/N \times \sum_{i=1}^{N} (\bar{I_{i,US}} - I_\infty)^2}}{\sqrt{1/N \times \sum_{i=1}^{N} (\bar{I_{i,silence}} - I_\infty)^2}} = 1 - \frac{E_{US}}{E_{silence}} \tag{2.4}$$

$\bar{I_{i,US}}$ est la moyenne temporelle du niveau de gris durant le régime stationnaire ultrasonore (quand il n'y a plus d'évolution significative du mélange) , $\bar{I_{i,silence}}$ est la moyenne temporelle du niveau de gris durant le régime stationnaire silencieux (quand il n'y a pas d'évolution significative dans la zone de mélange), $I_\infty = 48$ est la valeur du niveau de gris pour un mélange homogène de la solution colorée E133 et de l'eau. E_{US} est l'écart-type centré sur I_∞ durant le régime stationnaire ultrasonore. $E_{silence}$ est l'écart-type centré sur I_∞ durant le régime stationnaire silencieux. Le coefficient de mélange η varie entre 0 et 1, sa valeur est de 0 lorsqu'il n'y a eu aucune évolution dans le canal, sa valeur maximale et optimale est de 1, celle-ci est atteinte si le système (eau/solution colorée E133) part d'un état initial silencieux ($E_{silence}$) complètement ségrégué pour arriver à un état final (E_{US}) complètement homogène en présence des ultrasons.

2.2.3 Binarisation pour l'étude du système liquide/solide

Les méthodes d'analyse traitant de l'homogénéisation d'un système liquide/solide qui ont été rencontrées dans la littérature (section 1.4.3) ne sont pas adaptées à notre système liquide/solide. Il a donc fallu proposer une méthode d'analyse et inventer nos propres critères de mélange. Pour cela nous utilisons une méthode dérivée de la colorimétrie se servant du contraste entre une particule de polyamide et l'eau sur la photo pour réaliser une binarisation. Au cours du mélange eau/suspension de polyamide la caméra relève des photos en niveau de gris du canal (fig. 2.15a). La suspension circule dans la moitié supérieure (Z_c) et l'eau distillée circule dans la moitié inférieure (Z_d). Les particules en suspension apparaissent comme des points en gris foncé, dispersés essentiellement dans la partie supérieure du canal tandis que l'eau distillée apparaît comme une surface continue en gris clair. Matlab interprète la photo comme une matrice comportant plusieurs valeurs de niveau de gris I (fig. 2.15b). Les points en gris foncé sont interprétés comme des valeurs de niveau de gris inférieures à 140 tandis que l'eau en gris clair est interprétée comme des valeurs de niveau de gris supérieures à 140. Cela permet de localiser dans la matrice l'emplacement des particules.

1. Nam et al. [7] multiplient le coefficient de mélange par 100 pour travailler en pourcentage.



65	100	160	105	150	100	105	145	100	55
90	55	90	95	110	160	105	100	50	85
150	150	100	145	115	145	150	110	145	145
160	155	150	155	145	120	150	155	155	160

FIGURE 2.15 – Schéma de l'interprétation matricielle du logiciel Matlab. Image en niveau de gris du canal avec la zone en rouge (Z_v) qui correspond à l'ensemble de la zone de mélange visible dans laquelle le débit (Q_v) circule de gauche à droite, la zone en vert (Z_c) dans laquelle circule la suspension, la zone en bleu (Z_d) dans laquelle s'écoule l'eau distillée et la zone en jaune (Z_{dis}) dans laquelle s'écoule l'eau distillée avant la mise en contact des deux fluides (a). Illustration de la matrice en valeur de niveau de gris du canal (b).

Le contraste de valeur des nombres dans la matrice est utilisé pour déterminer la position des particules dans la matrice par une binarisation. La valeur du seuil de binarisation $I_b = 140$ a été choisie en cherchant dans la zone Z_{dis} (zone en jaune sur fig. 2.15a) la valeur du niveau de gris minimum en l'absence de particules, durant les essais. Le programme Matlab recevant l'image matricielle a pour consigne d'attribuer la valeur 1 à tous les nombres inférieurs ou égaux à 140 et la valeur 0 à tous les nombres supérieurs à 140. La matrice en niveau de gris (fig. 2.16a) se transforme en matrice binaire (fig. 2.16b), remplie uniquement de "0" et "1". L'eau est représentée par la valeur 0 et les particules sont représentées par la valeur 1. Celles-ci ont une taille moyenne de 50 μm, un pixel mesure 90 μm et correspond à un élément dans la matrice, donc un "1" dans la matrice binaire correspond approximativement à deux particules (la tâche d'Airy est négligée dans cette estimation).

a)

65	100	160	105	150	100	105	145	100	55
90	55	90	95	110	160	105	100	50	85
150	150	100	145	115	145	150	110	145	145
160	155	150	155	145	120	150	155	155	160

Binarisation matricielle

b)

1	1	0	1	0	1	1	0	1	1
1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
0	0	1	0	1	0	0	1	0	0
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0

FIGURE 2.16 – Schéma de la binarisation de la matrice. Illustration de la matrice en valeur de niveau de gris du canal (a). Illustration de la matrice binaire du canal (b).

La matrice binaire (fig. 2.17a) permet de quantifier la densité de particules dans le canal. En effet elle permet de calculer le rapport Rs_p (fig. 2.17b), qui est la somme de la matrice binaire divisée par sa taille (nombre de colonne multiplié par le nombre de ligne). Rs_p correspond donc à un rapport surfacique qui est : la surface occupée par les particules sur la zone d'étude divisée par la surface de la zone d'étude. Plus la suspension est dense plus Rs_p est grand. Rs_p est une grandeur très utile

pour quantifier la densité de particules dans le canal mais elle ne donne pas d'indication sur leur répartition dans le canal. La matrice binaire (fig. 2.17a) peut également être utilisée pour obtenir une image binaire (fig. 2.17c). En résumé, la méthode utilisée binarise une photo en niveau de gris (fig. 2.15a) pour quantifier la densité de particule dans une zone grâce au rapport Rs_p (fig. 2.17b) ou pour obtenir une image binaire (fig. 2.17c).

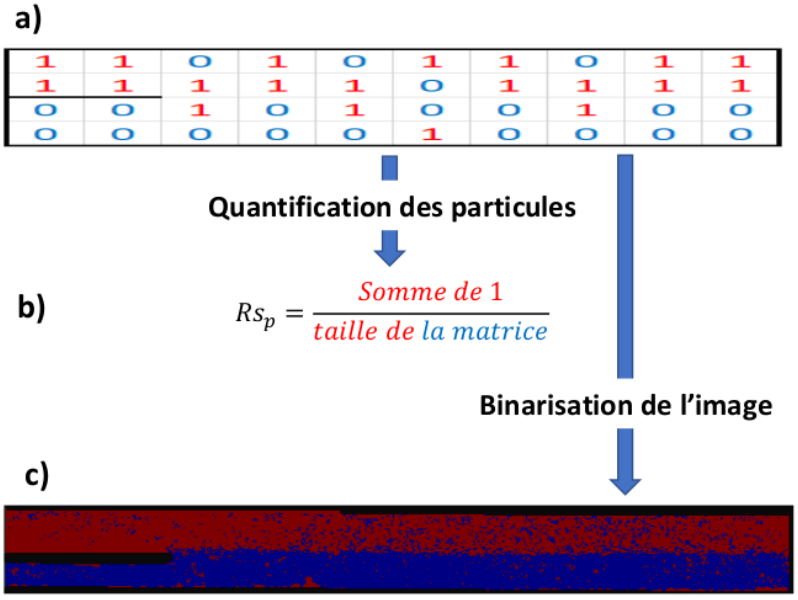


FIGURE 2.17 – Schéma de l'exploitation de la matrice binaire. Illustration de la matrice binaire du canal (a). Formule du rapport surfacique des particules dans le canal (b). Image binaire du canal (c).

Toutes les grandeurs caractéristiques présentées dans cette sous-section ont été calculées à partir des matrices binaires. Pour quantifier l'influence globale des ultrasons sur la somme de la matrice binaire, la hausse relative maximale de la somme de la matrice binaire $\Delta N_{1,US}$ durant les conditions ultrasonores est introduite [2] :

$$\Delta N_{1,US} = \frac{N_{1,max,US} - N_{1,min,US}}{N_{1,min,US}} \tag{2.5}$$

$N_{1,max,US}$ est la somme maximale de la matrice binaire dans la zone de mélange Z_v (délimitée en rouge sur la figure 2.15a) durant la période ultrasonore de l'essai, $N_{1,min,US}$ est la somme minimale de la matrice binaire dans la zone Z_v durant la période ultrasonore. Le rapport surfacique des particules Rs_p, présenté sur la figure 2.17b, est calculé par la formule suivante :

$$Rs_p = \frac{N_1}{N} \tag{2.6}$$

N_1 est le nombre de "1" dans la zone de calcul de la matrice binaire. N est le nombre d'éléments dans la zone de calcul de la matrice binaire. Afin de suivre l'évolution de la répartition des particules au cours du temps, la différence relative des rapports surfaciques ΔRs_p est introduite :

2. Les explications de cette augmentation sont données dans les commentaires sur la figure 3.17.

$$\Delta Rs_p = \frac{|Rs_{p,c} - Rs_{p,d}|}{Rs_{p,c,t_0}} \tag{2.7}$$

Rs_{p,c,t_0} est le rapport surfacique des particules dans la zone Z_c (délimitée en vert sur la figure 2.15a) au début de l'essai dans les conditions silencieuses. $Rs_{p,c}$ est le rapport surfacique des particules dans la zone Z_c, $Rs_{p,d}$ est le rapport surfacique des particules dans la zone Z_d (délimitée en bleu sur la figure 2.15a). Dans l'idéal, au début de l'essai, toutes les particules sont dans la zone Z_c et aucune dans la zone Z_d, la différence relative des rapports surfaciques est donc à sa valeur maximale $\Delta Rs_p = 1$ ($Rs_{p,c} = Rs_{p,c,t_0}$ et $Rs_{p,d} = 0$). À l'activation des ultrasons, les particules vont progressivement dans la zone Z_d, la différence relative des rapports surfaciques diminue alors progressivement jusqu'à atteindre sa valeur minimale $\Delta Rs_p = 0$, ce qui correspond à une répartition homogène des particules dans le canal ($Rs_{p,c} = Rs_{p,d}$). Pour quantifier l'apport des ultrasons sur la répartition des particules dans le canal, la baisse maximale de ΔRs_p (appelée ΔRs_{max}) est calculée par l'équation suivante (pour une variation entre 0 et 1 de ΔRs_{max}) :

$$\Delta Rs_{max} = \frac{\Delta Rs_{p,max,US} - \Delta Rs_{p,min,US}}{\Delta Rs_{p,max,US}} \tag{2.8}$$

$\Delta Rs_{p,max,US}$ est la différence relative maximale des rapports surfaciques avec les conditions ultrasonores, $\Delta Rs_{p,min,US}$ est la différence relative minimale des rapports surfaciques avec les conditions ultrasonores.

2.3 Solutions, suspensions et protocoles expérimentaux

2.3.1 Préparation des solutions et des suspensions

Comme mentionné précédemment, deux systèmes ont été étudiés dans le canal ultrasonore : le système monophasique liquide/liquide et le système biphasique liquide/solide. Cette section traitera uniquement des solutions, des suspensions et des protocoles de préparation utilisés pour réaliser ces deux systèmes.

2.3.1.1 Préparation des solutions colorées E133 à 1 mPa×s

Le système monophasique liquide/liquide est réalisé par la mise en contact entre un liquide transparent et un liquide coloré. L'eau distillée est le solvant choisi pour jouer le rôle du fluide transparent. Le liquide coloré est préparé par la dissolution du colorant alimentaire bleu brillant sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Le colorant bleu brillant E133 a été choisi car il a montré la meilleure sensibilité aux variations de concentration (dans l'eau) captées par le capteur CCD parmi les trois autres colorants testés : teinture noire, colorant alimentaire noir et colorant alimentaire violet. Le E133 est un colorant artificiel dont la formule chimique est $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ et sa masse molaire est 792,8 g/mol. Ce colorant relativement peu coûteux est utilisé dans l'industrie agroalimentaire et cosmétique. Il n'entraîne pas de danger notable pour la santé et ne demande pas de précaution particulière d'utilisation. Il est utilisé dans notre étude pour préparer une solution mère de concentration 10^{-3} mol/l. Pour cela $1,5857$ g de E133 est pesé sur une balance de précision à $0,1$ mg près. De cette solution mère sont tirées plusieurs solutions filles de concentration différente :

- Solution à 5×10^{-4} mol/l : 100 ml de la solution mère + 100 ml d'eau distillée.
- Solution à $4{,}5\times10^{-4}$ mol/l : 90 ml de la solution mère + 110 ml d'eau distillée.
- Solution à 4×10^{-4} mol/l : 80 ml de la solution mère + 120 ml d'eau distillée.
- Solution à $3{,}5\times10^{-4}$ mol/l : 70 ml de la solution mère + 130 ml d'eau distillée.
- Solution à $2{,}5\times10^{-4}$ mol/l : 50 ml de la solution mère + 150 ml d'eau distillée.
- Solution à 2×10^{-4} mol/l : 40 ml de la solution mère + 160 ml d'eau distillée.
- Solution à $1{,}5\times10^{-4}$ mol/l : 30 ml de la solution mère + 170 ml d'eau distillée.
- Solution à 1×10^{-4} mol/l : 20 ml de la solution mère + 180 ml d'eau distillée.
- Solution à 5×10^{-5} mol/l : 100 ml de la solution à 1×10^{-4} mol/l + 100 ml d'eau distillée.

Avant de circuler dans le canal la solution est dégazée dans une chambre à vide pendant plus de 20 minutes puis elle est plongée dans un bain marie à 20°C pendant plus de 20 minutes. Ces opérations permettent de travailler avec des solutions identiques peu importe les conditions météorologiques extérieures car l'évolution de la température et du pourcentage de gaz dissous dans le liquide pourraient avoir une influence sur les effets acoustiques . Durant les essais avec ultrasons pour le système liquide/liquide à 1 mPa×s, les deux solutions utilisées sont l'eau et la solution colorée E133 à 5×10^{-4} mol/l, les autres solutions ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage (fig. 2.13).

2.3.1.2 Préparation de la suspension de polyamide à 1 mPa×s

Le système biphasique liquide/solide est réalisé par la mise en contact de l'eau distillée et une suspension composée d'eau distillée (phase continue) et de plusieurs particules rondes de polyamide 12 (phase discontinue), possédant une taille moyenne de 50 μm et une masse volumique de 1030 kg/m^3 (informations du fabricant). Leur masse volumique permet aux particules de rester en suspension dans l'eau avec une faible sédimentation. La suspension est préparée en mélangeant 40 ml d'eau distillée et 0,125 g de particules de polyamide. C'est à cette densité que les particules en suspension ont été le mieux visible à la caméra, durant leur passage dans le canal. Le pourcentage massique des particules dans la suspension est de 0,3 %, on considère donc que la viscosité de la suspension est identique à celle du solvant soit 1 mPa×s. La suspension est agitée pendant dix minutes avant d'être dégazée pendant plus de 20 minutes. Une fois ces opérations réalisées, la suspension est conservée dans un bain à 20°C avant d'être utilisée pour les essais. Le protocole de préparation des solutions est le même à chaque fois, cependant les phénomènes de sédimentation et de flottement rajoutent des incertitudes sur la densité exacte des particules qui circulent dans le canal entre différents essais.

2.3.1.3 Préparation des solvants de viscosité supérieure à 1 mPa×s

Dans le but d'étudier l'influence de la viscosité sur le mélange ultrasonore dans le canal, plusieurs solutions de viscosité différente sont préparées. Les deux systèmes présentés ci-dessus ont été réalisés de la même manière en changeant uniquement la viscosité du solvant, pour cela l'eau distillée est remplacée par un mélange composé d'eau distillée et de la glycérine pure à 99 % (pourcentage massique). La courbe de la figure 2.18 donne la viscosité du mélange eau/glycérine en fonction du pourcentage massique de glycérine.

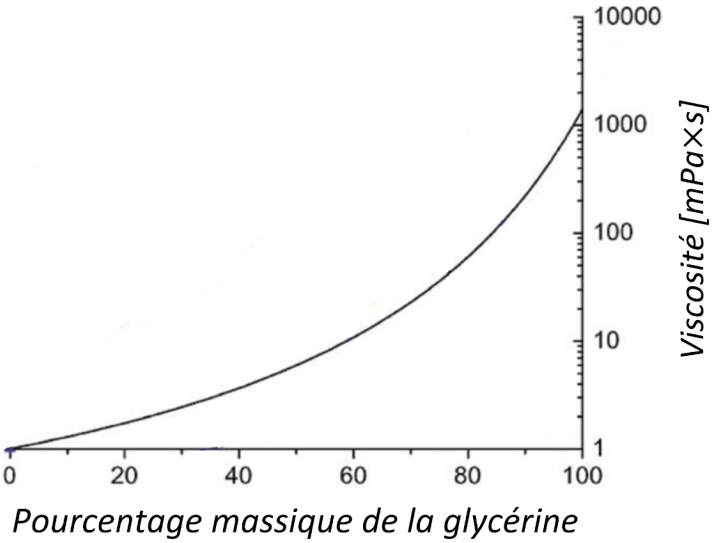


FIGURE 2.18 – Évolution de la viscosité dynamique (μ) du mélange eau/glycérine en fonction du pourcentage massique de la glycérine. [64]

Quatre solvants visqueux eau/glycérine ont été préparés :

— Solvant à 10 mPa×s : 133,6 g de glycérine + 93,8 g d'eau distillée, ce qui donne un mélange

avec 58,7 %wt [3] de glycérine.

— Solvant à 100 mPa×s : 204,1 g de glycérine + 37,9 g d'eau distillée, ce qui donne un mélange avec 84,3 %wt de glycérine.

— Solvant à 200 mPa×s : 219,2 g de glycérine + 26 g d'eau distillée, ce qui donne un mélange avec 89,4 %wt de glycérine

— Solvant à 400 mPa×s : 231,8 g de glycérine + 16 g d'eau distillée, ce qui donne un mélange avec 93,5 %wt de glycérine.

2.3.2 Protocoles expérimentaux

Les solutions et les suspensions présentées à la section 2.3.1 ont été utilisées pour les essais des systèmes liquide/liquide et liquide/solide. Pour ces deux systèmes, l'influence sur le mélange de quatre variables est étudiée. Ces variables sont la puissance électrique envoyée au transducteur, le débit des fluides, la viscosité des fluides mélangés et le pourcentage temporel d'application des ultrasons pendant la période acoustique. Cette section décrit les essais réalisés en donnant leurs données opératoires principales. Les essais qui y sont présentés ont été répétés trois fois (sauf pour la série d'essais nommée série 1 où l'essai a été répété douze fois). Les barres d'incertitudes sur nos figures dans le chapitre 3 sont les écart-types de répétition.

2.3.2.1 Données opératoires

Pour caractériser l'hydrodynamique dans le réacteur au cours des essais, plusieurs grandeurs sont calculées comme le temps de passage qui est une grandeur de référence dans l'établissement des différents protocoles. Le temps de passage t_{ps} [s] est la durée nécessaire à une molécule pour traverser entièrement le réacteur, sa valeur théorique se calcule par l'équation suivante :

$$t_{ps} = \frac{V}{Q_v} \times 60 \tag{2.9}$$

V [ml] est le volume du réacteur et Q_v [ml/min] est le débit total moyen qui traverse le réacteur. Le temps de passage est utilisé pour rendre le temps des essais t adimensionnel en calculant le temps normalisé t_n par l'équation suivante :

$$t_n = \frac{t}{t_{ps}} \tag{2.10}$$

Le diamètre hydraulique d_h [m] est une grandeur qui a été introduite afin d'avoir pour les canaux non cylindriques une grandeur caractéristique équivalente au diamètre. Le diamètre hydraulique est calculé par l'équation suivante :

$$d_h = \frac{4 \times S_{ps}}{Pm} \tag{2.11}$$

3. %wt : pourcentage massique.

S_{ps} [m^2] est la section de passage, Pm [m] est le périmètre mouillé.

Le nombre de Reynolds Re est un nombre sans dimension qui représente le rapport entre les forces d'inerties et les forces visqueuses. Sa valeur permet d'anticiper le comportement turbulent ou laminaire d'un écoulement. Généralement pour $Re < 2000$ l'écoulement est dit laminaire et pour $Re > 3000$ l'écoulement est dit turbulent. Il est calculé par l'équation suivante :

$$Re = \frac{\rho \times v \times d_h}{\mu} \tag{2.12}$$

ρ [kg/m^3] est la masse volumique, v [m/s] est la vitesse d'écoulement, μ [Pa×s] est la viscosité dynamique.

Le nombre de Peclet longitudinal massique Pe_l est le rapport entre le transport de masse par advection et le transport de masse par diffusion. Sa valeur permet de prédire entre ces deux phénomènes lequel est dominant dans le milieu. Pe_l inférieur à 1 signifie que la diffusion massique est dominante et Pe_l supérieur à 1 signifie que l'advection massique est dominante. Il est calculé par l'équation suivante :

$$Pe_l = \frac{L \times v}{D} \tag{2.13}$$

L [m] est la dimension caractéristique du milieu (dans cette étude c'est la longueur de la zone de mélange qui est choisie pour calculer le Peclet longitudinal), D [m^2/s] est le coefficient de diffusion massique.

Le nombre de Stockes est le rapport entre l'énergie cinétique d'une particule dans un fluide et l'énergie dissipée par frottement avec le fluide. Il est calculé par l'équation suivante :

$$St = \frac{\rho_p \times L_p^2 \times v}{18 \times \mu \times d_h} \tag{2.14}$$

ρ_p [kg/m^3] est la masse volumique de la particule, L_p [m] est la dimension caractéristique de la particule.

La densité d'énergie électrique e_v [J/ml] est le rapport entre la puissance électrique consommée par le transducteur P_{elec} [W] et le débit total à l'intérieur du canal Q_v [ml/min]. Elle est calculée par l'équation suivante :

$$e_v = \frac{P_{elec}}{Q_v} \times 60 \tag{2.15}$$

Le temps de cycle t_{cycle} [s] est utilisé pour réaliser les essais avec les ultrasons par intermittence. Il est calculé par l'équation suivante :

$$t_{cycle} = t_{US} + t_{silence} \tag{2.16}$$

t_{US} [s] correspond à la durée d'une irradiation ultrasonore et $t_{silence}$ [s] correspond à la durée de la

pause. Durant les essais avec les ultrasons par intermittence, la durée de la pause est fixe mais la durée d'irradiation varie, ce qui donne plusieurs rapports ultrasonores R_{US} calculés par l'équation suivante :

$$R_{US} = \frac{t_{US}}{t_{cycle}} \tag{2.17}$$

La grandeur C_{E133} est la concentration de la solution colorée E133 et l'abréviation "FPS" (Frame-rate Per Second) est le nombre d'images par seconde.

2.3.2.2 Protocoles pour le système monophasique liquide/liquide

Les essais pour le système eau/solution colorée E133 sont réalisés en introduisant en entrée 1 du canal l'eau distillée dégazée à 20 °C et en entrée 2 du canal la solution colorée E133 dégazée à 20 °C de concentration $5{\times}10^{-4}$ mol/l (fig. 2.20). Une fois le canal entièrement rempli, le régime stationnaire avec les conditions silencieuses (sans ultrasons) s'établit. L'eau distillée circule dans la moitié inférieure du canal et la solution colorée E133 circule dans la moitié supérieure du canal. Les essais débutent durant le régime stationnaire silencieux. Les essais réalisés avec les ultrasons en continu dans la période acoustique comportent trois phases (fig. 2.19) :

— Démarrage de l'acquisition des images, puis enregistrement des images pendant $t_{silence,1}$.
— Déclenchement des ultrasons en continu puis enregistrement des images pendant t_{US}.
— Arrêt des ultrasons puis dernier enregistrement des images pendant $t_{silence,2}$.

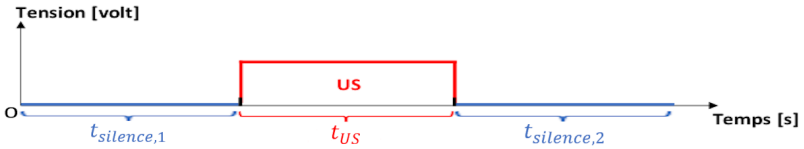


FIGURE 2.19 – Schéma de l'évolution au cours du temps de la tension aux bornes du transducteur pour les essais réalisés avec les ultrasons en continu.

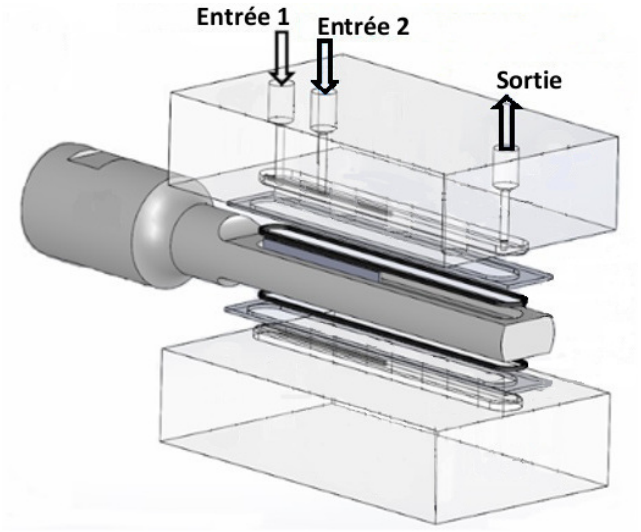


FIGURE 2.20 – Vue éclatée du canal ultrasonore.

La série 1 des essais a été réalisée pour vérifier la répétabilité des expérimentations. Le même essai a été répété douze fois. Les données opératoires et les résultats de cette série sont présentés respectivement dans le tableau 2.1 et sur la figure 3.1 .

$t_{silence,1} = 1 \times t_{ps}$			$t_{US} = 1 \times t_{ps}$		$t_{silence,2} = 1 \times t_{ps}$		
Q_v [ml/min]	t_{ps} [s]	Re	Pe_l	μ [mPa×s]	P_{elec} [W]	C_{E133} [mol/l]	FPS
10	10,3	27,2	$4{,}7\times10^{5}$	1,0	34	5×10^{-4}	60

TABLE 2.1 – Tableau des données opératoires de la série 1 des essais. (Les grandeurs du tableau sont présentées dans la section précédente 2.3.2.1.)

Les résultats de la série 1 des essais (fig. 3.1) ont montré une répétabilité fiable des expérimentations. La répétition des essais pour toutes les autres séries a donc été diminuée au nombre de 3. Le nombre d'images par seconde choisi est de 60 pour déterminer le temps de pause (pour les ultrasons appliqués par intermittence, ce temps est expliqué dans la section 3.1.4.1) et pour les essais de répétition sinon le nombre d'images par seconde était de 30.

La série 2 des essais a été réalisée pour quantifier l'influence du couple puissance électrique/débit sur le mélange par ultrasons. L'ensemble des résultats de cette série a permis la rédaction de l'article [65]. Les données opératoires et les résultats de cette série sont présentés respectivement dans le tableau 2.2 et dans les sections 3.1.1, 3.1.2 puis sur les figures 3.15 et 3.29.

$t_{silence,1} = 5$ s			$t_{US} = 3 \times t_{ps}$		$t_{silence,2} = 3 \times t_{ps}$		
Q_v [ml/min]	t_{ps} [s]	Re	Pe_l	μ [mPa×s]	P_{elec} [W]	C_{E133} [mol/l]	FPS
0	0,0	0,0	0,0	1,0	15 - 55	$5{,}0\times10^{-4}$	30
2	51,5	5,2	$9{,}3\times10^{4}$	1,0	34	$5{,}0\times10^{-4}$	30
4	27,2	10,4	$1{,}9\times10^{5}$	1,0	34	$5{,}0\times10^{-4}$	30
8	13,5	20,9	$3{,}7\times10^{5}$	1,0	34	$5{,}0\times10^{-4}$	30
11	9,2	28,7	$5{,}1\times10^{5}$	1,0	4 - 64	$5{,}0\times10^{-4}$	30
15	6,7	39,2	$7{,}0\times10^{5}$	1,0	34	$5{,}0\times10^{-4}$	30
22	4,6	57,5	$1{,}0\times10^{6}$	1,0	4 - 64	$5{,}0\times10^{-4}$	30
32	3,3	83,6	$1{,}5\times10^{6}$	1,0	34	$5{,}0\times10^{-4}$	30
50	2,0	130,6	$2{,}3\times10^{6}$	1,0	4 - 64	$5{,}0\times10^{-4}$	30

TABLE 2.2 – Tableau des données opératoires de la série 2 des essais.

Les résultats de la série 2 des essais ont montré que le régime stationnaire ultrasonore s'établissait en moins d'un temps de passage pour les conditions opératoires utilisées. Pour le reste des essais avec les ultrasons en continu dans la période acoustique, les trois périodes ($t_{silence,1}$, t_{US} et $t_{silence,2}$) sont supérieures ou égales à un temps de passage.

La série 3 des essais a été réalisée pour quantifier l'influence de la viscosité sur le mélange par ultrasons. Les données opératoires et les résultats de cette série sont présentés respectivement dans le tableau 2.3 et dans la section 3.1.3 puis sur les figures 3.15 et 3.29.

$t_{silence,1} = 1 \times t_{ps}$			$t_{US} = 2 \times t_{ps}$		$t_{silence,2} = 2 \times t_{ps}$	
Q_v [ml/min]	t_{ps} [s]	Re	μ [mPa×s]	P_{elec} [W]	C_{E133} [mol/l]	FPS
10	10,3	3,2	10	45	$2{,}5\times10^{-4}$	30
10	10,3	0,3	100	45	$2{,}5\times10^{-4}$	30
10	10,3	0,2	200	45	$2{,}5\times10^{-4}$	30
10	10,3	0,1	400	45	$2{,}5\times10^{-4}$	30

TABLE 2.3 – Tableau des données opératoires de la série 3 des essais.

La série 4 des essais a été réalisée pour déterminer le temps inertiel t_{in} (présenté dans la section 3.1.4.1) après l'arrêt des ultrasons. Les données opératoires et les résultats de cette série sont présentés respectivement dans le tableau 2.4 et sur la figure 3.12.

$t_{silence,1} = 1 \times t_{ps}$			$t_{US} = 1 \times t_{ps}$		$t_{silence,2} = 2 \times t_{ps}$		
Q_v [ml/min]	t_{ps} [s]	Re	Pe_l	μ [mPa×s]	P_{elec} [W]	C_{E133} [mol/l]	FPS
10	10,3	27,2	$4{,}7\times10^{5}$	1,0	43	5×10^{-4}	60
15	6,7	39,2	7×10^{5}	1,0	64	5×10^{-4}	60

TABLE 2.4 – Tableau des données opératoires de la série 4 des essais.

La série 5 des essais a été réalisée pour quantifier le mélange par ultrasons intermittents. Les données opératoires de la série 5 des essais sont présentées dans les tableaux 2.5 et 2.6, ils ont été réalisés en respectant le protocole suivant (fig. 2.21) :

— Démarrage de l'acquisition des images, puis enregistrement des images pendant 1 temps de cycle.
— Déclenchement manuel des ultrasons en continu puis enregistrement des images pendant 5 temps de cycle.
— Arrêt des ultrasons puis enregistrement des images pendant 3 temps de cycle avant l'arrêt de l'acquisition.

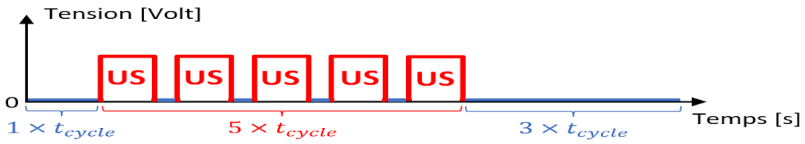


FIGURE 2.21 – Schéma de l'évolution au cours du temps de la tension aux bornes du transducteur pour les essais réalisés avec les ultrasons par intermittence.

Les ultrasons ont été appliqués par intermittence pendant cinq cycles pour que la période d'irradiation ultrasonores (période acoustique) soit supérieure au temps de passage. Les résultats de la série 5 des essais sont présentés sur les figures 3.13, 3.14, 3.15 et 3.29.

Q_v= 10 ml/min		P_{elec} = 45 W	$t_{silence}$= 2,7 s	30 FPS
R_{US}	t_{US} [s]	t_{cycle} [s]	C_{E133}	μ [mPa×s]
0,9	24,3	27	5×10^{-4}	1
0,8	10,8	13,5	5×10^{-4}	1
0,7	6,3	9	5×10^{-4}	1
0,6	4,1	6,8	5×10^{-4}	1
0,5	2,7	5,4	5×10^{-4}	1

TABLE 2.5 – Tableau des données opératoires de la série 5 des essais avec les ultrasons intermittents.

Q_v= 15 ml/min		P_{elec} = 64 W	$t_{silence}$= 1,4 s	30 FPS
R_{US}	t_{US} [s]	t_{cycle} [s]	C_{E133}	μ [mPa×s]
0,9	12,3	13,7	5×10^{-4}	1
0,8	5,5	6,9	5×10^{-4}	1
0,7	3,2	4,6	5×10^{-4}	1

TABLE 2.6 – Tableau des données opératoires de la série 5 des essais avec les ultrasons intermittents.

2.3.2.3 Protocoles pour le système biphasique liquide/solide

Les essais pour le système eau/suspension de polyamide sont réalisés en introduisant en entrée 1 l'eau distillée à 20°C et en entré 2 la suspension (fig. 2.20). Une fois le canal entièrement rempli, le régime stationnaire avec les conditions silencieuses s'établit, l'eau distillée occupe la moitié inférieure du canal et la suspension occupe la moitié supérieure du canal. Les essais débutent durant le régime stationnaire et leur déroulement est identique à celui du système eau/solution colorée E133 présenté sur la figure 2.19.

La série 6 des essais a été réalisée pour quantifier l'influence du couple puissance électrique/débit sur le mélange par ultrasons en continu. Les données opératoires et les résultats de cette série sont présentés respectivement dans le tableau 2.7 et dans les sections 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 et 3.2.6.

$t_{silence,1} = 1 \times t_{ps}$			$t_{US} = 1 \times t_{ps}$	$t_{silence,2} = 1 \times t_{ps}$		
Q_v [ml/min]	P_{elec} [W]	Re	t_{ps} [s]	St	μ [mPa×s]	FPS
10	2 ; 15 ; 48 ; 64	28	10,3	$1{,}1\times10^{-4}$	1	30
20	2 ; 15 ; 48	56	5,2	$2{,}3\times10^{-4}$	1	30
40	2 ; 15 ; 48	112	2,6	$4{,}6\times10^{-4}$	1	30

TABLE 2.7 – Tableau des données opératoires de la série 6 des essais.

La série 7 des essais a été réalisée pour observer le mélange par ultrasons continu en fonction de deux viscosités différentes. Les données opératoires et les résultats de cette série sont présentés respectivement dans le tableau 2.8 et dans la section 3.2.4.

$t_{silence,1} = 1 \times t_{ps}$		$t_{US} = 2 \times t_{ps}$		$t_{silence,2} = 2 \times t_{ps}$		
Q_v [ml/min]	P_{elec} [W]	Re	t_{ps} [s]	St	μ [mPa×s]	FPS
10	45	3,2	10,3	$1{,}2\times10^{-5}$	10	30
10	45	0,2	10,3	$5{,}8\times10^{-7}$	200	30

TABLE 2.8 – Tableau des données opératoires de la série 7 des essais.

Q_v= 10 ml/min	P_{elec} = 45 W	$t_{silence}$= 0,8 s	30 FPS	
R_{US}	t_{US} [s]	t_{cycle} [s]	t_{exp} [s]	μ [mPa×s]
0,9	6,7	7,5	40	1
0,8	3	3,8	20	1
0,7	2,3	3,1	13	1

TABLE 2.9 – Tableau des données opératoires de la série 8 des essais avec les ultrasons intermittents.

La série 8 des essais a été réalisée pour quantifier le mélange par ultrasons intermittents. Le déroulement des essais de cette série est identique à celui de la série 5 présentée sur la figure 2.21. Les données opératoires et les résultats de cette série sont présentés respectivement dans le tableau 2.9 et sur les figures 3.27, 3.28 et 3.29.

2.4 Synthèse de la présentation du matériel et des méthodes

Le chapitre 2 a permis de présenter le milli-réacteur continu ultrasonore utilisé dans les essais, le banc d'essai, les méthodes d'analyse, les préparations des solutions et les protocoles d'essai utilisés. La conception du réacteur ultrasonore a été pensée afin de satisfaire deux objectifs qui sont : transférer un maximum d'énergie acoustique au réacteur et visualiser le mélange réalisé par les ultrasons à l'intérieur du réacteur. Pour cela, une sonotrode est fraisée de manière à créer un canal vibrant tout en permettant la mise en place de deux hublots transparents. Le montage final a abouti à une paroi du milli-canal possédant 52 % de surface vibrante en titane pour transférer les ultrasons à l'intérieur du canal et 48 % de surface transparente en plexiglas pour visualiser l'intérieur du canal. La fabrication de la sonotrode a été confiée à Sinaptec France pour assurer une transmission optimale de l'onde acoustique au canal et pour avoir une sonotrode accordée (c'est à dire traversée par une onde stationnaire) à 30 kHz durant son fonctionnement. Le milli-canal ultrasonore possède une sortie et deux entrées. Les entrées sont séparées par une plaque en acier afin de former une zone de mélange de 49 mm de longueur avec une section de 5×7 mm^2. Les fluides de travail sont acheminés au canal avec le même débit par un pousse seringue. Un générateur de fonction/amplificateur permet de contrôler la puissance et le temps d'alimentation électrique de la sonotrode. Une table lumineuse LED éclaire le canal par le bas et une caméra CCD est fixée au-dessus du réacteur pour relever des images monochromes (noir et blanc) du mélange durant les essais.

Les méthodes d'analyse de l'étude sont inspirées des études rencontrées dans la littérature qui basent leur principe de fonctionnement sur la colorimétrie. Les images TIFF de 640×420 pixels du canal, prises par la caméra CCD, sont traitées dans différents programmes Matlab permettant le décodage de chaque image en une matrice composée de 640 colonnes et 420 lignes. L'analyse du mélange eau/solution colorée E133 utilise une méthode basée sur la colorimétrie. Les variations de concentration dans le canal sont déterminées grâce aux nuances de gris sur les images TIFF et une courbe de calibration liant les deux. Puis, la matrice des valeurs de niveau de gris du programme Matlab est utilisée pour calculer plusieurs critères de mélange :

- La concentration normalisée C_n, pour quantifier localement la concentration du colorant E133.
- L'écart-type Std et l'écart-type normalisé Std_n, pour suivre l'évolution du mélange au cours du temps.
- Le coefficient de mélange η, pour quantifier l'apport des ultrasons sur le transfert de masse pour arriver à un mélange complètement homogène.

L'analyse du système eau/suspension de polyamide utilise le contraste entre l'eau et les particules sur les images pour binariser la matrice des valeurs de niveau de gris du programme Matlab. La valeur 0 est attribuée à l'eau distillée et la valeur 1 est attribuée aux particules de polyamide. Puis, la matrice binaire est utilisée pour calculer plusieurs critères de mélange :

- Le rapport surfacique Rs_p, pour quantifier la densité des particules.
- La différence relative des rapports surfaciques ΔRs_p, pour suivre au cours du temps la répartition des particules dans le canal.
- La baisse maximale de la différence relative des rapports surfaciques ΔRs_{max}, pour quantifier l'apport des ultrasons pour arriver à une répartition homogène des particules dans le canal.

Pour réaliser les essais, les solutions colorées E133 et les suspensions de polyamide ont été préparées en introduisant respectivement la poudre E133 et les particules de polyamide dans un solvant dégazé de différentes viscosités. Le solvant était initialement composée d'eau distillée, sa viscosité a été modifiée en y ajoutant de la glycérine à 99 %. Durant les essais pour le système eau/solution colorée E133, les deux liquides entraient par une entrée distincte avec le même débit, tout comme pour le

système eau/suspension de polyamide. Pour tous les essais présentés, durant la période ultrasonore, les ultrasons ont été activés pendant au moins un temps de passage du fluide dans le canal. Afin de déterminer le temps de pause pour les ultrasons appliqués par intermittence et pour les essais de répétition, le nombre d'images par seconde était de 60. Pour les autres essais, le nombre d'images par seconde était de 30.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Ce chapitre est séparé en deux sections : la première est consacrée au mélange liquide/liquide et la seconde est consacrée au mélange liquide/solide. Les deux sections ont une organisation similaire. Dans chaque section la présentation des résultats débute par une analyse spatio-temporelle du mélange avant de montrer l'influence du couple puissance/débit sur le mélange ultrasonore puis elle se poursuit en montrant l'influence de la viscosité du milieu et celle du rapport temporel d'application des ultrasons sur le mélange. Chaque grande section se termine en présentant l'influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange ultrasonore.

Les résultats de la littérature ont montré l'importance de l'interaction entre la force hydraulique (via débit) et la force acoustique (via la tension ou puissance appliquées aux bornes des transducteurs) sur le mélange acoustique. La puissance est choisie comme variable car elle est utilisée de façon plus fréquente que la tension dans le domaine du génie des procédés pour étudier les performances des réacteurs. Puis l'évolution du coefficient de mélange en fonction de la densité d'énergie électrique (puissance/débit) est tracée pour trouver indirectement le meilleur équilibre entre la force hydraulique et la force acoustique. Ces premiers résultats (sections 3.1.1 et 3.1.2) ont fait l'objet d'un article [65] qui se trouve en annexe A.5.

3.1 Mélange liquide/liquide (eau/solution colorée E133)

3.1.1 Analyse spatio-temporelle du mélange

Sritharan et al. [57] ont choisi d'inclure la notion de mélange acceptable afin de calculer des temps de mélange, ce concept est repris dans cette étude. Des essais de répétabilité ont été effectués dans notre milli-réacteur ultrasonore afin de définir une plage de concentration pour le mélange acceptable cohérente avec notre étude et de vérifier par la même occasion la répétabilité de nos essais. Douze répétitions du mélange entre de l'eau distillée (niveau de gris I_{max}=160) et la solution colorée E133 (niveau de gris I_{min}=30) ont été effectuées dans le canal. La figure 3.1 présente les résultats du mélange dans la zone Z_f (zone carré de 5 mm de côté à la fin de la zone visible du canal) durant l'application des ultrasons (30 kHz et 34 W) pour un débit total de 10 ml/min (5 ml/min pour chaque fluide).

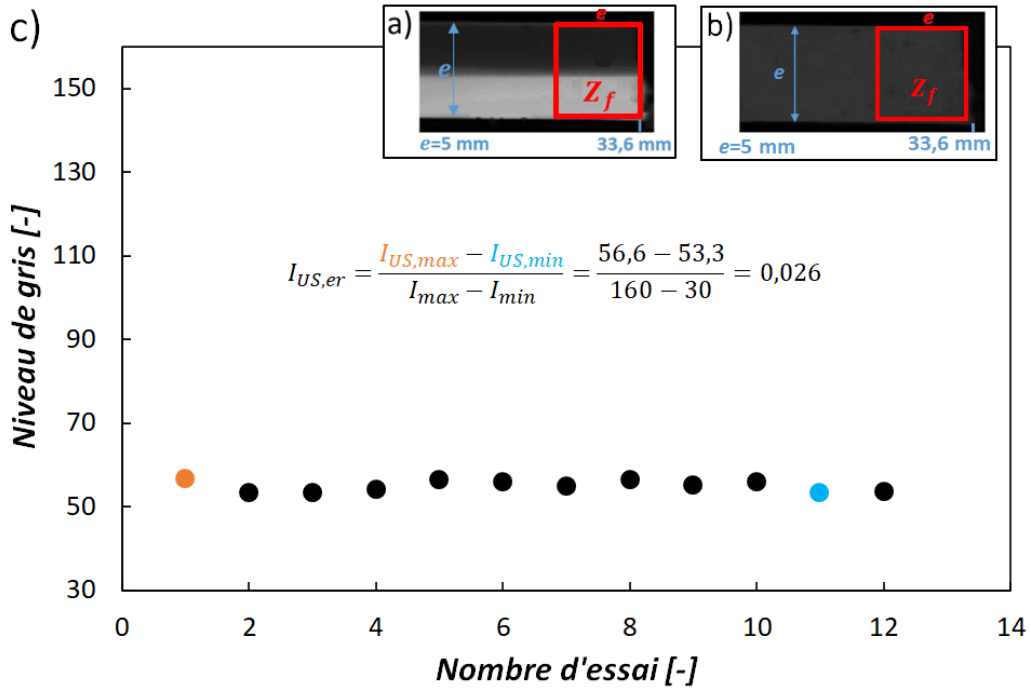


FIGURE 3.1 – Zone Z_f en conditions silencieuses (a). Zone Z_f en conditions ultrasonores (b). Courbe de répétition du mélange entre l'eau et la solution colorée E133 à Q_V = 10 ml/min et P_{elec} = 34 W (c). (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.1.)

Les calculs dans la zone Z_f (fig. 3.1a et fig. 3.1b) permettent de quantifier le mélange en sortie du canal. La courbe de répétabilité qui représente pratiquement une horizontale confirme la répétabilité de nos essais avec un écart relatif maximum entre les points ($I_{US,er}$) égal à 0,026 (fig. 3.1c). Il a alors été décidé de prendre une marge d'erreur pour compenser cette incertitude en définissant le mélange acceptable pour une plage de concentration comprise entre : 0,45 $< C_n <$ 0,55.

La première analyse de cette étude vise à déterminer si les ultrasons sont capables de produire un mélange acceptable dès le début de la zone de mélange du réacteur ou s'il faut une certaine longueur pour atteindre les conditions de mélange acceptable. Les figures 3.2 et 3.3 montrent et quantifient le mélange obtenu avec un débit volumique total Q_v = 11 ml/min (5,5 ml/min pour l'eau distillée ainsi que pour la solution colorée E133) et une puissance électrique consommée par le transducteur

ultrasonore P_{elec} = 34 W. La figure 3.2 montre des images de la zone de mélange visible par la caméra (fig. 2.7b) pour des conditions silencieuses (fig. 3.2a) et ultrasonores (fig. 3.2b). Pour les conditions silencieuses, les deux fluides semblent être très bien séparés (fig. 3.2a), comme le suggèrent les grandeurs sans dimensions présentées par le tableau 2.2, c'est à dire un nombre de Reynolds faible et un nombre de Peclet longitudinal largement supérieur à 1 dans les conditions de l'essai (Re = 28,7 et Pe_l = 5,1×10^5), tandis qu'avec les conditions ultrasonores la zone de mélange contient un mélange dont la phase colorée et la phase limpide sont indiscernables (fig. 3.2b).

La figure 3.3 présente les profils de concentration normalisée pour trois positions dans la direction x, dans la zone de mélange, (x_1= 2,5 mm, x_2= 16,5 mm et x_3= 30,5 mm) pour les conditions silencieuses et ultrasonores (respectivement marqueurs vides et pleins sur la figure 3.3). L'abscisse du graphique donne la position dans la direction y dans le canal. Avec les conditions silencieuses, les deux fluides circulent dans le canal en occupant la même épaisseur, l'eau distillée occupe le domaine entre 0 mm < y <2,5 mm et la solution colorée E133 occupe le domaine entre 2,5 mm < y < 5 mm. L'ordonnée du graphique quant à elle, donne la concentration normalisée dont les valeurs sont théoriquement 1 pour la solution mère de colorant bleu et 0 pour l'eau distillée. Dans les conditions silencieuses, les trois profils de concentration normalisée ont la forme de la fonction Heaviside, ce qui reflète la forte séparation entre les deux liquides le long de la zone de mélange du canal. Néanmoins, les légères différences entre les profils de concentration normalisée reflètent la migration du soluté E133 dans l'eau distillée. Ceci est particulièrement visible par la diminution de la concentration maximale de la solution colorée E133, qui vaut 1 à x_1 avant d'atteindre 0.82 à x_3. Ces migrations sont également perceptibles en regardant les pentes des courbes de concentrations normalisées qui s'adoucissent lentement près de l'interface eau distillée/solution colorée E133 lorsque le flux passe de x_1 à x_3. Ceci est probablement dû à la diffusion massique qui, même si elle n'est pas dominante le long de la zone de mélange, comme l'indiquent les valeurs longitudinales du nombre de Peclet (Pe_l = 5,1×10^5 » 1), elle reste le principal mécanisme de mélange pour les directions perpendiculaires (y et z) à l'écoulement dans les conditions silencieuses. Lorsque les ultrasons sont activés, les profils de concentration normalisés (marqueurs pleins) se recentrent considérablement dans la zone de mélange acceptable (0,45 < C_n< 0,55). Néanmoins, il reste des zones non homogènes au début de la zone de mélange comme le montre le profil de la concentration normalisée tracé à x_1 qui varie de 0,58 à 0,90 tandis que les profils à x_2 et à x_3 restent dans la plage de mélange acceptable (0,45 < C_n < 0,55).

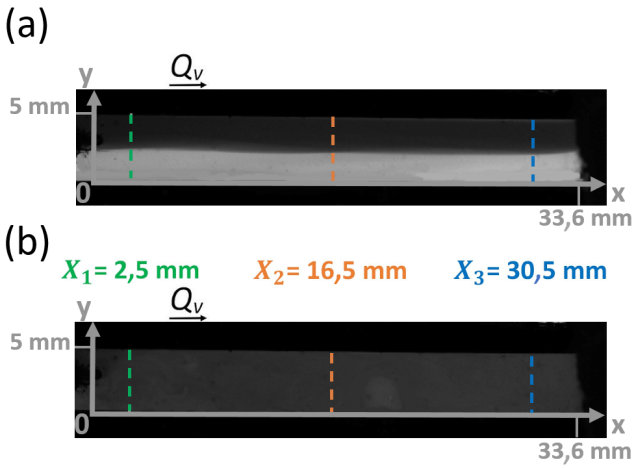


FIGURE 3.2 – Image de la zone de mélange visible par la caméra (rectangulaire de 5 mm de hauteur et 33,6 mm de longueur) avec un débit de 11 ml/min en conditions silencieuses (a) et en conditions ultrasonores pour une puissance de 34 W (b). (Les données opératoires de l'essai réalisé pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.2.)

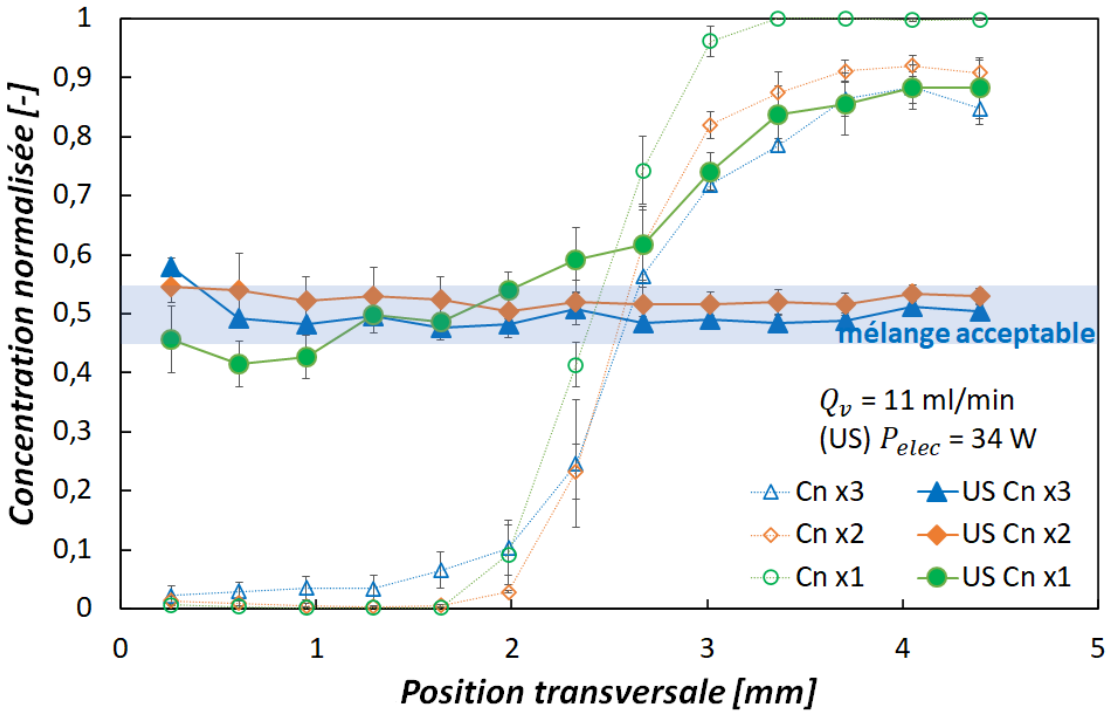


FIGURE 3.3 – Profils de concentration normalisés C_n en coupe transversale (le long de l'axe y) à trois positions longitudinales (x_1 , x_2 et x_3 illustrées sur la figure 3.2) dans la zone de mélange pour les conditions silencieuses (symboles vides) et les conditions ultrasonores (symboles pleins). (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.2.)

Les résultats de la figure 3.3 montrent que dans cette configuration géométrique, c'est-à-dire avec une première partie pour laquelle les deux flux sont séparés par une lame métallique et une seconde partie appelée zone de mélange où les fluides sont mis en contact, une certaine distance est nécessaire pour que le mélange soit acceptable, en partie à cause de la lame séparatrice.

Les profils de concentration normalisée présentés dans le paragraphe précédent sont d'une importance capitale lorsque le mélange réactif sera testé dans cette configuration car ils pourraient fortement affecter la cinétique de la réaction chimique, le rendement, la sélectivité, etc. Les prochaines analyses de cette section se concentreront sur le comportement du mélange durant la période transitoire de l'activation des ultrasons à l'obtention du mélange acceptable et plus précisément sur l'influence de la puissance électrique sur le temps nécessaire pour atteindre des conditions de mélange acceptable.

La figure 3.4 montre l'évolution du mélange à travers des images à différents temps dans la zone ROI de 10×5 mm^2, placée à l'extrémité de la zone visible par la caméra dans la zone de mélange du canal pour une puissance électrique de 34 W et un débit volumique de 11 ml/min. Au démarrage des ultrasons à $t = 0$ les deux fluides sont ségrégués conduisant à un écart type Std égal à 63. Pendant les 4 secondes suivantes, le mélange entre la solution colorée E133 et l'eau distillée se produit grâce à la cavitation acoustique et aux courants acoustiques formant des vortex perpendiculaires à l'écoulement principal. À $t = 4{,}3$ s le mélange semble être optimal avec $Std = 2$ et $C_n \approx 0{,}5$ dans la ROI. [1]

1. Rappel : pour un mélange complètement homogène $Std = 0$ et $C_n = 0{,}5$.

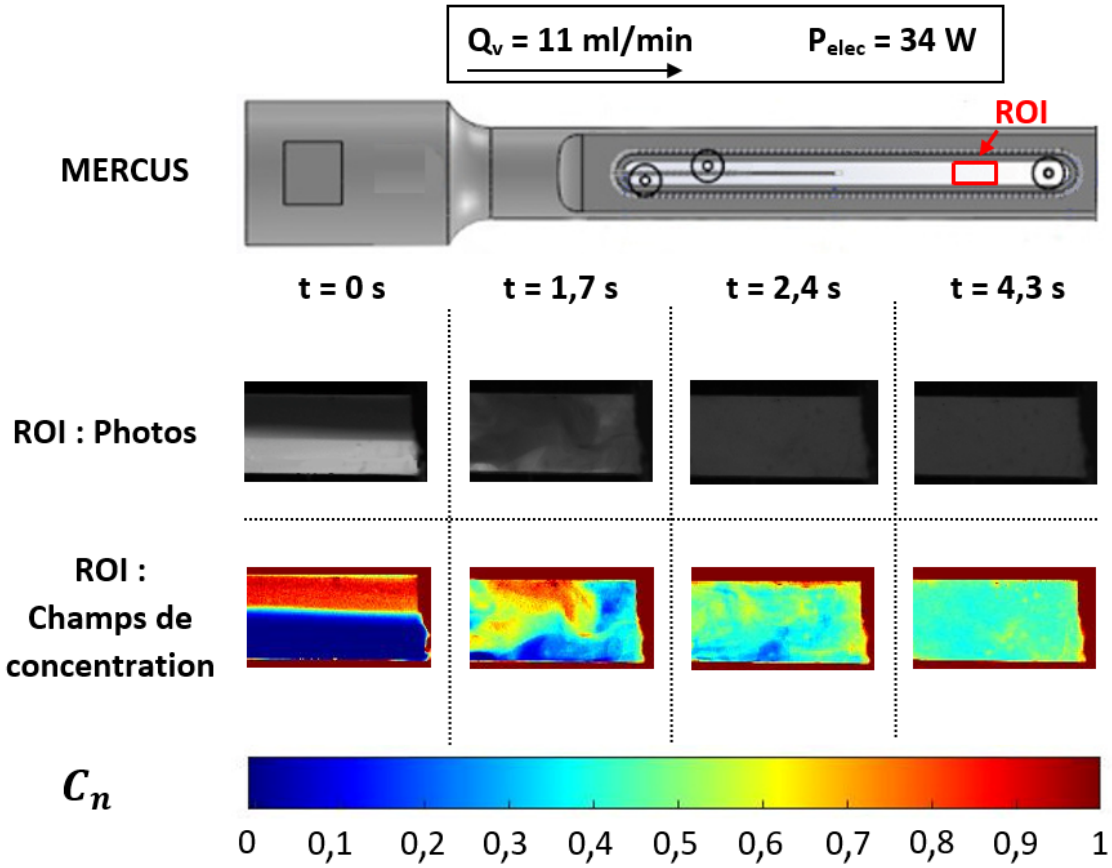


FIGURE 3.4 – Évolution des valeurs de concentration normalisée dans la zone *ROI* pendant le régime transitoire. (Les données opératoires de l'essai réalisé pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.2.)

La figure 3.5 montre l'évolution du temps de mélange en fonction de la puissance électrique sans débit (0 ml/min) et pour un débit de 11 ml/min. Le temps de mélange est défini comme le temps nécessaire pour atteindre les conditions de mélange acceptable ($0{,}45 < C_n < 0{,}55$) dans la zone $Z_{D,f}$ illustrée aux figures 3.5a et 3.5b. La condition de débit nul est réalisée en faisant circuler les deux fluides à 5,5 ml/min (débit total 11 ml/min) puis les deux écoulements sont arrêtés au démarrage des ultrasons. Cette condition de débit nul donne un temps de mélange de référence par rapport à la puissance électrique lorsqu'aucune contribution advective liée à l'écoulement des fluides dans le réacteur n'est présente. Seuls les résultats pour un débit de 11 ml/min ont été présentés car c'est le débit, pour lequel, a été enregistré le meilleur rendement énergétique, comme présenté plus loin sur les figures 3.6, 3.7 et 3.8. Les figures 3.5a et 3.5b montrent respectivement des images pour les conditions silencieuses et ultrasonores pour un essai effectué avec un débit total égal à 11 ml/min et une puissance électrique consommée pour l'émission des ultrasons égale à 34 W, et cela afin de présenter la position et la taille de la zone d'intérêt utilisée pour cette analyse et d'illustrer le mélange.

La figure 3.5c montre une diminution asymptotique du temps de mélange à mesure que la puissance électrique fournie au transducteur ultrasonore augmente. Cela devrait être dû à l'intensification des phénomènes induits par les ultrasons, tels que le courant acoustique et la cavitation acoustique, causée par l'augmentation de la puissance acoustique. Ceci est en parfait accord avec les résultats de la littérature. Même s'il n'est pas garanti que la relation de Nguyen et White [59] exprimant la vitesse du courant acoustique (acoustic streaming) comme une fonction du second ordre de la tension s'applique dans notre canal ultrasonore, car cette relation n'a pas été établie avec deux sources

acoustiques face à face, les résultats de la figure 3.5c pourraient être dus à l'augmentation de la vitesse des courants acoustiques avec la puissance électrique. De plus il a été prouvé que l'augmentation de la puissance acoustique pour les basses fréquences (24 kHz) est responsable de l'augmentation de la vitesse du courant acoustique (plage de puissance : 100 W - 400 W, plage de vitesse maximale mesurée par Vélocimétrie par Imagerie de Particules (PIV) : 0,24 m/s - 1,23 m/ s respectivement) [66]. L'augmentation de la puissance électrique fournie aux transducteurs ultrasonores (20 kHz) augmente l'activité de la cavitation conduisant à un meilleur mélange des fluides biphasiques (mélange liquide/gaz) [8].

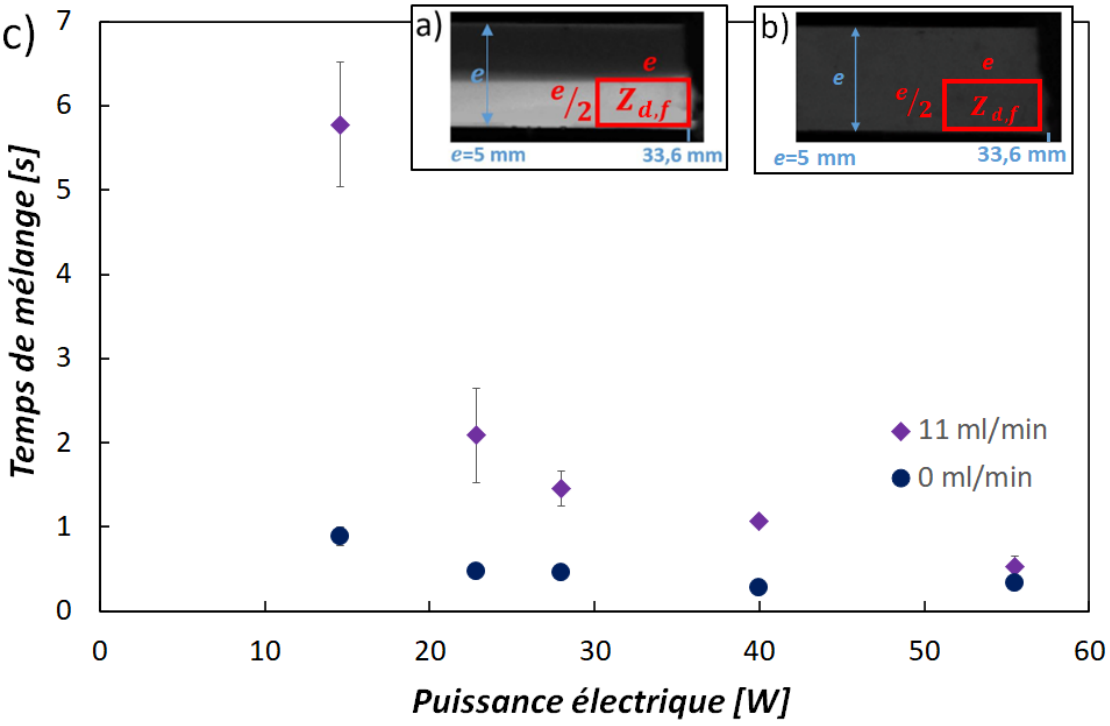


FIGURE 3.5 – Zone $Z_{d,f}$ en conditions silencieuses (a). Zone $Z_{d,f}$ en conditions ultrasonores (b). Évolution du temps de mélange dans $Z_{d,f}$ à 0 ml/min et 11 ml/min en fonction de la puissance électrique consommée pour l'émission des ultrasons (c). (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.2.)

De plus, il a également été prouvé que l'augmentation de la puissance des ultrasons produit une amélioration du transfert de chaleur pour des débits fixes le long d'une plaque chauffante dans des conditions de convection forcée en présence d'un courant acoustique produit par des ultrasons à 2 MHz [34]. L'augmentation du coefficient de transfert de chaleur mesurée dans l'étude [34] suit un comportement asymptotique, avec une forte augmentation de la puissance dans la première étape suivie d'une pente de courbe plus douce. Les deux études citées ci-dessus ont été réalisées avec des transducteurs de type cornet [66] et des surfaces vibrantes planes [34]. Notre étude utilise une configuration différente. Néanmoins, les résultats présentés par la figure 3.5c semblent indiquer des similitudes dans l'évolution des effets acoustiques en fonction de la puissance fournie au transducteur.

En raison du faible nombre de Reynolds, l'écoulement est laminaire et les particules fluides suivent alors des trajectoires parallèles aux parois du canal. Trois types de transport de masse se produisent dans la zone de mélange du canal. Le premier phénomène de transport de masse est advectif et longitudinal (direction x), il est responsable de l'écoulement principal. Le deuxième phénomène de transport de masse est la diffusion de masse due à un gradient de concentration du soluté E133 élevé

dans la direction y induisant la diffusion de la loi de Fick à travers l'épaisseur du canal (direction y), comme l'indique la concentration normalisée "pente de Heaviside lissée" sur l'essai avec les conditions silencieuses, présenté sur la figure 3.3. En conditions silencieuses, les valeurs longitudinales des nombres de Peclet sur la gamme testée ($9{,}3\times10^4$ à $2{,}3\times10^6$) indiquent que le phénomène d'advection dans la direction x régit le transfert de masse dans la zone de mélange du canal. L'augmentation du débit conduit à une réduction du temps de passage qui finit par être inférieur à celui du mélange et cela entraîne une mauvaise qualité de mélange dans le canal. Lorsque les ultrasons sont activés, un troisième mécanisme de mélange se produit impliquant un courant acoustique de type Schlichting responsable de la recirculation des tourbillons (fig. 3.4). Il est très probable que la cavitation acoustique joue également un rôle sur le mélange (plus précisément sur le micro-mélange) au sein du réacteur en particulier pour les hautes puissances testées. Cependant, aucune preuve explicite ne permet d'affirmer cette présence pour l'instant. Mais cela pourrait être vérifié dans des futurs travaux post-thèse par l'utilisation de réactions chimiques compétitives. Ainsi, comme mentionné ci-dessus, l'augmentation de la puissance électrique entraîne une augmentation des vitesses des courants acoustiques et une réduction du temps de mélange par rapport au temps de passage.

3.1.2 Influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange

La puissance électrique fournie au transducteur ultrasonore a montré un effet positif sur l'efficacité de mélange du réacteur car elle réduit le temps nécessaire pour que les deux flux se mélangent jusqu'à ce que les conditions de mélange acceptable soient atteintes. Il est également nécessaire de déterminer l'influence du débit sur le mélange car le courant acoustique est fortement impacté par les vitesses d'écoulement élevées [32; 34; 35; 67] ce qui entraîne une diminution du transfert de masse [32; 67] et de chaleur [34; 35] qui y sont associés.

Dans cette section, l'influence de plusieurs variables opératoires (le débit, la puissance électrique et la densité d'énergie électrique) sur le mélange par ultrasons est étudiée en calculant le coefficient de mélange η sur toute la zone de mélange du canal visible par la caméra (montrée sur la figure 2.7b).

La figure 3.6 présente l'évolution du coefficient de mélange en fonction du débit pour une puissance électrique fixe (P_{elec} = 34 W). Le coefficient de mélange augmente de 0,79 à 0,89 pour des débits allant respectivement de 2 ml/min à 11 ml/min, puis le coefficient de mélange diminue jusqu'à 0,55 avec l'augmentation du débit à 32 ml/min. Le résultat notable donné par la figure 3.6 est la présence d'un débit optimum (Q_v = 11 ml/min) en termes de mélange, pour la puissance électrique fixe de 34 W (η = 0,89). Cela indique qu'il existe un comportement synergique/compétitif entre les trois principaux transfert de masse au sein du canal à savoir : l'advection longitudinale (direction x) produite par le débit, la diffusion massique transversale (direction y) et le flux acoustique (et probablement la cavitation acoustique), qui agissent sur le mélange. Comme la pression (1 atm) et la température (20 °c) sont constantes, l'influence de la diffusion massique sur le transfert de masse doit être constante. Par conséquent, le comportement synergique/compétitif doit être régi par l'advection longitudinale (débit dans la direction x) et les courants acoustiques qui tendent à produire des courants tourbillonnaires de recirculation [68] dans le canal. À partir de ce paradigme, il est possible de formuler une hypothèse qui tente d'expliquer l'optimum de la figure 3.6. Premièrement, les courants acoustiques créent une advection secondaire qui transporte le colorant bleu dans la direction y. Deuxièmement, les transports croisés des courants acoustiques et du débit principal produisent des contraintes de cisaillement qui conduisent probablement à des instabilités de type Kelvin-Helmotz. Ces instabilités s'intensifient à mesure que la contrainte de cisaillement et les vitesses interfaciales augmentent. Les résultats de la littérature ont prouvé que les effets du courant acoustique en termes de transfert de chaleur et de

masse diminuent considérablement à mesure que les débits perpendiculaires aux directions des ondes acoustiques augmentent [32; 34; 35; 67]. Par conséquent, et pour une puissance électrique fixe, fournie au transducteur, l'amélioration du mélange augmente lorsque le débit augmente, car les instabilités hydrodynamiques augmentent jusqu'au point où le débit devient trop fort par rapport aux courants acoustiques qui sont littéralement balayés par le flux principal [32], conduisant à la diminution du coefficient de mélange comme dans les études [6; 7; 58], présentées dans la section 1.4.4.1. De plus, l'analyse impliquant le rapport temps de passage sur temps de mélange présentée pour la figure 3.5 est toujours pertinente et fait évidemment partie de l'explication globale des résultats présentés dans la figure 3.6.

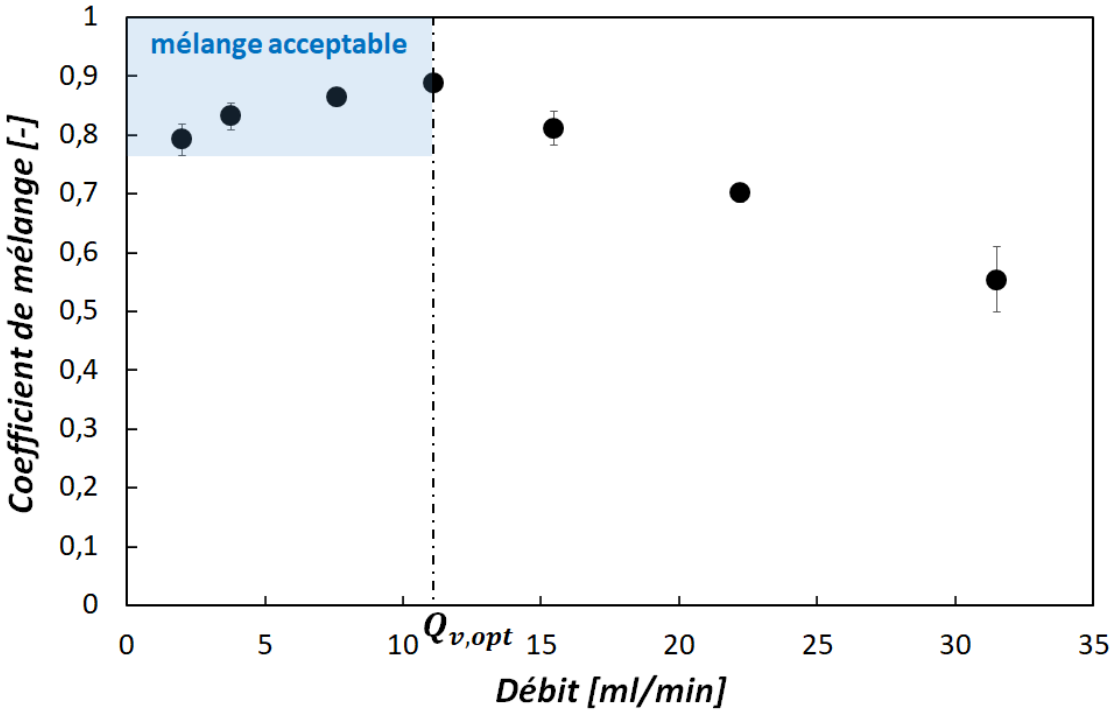


FIGURE 3.6 – Évolution du coefficient de mélange en fonction du débit pour $P_{elec} = 34$ W dans la zone de mélange. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.2.)

La figure 3.7 présente l'influence de la puissance électrique et du débit total sur l'évolution du coefficient de mélange. Trois débits sont testés (11 ml/min, 22 ml/min et 50 ml/min). Comme le suggèrent les résultats de la figure 3.6, plus le débit est élevé, plus la puissance électrique alimentant le transducteur ultrasonore doit être élevée pour atteindre les conditions de mélange acceptable. La figure 3.7 suggère ainsi l'existence d'une puissance électrique optimale (atteinte à η_{se}) pour chacun des débits correspondant à la puissance électrique nécessaire pour atteindre le mélange acceptable. Pour un débit moyen de 11 ml/min, le seuil est rapidement atteint pour une puissance électrique optimale $P_{elec} = 14{,}6$ W. Alors que pour un débit de 22 ml/min, le mélange acceptable est atteint pour $P_{elec} = 55{,}5$ W. Pour un débit de 50 ml/min, le mélange acceptable n'est jamais atteint avec la plage de puissance électrique utilisée. L'augmentation de la puissance électrique, permettant de compenser l'effet de balayage du débit principal sur les courants acoustiques, provient de la relation directe entre les courants acoustiques et le courant électrique traversant le transducteur ultrasonore [69]. La même dynamique entre la puissance électrique fournie au transducteur et le coefficient de mélange a été retrouvée dans les études [6; 7; 57] présentées à la section 1.4.4.1 comme dans d'autres études [70; 71] de la littérature.

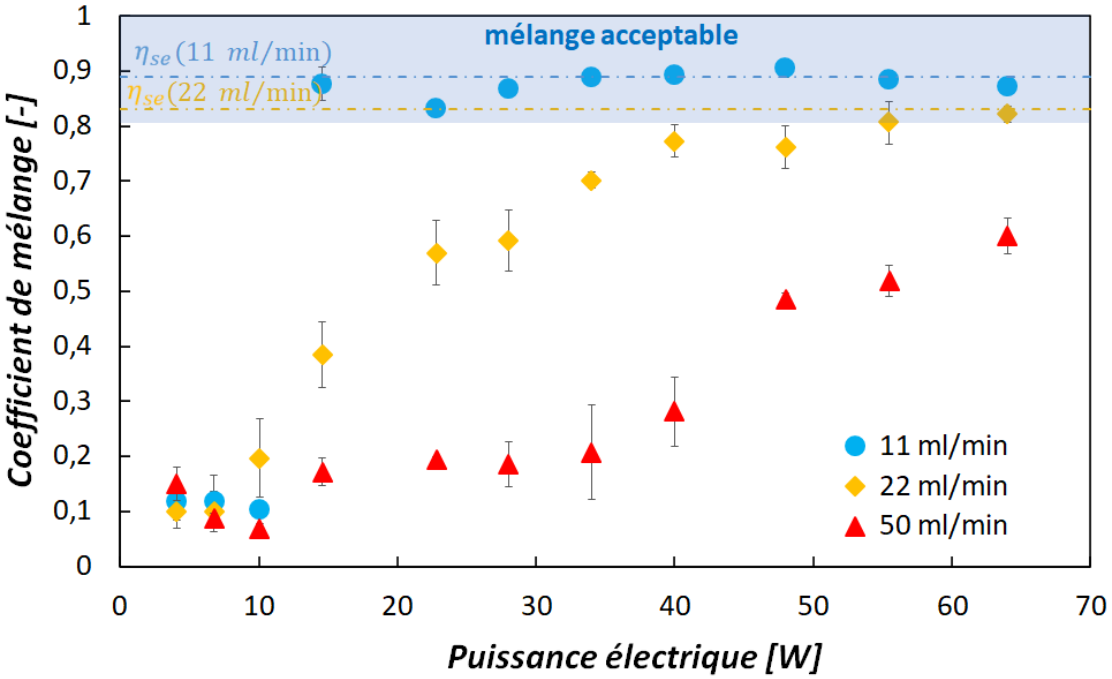


FIGURE 3.7 – Évolution du coefficient de mélange en fonction de la puissance électrique consommée pour l'émission des ultrasons dans la zone de mélange pour trois débits différents (11 ml/min, 22 ml/min et 50 ml/min). η_{se} est le coefficient de mélange seuil atteint au mélange optimal. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.2.)

Les figures 3.6 et 3.7 ont montré l'importance du couple puissance électrique/débit sur les performances de mélange au sein du canal. En interagissant, ces deux paramètres conduisent à des instabilités hydrodynamiques complexes et à un phénomène d'advection entraînant une efficacité de mélange variable. Pour une puissance ultrasonore fixe et un débit croissant, le temps de passage diminue, donc le temps d'irradiation aux ondes ultrasonores d'un certain volume de fluide diminue. Par conséquent, la densité d'énergie ultrasonore ($e_{v,US} = P_{US}/Q_v$) transmise au fluide diminue, entraînant par la même occasion une baisse de l'efficacité du mélange (fig. 3.6 et fig. 3.7). Dans la présente étude, seule la puissance électrique fournie au transducteur est mesurée et sera ensuite utilisée comme substitut de la puissance ultrasonore. Néanmoins, d'un point de vue d'optimisation énergétique pure, ce n'est pas un problème car c'est de l'énergie électrique qui doit être payée pour alimenter le procédé d'amélioration du mélange.

Comme mentionné ci-dessus, la qualité du mélange par ultrasons dépend de Q_v et P_{elec} avec un optimum à atteindre pour chacun de ces paramètres (fig. 3.6 et fig. 3.7) dans le but d'obtenir un mélange acceptable. Les résultats du coefficient de mélange (η) présentés sur les figures 3.6 et 3.7 sont ensuite tracés en fonction du ratio $e_v = P_{elec}/Q_v$ sur la figure 3.8.

Dans l'intervalle [0 à 260] J/ml sur la figure 3.8, η augmente de [0 à 0,9]. Pour $e_v > 260$ J/ml le coefficient de mélange diminue légèrement. Après avoir atteint la densité d'énergie nécessaire pour obtenir le meilleur mélange, il n'est donc plus utile de fournir davantage d'énergie. La densité d'énergie électrique optimale ($e_{v,opt,1\ mPa\times s} = 260$ J/ml) est une grandeur caractéristique du présent canal, celle-ci devrait permettre d'avoir l'équilibre idéal entre la force acoustique et la force hydraulique pour mélanger le système avec les conditions opératoires imposées (20 °C, 1 atm, 1 mPa×s). Elle permet également d'économiser de l'énergie et de connaître à l'avance la meilleure puissance électrique d'alimentation du transducteur ultrasonore pour obtenir le mélange acceptable. En multipliant $e_{v,opt}$ par le débit moyen de fonctionnement, il est possible de calculer la puissance électrique de

fonctionnement optimale. Chaque configuration de réacteur à ultrasons doit avoir sa propre valeur de densité d'énergie électrique optimale. Ce paramètre est donc très important dans le choix et l'optimisation du réacteur à ultrasons pour une meilleure efficacité énergétique car plus $e_{v,opt}$ est petit plus le réacteur à ultrasons devrait être économe en énergie.

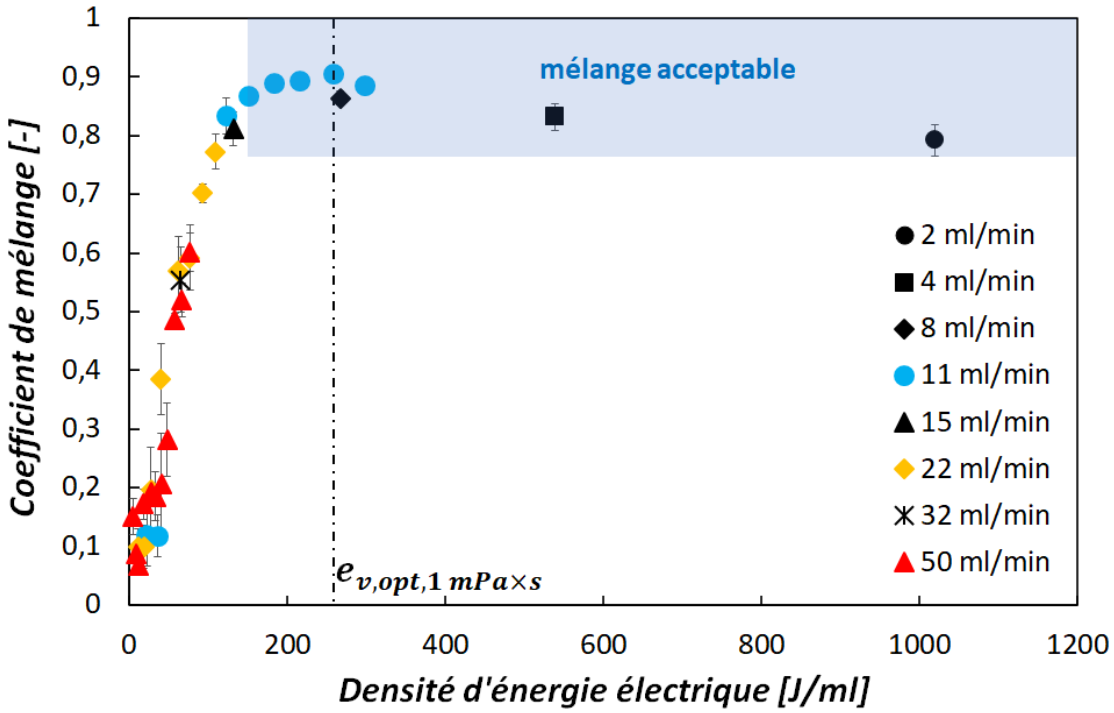


FIGURE 3.8 – Évolution du coefficient de mélange dans la zone de mélange en fonction de la densité d'énergie électrique consommée pour l'émission des ultrasons. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.2.)

3.1.3 Influence de la viscosité sur le mélange

Dans les sections précédentes, l'étude du mélange s'est intéressée principalement à l'influence des paramètres de fonctionnement du canal (débit et puissance électrique), ce qui a permis de déterminer un critère optimal de fonctionnement ($e_{v,opt,1\ mPa\times s} = 260$ J/ml) lorsque le milieu fluidique a une viscosité de 1 mPa×s. Ozcelik et al [45] ont montré que l'augmentation de la viscosité du milieu diminuait la qualité du mélange réalisé avec les ultrasons (fig. 1.31). Dans cette section, l'analyse porte sur l'influence de la viscosité du milieu fluidique sur le mélange lorsque le canal ultrasonore fonctionne avec la densité d'énergie électrique optimale déterminée à 1 mPa×s ($e_v \approx e_{v,opt,1\ mPa\times s}$).

La figure 3.9 montre le mélange entre deux solutions miscibles dans la zone de visualisation *RDI* (fig. 3.9a) à cinq instants ($t_n = t/t_{ps}$) pour deux gammes de viscosité. Sur la figure 3.9b les photos de gauche montrent le mélange entre deux fluides à 10 mPa×s, le fluide qui s'écoule dans la moitié inférieure est un solvant eau-glycérine à 10 mPa×s et le fluide qui s'écoule dans la moitié supérieure est une solution colorée E133 à 10 mPa×s. Le même protocole de mélange est répété avec une viscosité à 200 mPa×s sur les photos de droite de la figure 3.9b. Ces deux mélanges ont été effectués avec un débit total de 10 ml/min et une puissance électrique de 43 W. Sur la figure 3.9b à $t_n = 1,04$ les ultrasons ne sont pas actifs, les deux solutions sont ségréguées avec une frontière clairement visible, pour les deux gammes de viscosité. À $t_n = 1,27$ les ultrasons sont actifs, le processus de mélange est en cours, après une distances de 10,8 mm dans la zone de mélange, le colorant occupe l'ensemble du

canal pour les solutions à 10 mPa×s. Pour le même temps normalisé avec la gamme de viscosité à 200 mPa×s les deux solutions sont ségrégués malgré la présence des ultrasons, la frontière entre les deux fluides est toujours visible. Les ultrasons génèrent de la cavitation dans le canal, les bulles de cavitation apparaissent à la parois et créent des chemins pour aller se regrouper au milieu du canal. Le plus gros centre de regroupement des bulles est à 28,5 mm. Cette zone de cavitation possède un diamètre environ égal à la largeur du canal (5 mm). L'évolution de ce foyer de cavitation durant la période ultrasonore est présentée sur la figure 3.10. Il y a également un deuxième foyer collé à la paroi inférieure du canal à 13,3 mm, plus petit que le premier, son diamètre est inférieur à la moitié de la largeur du canal. À $t_n = 3,04$ pour les solutions à 10 mPa×s, après 10,8 mm, le mélange est meilleur qu'auparavant mais il y a toujours des dégradés de concentration visibles, le mélange n'est pas homogène. Au même temps normalisé, les solutions à 200 mPa×s restent toujours ségréguées, la frontière entre les deux fluides reste clairement visible. Les deux foyers de cavitations ont grossi, il y a également un troisième foyer visible à - 5,01 mm. L'augmentation de la cavitation se traduit par un regroupement de bulles plus important à 13,3 mm, l'accumulation des bulles au centre du foyer à 28,5 mm est également plus important avec une augmentation des chemins de bulles reliés aux parois. À $t_n = 3,05$ les ultrasons ne sont plus actifs, cependant les phénomènes acoustiques sont encore présents dans le milieu fluidique à 10 mPa×s, le mélange entre les deux fluides est donc encore présent. Tandis que pour le milieu fluidique à 200 mPa×s, l'arrêt des ultrasons a provoqué, quasi instantanément, l'arrêt des phénomènes acoustiques (moins de 0,1 s). À $t_n = 3,90$ pour les deux gammes de viscosité, les fluides sont à nouveau séparés comme à $t_n = 1,04$.

Les conditions acoustiques ont permis de générer du mélange dans le milieu fluidique à 10 mPa×s. Cependant les mêmes conditions acoustiques n'ont pas pu générer du mélange dans le milieu fluidique à 200 mPa×s, seule la cavitation acoustique est clairement apparue. Ce qui a permis de localiser des foyers de forte intensité acoustique dans le canal. Pour l'essai à 10 mPa×s, la cavitation devrait être présente même si elle n'est pas visible. En effet les bulles de cavitation pourraient être plus petites par rapport aux bulles à 200 mPa×s. La proximité entre le foyer de cavitation à 28,5 mm et la zone de forte vibration au bout du canal (voir fig. 3.9c) pourrait expliquer le regroupement des bulles plus important dans ce foyer. En effet, l'apparition des bulles de cavitation devrait être plus importante dans la zone de forte vibration. Travailler avec une densité d'énergie électrique d'environ 260 J/ml a permis d'obtenir un mélange acceptable pour un milieu fluidique à 1 mPa×s, tandis qu'à 10 mPa×s le mélange a été partiel et à 200 mPa×s il n'y a pas eu de mélange significatif, cela montre que l'augmentation de la viscosité dégrade le mélange et modifie la valeur de densité énergétique optimale nécessaire à un mélange acceptable.

La figure 3.9 a permis d'analyser qualitativement l'influence de la viscosité sur le mélange. Cette influence est quantifiée sur la figure 3.11 qui montre l'évolution du coefficient de mélange η en fonction de la viscosité, dans la zone de mélange visible par la caméra, pour une énergie électrique volumique optimale $e_v \approx e_{v,opt,1\ mPa\times s}$ (260 J/ml). Lorsque la viscosité augmente le coefficient de mélange diminue, celui-ci passe de $\eta = 0,90$ à $\eta = 0,16$ lorsque la viscosité passe respectivement de 1 mPa×s à 400 mPa×s. L'allure de la courbe semble montrer une asymptote tendant vers 0 lorsque la viscosité augmente. Ces résultats confirment l'analyse qualitative réalisée sur la figure 3.9 et consolides plusieurs résultats trouvés dans la littérature.

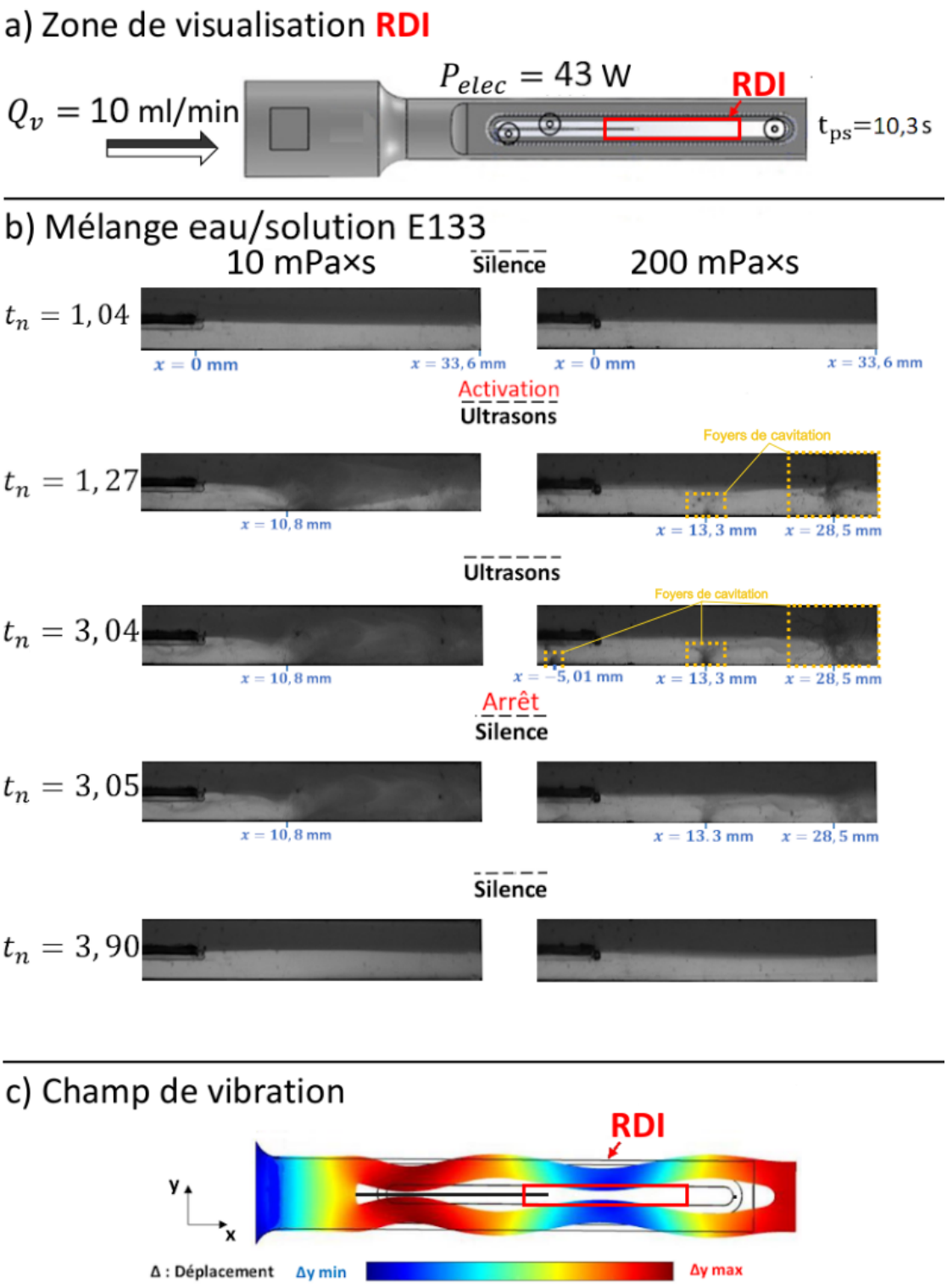


FIGURE 3.9 – Zone de visualisation du mélange (a). Les images de gauche du mélange entre deux solutions de viscosité 10 mPa×s : une solution eau-glycérine et une solution eau-glycérine de concentration $C_{max}/2$ (2.5×10^{-4} mol/l) en colorant E133, pour cinq temps normalisés (1,04 ; 1,27 ; 3,04 ; 3,05 ; 3,90), idem pour un solvant eau-glycérine à 200 mPa×s sur les images de droite (b). Champ de déplacement (vibration) des parois de la sonotrode fourni par le fabricant Sinaptec France (c). (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.3.)

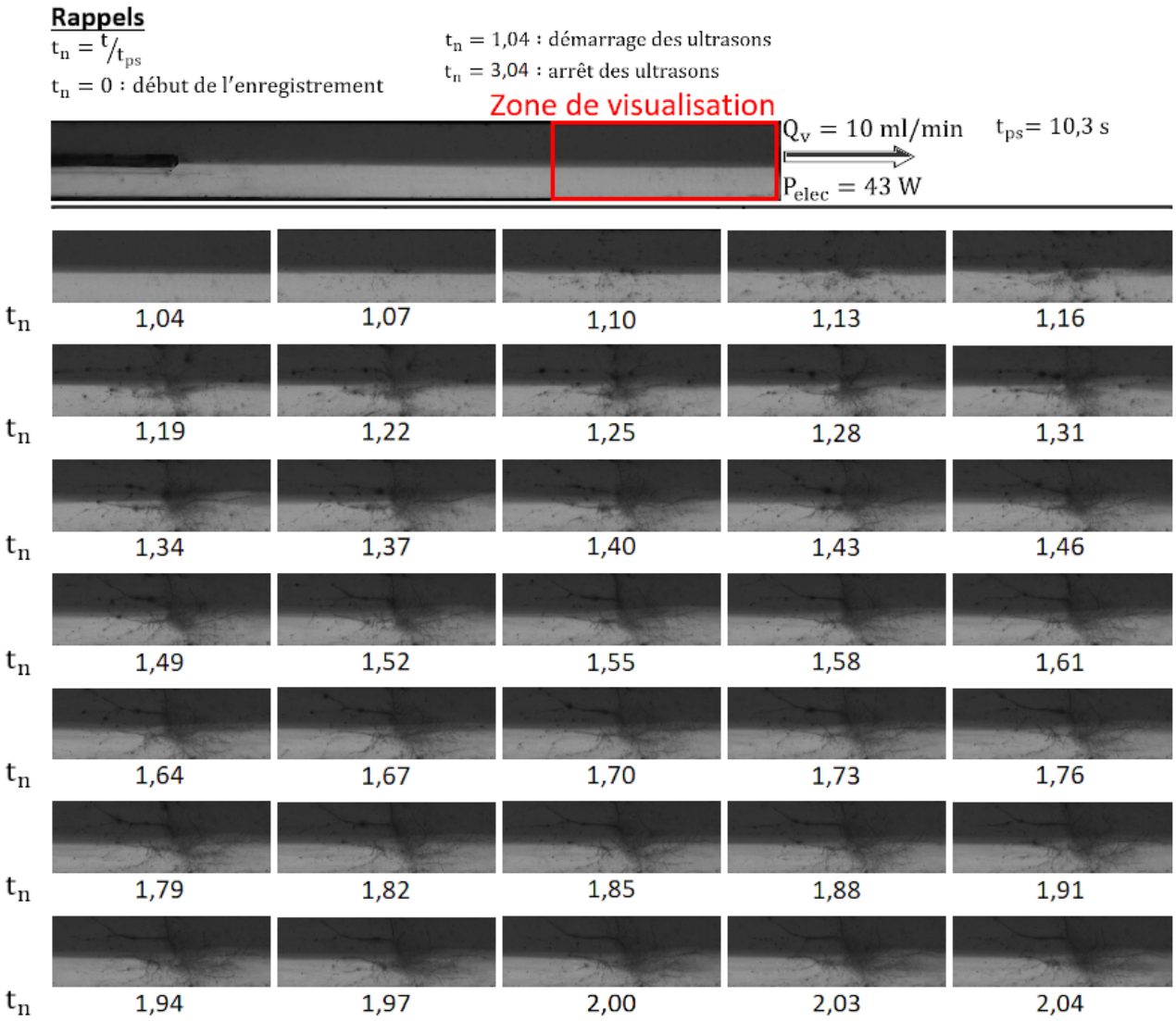


FIGURE 3.10 – Évolution au cours du temps du foyer de cavitation à $x = 28{,}5$ mm durant l'essai réalisé à 200 mPa×s présenté sur la figure 3.9b. (Les données opératoires de l'essai pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.3.)

Dans plusieurs études de la littérature le mélange est quantifié par un coefficient de mélange qui se rapproche de 1 (ou 100 %) lorsque l'homogénéité du milieu s'améliore. Les résultats numériques de Boardbar et al. [72] ont montré un coefficient de mélange qui passe de 90 % à 80 % lorsque la viscosité du solvant (eau-glycérine) passe de 1,5 mPa×s à 2,6 mPa×s dans un microréacteur. Les résultats expérimentaux de Wang et al. [73] ont montré une baisse du coefficient de mélange de 96 % à 78 % lorsque la viscosité d'un mélange dans un solvant eau-glycérine passait de 5,69 mPa×s à 44,75 mPa×s, dans une une chambre microfluidique. Les résultats expérimentaux d'Orbay et al. [74] ont montré un coefficient de mélange qui passe de 0,98 à 0,93 lorsque la viscosité d'un mélange de solutions PEG passe de 1 mPa×s à 100 mPa×s. Tous les résultats présentés ci-dessus sont conformes aux théories sur la viscosité. En effet la viscosité dynamique est une caractéristique intrinsèque du fluide qui permet de calculer les forces visqueuses, Plus un liquide est visqueux plus la contrainte pour le mettre en mouvement doit être importante. Ainsi pour garder la même qualité de mélange lorsque la viscosité augmente, il faut augmenter la puissance ultrasonore.

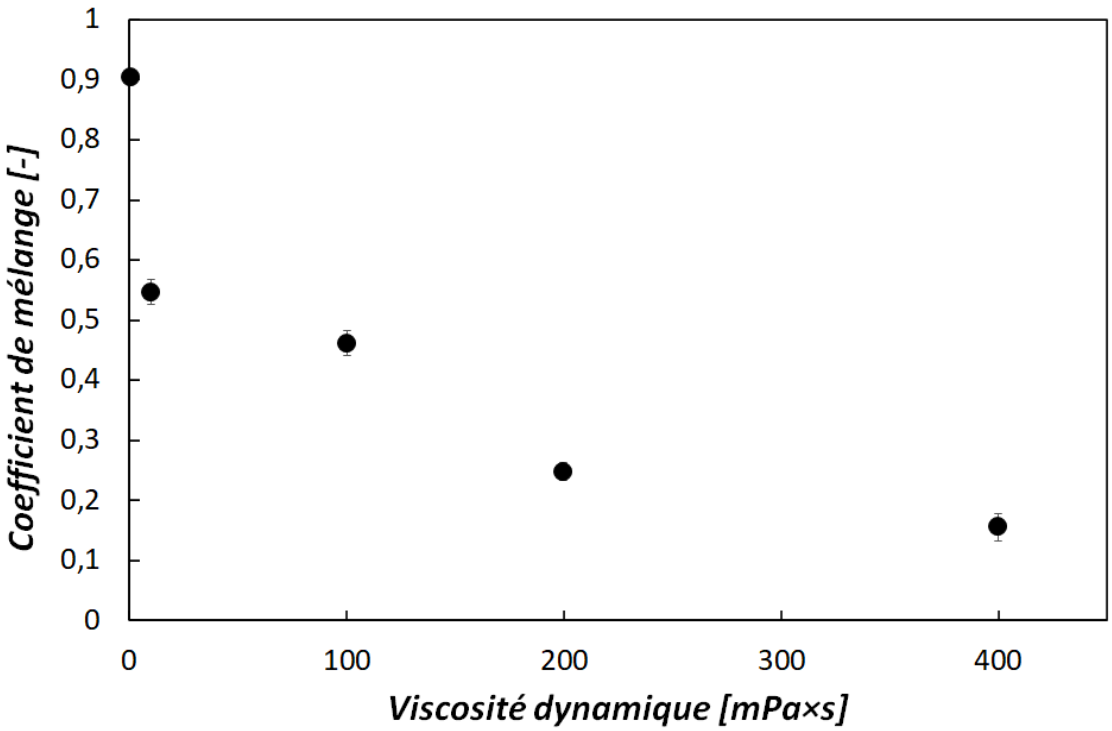


FIGURE 3.11 – Évolution du coefficient de mélange en fonction de la viscosité dans l'ensemble de la zone de mélange visible avec $e_v \approx 260$ J/ml. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.3.)

3.1.4 Mélange avec les ultrasons appliqués par intermittence

3.1.4.1 Détermination du temps de pause

Les précédents résultats ont montré l'importance du couple puissance/débit et de l'augmentation de la viscosité sur le mélange. Cette section s'intéresse à l'influence des ultrasons appliqués par intermittence sur le mélange. La détermination du temps de pause ($t_{silence}$) du protocole des ultrasons par intermittence est d'abord réalisée afin de définir l'influence du rapport temporel d'application des ultrasons ($R_{US} = t_{US}/(t_{US} + t_{silence})$) sur le mélange.

La grandeur principale pour définir un protocole avec les ultrasons appliqués par intermittence est le temps de pause (période silencieuse). Afin de choisir la valeur la plus adéquate pour le protocole, la figure 3.12 présente l'évolution de l'écart-type normalisé (Std_n=Std/Std_{max}) dans la zone Z_f (montrée sur les figures 2.7b, 3.1a et 3.1b) en fonction du temps au point de fonctionnement optimal ($e_{v,opt,1\ mPa\times s} \approx 260$ J/ml) pour 10 ml/min (courbe en bleu) et 15 ml/min (courbe en vert), la puissance électrique consommée est respectivement de 43 W et de 64 W. Les deux courbes ont la même allure. Avant le déclenchement des ultrasons, l'écart-type est stable à sa plus haute valeur de 0,15 et de 0,33 pour respectivement 10 ml/min et 15 ml/min. Durant l'activation des ultrasons l'écart-type normalisé descend à sa plus faible valeur égale à 0,025 et à 0,035 pour respectivement 10 ml/min et 15 ml/min, puis à l'arrêt des ultrasons Std_n remonte. L'écart-type normalisé est plus faible à 10 ml/min qu'à 15 ml/min car à faible débit la diffusion massique prend une part plus importante au phénomène de mélange. La ligne rouge en pointillée correspond au seuil $Std_{n,s} = 0{,}05$, écart-type normalisé maximal respectant les conditions de mélange acceptable.

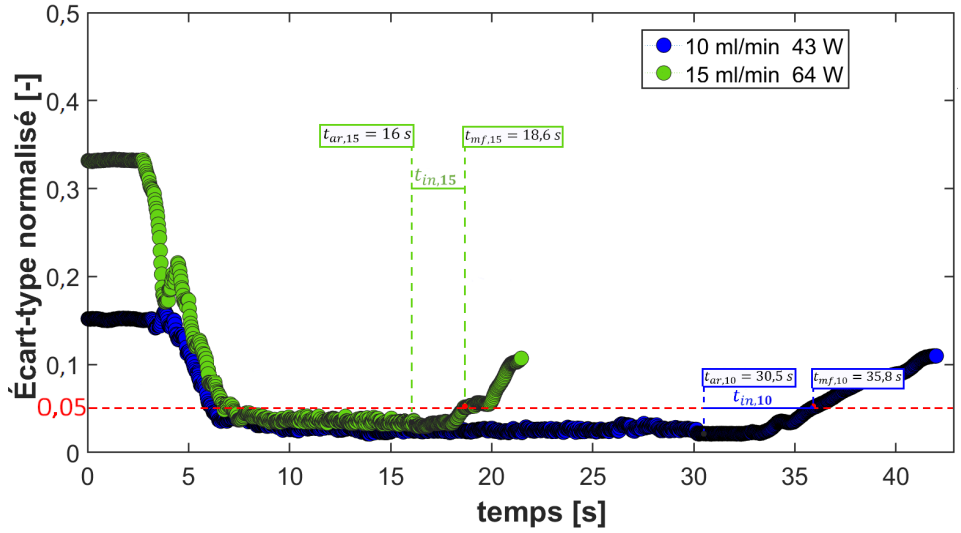


FIGURE 3.12 – Évolution au cours du temps de l'écart-type normalisé dans la zone Z_f (qui est présentée sur les figures 2.7b, 3.1a et 3.1b) pour $Q_v = 10$ ml/min et $P_{elec} = 43$ W (courbe bleue) et pour $Q_v = 15$ ml/min et $P_{elec} = 64$ W (courbe verte), t_{ar} est le moment où les ultrasons sont arrêtés, t_{mf} est le moment où les conditions du mélange acceptable ne sont plus respectées, t_{in} est la durée de mélange inertiel, les indices 10 et 15 font référence respectivement à 10 ml/min et 15 ml/min. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.4.)

Sur la figure 3.12 après l'arrêt des ultrasons pour les deux débits il s'écoule un certain temps avant que l'écart-type normalisé dépasse la valeur seuil. Ces temps inertiels (t_{in}) sont 5,3 s et 2,6 s pour respectivement 10 ml/min et 15 ml/min. Le temps inertiel est plus faible à 15 ml/min car l'augmentation du débit augmente la force hydraulique dans la direction axiale ce qui accélère la dissipation des effets hydrodynamiques du courant acoustique après l'arrêt des ultrasons.

3.1.4.2 Influence du rapport temporel d'application des ultrasons

Les ultrasons par intermittence sont réalisés en alternant successivement les périodes ultrasonores (t_{US}) et les périodes silencieuses ($t_{silence}$), la somme de ces deux périodes constitue le temps d'un cycle (t_{cycle}). Plusieurs périodes ultrasonores sont testées avec une période silencieuse fixe pour chaque débit afin de déterminer le rapport temporel ($R_{US} = t_{US}/t_{cycle}$) minimal d'application des ultrasons pouvant être utilisé en respectant les conditions de mélange acceptable. Pour ne pas être à la limite de ces conditions, la période silencieuse est la moitié du temps inertiel ($t_{silence} = t_{in}/2$), donc pour 10 ml/min et 15 ml/min les périodes silencieuses sont respectivement 2,7 s et 1,3 s.

Les figures 3.13 et 3.14 présentent respectivement pour 10 ml/min et 15 ml/min l'évolution de l'écart-type normalisé Std_n en fonction du temps de cycle t_{cycle} pour plusieurs rapports temporels (R_{US}) d'application des ultrasons au point de fonctionnement optimal avec les mêmes couples puissance/débit que ceux utilisés pour la figure 3.12 (43 W et 64 W pour respectivement 10 ml/min et 15 ml/min). Le trait en pointillé bleu à $Std_{n,s} = 0{,}05$ est le seuil des conditions du mélange acceptable, en-dessous de celui-ci le mélange est acceptable et au-dessus le mélange n'est pas acceptable. Toutes les courbes ont la même allure. Dans la première période silencieuse l'écart-type normalisé est stable à une valeur fixe $\approx 0{,}15$ et $\approx 0{,}35$ pour respectivement 10 ml/min et 15 ml/min, à l'activation des ultrasons intermittents l'écart-type normalisé baisse et se stabilise peu a peu. Néanmoins, l'écart-type normalisé

augmente à chaque période silencieuse.

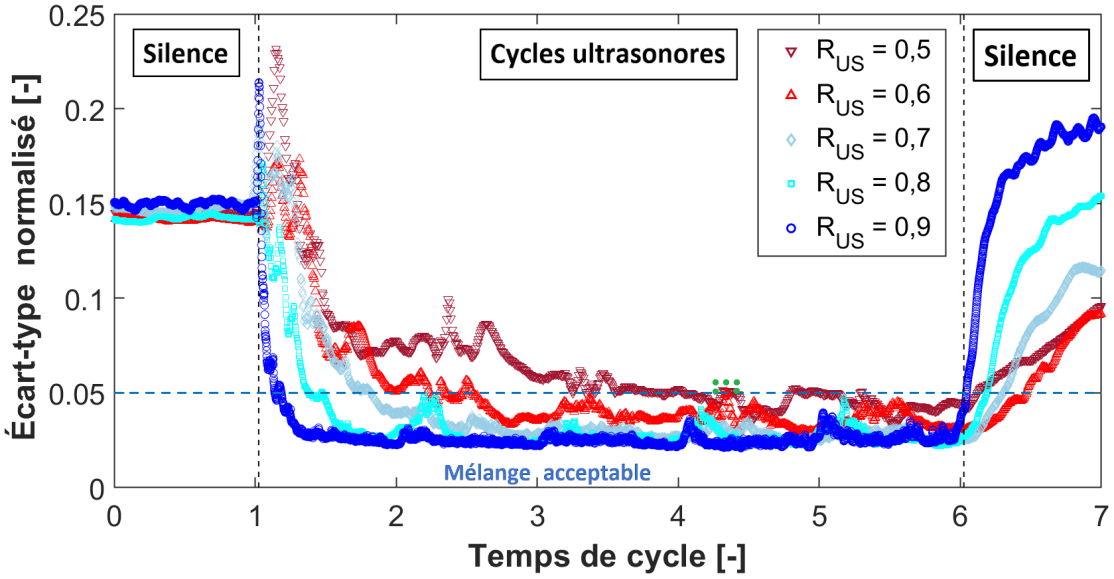


FIGURE 3.13 – Évolution de l'écart-type normalisé en fonction du temps de cycle pour plusieurs rapports temporels d'application des ultrasons (R_{US}) à $Q_v = 10$ ml/min et $P_{elec} = 43$ W. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.5.)

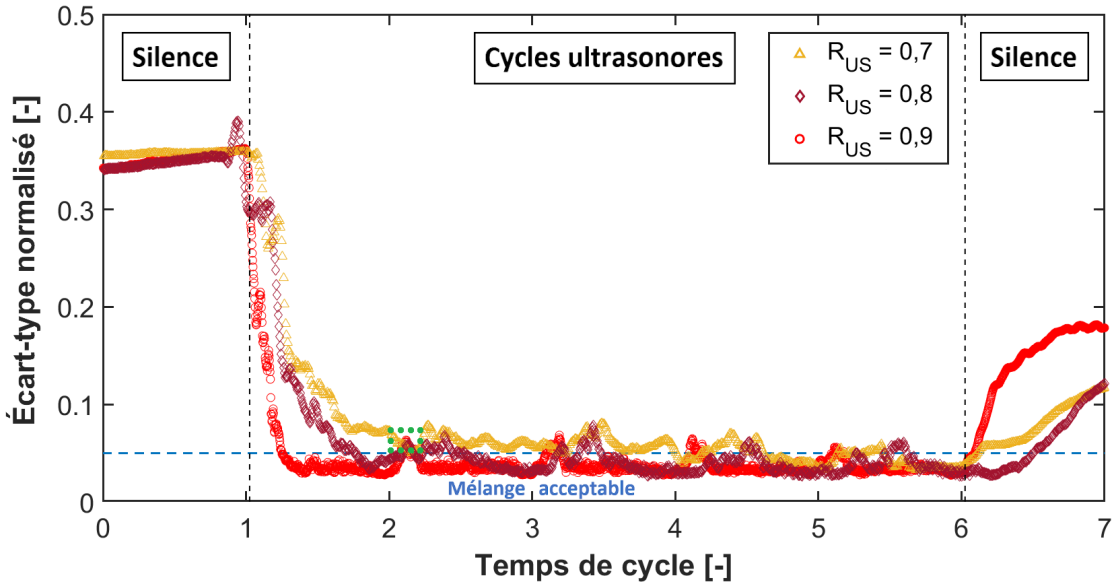


FIGURE 3.14 – Évolution de l'écart-type normalisé en fonction du temps de cycle pour plusieurs rapports temporels d'application des ultrasons (R_{US}) à $Q_v = 15$ ml/min et $P_{elec} = 64$ W. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.6.)

Pour 10 ml/min (fig. 3.13), les conditions de mélange acceptable ont été respectées jusqu'à un rapport temporel de $R_{US} = 0{,}7$ durant les cinq premiers cycles. Un échec a été observé, correspondant à une remontée de Std_n au-dessus du seuil à 0,05, encadré en vert au troisième cycle ultrasonore à $R_{US} = 0{,}6$. Pour 15 ml/min (fig. 3.14), les conditions de mélange n'ont pas été respectées, un échec encadré en vert dès le premier cycle ultrasonore à $R_{US} = 0{,}9$ a été observé. Ces informations ainsi que les résultats de la section 3.1.2 nous permettent de faire deux constats prévisibles : la baisse de R_{US}

(t_{US}/t_{cycle}) dégrade le mélange et l'augmentation du débit diminue l'efficacité des ultrasons appliqués par intermittence. En effet, la réduction de R_{US} entraîne une réduction de l'énergie transmise au fluide qui s'accompagne d'une baisse de l'intensité des effets acoustiques. L'augmentation du débit, quant à elle, accélère la dissipation des effets acoustiques ce qui entraîne une dégradation plus rapide du mélange à chaque période silencieuse. En résumé le protocole utilisé a permis de réaliser une baisse de 30 % de la densité d'énergie électrique qui est passé de 260 J/ml à 182 J/ml pour un débit de 10 ml/min tout en gardant le mélange acceptable. Cependant ce résultat est à nuancer car la figure 3.8 montre qu'il est possible d'obtenir un mélange acceptable à 150 J/ml sans oublier qu'à 15 ml/min le protocole des ultrasons intermittents utilisé ne permet pas de respecter les conditions de mélange acceptable.

3.1.5 Influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange avec les ultrasons continus et intermittents

La figure 3.15 présente l'évolution du coefficient de mélange en fonction de la densité d'énergie électrique. Elle reprend les valeurs de la figure 3.8 en rajoutant en supplément les coefficients de mélange obtenus pour les essais réalisés avec les ultrasons appliqués par intermittence (utilisés pour l'obtention des figures 3.13 et 3.14). La figure 3.15 montre que pour la même densité d'énergie électrique dépensé il y a sensiblement le même coefficient de mélange peu importe la méthode d'application des ultrasons (continus ou intermittents), ce qui laisse penser que la qualité du mélange dépend principalement de la quantité d'énergie acoustique reçue par le fluide en mouvement. Par conséquent, dans le cas du mélange acoustique liquide/liquide, les ultrasons appliqués par intermittence devraient être inefficaces pour réaliser des économies d'énergie significatives.

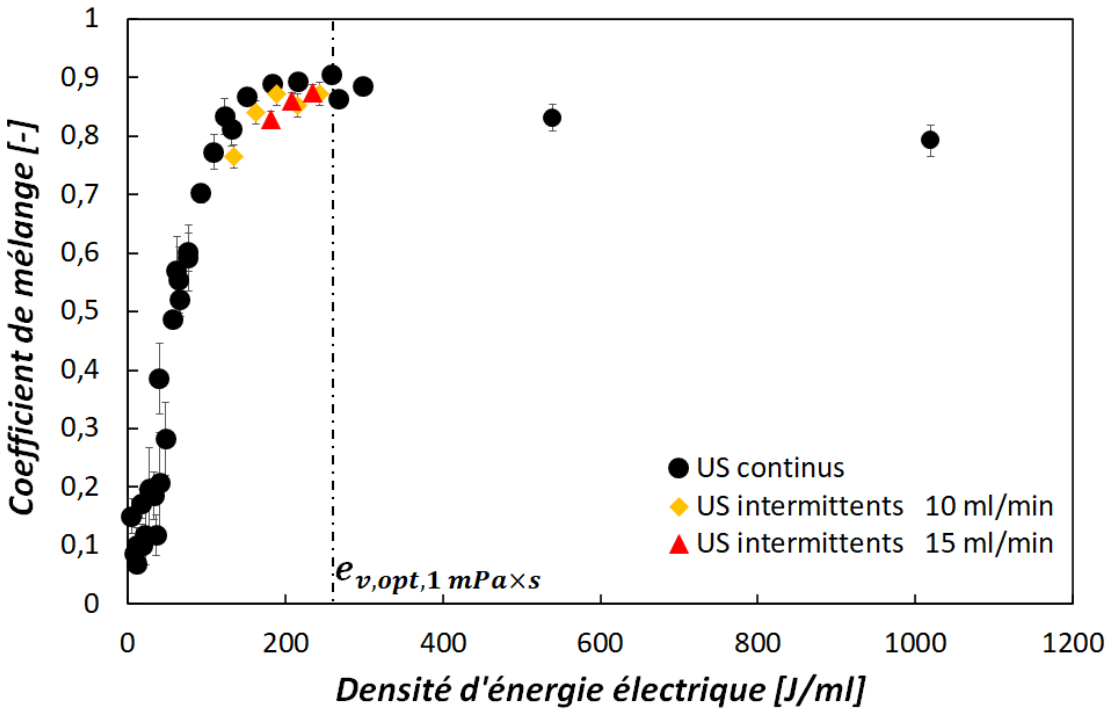


FIGURE 3.15 – Évolution du coefficient de mélange dans la zone de mélange en fonction de la densité d'énergie électrique consommée pour l'émission des ultrasons.(Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans les tableaux 2.2, 2.5 et 2.6.)

3.1.6 Synthèse des résultats liquide/liquide

L'exploitation des données de l'étude s'est inspirée de ceux de la littérature afin de pouvoir valider la cohérence de nos résultats. La présentation des résultats commence par une analyse spatio-temporelle du mélange avant d'observer l'influence de l'augmentation de la densité d'énergie électrique sur le mélange. Puis, elle se poursuit par une analyse de l'influence de l'augmentation de la viscosité sur le mélange avant de terminer par l'influence des ultrasons intermittents et de la densité d'énergie électrique sur le mélange ultrasonore (continu et intermittent).

L'analyse spatiale du mélange eau/solution colorée E133 débute par le tracé de trois profils de concentration normalisée C_n (début, milieu et fin) dans la zone de mélange. Les profils de concentration avec les conditions silencieuses ont la forme de la fonction Heaviside et les concentrations normalisées varient entre 0 et 1 (soit toute la plage de C_n). Cela s'explique par la ségrégation des deux fluides. Le phénomène de diffusion à l'interface se manifeste sur les profils par une pente moins verticale de C_n lorsqu'on se rapproche de la fin de la zone de mélange. Avec les ultrasons les profils étaient aplatis avec des concentrations dans la plage de mélange acceptable ($0{,}45 < C_n < 0{,}55$). Des résultats similaires sont retrouvés dans la littérature. L'étude du mélange dans le milli-réacteur en fonction de la densité d'énergie électrique transmise au réacteur a montré plusieurs résultats. L'augmentation du débit (2 ml/min $< Q_v < 32$ ml/min) réduit le temps de passage et l'énergie acoustique transmise au fluide, ce qui conduit à une augmentation du temps de mélange ($0{,}3$ s $< t_m < 6$ s) et une réduction du coefficient de mélange ($0{,}55 < \eta < 0{,}89$), sachant que $\eta = 1$ lorsque le mélange est parfait. À contrario, l'augmentation de la puissance électrique (4 W $< P_{elec} < 64$ W) augmente l'énergie transmise au fluide et les effets acoustiques ce qui conduit à une augmentation du coefficient de mélange ($0{,}10 < \eta < 0{,}9$). En effet, ces résultats s'expliquent par les trois formes de transport de masse qui interviennent dans le canal : le transport axial du colorant qui augmente avec le débit et favorise la ségrégation des fluides, la diffusion massique qui favorise la répartition radiale du colorant et les courants acoustiques perpendiculaires à l'écoulement qui augmentent (plus rapides) avec la puissance électrique et favorisent la répartition radiale du colorant. De plus les courbes semblent montrer qu'il y a une puissance électrique optimale pour chaque débit (15 W et 56 W pour respectivement 11 ml/min et 22 ml/min). Une augmentation de la puissance au-dessus de ce point optimum ne permet pas une amélioration du mélange. La réciproque est vraie également, chaque puissance semble avoir son débit optimale ($Q_{v,opt}$). En-dessous de $Q_{v,opt}$ l'augmentation progressive du débit entrave de plus en plus la diffusion massique ce qui augmente l'apport des ultrasons pour obtenir un mélange parfait. Au-dessus de $Q_{v,opt}$ l'augmentation progressive du débit permet d'obtenir une force hydraulique de l'écoulement principal assez intense pour réduire les courants perpendiculaires à l'écoulement ce qui dégrade progressivement le mélange. L'existence de cet optimal est conforté par l'évolution du coefficient de mélange en fonction de la densité d'énergie électrique (puissance/débit) qui a permis de déterminer le point de fonctionnement optimal du canal ultrasonore à $e_{v,opt,1\ mPa\times s} = 260$ J/ml dans un milieu fluidique à 1 mPa×s. L'augmentation de la viscosité (1 mPa×s $< \mu <$ 400 mPa×s) à $e_{v,opt,1\ mPa\times s}$ a dégradé le mélange ($0{,}18 < \eta < 0{,}9$). Ce résultat montre l'influence primordiale des forces visqueuses sur la qualité du mélange. Les bulles de cavitation sont devenues plus apparentes avec l'augmentation de la viscosité du milieu ce qui a permis de visualiser trois zones de cavitation dans le canal ultrasonore. Enfin l'étude sur le mélange avec les ultrasons par intermittence a été réalisée dans un milieu fluidique à 1 mPa×s dans le but d'économiser de l'énergie tout en respectant les conditions de mélange acceptable. Les résultats ont montré une dégradation du mélange avec la réduction de la période acoustique. De plus, aucune économie d'énergie significative a pu être réalisée. Le dernier graphique de cette section montre que peu importe la méthode d'application des ultrasons (continus ou intermittents) la qualité de mélange du système eau/solution colorée E133 dépend principalement de la quantité d'énergie par volume transmise au fluide en écoulement.

3.2 Mélange biphasique liquide/solide (eau/suspension de polyamide)

3.2.1 Analyse de l'influence du seuil de binarisation sur les résultats

Dans notre étude, l'analyse du mélange eau/suspension de polyamide est réalisée grâce à une méthode de binarisation. Le contraste entre la valeur du niveau de gris de l'eau et des particules est utilisé pour binariser la photo TIFF. Ensuite, la matrice binaire de la photo est utilisée pour calculer toutes les grandeurs quantifiant la répartition des particules dans le canal ultrasonore. En premier lieu, il convient d'analyser l'influence du seuil de binarisation I_b sur les grandeurs quantitatives telles que la somme de la matrice binaire N_1 (nombre de "1" dans la matrice composée uniquement de "0" et "1") et la différence relative des rapports surfaciques ΔRs_p (voir équation 2.7). Cette analyse est nécessaire pour ne pas attribuer aux phénomènes étudiés (le mélange ultrasonore) des effets qui sont dus au seuil de binarisation choisi.

La figure 3.16 montre une section d'image entre l'interface liquide/suspension, la grandeur "Index" obtenue grâce au logiciel Matlab est la valeur du niveau de gris. Dans cette section d'image les particules ont plusieurs valeurs de niveau de gris. Une particule dans la zone de la suspension en haut de l'image peut avoir une valeur $I = 112$ tandis qu'une particule en mouvement dans la zone du liquide peut avoir une valeur $I = 130$ ou $I = 139$. Pour l'eau distillée, les niveaux de gris sont plus homogènes avec des valeurs proches de $I = 150$. Il est donc possible d'émettre deux hypothèses : toutes les particules ont une valeur de niveau de gris inférieur à 140 et l'eau a une valeur de niveau de gris proche de 150. La question qu'on se pose est : qui y a t-il dans l'intervalle entre 140 et 150 ?

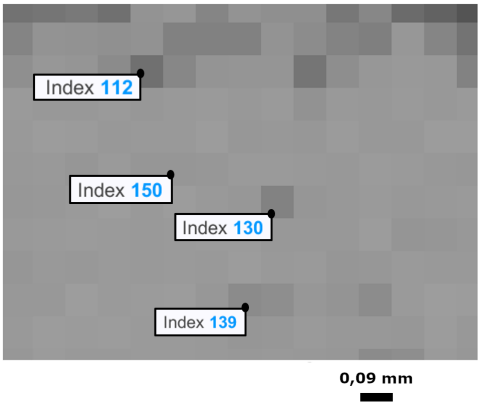


FIGURE 3.16 – Section d'image de l'interface liquide/suspension.

La figure 3.17a montre l'évolution de la somme de la matrice binaire (N_1) au cours d'un essai pour trois valeurs du seuil de binarisation (140, 145, 150), lorsque le débit total qui traverse le canal est égal à 10 ml/min et la puissance électrique consommée pour l'émission des ultrasons est égale à 2 W. Les trois courbes ont la même allure. Durant la première partie de l'essai avec les conditions silencieuses, N_1 est stable au cours du temps. Dans la seconde partie de l'essai avec les conditions ultrasonores, il y a une petite hausse ($\Delta N_{1,US}$) à l'activation des ultrasons de 2,5 %, 3 % et 3,3 % pour respectivement $I_b = 140$, $I_b = 145$ et $I_b = 150$. N_1 revient à l'identique en moins de trois secondes malgré la présence des ultrasons et reste stable jusqu'à la fin de l'essai. De plus, l'augmentation de I_b entraîne l'augmentation de la somme de la matrice binaire, le passage de $I_b = 140$ à $I_b = 150$ provoque une augmentation de 5 % de la somme de la matrice binaire. La figure 3.17b présente la même étude

pour une puissance électrique de 64 W. Dans la première partie de l'essai, N_1 augmente légèrement au cours du temps. À l'activation des ultrasons, il a une hausse de 13,8 %, 15,2 % et 15,1 % pour respectivement $I_b = 140$, $I_b = 145$ et $I_b = 150$. Cette hausse se maintient en présence des ultrasons. Puis à l'arrêt des ultrasons, N_1 redescend progressivement jusqu'à la fin de l'essai. Tout comme précédemment, l'augmentation de la valeur du seuil de binarisation provoque une augmentation de N_1, le passage de $I_b = 140$ à $I_b = 150$ provoque une augmentation d'environ 6 %.

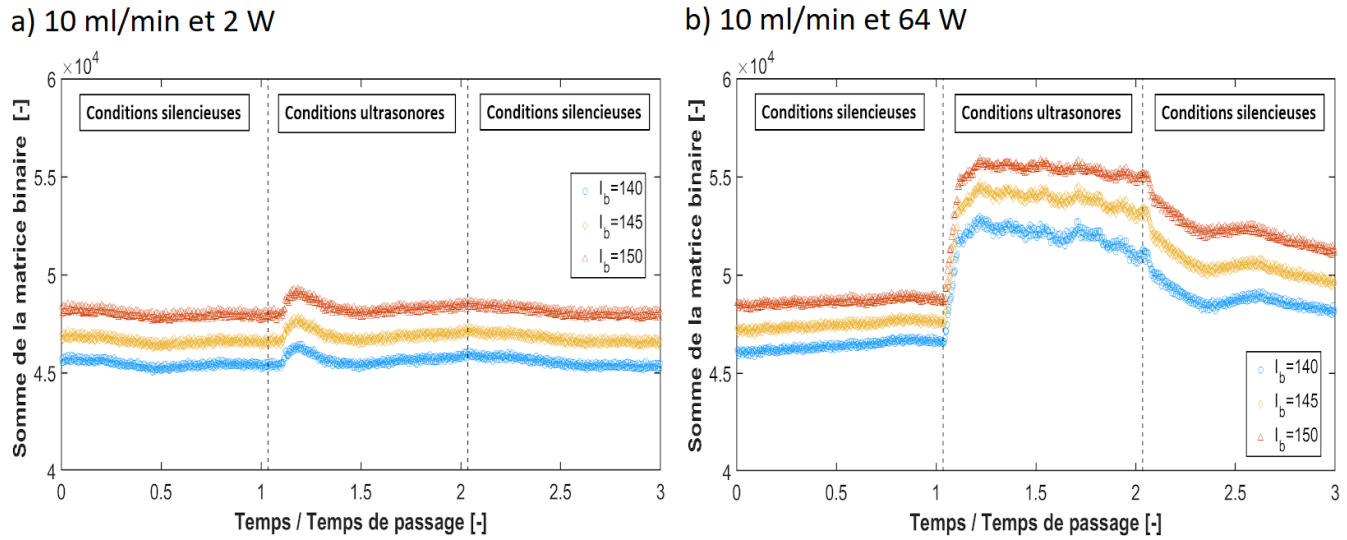


FIGURE 3.17 – Évolution de la somme de la matrice binaire au cours du temps normalisé pour trois valeurs du seuil de binarisation 140, 145 et 150. Essai réalisé avec un débit de 10 ml/min et une puissance électrique de 2 W (a). Idem pour une puissance de 64 W (b). (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.7.)

Pour comprendre la figure 3.17 il faut se rappeler que dans la matrice binaire le chiffre "0" représente le liquide et le chiffre "1" représente les particules, le nombre de "1" dans la matrice binaire est donc lié au nombre de particules dans la zone d'étude. Les particules sont de taille homogène, elles mesurent 50 μm tandis qu'un pixel mesure environ 90 μm et correspond à un élément de la matrice Matlab. Donc globalement un "1" dans la matrice binaire correspond à deux particules (la tâche d'Airy est négligée dans cette estimation). La densité de particules qui traversent le canal au cours de chaque essai est constante durant l'essai, ce qui justifie la variation négligeable (inférieur à 1 %) de N_1 dans le régime silencieux de la première partie. Bien entendu dans la deuxième partie de l'essai, l'augmentation de la somme de la matrice binaire à l'activation des ultrasons n'est pas due à une création de matière mais à un artefact de mesure causé par la présence des phénomènes acoustiques. Il apparaît clairement que l'erreur sur la mesure dépend de l'intensité des ultrasons, car à 64 W il y a une erreur sur la mesure plus importante qu'à 2 W. Donc c'est l'action des ultrasons sur le mélange eau/suspension qui modifie la mesure. À une puissance de 64 W la cavitation acoustique est active dans le canal et se présente sous forme de minuscule points noirs ($\approx$ 1 pixel) à l'image, mais ce phénomène devrait être mineur dans l'augmentation de N_1 puisque ces bulles même à 64 W sont quasi-imperceptibles sur la photo TIFF. L'effet de superposition devrait avoir plus d'impact. Dans la première partie de l'essai, les particules sont confinées dans la moitié supérieure du canal (Z_c), donc certaines particules peuvent être superposées les unes sur les autres, ce qui les rend imperceptibles à la caméra, donc implaçables dans la matrice binaire. À l'activation des ultrasons les particules se répartiraient plus équitablement dans le canal, donc certaines particules cachées apparaîtraient à la caméra, ce qui augmenterait le nombre de "1" dans la matrice binaire. Un autre facteur pourrait être

l'augmentation de la quantité de mouvement, l'image d'une particule à grande vitesse apparaîtrait avec un flou laissée par sa trajectoire, la valeur du niveau de gris du flou serait inférieure au seuil de binarisation, ce qui augmenterait le nombre de "1" dans la matrice binaire. L'augmentation de N_1 causée par l'augmentation du seuil de binarisation était prévisible. En augmentant la plage des nombres qui prennent la valeur 1, cela entraîne une augmentation du nombre de "1" dans la matrice binaire.

Une modification de la matrice binaire devrait entraîner une modification de la différence relative des rapports surfaciques qui est la grandeur utilisée pour quantifier la dispersion des particules dans le canal. La figure 3.18a montre l'évolution de la différence relative des rapports surfaciques ΔRs_p (équation 2.7) au cours d'un essai pour trois valeurs du seuil de binarisation (140, 145, 150), lorsque le débit total qui traverse le canal est égal à 10 ml/min et la puissance électrique consommée pour l'émission des ultrasons est égale à 2 W. Sur la figure 3.18a les trois courbes ont la même allure, dans la première partie de l'essai ΔRs_p est stable, après l'activation des ultrasons il y a une petite baisse durant moins d'une seconde de ΔRs_p puis une remontée. ΔRs_p revient à sa valeur initiale puis reste stable jusqu'à la fin de l'essai. La baisse relative maximale causée par les ultrasons (ΔRs_{max}) est 20,3 %, 20,1 % et 19,9 % pour respectivement $I_b = 140$, $I_b = 145$ et $I_b = 150$. Contrairement à la somme de la matrice binaire calculée précédemment, l'augmentation de la valeur du seuil de binarisation provoque une diminution de la différence relative des rapports surfaciques. Passer de $I_b = 140$ à $I_b = 150$ entraîne une baisse d'environ 10 %. La figure 3.18b présente la même étude pour une puissance électrique de 64 W. Sur la figure 3.18b, les courbes ont la même allure pour les trois valeurs de I_b. ΔRs_p augmente légèrement avant une baisse drastique à l'activation des ultrasons jusqu'à se stabiliser à $\Delta Rs_p \approx 0$ pendant tout le reste de la période ultrasonore. À l'arrêt des ultrasons ΔRs_p remonte progressivement. La baisse relative maximale causée par les ultrasons est de 100 % pour toutes les valeurs de I_b. L'augmentation du seuil de binarisation provoque une diminution de la différence relative des rapports surfaciques. Dans la première période silencieuse de l'essai, passer de $I_b = 140$ à $I_b = 150$ entraîne une baisse d'environ 15 %.

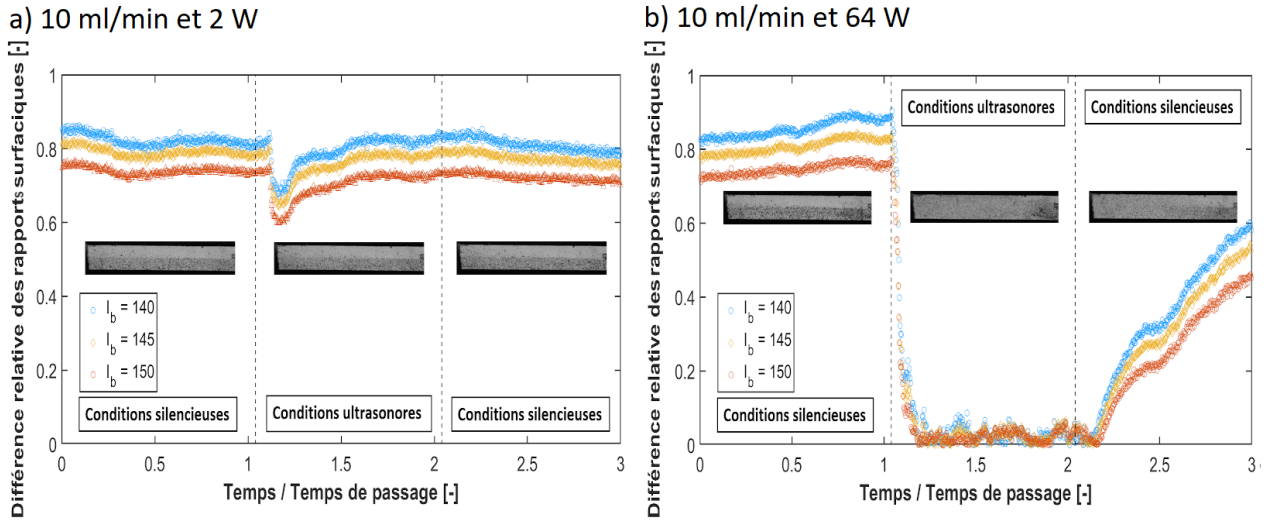


FIGURE 3.18 – Évolution de la différence relative des rapports surfaciques au cours du temps normalisé pour trois valeurs du seuil de binarisation 140, 145 et 150. L'essai étudié (le même que la figure 3.17a) est réalisé avec un débit de 10 ml/min et une puissance de 2 W, une photo du mélange au milieu de la période est affichée pour chaque période (a). Idem pour une puissance de 64 W, l'essai étudié est le même que celui de la figure 3.17b (b). (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.7.)

Pour analyser les informations récoltées dans le paragraphe précédent il faut se rappeler que l'équation de la différence relative des rapports surfaciques (équation 2.7) est faite pour que $\Delta Rs_p = 1$, lorsque toutes les particules sont concentrées uniquement dans la moitié supérieure du canal Z_c (voir fig. 2.15a) et $\Delta Rs_p = 0$, lorsque les particules sont parfaitement répartie dans le canal. Par conséquent si ΔRs_p baisse, le mélange s'améliore et inversement. Dans la première phase de l'essai ΔRs_p est globalement constant car la densité des particules dans la zone Z_c et celle dans la moitié inférieure Z_d (voir fig. 2.15a) sont constantes. La suspension circule principalement dans la zone Z_c, ΔRs_p est donc proche de 1. À l'activation des ultrasons dans la deuxième partie de l'essai, les particules se répartissent dans le canal. À 2 W l'intensité acoustique est trop faible pour avoir des effets hydrodynamiques importants (cavitation et courants acoustiques) sur le mélange eau/suspension. À 64 W l'intensité acoustique est suffisante pour répartir quasi-parfaitement les particules dans la zone de mélange visible Z_v (voir fig. 2.15a) durant la période ultrasonore, ce qui expliquerait la baisse puis la stabilisation à $\Delta Rs_p \approx 0$, en moins de deux secondes. L'arrêt des ultrasons provoque la disparition des effets acoustiques sur le mélange, entraînant un retour à l'état initial. L'augmentation des occurrences de "1" dans la matrice binaire, causée par l'augmentation du seuil de binarisation, se fait au profit de la zone Z_d (occupée principalement par l'eau) ce qui entraîne une baisse de ΔRs_p.

L'analyse simultanée de la figure 3.17 et la figure 3.18, montre une concordance entre la baisse de la différence relative des rapports surfaciques et l'augmentation de la somme de la matrice binaire. Lorsque ΔRs_p baisse, N_1 augmente et inversement, ce qui valide en partie notre deuxième hypothèse sur l'augmentation de N_1 qui postule que l'amélioration de la répartition des particules dans le canal ferait apparaître des particules initialement cachées durant la période silencieuse. Ces deux figures montrent les limites de cette méthode de binarisation pour quantifier précisément le nombre de particules dans une suspension. En effet, celle-ci donne uniquement une vision en deux dimensions de la suspension, sur le plan xy, alors que les informations sur l'axe z sont importantes pour quantifier précisément le nombre de particules. De plus le mouvement des particules amène une incertitude supplémentaire sur la mesure, d'où l'importance du choix de la valeur du seuil de binarisation. Une valeur trop haute pourrait surestimer le nombre de particules tandis qu'une valeur trop basse pourrait la sous-estimer. Toutes ces raisons font qu'une estimation du nombre de particules par cette méthode de binarisation pourrait avoir une incertitude de 15 % (valeur déterminée sur la figure 3.17b). Néanmoins le choix de la valeur du seuil de binarisation n'influence pas la dynamique d'évolution. Comme montré dans les explications de la figure 3.18 une baisse ou une augmentation de l'homogénéité de la densité des particules dans le canal conserve sensiblement le même pourcentage relatif d'évolution ($\Delta N_{1,US}$ et ΔRs_{max}) peu importe la valeur du seuil de binarisation choisie. C'est ce résultat qui conforte le choix de la binarisation comme méthode d'analyse. En effet connaître avec exactitude le nombre de particules dans le canal a peu d'importance pour cette étude. Le but de l'étude est de suivre la dynamique d'évolution de la répartition des particules dans le canal au cours de chaque essai. Donc dans la suite de l'étude, la différence relative des rapports surfaciques (ΔRs_p) sera considérée comme la grandeur de référence.

3.2.2 Analyse qualitative d'un mélange

L'étude de sensibilité a mis en évidence la capacité des ultrasons à répartir homogènement les particules dans le canal. Afin de suivre l'évolution de la répartition des particules durant un essai, la figure 3.19 montre le mélange eau/suspension de polyamide dans la zone RDI (fig. 3.19a) à travers différentes photos du canal et leur binarisation (fig. 3.19b). Le mélange est montré à cinq instants ($t_n = t/t_{ps}$) après le déclenchement des ultrasons à $t_n = 1,04$ avec $Q_v = 40$ ml/min et $P_{elec} = 48$ W. À $t_n = 1,04$ les ultrasons ne sont pas encore actifs, la suspension s'écoule dans la moitié supérieure du

canal. Quelques particules isolées migrent dans la moitié inférieure du canal où s'écoule l'eau distillée, il n'y a pas de mélange dans le canal et la différence des rapports surfaciques (ΔRs_p) est égale à 0,96. À $t_n = 1,22$, un flux de particules provenant de la fin du canal traverse la zone de mélange en se dirigeant vers les deux entrées, l'interface eau/suspension n'est plus clairement identifiable, une partie des particules est projetée dans la moitié inférieure, c'est le début du mélange eau/suspension et $\Delta Rs_p = 0,88$. À $t_n = 1,49$, deux tourbillons de particules commencent à se former dans la zone de mélange. Le plus grand est situé vers la fin de la zone visible, son évolution durant la période ultrasonore est présentée sur la figure 3.20 et le second est situé vers le centre de la zone visible. À $t_n = 1,49$, la répartition des particules dans le canal devient plus homogène et $\Delta Rs_p = 0,47$. À $t_n = 2,03$, les deux tourbillons ont atteint leur taille finale. Le plus grand occupe un espace circulaire avec un diamètre environ égal à la largeur du réacteur à la position $x = 26,7$ mm. Le second collé à la paroi inférieure occupe un espace circulaire possédant un diamètre environ égal à la moitié de la largeur du réacteur à la position $x = 9,5$ mm. Dans le premier, il y a une sur-concentration de particules vers le foyer du tourbillon en forme de croix. Dans le second, le regroupement de particules vers le centre du foyer est moins dense que le premier, à cet instant $\Delta Rs_p = 0,55$. À $t_n = 2,16$, les ultrasons sont à l'arrêt, les tourbillons ont disparu et le milieu retourne progressivement à l'état initial et $\Delta Rs_p = 0,61$.

L'équation 1.3 de l'énergie cinétique mécanique d'une particule dans un fluide sous ultrasons indique que dans les conditions silencieuses le mouvement des particules dépend principalement de la force de traînée, causée par le mouvement du fluide. Le régime d'écoulement dans le canal est laminaire donc les particules suivent les lignes de courant rectilignes de l'entrée à la sortie, qui sont imposées par le débit. En conséquence, l'eau distillée et la suspension de polyamide sont séparées. Lorsque les ultrasons sont activés, deux phénomènes supplémentaires s'ajoutent dans le canal, la force de radiation et les écoulements secondaires induits par les phénomènes ultrasonores tels que la cavitation et les courants acoustiques. Les lignes de courant ne sont plus rectilignes, et la force de traînée est en compétition avec la force de radiation pour définir les trajectoires des particules. Cela se traduit tout d'abord sur la figure 3.19b par une vague de particule qui fuit la zone de forte intensité acoustique (voir les figures 3.19b et 3.19c) puis par la formation de deux tourbillons dans la zone de mélange. Toutes les particules ne suivent pas les lignes de courant, certaines se concentrent dans des zones préférentielles aux centres des foyer des tourbillons (qui devraient être les zones avec les pressions les plus basses dans le canal), ces deux vortex sont formés dans la zone ou l'intensité acoustique n'est pas la plus élevée (voir les figures 3.19b et 3.19c). Toutes ces observations concordent avec les résultats de Ben Haj Slama [62] présentés dans la section 1.4.4.2 qui ont montré que le mouvement des particules est influencé à la fois par la pression de radiation acoustique et les lignes de courant. Dans les conditions opératoires de l'essai de la figure 3.19b, les ultrasons ont permis de disperser les particules et de localiser des potentielles zones de basse pression acoustique, mais ils n'ont pas permis d'obtenir une répartition homogène des particules dans le canal. À l'inverse, la figure 3.18b a montré qu'il était possible d'obtenir une répartition homogène des particules dans le canal avec les ultrasons. Il reste à déterminer les paramètres clés qui influencent l'homogénéité du mélange eau/suspension de polyamide.

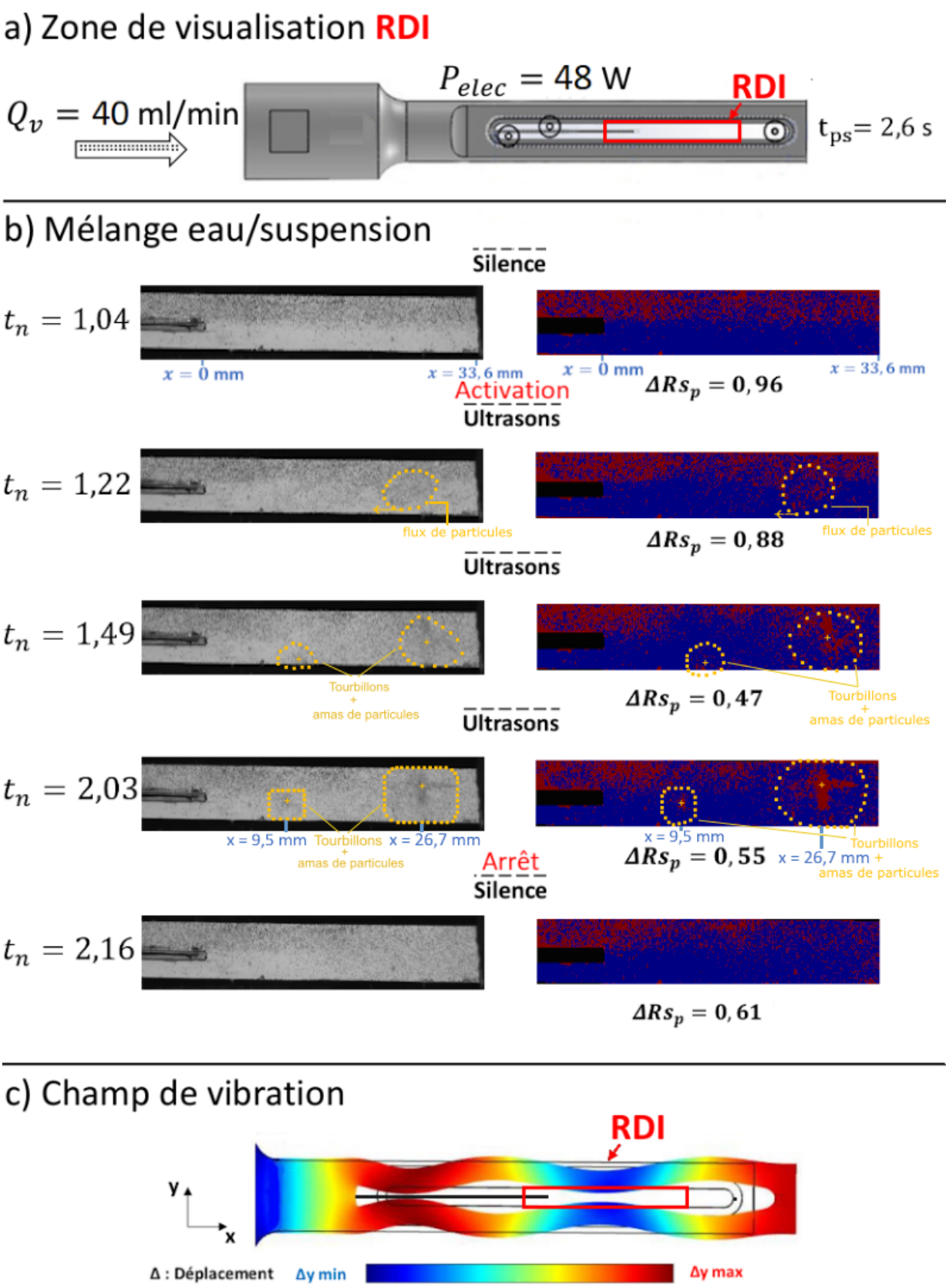


FIGURE 3.19 – Images du mélange d'un essai réalisé avec un débit de 40 ml/min ($t_{ps} = 2,6$ s), une puissance électrique de 48 W et une viscosité de 1 mPa×s. Visualisation de la Zone *RDI* (a). Photos en niveau de gris avec les images binaires correspondantes (b). Champ de déplacement (vibration) des parois de la sonotrode fourni par le fabriquant Sinaptec France (c). (Les données opératoires de l'essai réalisé pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.7.)

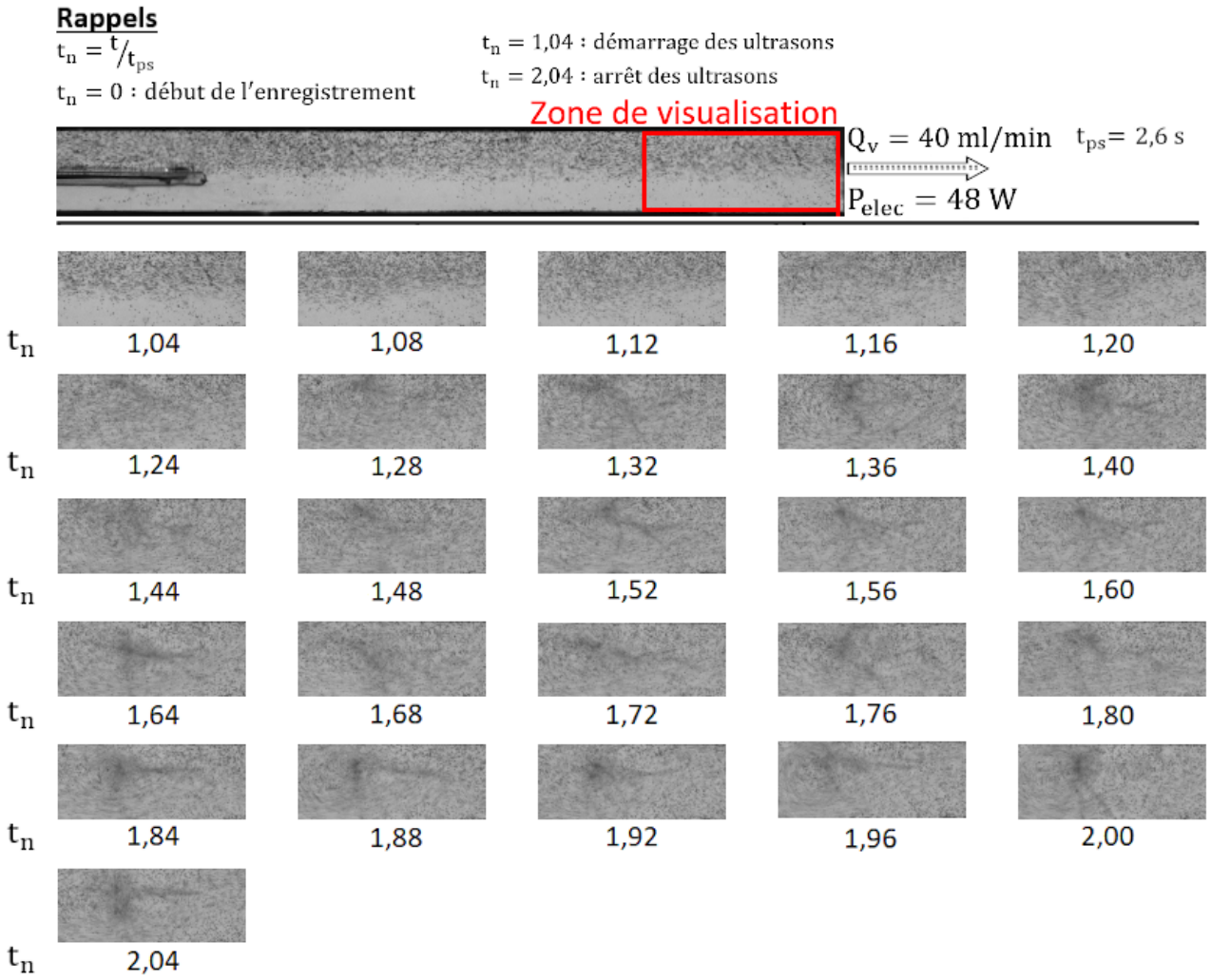


FIGURE 3.20 – Évolution du tourbillon à la fin de la zone de visualisation sur la figure 3.19b pendant la période ultrasonore. (Les données opératoires de l'essai réalisé pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.7.)

3.2.3 Influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange

Les résultats précédents ont montré l'importance du couple débit/puissance électrique sur la répartition des particules dans le canal. Pour évaluer l'impact de ces deux paramètres, les figures 3.21, 3.22 et 3.23 montrent l'évolution de la différence relative des rapports surfaciques ΔRs_p en fonction du temps normalisé t_n (t/t_{ps}), à puissance, fixe pour trois débits différents 10 ml/min, 20 ml/min et 40 ml/min. Les courbes qui y sont présentées sont moyennées sur trois essais. Les figures 3.21, 3.22 et 3.23 montrent respectivement les résultats obtenus pour 2 W, 15 W, 48 W. Pour tous les essais, ΔRs_p est constant dans la première partie avec les conditions silencieuses. Ces trois figures semblent montrer que l'augmentation du débit réduit la migration des particules dans la zone Z_d (initialement occupée par l'eau, voir fig. 2.15a). En effet, il y a globalement, dans la première période silencieuse, une augmentation de ΔRs_p lorsque le débit augmente. Dans la deuxième période, avec les conditions ultrasonores pour une puissance électrique de 2 W (fig. 3.21), les ultrasons n'ont pas d'effets significatifs sur le mélange pour les trois débits, ΔRs_p est quasiment constant durant tout l'essai. Il y a néanmoins une baisse éphémère lors de l'activation des ultrasons, la baisse relative

maximale[2] (ΔRs_{max}, voir équation 2.8) causée par les ultrasons est de 14 %, 20 % et 6 % pour respectivement 10 ml/min, 20 ml/min et 40 ml/min. À 15 W (fig. 3.22), les ultrasons dispersent les particules dans le canal ce qui provoque une baisse relative maximale ΔRs_{max} de 55 %, 48 % et 23 % pour respectivement 10 ml/min, 20 ml/min et 40 ml/min. Dans ces conditions, le comportement du mélange devrait être similaire à celui présenté dans la figure 3.19. Pour une puissance électrique de 48 W (fig. 3.23), les ultrasons sont plus efficaces (pour mélanger) avec des baisses relatives maximales de 93 %, 73 % et 52 % pour respectivement 10 ml/min, 20 ml/min et 40 ml/min. En résumé, les résultats obtenus sont similaires à ceux du système eau/solution colorée E133. L'augmentation de la puissance augmente l'énergie ultrasonore transmise au sein du canal ce qui intensifie les phénomènes acoustiques et améliore l'homogénéité du système eau/suspension de polyamide. L'augmentation du débit produit l'effet inverse.

Les résultats des figures 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 et ceux de Ben Haj Slama [62] montrent deux actions majeures de l'utilisation des ultrasons dans un fluide chargé en particules de polyamide de 50 μm. Premièrement, les particules fuient les zones de forte intensité acoustique (ventres de vibration) pour se diriger vers les zones de plus faible intensité (noeuds de vibration). Deuxièmement, les courants acoustiques entraînent les particules dans leurs mouvements. Avec ces informations et les résultats des figures citées, il est possible de déduire que dans le canal ultrasonore, pour des conditions hydrodynamiques de faibles débits ($Q_v \leq 10$ ml/min) et de puissances acoustiques élevées ($P_{elec} \geq 64$ W), la force de radiation acoustique et les courants acoustiques sont assez intenses pour répartir homogènement les particules dans l'ensemble du canal ($\Delta Rs_p \approx 0$) y compris dans les zones à forte intensité acoustique. Lorsque le débit augmente ($Q_v \geq 40$ ml/min) et que la puissance acoustique diminue ($P_{elec} \leq 48$ W), l'intensité des courants acoustiques diminuent et les particules fuient les zones de plus forte intensité acoustique ($\Delta Rs_p \approx 0{,}52$).

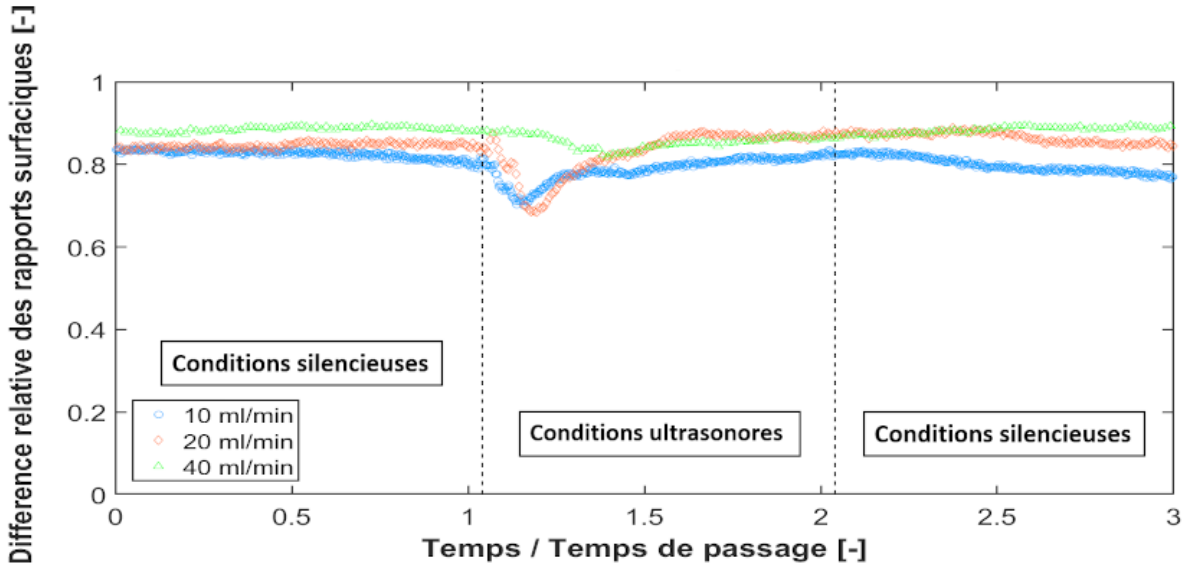


FIGURE 3.21 – Évolution de la différence relative des rapports surfaciques en fonction du temps normalisé avec $P_{elec} = 2$ W pour trois débits 10 ml/min, 20 ml/min et 40 ml/min. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.7.)

2. C'est la baisse entre le point le plus haut et le point le plus bas durant la période ultrasonore d'une courbe donnée.

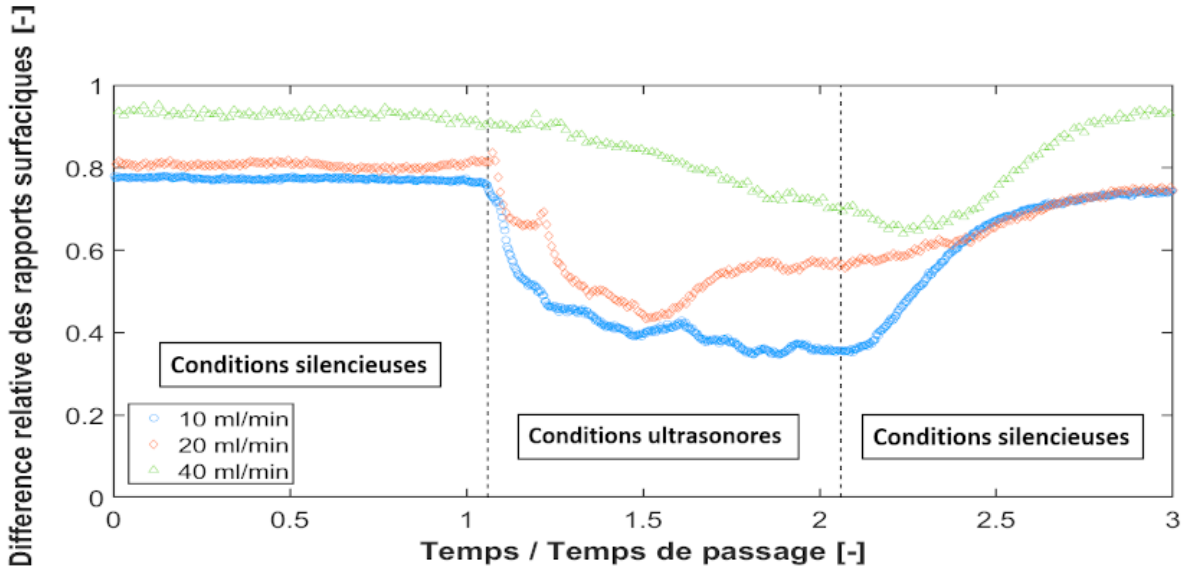


FIGURE 3.22 – Évolution de la différence relative des rapports surfaciques en fonction du temps normalisé avec P_{elec} = 15 W pour trois débits 10 ml/min, 20 ml/min et 40 ml/min. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.7.)

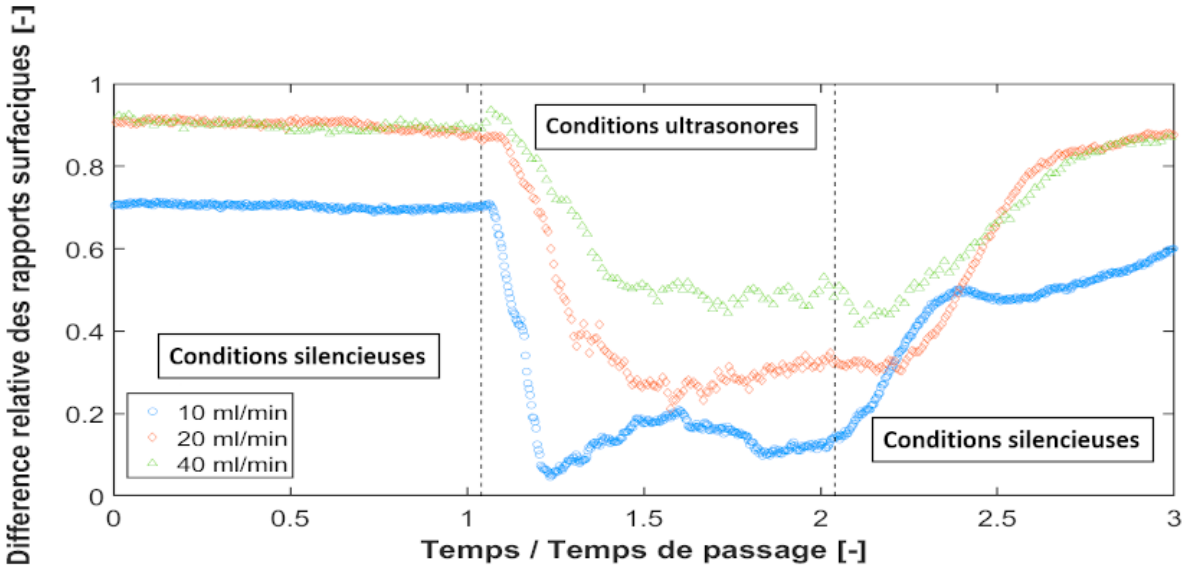


FIGURE 3.23 – Évolution de la différence relative des rapports surfaciques en fonction du temps normalisé avec P_{elec} = 48 W pour trois débits 10 ml/min, 20 ml/min et 40 ml/min. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.7.)

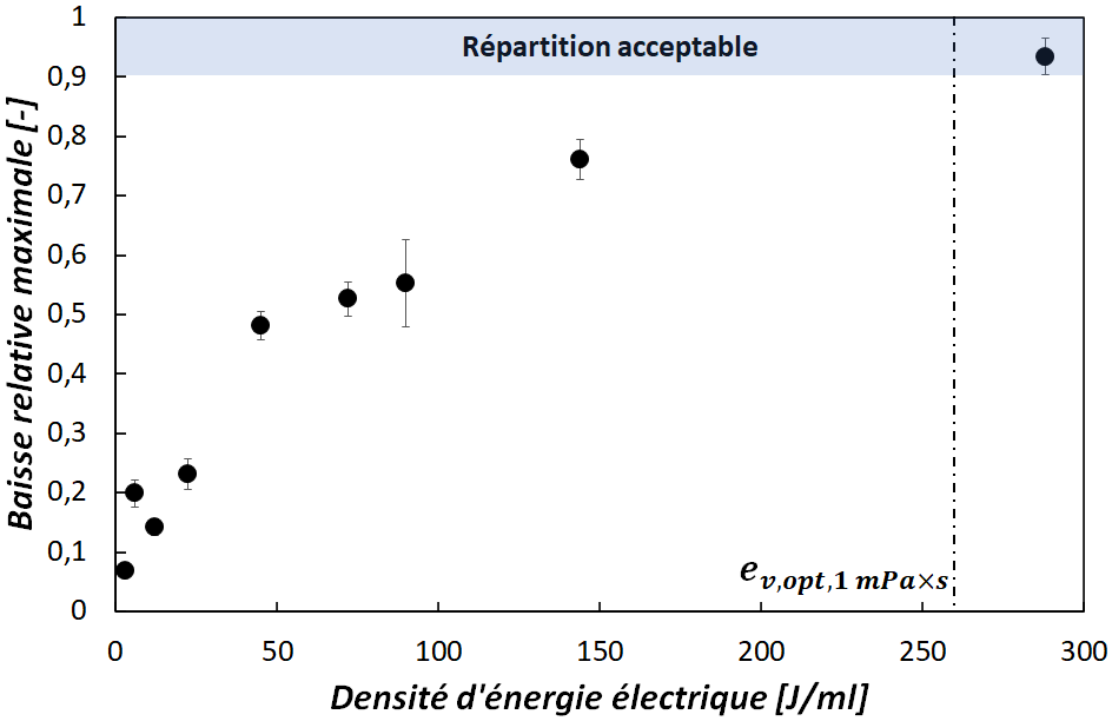


FIGURE 3.24 – Évolution de la baisse relative maximale de la différence des rapports surfaciques en fonction de la densité d'énergie électrique. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.7.)

Les neuf baisses relatives maximales ΔRs_{max} de la différence relative des rapports surfaciques données durant la présentation des figures 3.21, 3.22 et 3.23 sont placées sur la figure 3.24 en fonction de la valeur de la densité d'énergie électrique e_v correspondante. La figure 3.24 montre une augmentation de ΔRs_{max} lorsque la densité d'énergie électrique augmente. L'augmentation semble atteindre une asymptote à $\Delta Rs_{max} = 1$. Plus e_v est grand, plus la répartition des particules dans le canal est équitable. Cela s'explique par l'intensification des phénomènes acoustiques lorsque e_v augmente. Dans le cas du mélange eau/solution colorée E133 il a été choisi une plage de mélange acceptable ($0{,}45 < C_n < 0{,}55$) représentant 10 % des valeurs optimales des concentrations normalisées, ce principe est repris pour le mélange eau/suspension de polyamide en choisissant une plage de répartition acceptable ($0{,}9 < \Delta Rs_{max} < 1$) représentant 10 % des valeurs optimales des baisses relatives maximales de la différence relative des rapports surfaciques. De plus, l'énergie optimale $e_{v,opt,1\ mPa\times s} = 260$ J/ml déterminée pour le mélange liquide/liquide (voir fig. 3.8) semble être suffisante pour répartir acceptablement les particules dans le canal. Il est donc possible de conclure que $e_{v,opt,1\ mPa\times s} = 260$ J/ml est une valeur caractéristique de ce canal ultrasonore permettant de générer une activité acoustique suffisamment intense pour obtenir un mélange acceptable pour plusieurs systèmes (liquide/liquide et liquide/solide), lorsque la viscosité du mélange global est proche de 1 mPa×s.

3.2.4 Analyse qualitative de l'influence de la viscosité sur le mélange

La figure 3.25 montre le mélange entre un solvant et une suspension, pour deux gammes de viscosité dans la zone de visualisation (fig. 3.25a), pour un débit de 10 ml/min et une puissance électrique de 43 W. Sur les images de gauche de la figure 3.25b, la solution qui s'écoule dans la moitié inférieure du canal est un solvant eau-glycérine à 10 mPa×s et la solution qui s'écoule dans la moitié supérieure est une suspension de particules dans le solvant eau-glycérine à 10 mPa×s. Sur les images

de droite le même mélange est réalisé pour des fluides à 200 mPa×s (fig. 3.25b). À $t_n = 1,04$, les ultrasons ne sont pas actifs, la suspension et le solvant (eau-glycérine) sont distincts. Néanmoins, il y a une migration progressive des particules vers le solvant en avançant dans le canal pour le milieu à 10 mPa×s. Cette migration n'est pas présente pour le milieu à 200 mPa×s, la séparation entre la suspension et le solvant (pur) eau-glycérine est au milieu du canal. À $t_n = 1,05$, les ultrasons sont actifs, des bulles de cavitation apparaissent à la frontière inférieure vers le milieu de la zone de mélange dans le milieu à 10 mPa×s. De plus, des jets de particules dans le sens contraire à l'écoulement sont perceptibles sur la vidéo de l'essai réalisé dans le milieu à 200 mPa×s. À $t_n = 1,05$, pour les deux viscosités il n'y pas de mélange significatif dans le canal. À $t_n = 1,18$, pour les deux viscosités les particules emportées par les bulles de cavitation forment deux amas aux foyers des sites cavitationnels déjà présents sur la figure 3.9b, l'un au milieu de la zone de visualisation et l'autre plus grand à 28,5 mm. L'évolution au cours du temps de ce foyer est présenté sur la figure 3.26. À $t_n = 3$, les deux amas de particules ont grandi sous l'action des ultrasons dans les deux milieux de viscosités différentes. Le plus petit regroupement est à 11,5 mm et à 12,6 mm pour respectivement le milieu à 10 mPa×s et le milieu à 200 mPa×s. Le centre du plus gros amas de particules est à 28,5 mm pour les deux milieux. Après presque deux temps de passage ($t_n = 3$), pour le milieu à 10 mPa×s les particules occupent l'ensemble du réacteur après le premier amas mais la répartition est inhomogène. Pour le milieu à 200 mPa×s, les particules restent essentiellement dans la moitié supérieure. Il y a également la présence d'un troisième foyer de cavitation visible à la vidéo de l'essai à -5 mm composé uniquement de bulles pour les deux milieux. À $t_n = 3,9$, les ultrasons ne sont plus actifs depuis environ un temps de passage ($0,85 \times t_{ps}$), pour les deux gammes de viscosité la suspension et le solvant (pur) eau-glycérine sont à nouveau clairement distincts avec une ligne de séparation au milieu du canal. Cependant à 10 mPa×s les deux amas de particules ne sont pas évacués.

Sur la figure 3.9b (mélange liquide/liquide) et sur la figure 3.25b (mélange liquide/solide) pour le milieu à 10 mPa×s et pour le milieu à 200 mPa×s les courants acoustiques ne sont pas assez intenses pour réaliser un mélange homogène dans le canal (avec les conditions de puissance et de fréquence ultrasonores utilisées). Les ultrasons ont provoqué trois foyers de cavitation situés sensiblement aux mêmes endroits pour les deux gammes de viscosité et les deux types de mélange, avec une activité plus intense à 28,5 mm (fig. 3.9b et fig. 3.25b). De plus, dans la zone de mélange avant les foyers aucun mélange n'est constaté. Dans la figure 3.25b, la cavitation acoustique entrave la répartition homogène des particules dans le canal. En effet, les particules suivent les chemins des bulles de cavitation et elles vont se regrouper au centre des mêmes foyers. Le regroupement des particules est présent à 1 mPa×s, mais l'augmentation de la viscosité amplifie ce phénomène, notamment, pour le milieu à 10 mPa×s où les amas des particules sont restés malgré l'arrêt des ultrasons. À la même densité d'énergie électrique ($e_v = 260$ J/ml) pour le milieu à 1 mPa×s, la répartition des particules est acceptable (fig. 3.24), pour le milieu à 10 mPa×s la répartition des particules est inhomogène (voir les images de droite sur la figure 3.25b) et pour le milieu à 200 mPa×s la solution et la suspension sont ségréguées (voir les images de gauche sur la figure 3.25b). L'augmentation de la viscosité diminue donc l'efficacité des ultrasons. Pour le mélange liquide/solide, les ultrasons peuvent même favoriser les bouchons dans le canal en générant des amas de particules.

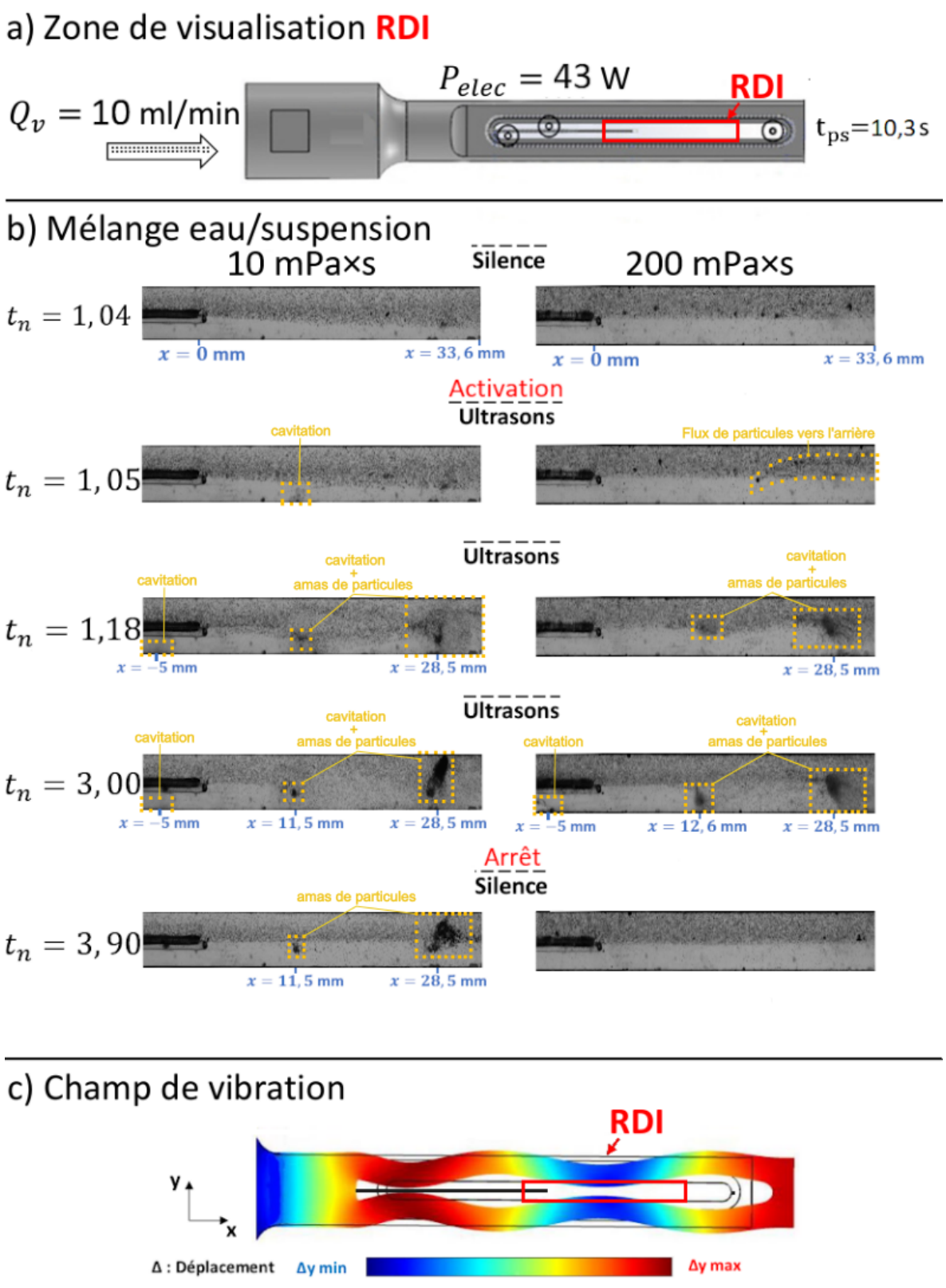


FIGURE 3.25 – Zone de visualisation du mélange (a). Images du mélange entre deux solutions : une solution eau-glycérine et la suspension eau-glycérine-particules, pour cinq temps normalisés (1,04 ; 1,05 ; 1,18 ; 3,00 ; 3,90), sur les images de gauche les fluides ont une viscosité égale à 10 mPa×s et sur les images de droite les fluides ont une viscosité égale à 200 mPa×s (b). Champ de déplacement (vibration) des parois de la sonotrode fourni par le fabricant Sinaptec France (c). (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.8.)

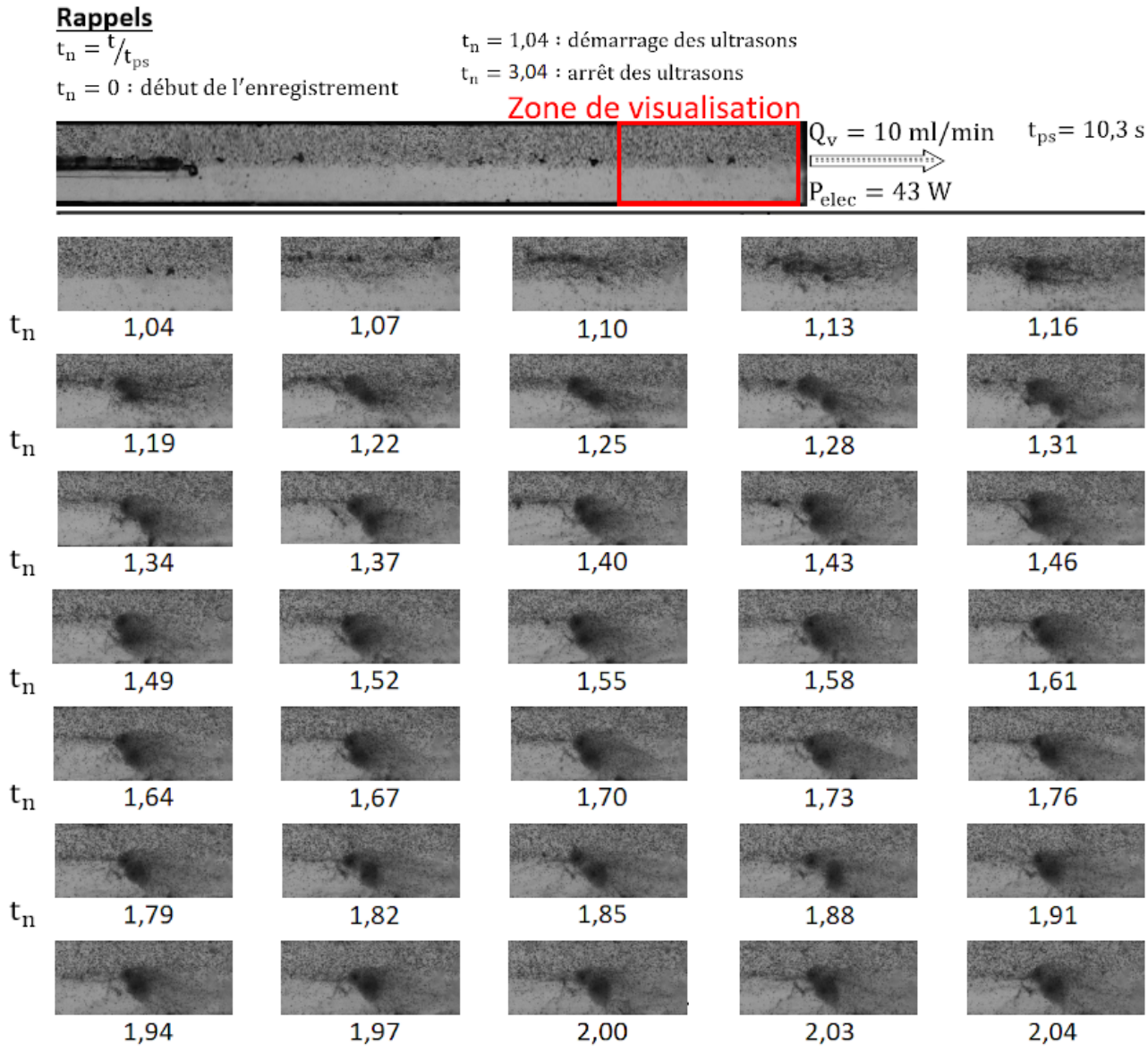


FIGURE 3.26 – Évolution du foyer d'accumulation des particules à x = 28,5 mm sur la figure 3.25b durant la période ultrasonore pour le milieu à 200 mPa×s. (Les données opératoires de l'essai réalisé pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.8.)

3.2.5 Mélange avec les ultrasons appliqués par intermittence

Comme dans le cas du mélange liquide/liquide, les ultrasons par intermittence pourraient être une alternative permettant de diminuer la densité d'énergie électrique apportée au canal tout en gardant la même répartition des particules. La figure 3.27 montre l'évolution de la différence des rapports surfaciques ΔRs_p en fonction du temps pour trois rapports d'utilisation des ultrasons $R_{US} = t_{US}/(t_{US} + t_{silence})$, lorsque la densité d'énergie électrique utilisée est $e_v = \frac{43\ W}{10\ ml/min} \approx 260$ J/ml. Le temps de pause $t_{silence}$ est fixé arbitrairement à 0.5 s pour les trois courbes. Seul le temps d'activation des ultrasons t_{US} varie entre chaque courbe.

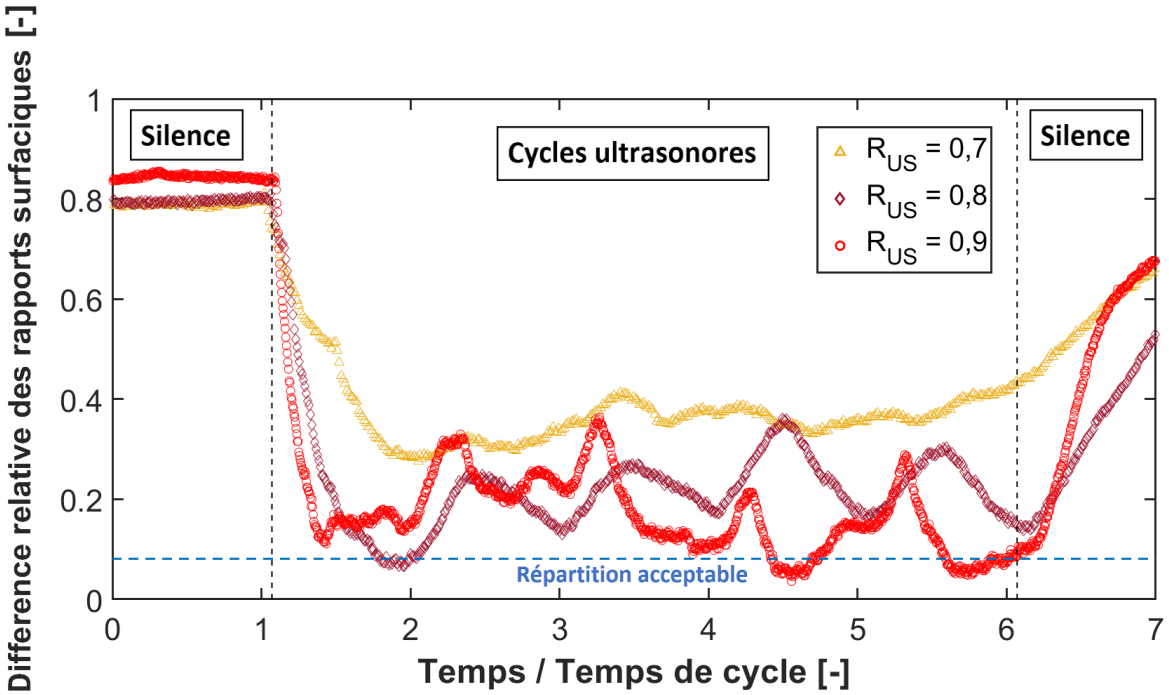


FIGURE 3.27 – Évolution de la différence relative des rapports surfaciques en fonction du temps de cycle pour trois rapports temporels d'application des ultrasons (R_{US}). Le débit de fonctionnement est 10 ml/min et la puissance électrique est 43 W. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans le tableau 2.9.)

Sur la figure 3.27 pour $R_{US} = 0,9$ et $R_{US} = 0,8$, l'activation des ultrasons entraîne une baisse de ΔRs_p en dessous de 0,36 durant toute la période des ultrasons appliqués par intermittence. Pour $R_{US} = 0,9$, à chaque t_{US}, ΔRs_p descend au maximum à 0,04 et à chaque $t_{silence}$ elle remonte au maximum à 0,36. Pour $R_{US} = 0,8$, ΔRs_p oscille entre 0,074 et 0,36. Pour $R_{US} = 0,7$, la baisse atteint une valeur de $\Delta Rs_p \approx 0,35$ durant toute la période des ultrasons. La figure 3.27 montre les limites du protocole des ultrasons intermittents choisi, pour répartir homogènement les particules dans le canal. En effet, après l'arrêt des ultrasons, il n'y a pas un grand temps d'inertie, les lignes de courant redeviennent rectilignes rapidement et séparent la solution et la suspension.

3.2.6 Influence de la densité d'énergie électrique sur le mélange avec les ultrasons continus et intermittents

La figure 3.28 présente l'évolution de la baisse relative maximale de la différence relative des rapports surfaciques ΔRs_{max} en fonction de la densité d'énergie électrique e_v. Elle reprend les valeurs de la figure 3.24 en rajoutant en supplément les valeurs obtenues pour les essais réalisés avec les ultrasons appliqués par intermittence (utilisés pour l'obtention de la figure 3.27). La figure 3.28 semble montrer que dans le cas des ultrasons appliqués par intermittence l'évolution de ΔRs_{max} en fonction de e_v se confond à celle des ultrasons appliqués en continu (excepté pour le point à 182 J/ml qui a le temps d'activation des ultrasons le plus court). Ces résultats sont similaires aux résultats de la figure 3.15, ils indiquent que l'homogénéité du système dépend de la quantité d'énergie reçue par le fluide et non du mode d'application des ultrasons (continus ou intermittents). Par conséquent, dans le cas du mélange acoustique liquide/solide les ultrasons appliqués par intermittence devraient être inefficaces pour générer des économies d'énergie significatives.

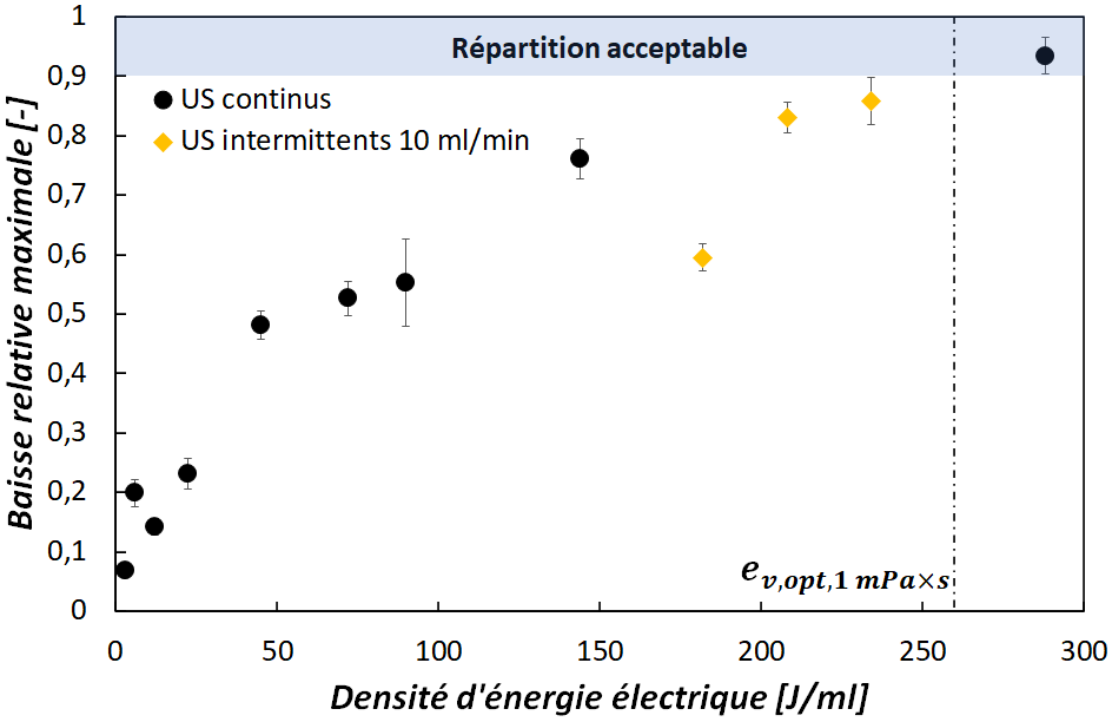


FIGURE 3.28 – Évolution de la baisse relative maximale de la différence des rapports surfaciques en fonction de la densité d'énergie électrique. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans les tableaux 2.7 et 2.9.)

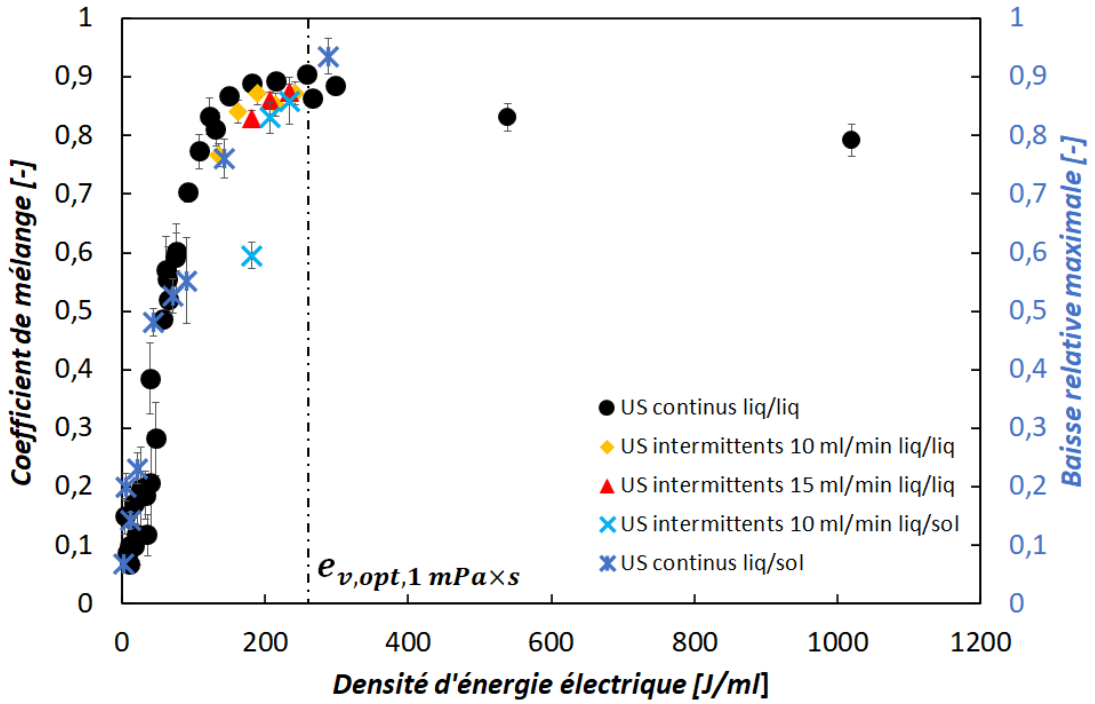


FIGURE 3.29 – Évolution du coefficient de mélange et de la baisse relative maximale de la différence des rapports surfaciques en fonction de la densité d'énergie électrique. (Les données opératoires des essais réalisés pour l'obtention de cette figure sont présentées dans les tableaux 2.2, 2.5, 2.6, 2.7 et 2.9.)

La figure 3.29 regroupe les points sur les figures 3.15 et 3.28, elle montre l'évolution du coefficient de mélange (axe des ordonnées de gauche) et de la baisse relative maximale de la différence des rapports surfaciques (axe des ordonnées de droite), en fonction de la densité d'énergie électrique. La figure 3.29 montre que les points des deux systèmes eau/solution colorée E133 et eau/suspension de polyamide se superposent et ont la même dynamique d'évolution. Cela signifie, que l'augmentation de la densité d'énergie entraîne une amélioration du mélange pour les deux systèmes. La superposition des points devrait être due à la masse volumique des particules (1030 kg/m^3) proche de celle de l'eau et la faible densité massique des particules dans la suspension (0,3 %). Donc les particules de polyamide devraient suivre les courants de fluide (même trajectoire) et la suspension devrait avoir la même viscosité que celle de l'eau. En résumé, la solution colorée E133 et la suspension de polyamide utilisée ont un comportement hydrodynamique proche. Les résultats de la figure 3.29 semblent consolider la présence d'une densité d'énergie électrique optimale pour le mélange ultrasonore et l'importance du comportement hydrodynamique du fluide (qui dépend fortement de la masse volumique et de la viscosité) sur l'efficacité du mélange. Ces observations ont inspiré la proposition du nombre sans dimensions Ah présenté dans les perspectives pour les prochains travaux sur le mélange acoustique.

3.2.7 Synthèse des résultats liquide/solide

La présentation des résultats sur le mélange eau/suspension commence par une analyse spatio-temporelle du mélange avant d'observer l'influence de l'augmentation de la densité d'énergie électrique sur le mélange. Puis, elle se poursuit par une analyse de l'influence de l'augmentation de la viscosité sur le mélange avant de terminer par l'influence des ultrasons intermittents et de la densité d'énergie électrique sur le mélange ultrasonore (continu et intermittent).

Les résultats de l'analyse spatio-temporelle du mélange eau/suspension de polyamide ont montré les limites de la méthode de binarisation utilisée pour la quantification du nombre de particules dans le canal, et cela, en raison du choix de la valeur binaire qui peut créer un écart de 6 % et de la superposition des particules dans le canal qui peut créer un écart supplémentaire de 15 %. Cependant, la méthode de binarisation a permis de suivre l'homogénéité du mélange durant chaque essai, ce qui a permis de montrer l'efficacité des ultrasons pour répartir homogènement les particules dans le canal, grâce aux fluctuations de pression qui ont agi sur la trajectoire des particules et qui ont généré de la cavitation et des courants acoustiques. Ces phénomènes acoustiques ont permis d'obtenir un critère de mélange $\Delta Rs_{max} \approx 1$ qui est la valeur atteinte lorsque le système devient parfaitement homogène. L'augmentation du débit a eu l'effet inverse, en raison de l'augmentation de la force de traînée dans le sens de l'écoulement et la réduction du temps de passage. Le régime d'écoulement dans le canal est laminaire, en absence d'ultrasons les particules suivent les lignes de courant rectilignes de l'entrée à la sortie, qui sont imposées par le débit. En conséquence, l'eau distillée et la suspension de polyamide sont séparées. Lorsque les ultrasons sont activés deux phénomènes supplémentaires s'ajoutent dans le canal : la force de radiation et les écoulements secondaires induits par les phénomènes ultrasonores tels que la cavitation et les courants acoustiques. Les lignes de courant ne sont plus rectilignes, et la force de traînée est en compétition avec la force de radiation pour définir les trajectoires des particules. Ces observations concordent avec ceux de la littérature. De plus, les mélanges ultrasonores eau/solution colorée E133 et eau/suspension de polyamide subissent les mêmes influences par rapport à l'augmentation du débit et l'augmentation de la puissance électrique consommée par le réacteur. La densité d'énergie électrique optimale pour le mélange eau/solution colorée E133 $e_{v,opt,1mPa\times s}$=260 J/ml est également suffisante pour obtenir un mélange acceptable eau/suspension de polyamide, avec $\Delta Rs_{max} > 0{,}9$. Néanmoins, dans le cas du mélange eau/suspension de polyamide il n'y a pas d'optimum. L'augmentation de la densité d'énergie électrique e_v entraîne

une augmentation de ΔRs_{max} avec une asymptote à 1 (mélange parfait). L'étude sur la viscosité du milieu a montré que l'augmentation de la viscosité atténue l'effet des ultrasons et augmente les risques de bouchon. Malgré tout, cela a permis de montrer la présence de deux zones créatrices de vortex dans la zone de mélange. En complément, les ultrasons appliqués par intermittence ont été testés dans le but de réduire l'énergie consommée pour le mélange ultrasonore. Cependant, le protocole utilisé ne permet pas d'obtenir une répartition acceptable des particules durant toute la durée de son application. Il y a une baisse de l'homogénéité immédiate à chaque arrêt des ultrasons, plus le pourcentage temporel de la pause (sans ultrasons) est grand moins le protocole est efficace. Le dernier graphique de cette section montre (comme pour le mélange liquide/liquide) que peu importe la méthode d'application des ultrasons (continus ou intermittents) la qualité de mélange du système eau/solution de polyamide dépend principalement de la quantité d'énergie par volume transmise au fluide en écoulement.

Conclusion et perspectives

La conclusion est une compilation des informations principales des trois chapitres de la thèse qui ont emmené les perspectives pour les prochains travaux.

Conclusion

L'objectif du travail de thèse est d'étudier les mécanismes de diffusion et d'advection à l'origine du mélange dans un système modélisant un canal d'échangeur-réacteur continu dont les parois vibrent à une fréquence ultrasonore de 30 kHz. Cette étude s'intéresse au mélange d'un traceur passif (colorant E133 en solution) avec de l'eau ainsi qu'à une suspension de particules polyamides dans de l'eau afin de déterminer s'il existe des paramètres opératoires optimaux aboutissant au meilleur mélange possible. Le travail réalisé est présenté dans ce manuscrit de thèse à travers trois chapitres.

L'étude bibliographique du chapitre 1 a permis d'introduire les notions de bases et les connaissances permettant de comprendre les résultats obtenus. Le mélange monophasique est réalisé dans un fluide newtonien, celui-ci se caractérise par une déformation proportionnelle à la force surfacique qu'il subit. Le mélange liquide/solide est réalisé à l'aide de particules de polyamide mis en suspension dans un liquide newtonien. Les deux phénomènes majeurs de transport de masse responsables du mélange dans un fluide newtonien sont la diffusion massique et l'advection. La diffusion massique est issue de l'agitation thermique (mouvement brownien) et est responsable de l'homogénéisation irréversible d'un champ de concentration d'une espèce chimique en solution dans un solvant. L'advection massique, définit le transport d'une grandeur scalaire (concentration d'une espèce, enthalpie, champ de température) ou vectorielle (quantité de mouvement, vorticité) sous l'effet d'un champ de vitesse. L'activité de ces deux phénomènes dépend de l'écoulement présent dans le milieu. Un écoulement turbulent se manifeste par des lignes de courant non-linéaires et imprévisibles avec une vitesse qui varie dans le temps et l'espace. Ce type d'écoulement favorise les transferts massiques dans toutes les directions. Un écoulement laminaire se manifeste par des lignes de courant parallèles et un champ de vitesse parfaitement prévisible. Ce type d'écoulement favorise le déplacement unidirectionnel de la matière. Ces deux types d'écoulement peuvent être présents dans différents réacteurs.

Les réacteurs peuvent être différenciés par leur mode de fonctionnement. Les réacteurs discontinus fonctionnent en trois temps : introduction des réactifs dans un premier temps, déroulement de la réaction dans un second temps et récupération des produits dans un dernier temps. Les réacteurs continus fonctionnent sans interruption. L'introduction des réactifs, la réaction et la récupération des produits ont donc lieu en permanence. Deux modèles théoriques permettent de modéliser la répartition des espèces dans un réacteur continu. Le modèle du Réacteur parfaitement Agité Continu (RPAC) se caractérise par des compositions (de pression, de température, d'espèces, etc) identiques dans l'ensemble du réacteur. Le second modèle du Réacteur Piston (RP) se caractérise par des compositions (de pression, de température, d'espèces, etc) uniformes dans la direction radiale (perpendiculaire au sens de l'écoulement) mais qui évoluent dans la direction axiale (dans le sens de l'écoulement). Ces réacteurs sont le siège de différentes réactions (polymérisation, estérification, oxydation, etc). Dans une démarche d'optimisation des procédés, certains industriels souhaitent de plus en plus transposer certaines de leurs opérations fonctionnant en discontinu dans un fonctionnement continu. La miniaturisation peut faciliter cette démarche. Le processus de miniaturisation consiste à réduire des dispositifs à une taille millimétrique ou micrométrique ce qui permet de diminuer le volume de travail tout en augmentant le ratio surface/volume. L'augmentation de ce ratio permet d'intensifier les phénomènes de transfert thermique et de matière et peut ainsi augmenter le rendement d'une réaction chimique. La miniaturisation peut néanmoins provoquer des problèmes de mélange et de bouchon. Les mélangeurs passifs et actifs sont utilisés pour résoudre le problème de mélange. Les mélangeurs passifs sont des structures plus ou moins complexes incorporées dans le chemin de l'écoulement pour générer du mélange. L'inconvénient de ce type de mélangeur est l'augmentation des risques de bouchon. Les mélangeurs actifs apportent une source d'énergie externe (magnétisme, chaleur, électrique, acoustique, etc) pour générer du mélange. Les mélangeurs ultrasonores font partie des mélangeurs actifs, ils ont la

particularité de générer du mélange et d'améliorer les performances de certaines opérations (émulsion, synthèse, cristallisation, etc).

Les mélangeurs ultrasonores utilisent des ondes acoustiques stationnaires et longitudinales. Une onde acoustique est une onde mécanique qui transporte de l'énergie sans transport de matière. Cela se manifeste par la propagation d'une perturbation de proche en proche dans un milieu matériel causant l'oscillation des molécules autour de leur point d'équilibre. L'onde se caractérise par son amplitude, sa longueur d'onde et sa fréquence. L'amplitude est la distance maximale parcourue par la molécule par rapport à son point d'équilibre. La longueur d'onde est la distance séparant deux molécules consécutives à leur amplitude maximale. La fréquence est le nombre d'oscillations par unité de temps. Une onde est qualifiée de longitudinale lorsqu'elle provoque des déformations colinéaires à la direction de sa propagation et l'onde est qualifiée de stationnaire lorsque les positions des maxima d'amplitude et des minima d'amplitude sont fixes dans l'espace. Les ultrasons sont des ondes acoustiques avec une fréquence au-dessus de 16 kHz. À ces fréquences les ondes acoustiques peuvent générer deux phénomènes hydrodynamiques générant du mélange dans un liquide qui sont les courants et la cavitation acoustiques. Les courants acoustiques regroupent l'ensemble des mouvements de liquide provoqués par la dissipation de l'énergie acoustique dans le milieu suite au passage de l'onde. La cavitation acoustique est le phénomène de création, de croissance, d'oscillation et d'implosion de plusieurs bulles de gaz et/ou de vapeur, lorsque le liquide est soumis aux fluctuations de pression acoustique. La mise en écoulement du liquide a tendance à atténuer les courants acoustiques tandis que la cavitation peut être intensifiée. Ces deux phénomènes acoustiques ont permis l'utilisation des ultrasons dans de nombreuses applications industrielles (nettoyage, émulsification, sonochimie, etc). Généralement, le générateur d'onde ultrasonore est un matériau piézoélectrique. Ces matériaux ont la propriété de se déformer lorsqu'ils sont traversés par un courant électrique, la déformation est proportionnelle à l'amplitude du courant électrique et colinéaire à la direction de la propagation du courant électrique.

Différentes configurations existent pour transmettre les ultrasons au réacteur néanmoins elles peuvent être résumées par deux méthodes. L'une consiste à plonger le réacteur dans un liquide soumis à une irradiation ultrasonore et l'autre consiste à transmettre les ultrasons à l'intérieur du réacteur par une ou plusieurs surfaces solides vibrantes. Dans les études traitant du mélange à l'intérieur des mini-réacteurs ultrasonores (de taille millimétrique ou micrométrique), la méthode de transmission par une surface solide vibrante est la plus utilisée. Deux stratégies ont été rencontrées dans les études traitant du mélange dans les mini-canaux ultrasonores. Ces stratégies ont permis de calculer différents coefficients de mélange qui permettent de quantifier le mélange réalisé durant les essais. L'une consiste à mélanger deux liquides de température différente dans un canal comportant deux entrées et deux sorties, avec une entrée pour chaque fluide. Cette stratégie permet d'introduire un coefficient de mélange basé sur la différence de température entre les deux liquides en entrée et en sortie du canal. L'autre stratégie est basée sur la colorimétrie. Dans les mini-canaux ultrasonores la colorimétrie est mise en place en utilisant la différence de couleur entre deux liquides. Cette différence de couleur est provoquée par la présence d'une espèce colorée dans un des deux liquides. La nature de l'espèce colorée varie selon les études, celle-ci peut être une espèce fluorescente, de l'encre, un colorant alimentaire, etc. Un traitement d'images permet, par la suite, de définir un coefficient de mélange grâce à la variation d'intensité lumineuse ou de niveau de gris dans la région d'intérêt du canal. Dans la majorité des cas, le coefficient de mélange évolue entre 0 et 1, la valeur 0 est obtenue lorsque les deux liquides sont ségrégués et la valeur 1 est obtenue lorsque le mélange est parfait.

Ce chapitre se termine en présentant certains résultats de la littérature. Les deux méthodes d'analyse évoquées dans le paragraphe précédent notamment la méthode d'analyse par colorimétrie a permis de montrer, dans le cas du mélange liquide/liquide dans les mini-canaux ultrasonore, une

amélioration du mélange lorsque la tension appliqué aux bornes du transducteur augmente. Les auteurs l'ont expliqué par l'intensification des phénomènes acoustiques notamment celle des courants acoustiques. Ils ont ainsi mentionné la relation de Nguyen et White [59] qui exprime, dans certaines conditions, (une surface vibrante, milieu confiné, etc) la vitesse du courant acoustique comme une fonction du second ordre de la tension. À l'inverse, les résultats de la littérature montrent une dégradation du mélange avec l'augmentation du débit. Les auteurs l'ont expliqué par la réduction du temps de passage provoquée par l'augmentation du débit qui entraîne une baisse de l'énergie acoustique transmise au fluide donc une baisse des phénomènes acoustiques (courants acoustiques et cavitation). De plus dans plusieurs résultats de la littérature l'augmentation de la viscosité du milieu dégrade le mélange. Dans le cas du mélange liquide/solide, les résultats expérimentaux ont montré que le champ et les courants acoustiques influencent la répartition des particules dans le canal. Les particules solides peuvent être entraînées par les courants acoustiques mais celles-ci ont tendance à fuir les zones de plus forte intensité acoustique. Dans le cas d'une cristallisation, les courants acoustiques homogénéisent la concentration du soluté dans le milieu ce qui permet de multiplier les foyers de nucléation, homogénéiser la taille des particules et répartir davantage les particules dans le milieu. De plus, les ultrasons appliqués par intermittences permettent d'éviter le colmatage en diminuant la taille des amas de particules.

Le chapitre 2 a permis de présenter le milli-réacteur continu ultrasonore utilisé dans les essais, le banc d'essai, les méthodes d'analyse, les préparations des solutions et les protocoles d'essai utilisés. La conception du réacteur ultrasonore a été pensée afin de satisfaire deux objectifs qui sont : transférer un maximum d'énergie acoustique au réacteur et visualiser le mélange réalisé par les ultrasons à l'intérieur du réacteur. Pour cela, une sonotrode est fraisée de manière à créer un canal vibrant tout en permettant la mise en place de deux hublots transparents. Le montage final a abouti à une paroi du milli-canal possédant 52 % de surface vibrante en titane pour transférer les ultrasons à l'intérieur du canal et 48 % de surface transparente en plexiglas pour visualiser l'intérieur du canal. La fabrication de la sonotrode a été confiée à Sinaptec France pour assurer une transmission optimale de l'onde acoustique au canal et pour avoir une sonotrode accordée (c'est à dire traversée par une onde stationnaire) à 30 kHz durant son fonctionnement. Le milli-canal ultrasonore possède une sortie et deux entrées. Les entrées sont séparées par une plaque en acier afin de former une zone de mélange de 49 mm de longueur avec une section de 5×7 mm^2. Les fluides de travail sont acheminés au canal avec le même débit par un pousse seringue. Un générateur de fonction/amplificateur permet de contrôler la puissance et le temps d'alimentation électrique de la sonotrode. Une table lumineuse LED éclaire le canal par le bas et une caméra CCD est fixée au-dessus du canal pour relever des images monochromes (noir et blanc) du mélange durant les essais.

Les méthodes d'analyse de l'étude se sont inspirées des études rencontrées dans la littérature qui basent leur principe de fonctionnement sur la colorimétrie. Les images TIFF de 640×420 pixels du canal, prises par la caméra CCD, sont traitées dans différents programmes Matlab permettant le décodage de chaque image en une matrice composée de 640 colonnes et 420 lignes. L'analyse du mélange eau/solution colorée E133 utilise une méthode basée sur la colorimétrie. Les variations de concentration dans le canal sont déterminées grâce aux nuances de gris sur les images TIFF et une courbe de calibration liant les deux. Puis, la matrice des valeurs de niveau de gris du programme Matlab est utilisée pour calculer plusieurs critères de mélange :

- La concentration normalisée C_n, pour quantifier localement la concentration du colorant E133.
- L'écart-type Std et l'écart-type normalisé Std_n, pour suivre l'évolution du mélange au cours du temps.
- Le coefficient de mélange η, pour quantifier l'apport des ultrasons pour arriver à un mélange complètement homogène.

L'analyse du système eau/suspension de polyamide utilise le contraste entre l'eau et les particules sur les images pour binariser la matrice des valeurs de niveau de gris du programme Matlab. La valeur 0 est attribuée à l'eau distillée et la valeur 1 est attribuée aux particules de polyamide. Puis, la matrice binaire est utilisée pour calculer plusieurs critères de mélange :

- Le rapport surfacique Rs_p, pour quantifier la densité des particules.
- La différence relative des rapports surfaciques ΔRs_p, pour suivre au cours du temps la répartition des particules dans le canal.
- La baisse maximale de la différence relative des rapports surfaciques ΔRs_{max}, pour quantifier l'apport des ultrasons pour arriver à une répartition homogène des particules dans le canal.

Pour réaliser les essais, les solutions colorées E133 et les suspensions de polyamide ont été préparées en introduisant respectivement la poudre E133 et les particules de polyamide dans un solvant dégazé de différentes viscosités. Le solvant était initialement composée d'eau distillée, sa viscosité a été modifiée en y ajoutant de la glycérine à 99 %. Durant les essais pour le système eau/solution colorée E133, les deux liquides accédaient par une entrée distincte avec le même débit, idem pour le système eau/suspension de polyamide. Pour tous les essais présentés, les ultrasons ont été activés pendant au moins un temps de passage du fluide dans le canal durant la période ultrasonore. Afin de déterminer le temps de pause pour les ultrasons appliqués par intermittence ainsi que pour les essais de répétition, le nombre d'images par seconde utilisé était de 60. Pour les autres essais, le nombre d'images par seconde était de 30.

Le chapitre 3 a permis de présenter les résultats obtenus avec les essais réalisés durant le travail de thèse. Il est séparé en deux sections : la première traite du mélange monophasique liquide/liquide (eau/solution colorée E133) et la seconde traite du mélange biphasique liquide/solide (eau/suspension de polyamide). L'exploitation des données de l'étude s'est inspirée de ceux de la littérature afin de pouvoir valider la cohérence de nos résultats. L'organisation des résultats est la même pour le mélange eau/solution colorée E133 et pour le mélange eau/suspension de polyamide afin de pouvoir mettre en parallèle les résultats de chaque type de mélange. La présentation des résultats commence par une analyse spatio-temporelle du mélange avant d'observer l'influence de l'augmentation de la densité d'énergie électrique sur le mélange. Puis, elle se poursuit par une analyse de l'influence de l'augmentation de la viscosité sur le mélange avant de terminer par l'influence des ultrasons intermittents et de la densité d'énergie électrique sur le mélange ultrasonore (continu et intermittent).

La présentation des résultats de l'analyse spatiale du mélange eau/solution colorée E133 débute par le tracé de trois profils de concentration normalisée C_n (début, milieu et fin) dans la zone de mélange. Les profils de concentration avec les conditions silencieuses ont la forme de la fonction Heaviside et les concentrations normalisées varient entre 0 et 1 (soit toute la plage de C_n). Cela s'explique par la ségrégation des deux fluides. Le phénomène de diffusion à l'interface se manifeste sur les profils par une pente moins verticale de C_n lorsqu'on se rapproche de la fin de la zone de mélange. Avec les ultrasons les profils étaient aplatis avec des concentrations dans la plage du mélange acceptable (0,45 $< C_n <$ 0,55). Des résultats similaires sont retrouvés dans la littérature. L'étude du mélange dans le milli-réacteur en fonction de la densité d'énergie électrique transmise au réacteur a montré plusieurs résultats. L'augmentation du débit (2 ml/min $< Q_v <$ 32 ml/min) réduit le temps de passage et l'énergie acoustique transmise au fluide ce qui conduit à une augmentation du temps de mélange (0,3 s $< t_m <$ 6 s) et une réduction du coefficient de mélange (0,55 $< \eta <$ 0,89), sachant que $\eta = 1$ lorsque le mélange est parfait. À contrario, l'augmentation de la puissance électrique (4 W $< P_{elec} <$ 64 W) augmente l'énergie transmise au fluide et les effets acoustiques ce qui conduit à une augmentation du coefficient de mélange (0,10 $< \eta <$ 0,9). En effet, ces résultats s'expliquent par les trois formes de transport de masse qui interviennent dans le canal : le transport axial du colorant qui augmente avec le débit et favorise la ségrégation des fluides, la diffusion massique qui favorise la répartition

radiale du colorant et les courants acoustiques perpendiculaires à l'écoulement qui augmentent (plus rapides) avec la puissance électrique et favorisent la répartition radiale du colorant. De plus les courbes semblent montrer qu'il y a une puissance électrique optimale pour chaque débit (15 W et 56 W pour respectivement 11 ml/min et 22 ml/min). Une augmentation de la puissance au-dessus de ce point optimum ne permet pas une amélioration du mélange. La réciproque est vraie également, chaque puissance semble avoir son débit optimale ($Q_{v,opt}$). En-dessous de $Q_{v,opt}$, l'augmentation progressive du débit entrave de plus en plus la diffusion massique ce qui augmente de plus en plus l'apport des ultrasons pour obtenir un mélange parfait. Au-dessus de $Q_{v,opt}$, l'augmentation progressive du débit permet d'obtenir une force hydraulique de l'écoulement principal assez intense pour réduire les courants perpendiculaires à l'écoulement ce qui dégrade le mélange. L'existence de cet optimal est conforté par l'évolution du coefficient de mélange en fonction de la densité d'énergie électrique (puissance/débit) qui a permis de déterminer le point de fonctionnement optimal du canal ultrasonore à $e_{v,opt,1\ mPa\times s} = 260$ J/ml dans un milieu fluidique à 1 mPa×s. L'augmentation de la viscosité (1 mPa×s $< \mu <$ 400 mPa×s) à $e_{v,opt,1\ mPa\times s}$ a dégradé le mélange ($0{,}18 < \eta < 0{,}9$). Ce résultat montre l'influence primordiale des forces visqueuses sur la qualité du mélange. Les bulles de cavitation sont devenues plus apparentes avec l'augmentation de la viscosité du milieu ce qui a permis de visualiser trois zones de cavitation dans le canal ultrasonore. Enfin, l'étude sur le mélange avec les ultrasons par intermittence a été réalisée dans un milieu fluidique à 1 mPa×s dans le but d'économiser de l'énergie tout en respectant les conditions du mélange acceptable. Les résultats ont montré une dégradation du mélange avec la réduction de la période acoustique. De plus, aucune économie d'énergie significative a pu être réalisée.

Les résultats de l'analyse spatio-temporelle du mélange eau/suspension de polyamide ont montré les limites de la méthode de binarisation utilisée pour la quantification du nombre de particules dans le canal et cela en raison du choix de la valeur binaire qui peut créer un écart de 6 % et de la superposition des particules dans le canal qui peut créer un écart supplémentaire de 15 %. Cependant, la méthode de binarisation a permis de suivre l'homogénéité du mélange durant chaque essai, ce qui a permis de montrer l'efficacité des ultrasons pour répartir homogènement les particules dans le canal, grâce aux fluctuations de pression qui ont agi sur la trajectoire des particules et qui ont généré de la cavitation et des courants acoustiques. Ces phénomènes acoustiques ont permis d'obtenir un critère de mélange $\Delta Rs_{max} \approx 1$ qui est la valeur atteinte lorsque le système devient parfaitement homogène. L'augmentation du débit a eu l'effet inverse, en raison de l'augmentation de la force de traînée dans le sens de l'écoulement et la réduction du temps de passage. Le régime d'écoulement dans le canal est laminaire, en absence d'ultrasons les particules suivent les lignes de courant rectilignes de l'entrée à la sortie, qui sont imposées par le débit. En conséquence, l'eau distillée et la suspension de polyamide sont séparées. Lorsque les ultrasons sont activés deux phénomènes supplémentaires s'ajoutent dans le canal : la force de radiation et les écoulements secondaires induits par les phénomènes ultrasonores tels que la cavitation et les courants acoustiques. Les lignes de courant ne sont plus rectilignes, et la force de traînée est en compétition avec la force de radiation pour définir les trajectoires des particules. Ces observations concordent avec ceux de la littérature. De plus, les mélanges ultrasonores eau/solution colorée E133 et eau/suspension de polyamide subissent les mêmes influences par rapport à l'augmentation du débit et l'augmentation de la puissance électrique consommée par le réacteur. La densité d'énergie électrique optimale pour le mélange eau/solution colorée E133 $e_{v,opt,1mPa\times s}$=260 J/ml est également suffisante pour obtenir un mélange acceptable eau/suspension de polyamide, avec $\Delta Rs_{max} > 0{,}9$. Néanmoins, dans le cas du mélange eau/suspension de polyamide il n'y a pas d'optimum. L'augmentation de la densité d'énergie électrique e_v entraîne une augmentation de ΔRs_{max} avec une asymptote à 1 (mélange parfait). L'étude sur la viscosité du milieu a montré que l'augmentation de la viscosité atténue l'effet des ultrasons et augmente les risques de bouchon. Malgré tout, cela a permis de montrer la présence de deux zones créatrices de vortex

dans la zone de mélange. En complément, les ultrasons appliqués par intermittence ont été testés dans le but de réduire l'énergie consommée pour le mélange ultrasonore. Cependant, le protocole utilisé ne permet pas d'obtenir une répartition acceptable des particules durant toute la durée de son application. Il y a une baisse de l'homogénéité immédiate à chaque arrêt des ultrasons, donc plus le pourcentage temporel de la pause (sans ultrasons) est grand, moins le protocole est efficace.

Les résultats ont montré que le mélange ultrasonore eau/solution colorée et eau/suspension de polyamide ont le même comportement, avec une densité d'énergie électrique $e_{v,opt,1mPa\times s}$=260 J/ml permettant d'obtenir un mélange acceptable pour les deux systèmes. Cela est sûrement dû aux particules de polyamide qui ont une masse volumique de 1030 kg/m^3 quasiment égale à celle de l'eau (1000 kg/m^3). La suspension de polyamide devrait donc se mouvoir presque comme l'eau. Pour les deux types de mélange la dernière étude a consisté à analyser l'évolution de l'homogénéité du système en fonction de la densité d'énergie électrique. Cela a permis d'obtenir un résultat primordial du travail de thèse qui est : la qualité de mélange du système dépend principalement de la quantité d'énergie par volume transmise aux fluides en écoulement, indépendamment de la méthode d'application des ultrasons (continus ou intermittents) utilisée. Les deux résultats présentés dans ce paragraphe ont ouvert la voie à deux hypothèses présentées dans la section "perspectives" qui suit.

Perspectives

Densité d'énergie optimale et nombre sans dimension Ah

L'ensemble des résultats du mélange acoustique liquide/liquide permet d'émettre l'hypothèse qu'il existerait pour chaque viscosité une valeur de densité d'énergie optimale $e_{v,opt}$ pour l'obtention d'un mélange homogène. De plus, $e_{v,opt}$ devrait être dépendant principalement de la viscosité du fluide donc deux fluides différents de même viscosité devraient avoir sensiblement la même $e_{v,opt}$. Cette hypothèse pourrait être vérifiée expérimentalement en traçant sur le même graphique $\mathrm{f}(\mu) = e_{v,opt}$ pour différents fluides de même viscosité. Une superposition des courbes validerait expérimentalement cette hypothèse.

De plus les résultats ont montré que le mélange acoustique dépend principalement de quatre grandeurs. Deux phénomènes favorisent l'homogénéité du mélange en augmentant la puissance acoustique via la vitesse du courant acoustique v_{ca} [m/s] (ou la vitesse des courants perpendiculaires à l'écoulement) et la diffusion massique via le coefficient de diffusion D [m^2/s]. Deux autres phénomènes dégradent le mélange en augmentant : la puissance hydraulique via la vitesse de l'écoulement principal v [m/s] et la résistante au déplacement du fluide via la viscosité cinématique ν [m^2/s]. L'ensemble de ces grandeurs permet d'introduire un nombre sans dimension Ah pouvant prédire le mélange :

$$Ah = \frac{v_{ca,i} \times D}{v \times \nu} \tag{3.1}$$

$v_{ca,i}$ [m/s] est la vitesse du courant acoustique dans le milieu sans écoulement principal. Lorsque $Ah \ll 1$ les ultrasons devraient être inefficaces et le mélange devrait être non homogène et lorsque $Ah \gg 1$ les ultrasons devraient être efficaces et le mélange devrait être homogène.

Le travail de thèse s'est poursuivi par l'intermédiaire d'un stage qui devrait se prolonger par un doctorat. Les hypothèses émises et le nombre sans dimension Ah pourront donc être testées. De plus des essais sur le micro-mélange en présence d'une réaction devraient être réalisés dans le réacteur. La conception du milli-réacteur ultrasonore est pratique pour l'étude du mélange et des phénomènes acoustiques mais elle peut être améliorée pour une utilisation dans le cadre industriel. La dernière partie de cette section propose donc un deuxième Mini Échangeur-Réacteur Continu UltraSonore (MERCUS).

MERCUS deuxième génération

Le canal ultrasonore utilisé dans cette étude est le premier testé dans le cadre du projet Mini Échangeur-Réacteur continu UltraSonore (MERCUS). Il a montré sa capacité à homogénéiser différents systèmes (monophasique et biphasique) mais il reste des axes d'amélioration telles que la zone d'irradiation, l'efficacité énergétique et la forme du canal. En effet malgré le fait que toute la longueur du canal soit parcourue par les ultrasons, la zone de mélange préférentielle se situe au bout du canal ce qui implique qu'une partie du canal est parcourue par les ultrasons sans générer de mélange significatif et cela baisse l'efficacité énergétique. De plus la conception du canal ultrasonore limite les configurations de circuit hydraulique ainsi que la distance de mélange. Pour améliorer ces points il est possible de se servir de certains travaux de la littérature dans le but de concevoir un second canal ultrasonore (MERCUS 2) plus performant en termes de mélange et d'efficacité énergétique.

C'est ce travail qui est réalisé dans cette dernière partie. Le MERCUS 2 est conçu pour profiter à la fois des avantages liés aux mélangeurs passifs, aux ultrasons et à la forme serpentine. Celui-ci est composé de quatre pièces présentées sur la figure 3.30, la fixation de l'ensemble et l'étanchéité sont assurées respectivement par 4 vis M6 se trouvant aux quatre angles du montage et par du silicone. Le MERCUS 2 est conçu pour satisfaire quatre objectifs :

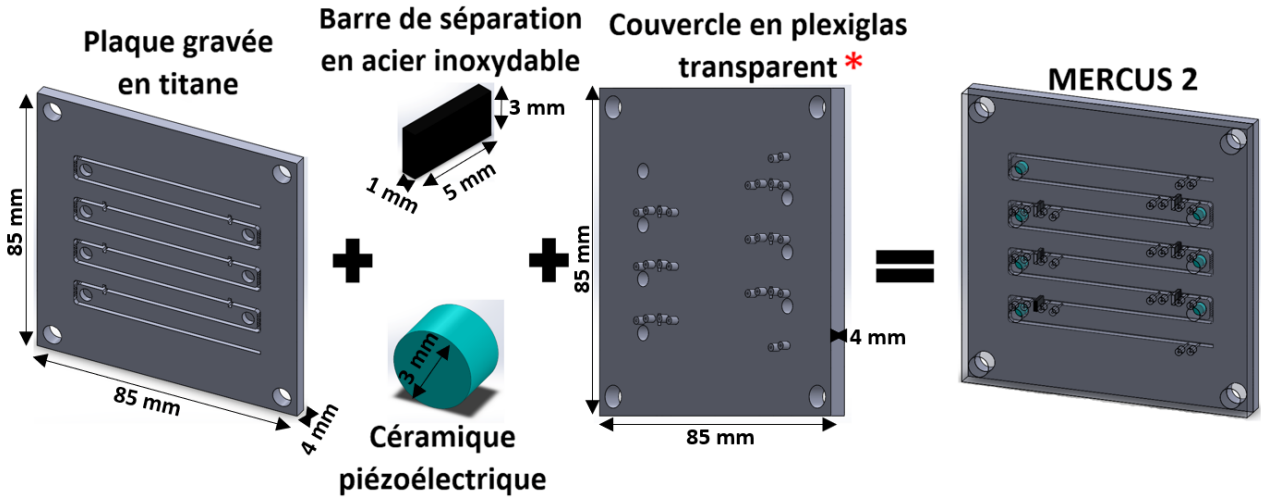


FIGURE 3.30 – MERCUS 2 et ses quatre pièces d'assemblage, * Le couvercle a été mis opaque pour une meilleure lisibilité.

— La configuration utilisée par Zhang et al. [75] est reprise pour le MERCUS 2 pour limiter les pertes d'énergies en focalisant la puissance acoustique dans une ou plusieurs zones de mélange. La méthode consiste à positionner la source acoustique à proximité de plusieurs pics se trouvant à l'intérieur du canal. Celui-ci a une section carré de 1 mm de côté comme dans l'étude Zhao et al. [8] pour accueillir un système homogène ou hétérogène. La source acoustique est une céramique piézoélectrique de 3 mm. La meilleure configuration des pics en terme de mélange utilisée par Zhang et al. [75] est reprise pour le MERCUS 2 en gardant l'angle des pics et les rapports entre l'épaisseur du canal, la hauteur des pics et la distance entre les pics. Zhang et al. [75] ont montré que cette configuration génère deux vortex de chaque côté d'un pic. De plus pour le MERCUS 2 Cette configuration permet de profiter des perturbations générés par les coudes, les pics et les ultrasons dans le but d'obtenir un mélange homogène à la sortie de la zone de mélange. (fig. 3.31)

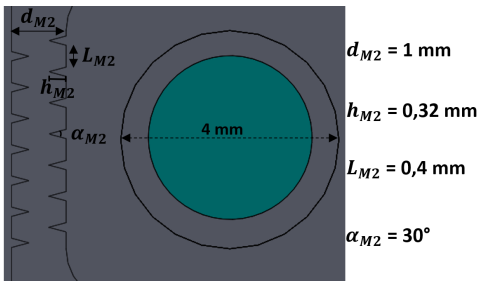


FIGURE 3.31 – Zone de mélange du MERCUS 2.

— Plusieurs entrées et sorties sont placées sur le couvercle pour multiplier les possibilités du circuit hydraulique. Ainsi il est possible de travailler à co-courant (fig. 3.32a), contre-courant (fig. 3.32b), courants croisés (fig. 3.32c), etc.

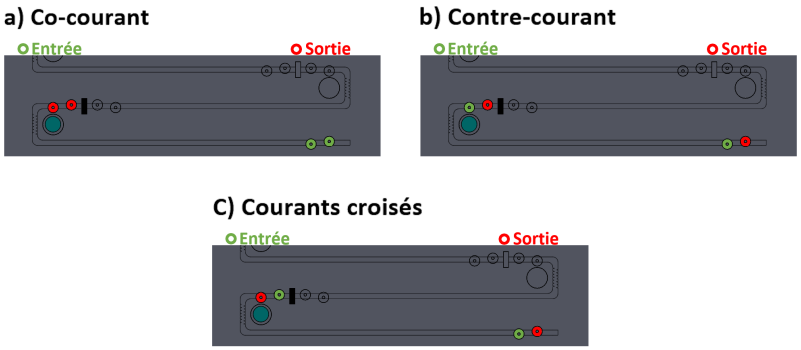


FIGURE 3.32 – Différentes possibilités de circuit hydraulique du MERCUS 2 (les barres noires bloquent l'écoulement, en vert ce sont les entrées des fluides et en rouge ce sont les sorties des fluides).

— La forme serpentine du canal permet de choisir la distance de mélange (fig. 3.33a et fig. 3.33b) et réaliser plusieurs opérations en même temps sur la plaque en titane (fig. 3.33c) grâce aux barres (noires) de blocage en acier inoxydable.

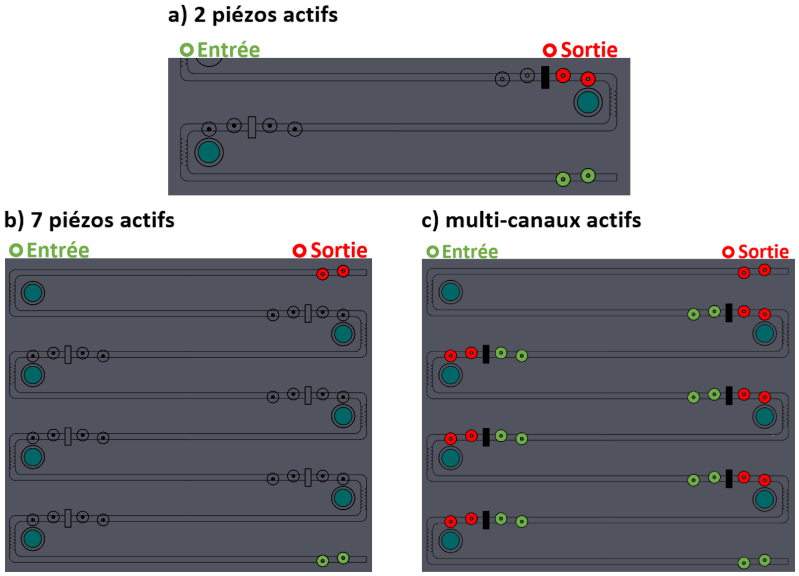


FIGURE 3.33 – Différentes configurations du MERCUS 2 (les barres noires bloquent l'écoulement, en vert ce sont les entrées des fluides et en rouge ce sont les sorties des fluides).

— Les dimensions du MERCUS 2 ont été choisies pour qu'il puisse être fixé si nécessaire à un tambour vibrant comportant un transducteur Langevin, utilisé par Delacour et al. [48], pour désencrasser l'ensemble du canal ou empêcher le colmatage durant une opération. (fig. 3.34)

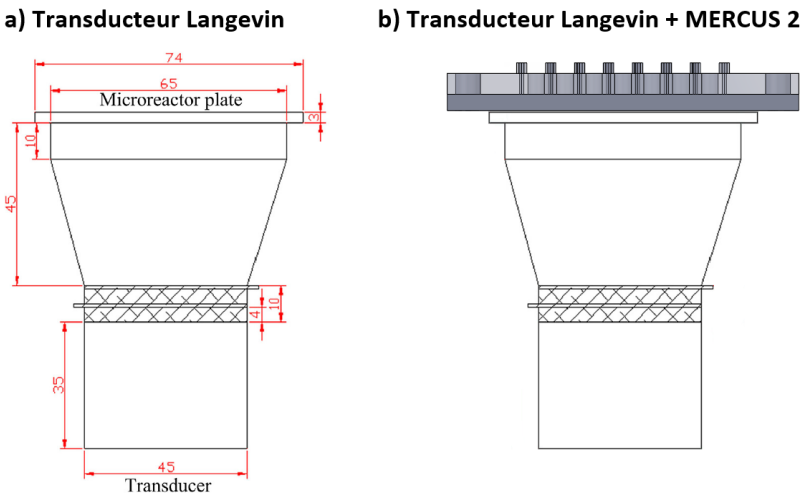


FIGURE 3.34 – MERCUS 2 pouvant être fixé sur un tambour vibrant.

Pour le moment le MERCUS 2 existe uniquement en fichier Solidworks mais il pourrait voir le jour ou inspirer la création d'autres minis échangeurs-réacteurs continus ultrasonores.

Annexes

A.1 Programme Matlab pour le calcul de la concentration normalisée et de l'écart-type spatial


```
%% réinitialisation
clear all % suppression de toutes les précédentes données
close all % fermeture de toutes les précédentes figures
clc % vidange de la fenêtre de commande

%% coordonnnées de la zone carrée de calcul pour Cn
xminROI = 155; % position x (colonne) du point tout en haut à gauche du carré
yminROI = 130; % position y (ligne) du point tout en haut à gauche du carré
xmaxROI = xminROI+55; % position x (colonne) du point tout en bas à droite du carré
ymaxROI = yminROI+23; % position y (ligne) du point tout en bas à droite du carré

%% coordonnnées de la zone carrée de calcul pour Ec
xminROI_2 = 155; % position x (colonne) du point tout en haut à gauche du carré
yminROI_2 = 130; % position y (ligne) du point tout en haut à gauche du carré
xmaxROI_2 = 570; % position x (colonne) du point tout en bas à droite du carré
ymaxROI_2 = yminROI_2+52; % position y (ligne) du point tout en bas à droite du↙
carré


%% délimitation graphique de la zone de calcul Cn
x = [xminROI, xmaxROI, xmaxROI, xminROI, xminROI]; % vecteur pour les positions x
y = [yminROI, yminROI, ymaxROI, ymaxROI, yminROI]; % vecteur pour les positions y

%% délimitation graphique de la zone de calcul Ec
x_2 = [xminROI_2, xmaxROI_2, xmaxROI_2, xminROI_2, xminROI_2]; % vecteur pour les↙
positions x
y_2 = [yminROI_2, yminROI_2, ymaxROI_2, ymaxROI_2, yminROI_2]; % vecteur pour les↙
positions y
%% constantes de calcul
M=480; % nombre de ligne de la matrice d'image
N=640; % nombre de colonne de la  matrice d'image
fps=30; % nombre d'images par seconde
dt=1/fps; % pas de temps [s]
Imin=30; % niveau de gris minimum de cmax=5*10^(-4) mo/l
Imax=160; % niveau de gris maximal cmin=0*10^(-4) mol/l
cmax=5*10^(-4); % concentration maximale [mol/l]
cmin=0*10^(-4); % concentration minimale [mol/l]
Ec_max=73; % écart-type maximal spatial théorique
tp=10.33; % temps de passage pour 10 ml/min [s]

%% initialisation des dossiers pour les trois répétitions
srcFiles_1 = dir('R1\*.tiff'); % répertoriage des photos de la première répétition↙
(R1) de l'essai
nbf1=length(srcFiles_1); % nombre de photo exacte dans le dossier R1

srcFiles_2 = dir('R2\*.tiff'); % répertoriage des photos de la deuxième répétition↙
(R2) de l'essai
nbf2=length(srcFiles_2); % nombre de photo exacte dans le dossier R2

srcFiles_3 = dir('R3\*.tiff'); % répertoriage des photos de la troisième répétition↙
(R3) de l'essai
nbf3=length(srcFiles_3); % nombre de photo exacte dans le dossier R3

nbf=min([nbf1 nbf2 nbf3]); % sauvegarde de la valeur minimale des trois  nbf
```

```
%% affichage de la zone de calcul
Im1_1 = imread('R1\Qv10_P50_R10001.tiff'); % lecture de la première image du dossier↙
R1
Im1_2 = imread('R2\Qv10_P50_R20001.tiff'); % lecture de la première image du dossier↙
R2
Im1_3 = imread('R3\Qv10_P50_R30001.tiff'); % lecture de la première image du dossier↙
R3

% affichage pour R1
figure('Name','Zone etude'); % nom de la figure
imshow(Im1_1); % affichage de la figure Im1_1
title('Zone de cacul'); % titre du graphique
hold on
plot(x, y, 'r-', 'LineWidth', 2); % traçage de la zone de calcul de Cn sur le↙
graphique
plot(x_2, y_2, 'g-', 'LineWidth', 2); % traçage de la zone de calcul de Ec sur le↙
graphique
hold off

% affichage pour R2
figure('Name','Zone etude');
imshow(Im1_1);
title('Zone de cacul');
hold on
plot(x, y, 'r-', 'LineWidth', 2);
plot(x_2, y_2, 'g-', 'LineWidth', 2);
hold off

% affichage pour R3
figure('Name','Zone etude');
imshow(Im1_1);
title('Zone de cacul');
hold on
plot(x, y, 'r-', 'LineWidth', 2);
plot(x_2, y_2, 'g-', 'LineWidth', 2);
hold off

%%  transformation de la matrice des valeurs de niveau de gris en matrice de↙
concentration
%%  et calcul de l'écart-type
% calculs pour R1
for i = 1 : nbf
    filename_1=strcat('R1\',srcFiles_1(i).name); % ouverture et organisation du↙
dossier à traiter
    I_1=imread(filename_1); % lecture des photos du dossier
    Ig1=double(I_1); % change la matrice image en matrice algébrique

    % calcul de Cn
    Id1=Ig1(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI); % délimitation de la zone de calcul
    Id1(Id1<Imin)=[]; % supression des points noirs (bulles)
    Id1(Id1>Imax)=[]; % supression des points clairs
    C1= 0.0016.*exp(-0.039.*Id1); % calcul de la concentration à chaque point
    Cn1=(C1-cmin)/(cmax-cmin); % calcul de la concentration normalisée à chaque↙
```

```
point
    Cn1_m(i) = mean(Cn1(:)); % Calcul de la concentration normalisée moyenne de la↙
zone de calcul

    % calcul de Ec
    Id1_ec=Ig1(yminROI_2:ymaxROI_2, xminROI_2:xmaxROI_2); % délimitation de la zone↙
de calcul
    Id1_ec(Id1_ec<Imin)=[]; % supression des points noirs (bulles)
    Id1_ec(Id1_ec>Imax)=[]; % supression des points clairs
    Ec1(i)=std(Id1_ec(:)); % calcul de l'écart-type spatial de la zone de calcul

    t(i)=i*dt/tp; % calcul du temps
end

% calculs pour R2
for i = 1 : nbf
    filename_2 = strcat('R2\',srcFiles_2(i).name);
    I_2 = imread(filename_2);
    Ig2=double(I_2);

    Id2 = Ig2(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI);
    Id2(Id2<Imin)=[];
    Id2(Id2>Imax)=[];
    C2= 0.0016.*exp(-0.039.*Id2);
    Cn2=(C2-cmin)/(cmax-cmin);
    Cn2_m(i) = mean(Cn2(:));
    Ecc_2(i)= std(Cn2(:));


    Id2_ec=Ig2(yminROI_2:ymaxROI_2, xminROI_2:xmaxROI_2);
    Id2_ec(Id2_ec<Imin)=[];
    Id2_ec(Id2_ec>Imax)=[];
    Ec2(i)=std(Id2_ec(:));
end

% calculs pour R3
for i = 1 : nbf
    filename_3 = strcat('R3\',srcFiles_3(i).name);
    I_3 = imread(filename_3);
    Ig3=double(I_3);
    Id3 = Ig3(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI);

    Id3(Id3<Imin)=[];
    Id3(Id3>Imax)=[];
    Ec3=std(Id3(:));
    C3= 0.0016.*exp(-0.039.*Id3);
    Cn3=(C3-cmin)/(cmax-cmin);
    Cn3_m(i) = mean(Cn3(:));

    Id3_ec=Ig3(yminROI_2:ymaxROI_2, xminROI_2:xmaxROI_2);
    Id3_ec(Id3_ec<Imin)=[];
    Id3_ec(Id3_ec>Imax)=[];
    Ec3(i)=std(Id3_ec(:));
end
```

```
%% calcul des moyennes et de l'écart-type
% calcul des moyennes
Cn=mean([Cn1_m; Cn2_m; Cn3_m]);
Ecn=mean([Ec1; Ec2; Ec3])/Ec_max;

% calcul des écart-types
Ec_Rcn=std([Cn1_m; Cn2_m; Cn3_m]);
Ec_Rec=std([Ec1; Ec2; Ec3]);

% enregistrement des résultats
Donnees_1=[t; Cn1_m; Cn2_m; Cn3_m];
Donnees_2=[t; Cn; Ec_Rcn];
Donnees_3=[t; Ec1; Ec2; Ec3];
Donnees_4=[t; Ecn; Ec_Rec];
%% figures
f1=figure('Name','C_n pour les trois essais')
hold on
% traçage de 'f(t)=Cn' pour les trois répétitions
plot(t,Cn1_m);
plot(t,Cn2_m);
plot(t,Cn3_m);
title('Evolution de la concentration normalisée au cours du temps'); % titre du↙
graphique
xlabel('Temps [s]'); % titre de l'axe des abscisses
ylabel('Concentration normalisée'); % titre de l'axe des ordinnées
hold off

f2=figure('Name','C_n global')
hold on
plot(t,Cn); % traçage de f(t)=Cn
title('Evolution de la concentration normalisée au cours du temps'); % titre du↙
graphique
xlabel('Temps [s]'); % titre de l'axe des abscisses
ylabel('Concentration normalisée'); % titre de l'axe des ordinnées
hold off

f3=figure('Name','Ec_n pour les trois essais')
hold on
% traçage f(t)=Ec pour les trois répétitions
plot(t,Ec1);
plot(t,Ec2);
plot(t,Ec3);
title('f(t)=Ec'); % titre du graphique
xlabel('Temps [s]'); % titre de l'axe des abscisses
ylabel('Ecart-type normalisé'); % titre de l'axe des ordonnées
hold off

f4=figure('Name','Ec_n global')
hold on
plot(t,Ecn); % traçage de f(t)=Ec
title('f(t)=Ec_n'); % titre du graphique
xlabel('Temps [s]'); % titre de l'axe des abscisses
ylabel('Ecart-type normalisé'); % titre de l'axe des ordonnées
```

```
hold off

%% sauvegardes

% sauvegardes des figures en fichier 'fig'
saveas(f1,'Cn_trois_essais.fig');
saveas(f2,'Cn_global.fig');
saveas(f3,'Ec_trois_essais.fig');
saveas(f4,'Ec_global.fig');

% sauvegardes des résultats en fichier 'txt'
dlmwrite('Cn_trois_essais.txt',Donnees_1,'delimiter',' ');
dlmwrite('Cn.txt',Donnees_1,'delimiter',' ');
dlmwrite('Ec_trois_essais.txt',Donnees_3,'delimiter',' ');
dlmwrite('Ec.txt',Donnees_4,'delimiter',' ');
```

A.2 Programme Matlab pour le calcul du coefficient de mélange liquide/liquide


```
%% réinitialisation
clear all % suppression de toutes les précédentes données
close all % fermeture de toutes les précédentes figures
clc % vidange de la fenêtre de commande

%% coordonnnées de la zone carrée de calcul
xminROI = 210; % position x (colonne) du point tout en haut à gauche du carré
yminROI = 125; % position y (ligne) du point tout en haut à gauche du carré
xmaxROI = 620; % position x (colonne) du point tout en bas à droite du carré
ymaxROI = 178; % position y (ligne) du point tout en bas à droite du carré

%% délimitation graphique de la zone de calcul
x = [xminROI, xmaxROI, xmaxROI, xminROI, xminROI]; % vecteur pour les positions x
y = [yminROI, yminROI, ymaxROI, ymaxROI, yminROI]; % vecteur pour les positions y

%% Constantes de calcul
Imax=160; % niveau de gris pour Cmin= 0 mol/l
Imin=30; % niveau de gris pour Cmax= 5*10^-4 mol/l
Ihm=48; % niveau de gris pour un mélange homogène Cmax/2= 2.5*10^-4 mol/l
tp=10.33; % temps de passage pou 10 ml/min [s]
ad=300; % nombre d'images à additionner pour faire la moyenne de l'image de↙
référence sans US
fps=30; % nombre d'images par secondes
dt=1/fps; % pas de temps [s]

%% limitation temporelle pour la période US (ultrasons)
a=600 % première image prise en compte
c=900 % derniere image prise en compte

%% initialisation des dossiers pour les trois répétions
srcFiles_1 = dir('R1\*.tiff'); % répertoriage des photos de la première répetition↙
(R1) de l'essai
srcFiles_2 = dir('R2\*.tiff'); % répertoriage des photos de la deuxième répetition↙
(R2) de l'essai
srcFiles_3 = dir('R3\*.tiff'); % répertoriage des photos de la troisième répetition↙
(R3) de l'essai

%% initialisation de l'image de vérification de la zone de calcul
Im1_1 = imread('R1\60pc_exp10001 17-14-22.tiff'); % lecture de la première photo de↙
R1
Ig1_11 = double(Im1_1); % transformation de la matrice image (Im1_1) en matrice de↙
nombre

Im1_2 = imread('R2\60pc_exp20001 12-17-35.tiff'); % lecture de la première photo de↙
R2
Ig1_22 = double(Im1_2); % transformation de la matrice image (Im1_2) en matrice de↙
nombre

Im1_3 = imread('R3\60pc_exp30001 12-31-55.tiff'); % lecture de la première photo de↙
R3
Ig1_33 = double(Im1_3); % transformation de la matrice image (Im1_3) en matrice de↙
nombre
```

```
%% initialisation des matrices zéros pour calculer une moyenne temporelle sans US
Im2_1=Ig1_11.*0; % création de la matrice zéros pour R1
Im2_2=Ig1_22.*0; % création de la matrice zéros pour R2
Im2_3=Ig1_33.*0; % Création de la matrice Zéros pour R3

%% on additionne les matrices des 'ad' premières photos de l'essai pour chaque↙
répétition
% addition pour R1
for i = 1 : ad
    I1_1=Im2_1; % changement de variable pour conserver l'addition précédente
    filename_1 = strcat('R1\',srcFiles_1(i).name); % ouverture du dossier des photos
    I_1 = imread(filename_1); % lecture de l'image dans l'ordre du dossier
    I_11=double(I_1); % transforme la matrice image en matrice de nombre
    Im2_1=I1_1+I_11; % addition des matrices
end

% addition pour R2
for i = 1 : ad
    I1_2=Im2_2;
    filename_2 = strcat('R2\',srcFiles_2(i).name);
    I_2 = imread(filename_2);
    I_12=double(I_2);
    Im2_2=I1_2+I_12;
end

% addition pour R3
for i = 1 : ad
    I1_3=Im2_3;
    filename_3 = strcat('R3\',srcFiles_3(i).name);
    I_3 = imread(filename_3);
    I_13=double(I_3);
    Im2_3=I1_3+I_13;
end

%% calcul la moyenne des matrices des "ad" premières photos sans US
Ig1_1=Im2_1/ad; % moyenne pour R1
Ig1_2=Im2_2/ad; % moyenne pour R2
Ig1_3=Im2_3/ad; % moyenne pour R3

%% délimitation de la zone de calcul dans la matrice référence sans US
% matrice référence pour R1
Ig0_1 = Ig1_1(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI); % délimitation de la zone de calcul↙
pour R1
Ig0_1(Ig0_1>Imax)=[0]; % les valeurs au-dessous de Imax prennent la valeur de 0
Ig0_1(Ig0_1<Imin)=[0]; % les valeurs en-dessous de Imin prennent la valeur de 0

% matrice référence pour R2
Ig0_2 = Ig1_2(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI);
Ig0_2(Ig0_2>Imax)=[0];
Ig0_2(Ig0_2<Imin)=[0];

% matrice référence pour R3
Ig0_3 = Ig1_3(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI);
Ig0_3(Ig0_3>Imax)=[0];
```

```
Ig0_3(Ig0_3<Imin)=[0];

%% affichage de la zone de calcul sur la première photo du dossier pour chaque↙
répétition
% affichage pour R1
figure('Name','Zone etude') % titre de la figure
imshow(Im1_1) % affiche la figure Im1_1
title('Regions of interest test1') % titre du graphique
hold on
plot(x, y, 'r-', 'LineWidth', 2); % traçage de la zone sur l'image
hold off

% affichage pour R2
figure('Name','Zone etude')
imshow(Im1_2)
title('Regions of interest test1')
hold on
plot(x, y, 'r-', 'LineWidth', 2);
hold off

% affichage pour R3
figure('Name','Zone etude')
imshow(Im1_3)
title('Regions of interest test1')
hold on
plot(x, y, 'r-', 'LineWidth', 2);
hold off

%% calcul du coefficient de mélange pour chaque photo du dossier (entre a et c) pour↙
chaque répétition
%calculs pour R1
for i = a : c
    %% initialisation
    filename = strcat('R1\',srcFiles_1(i).name); % ouverture du dossier à traiter
    I = imread(filename); % lecture des photos du dossier
    Im = double(I); % transformation de la matrice image en matrice algébrique
    Igr = Im(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI); % délimitation de la zone de calcul

    %% Méthode de suppression préventionnnelle des points noirs ou points clairs de↙
la zone de calcul
    % Les points noirs (I < Imin) et les points clairs (I > Imax) sont enregistrés↙
dans une matrice binaire
    % avec la valeur 0.
    % Les autres éléments de la matrice binaire ont la valeur 1.
    % Chaque matrice de l'image traitée est multipliée (.*) par la matrice binaire.
    % Ensuite les valeurs 0 de la matrice sont supprimés.

    % limitation des valeurs du niveau de gris (I) dans la plage Imin < I < Imax
    Igr(Igr>Imax)=[0]; % les valeurs au-dessus de Imax prennent la valeur 0
    Igr(Igr<Imin)=[0]; % les valeurs en-dessous de Imin prennent la valeur 0

    % binarisation
    B1 =(Igr*0+1).*Igr.*Ig0_1; % enregistrement des points noirs et clairs sous la↙
forme "0"
```

```
    B1(B1>1)=[1]; % enregistrement des autres éléments sous la forme de 1

    % suppression des bulles de la zone de calcul
    Igr1_1=Igr.*B1; % multiplication de la matrice de niveau de gris par la matrice↙
binaire
    Igr1_1(Igr1_1==0)=[]; % suppression des "0" de la matrice

    % suppression des bulles de la matrix de référence
    Ig01_1=Ig0_1.*B1; % multiplication de la matrice référence par la matrice↙
binaire
    Ig01_1(Ig01_1==0)=[]; % suppression des "0" de la matrice d'image

    % initialisation de la matrice du mélange homogène
    B_1 =Igr1_1*0+Ihm;

    %% calcul du coefficient de mélange
    A=length(Igr1_1); % calcul du nombre d'éléments dans la matrice
    C_1=Igr1_1-B_1; % soustraction de la matrice de l'image traitée par la matrice↙
du mélange homogène
    C0_1=Ig01_1-B_1; % soustraction de la matrice de référence sans US par la↙
matrice du mélange homogène
    Cc_1=(C_1.*C_1); % mise au carré de chaque élément de C_1
    Cc0_1=(C0_1.*C0_1); % mise au carré de chaque élément de C_0
    Me_1(i)=1-sqrt(sum(Cc_1(:))/A)/sqrt(sum(Cc0_1(:))/A); % calcul du coefficient de↙
mélange
end

%calculs pour R2
for i = a : c
    filename2 = strcat('R2\',srcFiles_2(i).name);
    I2 = imread(filename2);
    Im2 = double(I2);
    Igr_2 = Im2(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI);

    Igr_2(Igr_2>Imax)=[0];
    Igr_2(Igr_2<Imin)=[0];

    B2 =(Igr_2*0+1).*Igr_2.*Ig0_2;
    B2(B2>1)=[1];

    Igr1_2=Igr_2.*B2;
    Igr1_2(Igr1_2==0)=[];

    Ig01_2=Ig0_2.*B2;
    Ig01_2(Ig01_2==0)=[];

    B_2 =Igr1_2*0+Ihm;

    A=length(Igr1_2);
    C_2=Igr1_2-B_2;
    C0_2=Ig01_2-B_2;
    Cc_2=(C_2.*C_2);
    Cc0_2=(C0_2.*C0_2);
    Me_2(i)=1-sqrt(sum(Cc_2(:))/A)/sqrt(sum(Cc0_2(:))/A);
```

```
end

%calculs pour R3
for i = a : c
    filename3 = strcat('R3\',srcFiles_3(i).name);
    I3 = imread(filename3);
    Im3 = double(I3);
    Igr_3 = Im3(yminROI:ymaxROI, xminROI:xmaxROI);

    Igr_3(Igr_3>Imax)=[0];
    Igr_3(Igr_3<Imin)=[0];

    B3 =(Igr_3*0+1).*Igr_3.*Ig0_3;
    B3(B3>1)=[1];

    Igr1_3=Igr_3.*B3;
    Igr1_3(Igr1_3==0)=[];

    Ig01_3=Ig0_3.*B3;
    Ig01_3(Ig01_3==0)=[];

    B_3 =Igr1_3*0+Ihm;

    A=length(Igr1_3);
    C_3=Igr1_3-B_3;
    C0_3=Ig01_3-B_3;
    Cc_3=(C_3.*C_3);
    Cc0_3=(C0_3.*C0_3);
    Me_3(i)=1-sqrt(sum(Cc_3(:))/A)/sqrt(sum(Cc0_3(:))/A);
end

%% calculs des moyennes et de l'écart-type
% suppression de tous les points avant "a=600" pour chaque répétition
Me_1(Me_1==0)=[];
Me_2(Me_2==0)=[];
Me_3(Me_3==0)=[];

% calcul de la moyenne temporelle US du coefficient de mélange pour chaque
% répétition
Cm_1=mean(Me_1(:));
Cm_2=mean(Me_2(:));
Cm_3=mean(Me_3(:));

Cm=mean([Cm_1 Cm_2 Cm_3]); % Calcul de la moyenne des trois répétitions
Ec=std([Cm_1 Cm_2 Cm_3]); % Calcul de l'écart-type des trois répétitions
donnes=[Cm Ec] % conservation des résultats dans une matrice

%% sauvegarde des résultats
dlmwrite('coefficient_de_melange.txt',donnes,'delimiter',' '); % génère un fichier↙
txt des résultats
```

A.3 Programme Matlab pour le calcul de la différence des rapports surfaciques normalisés

17/01/23 13:17 C:\Users\louis...\prgrm_rsn_qv20_60pc.m 1 of 7

```
%% réinitialisation
clear all % suppression des données précédentes
close all % fermeture des figures précédentes
clc % vidange de la fenêtre de nettoyage

%% coordonnes de la zone carré de calcul dans la zone de l'eau distillée
dxminROI = 105; % position x (colonne) du point tout en haut à gauche du carré
dyminROI = 103; % position y (ligne) du point tout en haut à gauche du carré
dxmaxROI = 530; % position x (colonne) du point tout en bas à droite du carré
dymaxROI = dyminROI+20;  % position y (ligne) du point tout en bas à droite du carré

%% coordonnees de la zone carré de calcul dans la suspension
pxminROI = 105; % position x (colonne) du point tout en haut à gauche du carré
pyminROI = 129; % position y (ligne) du point tout en haut à gauche du carré
pxmaxROI = 530; % position x (colonne) du point tout en bas à droite du carré
pymaxROI = pyminROI+20; % position y (ligne) du point tout en bas à droite du carré

%% coordonnees de la zone carré de calcul de l'ensemble du canal
dpxminROI = 103; % position x (colonne) du point tout en haut à gauche du carré
dpyminROI = 101; % position y (ligne) du point tout en haut à gauche du carré
dpxmaxROI = 532; % position x (colonne) du point tout en bas à droite du carré
dpymaxROI = 151;  % position y (ligne) du point tout en bas à droite du carré

%% vecteurs pour delimiter la zone de calcul de l'eau distillée
dx = [dxminROI, dxmaxROI, dxmaxROI, dxminROI, dxminROI]; % vecteur pour les↙
positions x
dy = [dyminROI, dyminROI, dymaxROI, dymaxROI, dyminROI]; % vecteur pour les↙
positions y

%% vecteurs pour delimiter la zone de calcul de la suspension
px = [pxminROI, pxmaxROI, pxmaxROI, pxminROI, pxminROI]; % vecteur pour les↙
positions x
py = [pyminROI, pyminROI, pymaxROI, pymaxROI, pyminROI]; % vecteur pour les↙
positions y

%% vecteurs pour delimiter la zone de calcul de l'ensemble du canal
dpx = [dpxminROI, dpxmaxROI, dpxmaxROI, dpxminROI, dpxminROI]; % vecteur pour les↙
positions x
dpy = [dpyminROI, dpyminROI, dpymaxROI, dpymaxROI, dpyminROI]; % vecteur pour les↙
positions y

%% constantes de clcul
Ib=140 % valeur du niveau de gris pour la binarisation
ad=30  % nombre de photos pour l'initialisation
fps=30 % nombre d'images par seconde
tp=5.15 % temps de passage pour 20 ml/min [s]


%% initialisation des dossiers pour les trois répétions
srcFiles_1 = dir('R1\*.tiff'); % répertoriage des photos de la première répetition↙
(R1) de l'essai
nbf1=length(srcFiles_1); % nombre de photo exacte dans le dossier R1

srcFiles_2 = dir('R2\*.tiff'); % répertoriage des photos de la deuxième répetition↙
```

```
(R2) de l'essai
nbf2=length(srcFiles_2); % nombre de photo exacte dans le dossier R2

srcFiles_3 = dir('R3\*.tiff'); % répertoriage des photos de la troisième répetition↙
(R3) de l'essai
nbf3=length(srcFiles_3); % nombre de photo exacte dans le dossier R3

nbf=min([nbf1 nbf2 nbf3]); % prend la valeur minimale des trois nbf

%% initialisation de l'image de visualisation des zones de calcul pour chaque↙
repetition
% initialisation pour R1
Im1_1 = imread('R1\R10001.tiff'); % lecture de la première image du dossier R1
Ig1_11 = double(Im1_1); % transformation de la matrice image en matrice de nombre
I1=Ig1_11.*0; % création de la matrice zéros pour R1

% initialisation pour R2
Im2_1 = imread('R2\R20001.tiff');
Ig2_11 = double(Im2_1);
I2=Ig2_11.*0;

% initialisation pour R3
Im3_1 = imread('R3\R30001.tiff');
Ig3_11 = double(Im3_1);
I3=Ig3_11.*0;

%% affichages des Zones de calcul
% affichage pour R1
f1=figure('Name','Zc et Zd') % nom de la figure
imshow(Im1_1) % affichage de la figure Im1_1
title('Regions of interest test1') % titre du graphique
hold on
plot(px, py, 'r-', 'LineWidth', 2); % traçage de la zone de calcul de l'eau↙
distillée sur le graphique
plot(dx, dy, 'b-', 'LineWidth', 2); % traçage de la zone de calcul de la suspension↙
sur le graphique
plot(dpx, dpy, 'g-', 'LineWidth', 2); % traçage de la zone de calcul de la↙
suspension sur le graphique
hold off

% affichage pour R2
f2=figure('Name','Zp')
imshow(Im2_1)
title('Regions of interest test1')
hold on
plot(px, py, 'r-', 'LineWidth', 2);
plot(dx, dy, 'b-', 'LineWidth', 2);
hold off

% affichage pour R3
f3=figure('Name','Zp')
imshow(Im3_1)
title('Regions of interest test1')
hold on
```

```
plot(px, py, 'r-', 'LineWidth', 2);
plot(dx, dy, 'b-', 'LineWidth', 2);
hold off

%% initialisations des matrices de calcul pour la suspension
% délimitation de la zone de calcul de la suspension pour les trois
% répétitilon
pI1=I1(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI);
pI2=I2(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI);
pI3=I3(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI);

%% calculs des matrices initiales
% calculs pour R1
for i = 1 : ad
    pI1_1=pI1; % changement de variable pour conserver la valeur pI1
    filename_1 = strcat('R1\',srcFiles_1(i).name); % ouverture et organisation du↙
dossier des photos
    Ii= imread(filename_1); % lecture des photos du dossier
    Iit=double(Ii); % transformation de la matrice image en matrice algébrique

    %% Binarisation
    %% addition de la matrice de la zone de suspension pour chaque image
    pI=Iit(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI); % délimitation de la zone de↙
calcul
    pI(pI==Ib)=[1]; % les valeurs égalent à Ib deviennent égales à 1
    pI(pI<Ib)=[1]; % les valeurs inférieures à Ib deviennent égales à 1
    pI(pI>Ib)=[0]; % les valeurs supérieures à Ib deviennent égales à 0
    pI1=pI1_1+pI; % addition des matrices précédentes
end

% calculs pour R2
for i = 1 : ad
    pI2_1=pI2;
    filename_2 = strcat('R2\',srcFiles_2(i).name);
    Ii= imread(filename_2); % ouvre le fichier a traiter
    Iit=double(Ii);

    %% Binarisation
    %% additionne la matrix de Zp pour chaque image
    pI=Iit(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI);
    pI(pI==Ib)=[1];
    pI(pI<Ib)=[1];
    pI(pI>Ib)=[0];
    pI2=pI2_1+pI;
end

% calculs pour R3
for i = 1 : ad
    pI3_1=pI3;
    filename_3 = strcat('R3\',srcFiles_3(i).name);
    Ii= imread(filename_3); % ouvre le fichier a traiter
    Iit=double(Ii);

    %% Binarisation
```

```
    %% aditionne la matrix de Zp pour chaque image
    pI=Iit(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI);
    pI(pI==Ib)=[1];
    pI(pI<Ib)=[1];
    pI(pI>Ib)=[0];
    pI3=pI3_1+pI;
end

%% Calcul du rapport surfacique de référence sans US
io_pI1=pI1./ad; % calcul de la moyenne temporelle de la matrice de référence sans US pour R1
i_pI1=sum(io_pI1(:))/length(io_pI1(:)); % calcul du rapport surfacique de référence sans US pour R1

io_pI2=pI2./ad; % calcul de la moyenne temporelle de la matrice de référence sans US pour R2
i_pI2=sum(io_pI2(:))/length(io_pI2(:)); % calcul du rapport surfacique initial sans US pour R2


io_pI3=pI3./ad; % calcul de la moyenne temporelle de la matrice de référence sans US pour R3
i_pI3=sum(io_pI3(:))/length(io_pI3(:)); % calcul du rapport surfacique initial sans US pour R3

%% f(tn)=Rsn_us

for i = 1 : nbf
    filename_1 = strcat('R1\',srcFiles_1(i).name); % ouverture et organisation du dossier des photos
    Ii= imread(filename_1); % lecture des photos du dossier

    %% binarisation
    Iit=double(Ii); % transformation de la matrice image en matrice algébrique
    Iit(Iit==Ib)=[1]; % les valeurs égalent à Ib deviennent égales à 1
    Iit(Iit<Ib)=[1]; % les valeurs inférieures à Ib deviennent égales à 1
    Iit(Iit>Ib)=[0]; % les valeurs supérieures à Ib deviennent égales à 0

    %% délimitation des zones de calcul
    dI=Iit(dyminROI:dymaxROI, dxminROI:dxmaxROI); % délimitation de la zone de calcul pour l'eau distillée
    pI=Iit(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI); % délimitation de la zone de calcul pour la suspension
    dpI=Iit(dpyminROI:dpymaxROI, dpxminROI:dpxmaxROI); % délimitation de la zone de calcul pour la zone de mélange

    %% calcul de la différence des rapports surfaciques normalisés
    i_Rs1=sum(pI(:))/length(pI(:)); % calcul du rapport surfacique dans la zone de suspension
    Rsd1=sum(dI(:))/length(dI(:)); % calcul du rapport surfacique dans la zone de l'eau distillée
    Rsn1(i)=abs(i_Rs1-Rsd1)/i_pI1; % calcul de la différence des rapports surfaciques
```

```
    %% Calcul de la somme (N_1) de la matrice de la zone de mélange
    N1_1(i)=sum(dpI(:)); % calcul de la somme de la matrice

    %% Calculs temporels
    t1(i)=i/fps; % calcul du temps
    tn(i)=i/fps/tp; % calcul du temps normalisé
end

for i = 1 : nbf
    filename_2 = strcat('R2\',srcFiles_2(i).name);
    Ii= imread(filename_2);

    %% binarisation
    Iit=double(Ii);
    Iit(Iit==Ib)=[1];
    Iit(Iit<Ib)=[1];
    Iit(Iit>Ib)=[0];

    %% délimitation des zones de calcul
    dI=Iit(dyminROI:dymaxROI, dxminROI:dxmaxROI);
    pI=Iit(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI);
    dpI=Iit(dpyminROI:dpymaxROI, dpxminROI:dpxmaxROI);

    %% calcul de la différence des rapports surfaciques normalisés
    i_Rs2=sum(pI(:))/length(pI(:));
    Rsd2=sum(dI(:))/length(dI(:));
    Rsn2(i)=abs(i_Rs2-Rsd2)/i_pI2;

    %% Calcul de la somme (N_1) de la matrice de la zone de mélange
    N1_2(i)=sum(dpI(:));
end

for i = 1 : nbf
    filename_3 = strcat('R3\',srcFiles_3(i).name);
    Ii= imread(filename_3);

    %% Binarisation
    Iit=double(Ii);
    Iit(Iit==Ib)=[1];
    Iit(Iit<Ib)=[1];
    Iit(Iit>Ib)=[0];

    %% délimitation des zones de calcul
    dI=Iit(dyminROI:dymaxROI, dxminROI:dxmaxROI);
    pI=Iit(pyminROI:pymaxROI, pxminROI:pxmaxROI);
    dpI=Iit(dpyminROI:dpymaxROI, dpxminROI:dpxmaxROI);

    %% calcul du rapport surfacique
    i_Rs3=sum(pI(:))/length(pI(:));
    Rsd3=sum(dI(:))/length(dI(:));
    Rsn3(i)=abs(i_Rs3-Rsd3)/i_pI3;

    %% Calcul de la somme (N_1) de la matrice de la zone de mélange
    N1_3(i)=sum(dpI(:));
```

```
end

%% calcul des myennes et de l'écart-type
% calcul des moyennes pour les trois répétions
Rsn=mean([Rsn1; Rsn2; Rsn3]);
Rsn_1=mean([Rsn2; Rsn3]);
N1=mean([N1_1; N1_2; N1_3]);

% calcul de l'écart-type pour les trois répétions
Ec_Rrsn=std([Rsn1; Rsn2; Rsn3]);
Ec_Rn1=std([N1_1; N1_2; N1_3]);

%% enregistrement des résultats
donnees_1=[tn; Rsn1; Rsn2; Rsn3];
donnees_2=[tn; Rsn];
donnees_3=[tn; N1_1; N1_2; N1_3];
donnees_4=[tn; N1];

%% graphiques
f1=figure('Name','f(tn)=Rsn'); % titre de la figure
hold on
% traçage des coubes "f(tn)=Rsn" pour les trois répétitions
scatter(tn,Rsn1);
scatter(tn,Rsn2);
scatter(tn,Rsn3);
axis([0 3 0 1.5]); % limites de l'axe des abscisses et des ordonnées
title('Evolution au cours du temps de Rs_{n}'); % titre du graphique
xlabel('t/tp'); % titre de l'axe des abscisses
ylabel('Rs_{n}'); % titre de l'axe des ordonnées
legend('R1','R2','R3'); % légende des trois courbes
hold off

f2=figure('Name','f(tn)=Rsn'); % titre de la figure
hold on
scatter(tn,Rsn_1); % traçage de la courbe moyenne "f(tn)=Rsn" des trois répétions
axis([0 3 0 1.5]); % limites de l'axe des abscisses et des ordonnées
title('Evolution Rsn'); % titre du graphique
xlabel('t/tp[-]'); % titre de l'axe des abscisses
ylabel('Rsn_us [-] '); % titre de l'axe des ordonnées
hold off

f3=figure('Name','f(tn)=N1'); % titre de la figure
hold on
% traçage des coubes "f(tn)=N1" pour les trois répétitions
scatter(tn,N1_1);
scatter(tn,N1_2);
scatter(tn,N1_3);
title('Evolution au cours du temps de Rs_{n}'); % titre du graphique
xlabel('t/tp'); % titre de l'axe des abscisses
ylabel('N1'); % titre de l'axe des ordonnées
legend('R1','R2','R3'); % légende du graphique
hold off

f4=figure('Name','f(tn)=N1'); % titre de la figure
```

```
hold on
scatter(tn,N1); % traçage de la courbe moyenne "f(tn)=N1" des trois répétions
title('Evolution au cours du temps de N1}'); % titre du graphique
xlabel('t/tp'); % titre de l'axe des abscisses
ylabel('N1'); % titre de l'axe des ordonnées
hold off

%% sauvegarde des résultats

% sauvegarde des figures en fichier fig
saveas(f1,'Rsn_trois_essais.fig');
saveas(f2,'Rsn.fig');
saveas(f3,'N1_trois_essais.fig');
saveas(f4,'N1.fig');

% sauvegarde des matrices en fichier txt
dlmwrite('Rsn_trois_essais.txt',donnees_1,'delimiter',' ');
dlmwrite('Rsn.txt',donnees_2,'delimiter',' ');
dlmwrite('N1_trois_essais.txt',donnees_3,'delimiter',' ');
dlmwrite('N1.txt',donnees_4,'delimiter',' ');
```

A.4 Écart-type de répétition pour les figures temporelles

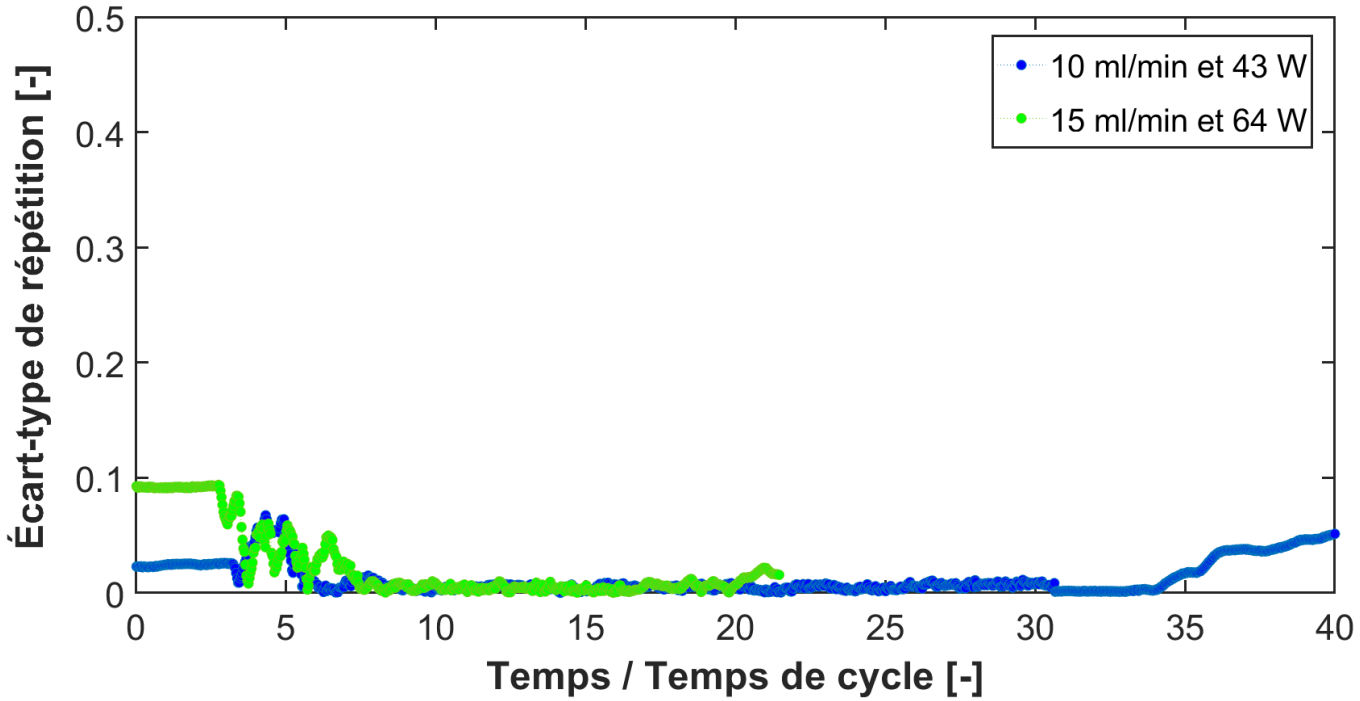


FIGURE 3.35 – Écart-type de répétition pour les courbes de la figure 3.12.

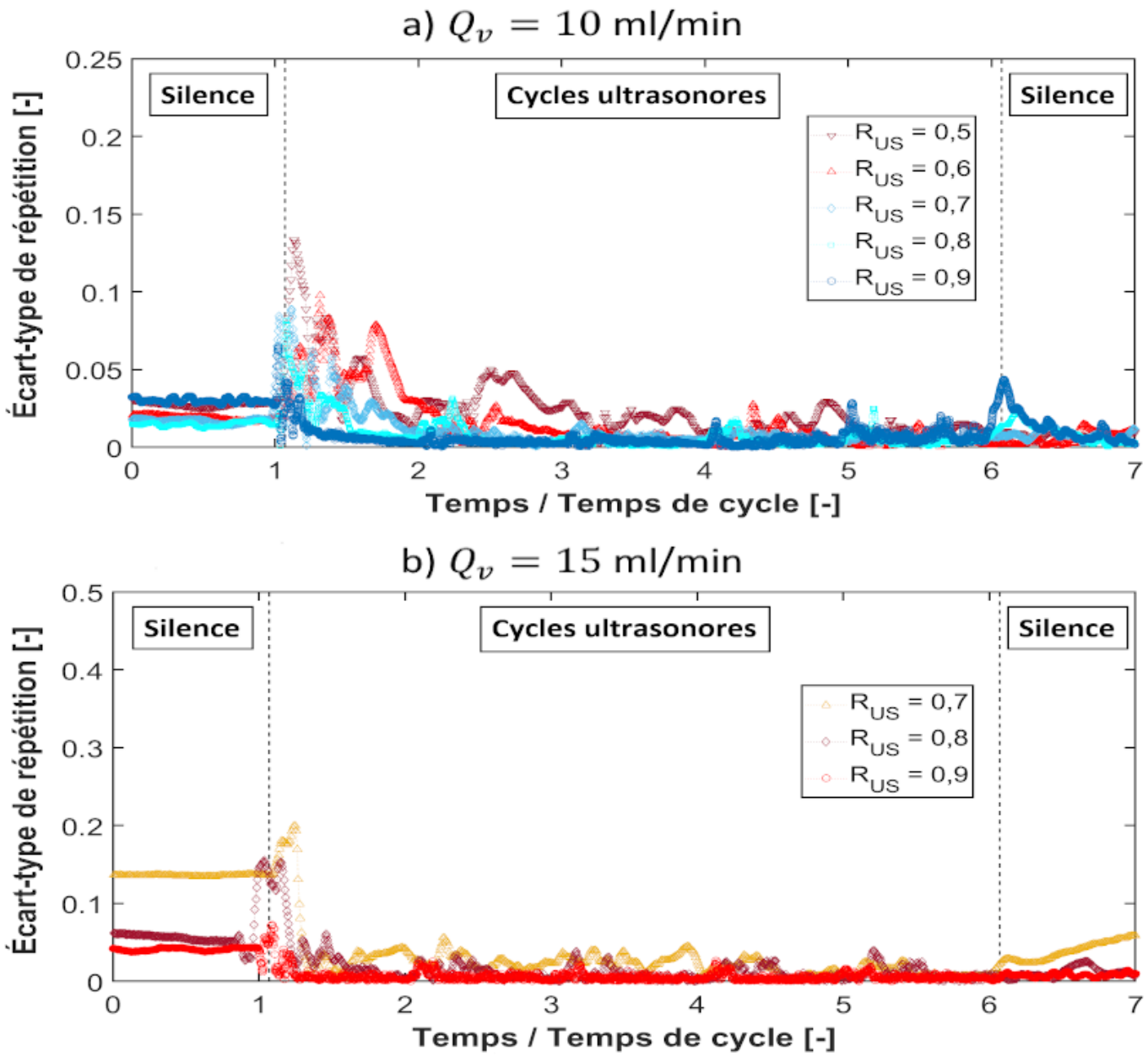


FIGURE 3.36 – Écart-type de répétition pour les courbes de les figures 3.13 et 3.14.

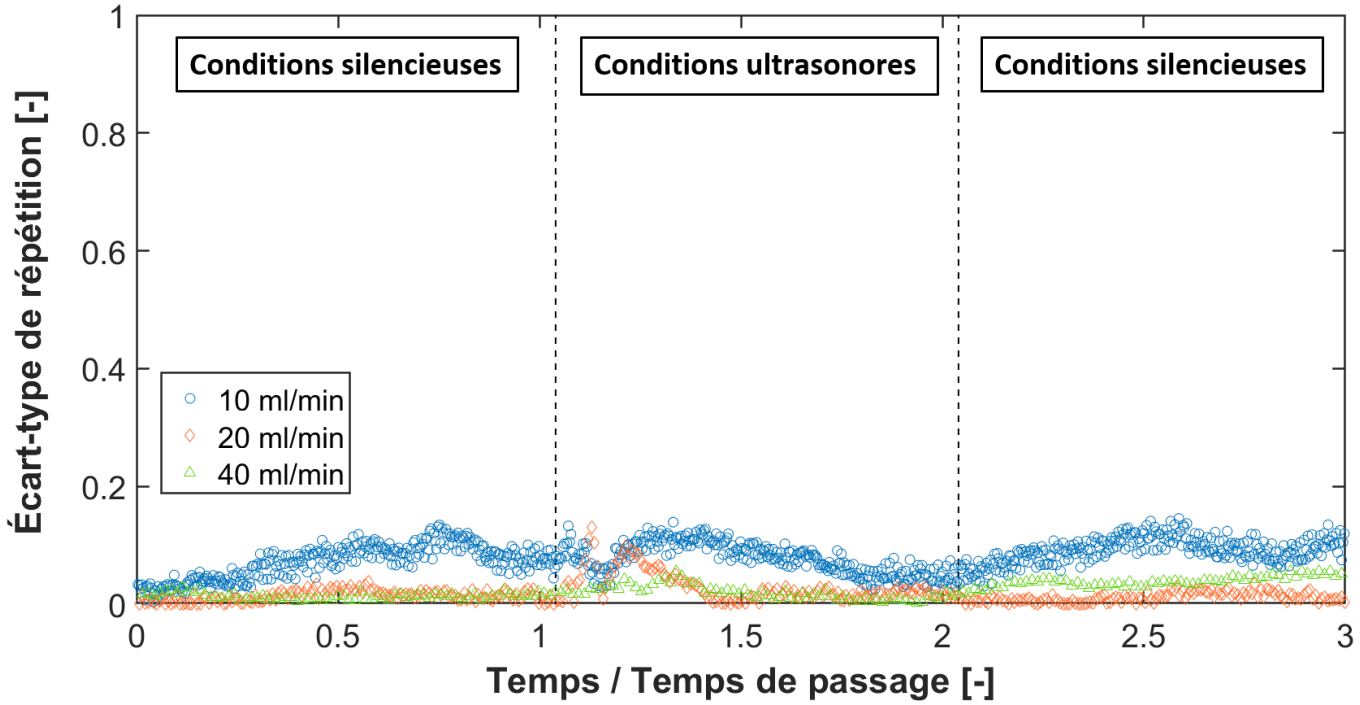


FIGURE 3.37 – Écart-type de répétition pour les courbes de la figure 3.21.

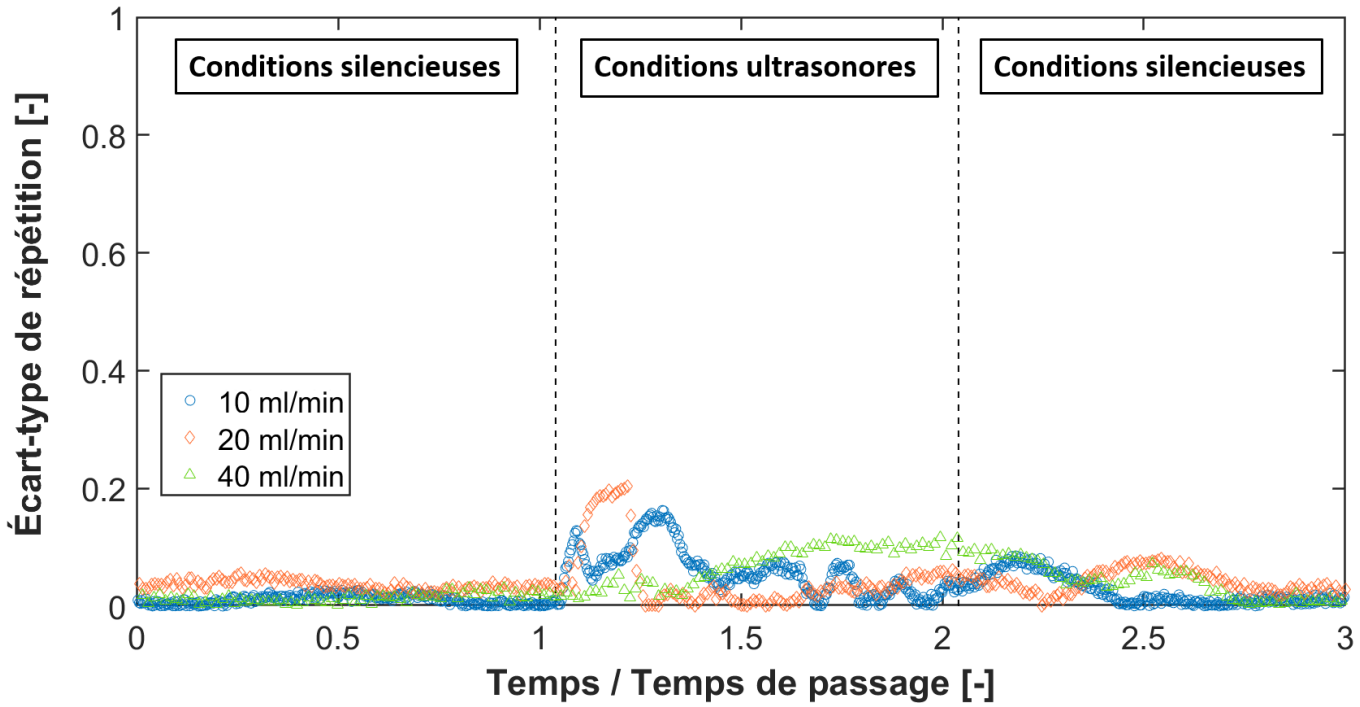


FIGURE 3.38 – Écart-type de répétition pour les courbes de la figure 3.22.

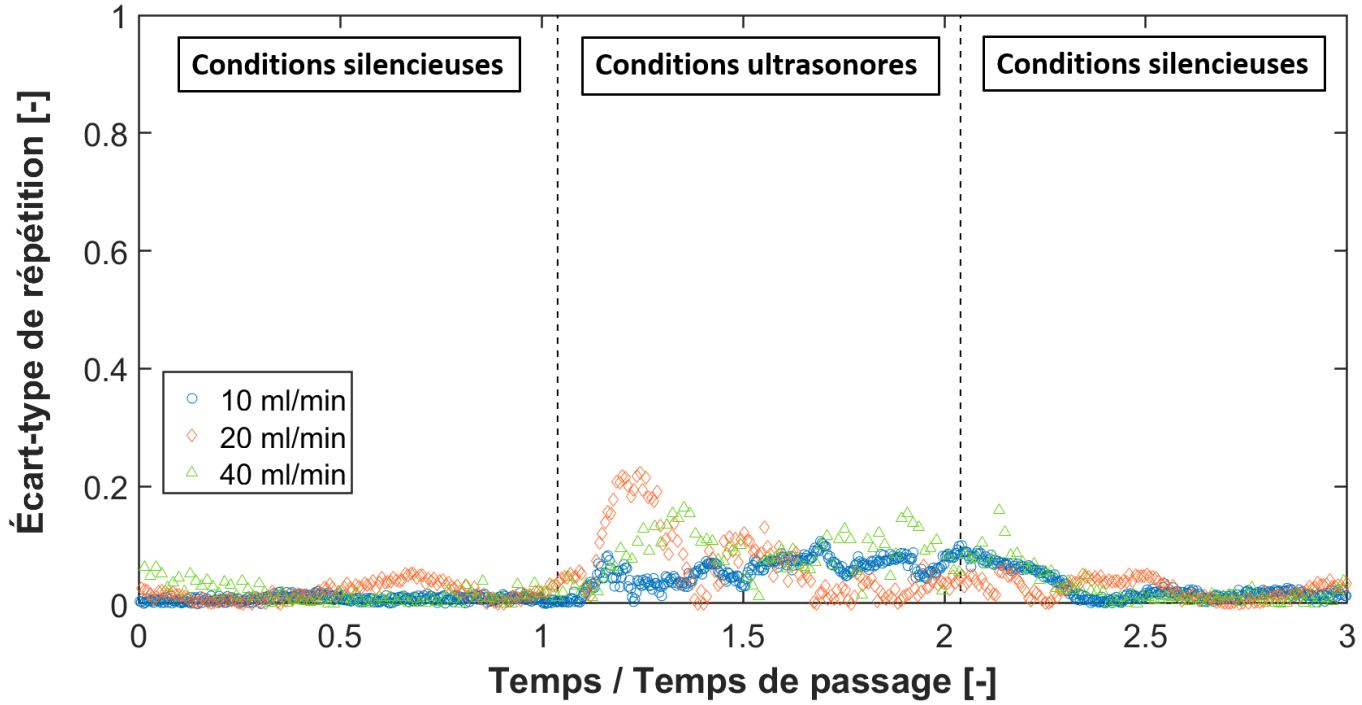


FIGURE 3.39 – Écart-type de répétition pour les courbes de la figure 3.23.

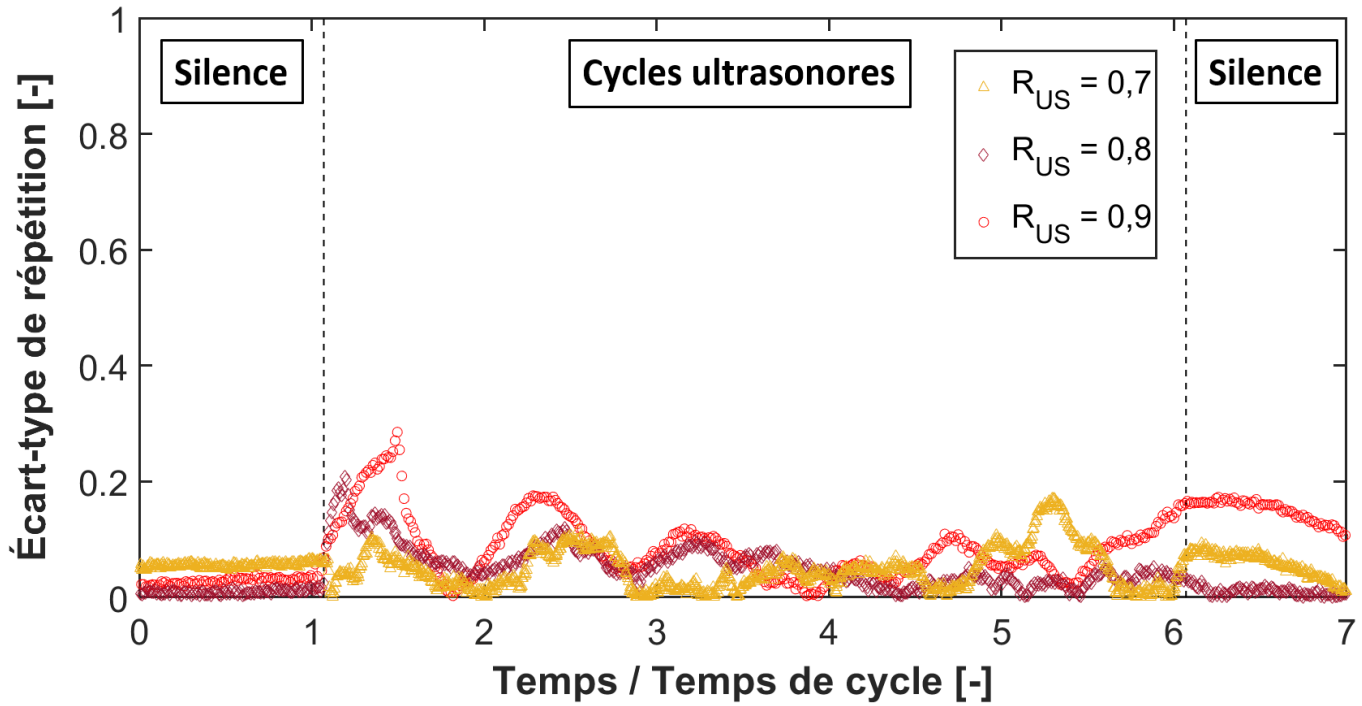


FIGURE 3.40 – Écart-type de répétition pour les courbes de la figure 3.27.

A.5 article : "Intensification of mixing in an ultrasonic flow reactor"

Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 183 (2023) 109212

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing - Process Intensification

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

Intensification of mixing in an ultrasonic flow reactor

Louis Ahoure [a,b,c,*], Odin Bulliard-Sauret [d], Christophe Andre [a,b], Julie Bergraser [e], Marion Gaudeau [e], S. Amir Bahrani [c,*]

[a] HEI Junia Hauts de France, 13 Rue de Toul, 59014 Lille Cedex, France
[b] INRAE - UMET PIHM, 369 Rue Jules Guesde, 59650 Villeneuve-d'Ascq, France
[c] IMT Nord Europe, Institut Mines Télécom, Univ. Lille, Center for Energy and Environment, F-59000 Lille, France
[d] Université Grenoble-Alpes, CNRS, Grenoble INP, LEGI, F-38000 Grenoble, France
[e] MINAKEM Recherche, 145 Chem. des Lilas,59310 Beuvry-la-Forêt, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Mixing intensification
Flow ultrasonic reactor
Optimum energy consumption

ABSTRACT

The aim of the project including this study is to provide a methodology facilitating the scaling up of ultrasonic flow reactors. To achieve this goal, the philosophy consists in developing lab size ultrasonic flow reactors, in which chemical process could be developed, stackable in parallel to reach industrial production volumes. The first step of this research project is to characterize the flow and the mixing within the 30 kHz vibrating walls of a millimetric-sized channel prototype specifically developed for this project. Mixing performances of this channel are measured by imaging the mixing between distilled water and brilliant blue dye solution thanks to a camera. Images grey scale levels are linked to concentration field of brilliant blue in water thanks to a calibration. Tests are done with and without ultrasonic waves for Reynolds number ranging from 5.2 to 130.6 and electrical power of the ultrasonic transducers ranging from 4 to 64 W. The study has shown mixing enhancement thanks to ultrasound. The mixing quality decreases as flow rate increases while asymptotically increases as the electrical power increase. The optimal electrical power divided by the flow rate has been found equal to 260 J/ml for the best reached mixing efficiency equal to 0.9 (maximum theoretical mixing efficiency is 1).

1. Introduction

Research on flow reactors with channels of hydraulic diameters in the millimetre or micrometre range has boomed these last years, in different fields, like biology, pharmaceutics and chemistry [1]. Their large surface-to-volume ratio allows a better process safety [2,3] and ensures better performance in terms of heat [4] and mass transfer [5]. However, due to the mean residence times imposed by the chemical reaction rate and the desire to reduce pressure drop, the flow rates are usually low, resulting in a laminar regime with low Reynolds numbers. In this context, the governing phenomena of mixing is diffusion and not advection, resulting in poor performances in terms of the thermal and species mixing rate. To overcome this disadvantage, the passive or active techniques can be proposed as intensifications of mixing phenomena [6]. However, the use of passive mixers can increase the risk of plugging intrinsic to small channel sizes, for example when processing liquid/-solid mixing [7]. As a result, the application of mechanical forcing [8] or ultrasound source [7–9] as an active method seem to be of great interest for process intensification.

Indeed, ultrasonic waves mainly generate two acoustic phenomena named acoustic streaming [10] and acoustic cavitation [11]. The first one is produced because of acoustic waves energy dissipation within the medium (Eckart streaming) or near vibrating walls or bubbles, the fluid following wall displacement and generating vortex (Schlichting streaming). Acoustic cavitation is produced when acoustic wave pressure amplitude goes below a certain threshold mainly determined by parameters such as vapour pressure and tensile strength of the medium liquid and impurities or crevice which allow bubble nucleation. Those two phenomena have proven their ability to enhance convective heat [12–14] and mass transfer [15,16] in channels flows. Furthermore, acoustic cavitation in well known for anti-scaling effects [17]. It also has been proven that acoustic cavitation and streaming enhances turbulence rates within duct flows in comparison with flows in silent (no ultrasound) [12-14,18-20] conditions. When applied in laminar flows, ultrasound effects (cavitation and streaming) allow to reach turbulent like velocity profiles and turbulent kinetic energy and heat transfer coefficient values similar to those obtained for Reynolds number ranging from 10,000 to 40,000 [13,18,19]. In terms of heat transfer enhancement, this corresponds to a maximal increase of 250% [13]. For all these

* Corresponding authors.
E-mail addresses: louis.ahoure.etu@univ-lille.fr (L. Ahoure), amir.bahrani@imt-nord-europe.fr (S.A. Bahrani).

https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109212
Received 4 August 2022; Received in revised form 21 October 2022; Accepted 15 November 2022
Available online 19 November 2022
0255-2701/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature

C	concentration [mol/l]
C_n	normalized concentration
$C_{experiment}$	experimental concentration [mol/l]
C_{max}	maximum concentration [mol/l]
C_{min}	minimum concentration [mol/l]
$D_{B,\ e}$	diffusion coefficient of brilliant blue in water [m^2/s]
d_h	hydraulic diameter [m]
E_{US}	standard deviation centred on the homogeneous mixture for ultrasonic conditions
E_0	standard deviation centred on the homogeneous mixture for silent conditions
e	channel width [m]
e_v	electrical energy density [J/ml]
$e_{v,\ opt}$	threshold electrical energy density [J/ml]
h	rectangular duct height [m]
I_{max}	Maximum value of the grey scale in the channel
I_{min}	Minimum value of the grey scale in the channel
I_{US}	grey scale value in the presence of ultrasound
I_0	grey scale value without ultrasound
I_∞	grey scale value for a homogeneous mixture
i	pixel
N	number of pixels
Or	origin
P_{elec}	electrical power consumed to generate the ultrasound [W]
$P_{elec,\ opt}$	optimal electrical power consumed to generate the ultrasound [W]
Pe	Peclet number
Q_v	mean flowrate [ml/min]
Re	Reynolds number
ROI	region of interest
Std	standard deviation
t_m	mixing time [s]
US	ultrasound
v	velocity [mm/s]
x	longitudinal position on the channel [mm]
y	transverse position on the channel [mm]
z	position in the channel height [mm]
Z_c	coloured fluid flow zone
Z_d	distilled water circulation zone
$Z_{d,f}$	distilled water circulation zone at the end of the channel
Z_f	Zone at the end of the channel
ρ	density [kg/m^3]
η	mixing efficiency
μ	dynamic viscosity [Pa × s]

reason ultrasonic waves seems to be of great interest in order to develop flow reactors, for which heat, and mass transfer and clogging issues management are the main problems.

Three types of ultrasonic milli and micro flow reactors are frequently found in the literature. The first is a serpentine (or coil) reactor, which consist of a long channel in contact with one or more vibrating plates. Dong et al. [3] studied clogging in the aerobic photocatalytic oxidation of benzyl alcohol activated by TiO_2 particles exposed to UV-A irradiation. A borosilicate glass capillary with an inner diameter of 2.2 mm and a length of 4.1 m was wrapped around the surface of a 144 mm diameter disc irradiated at an ultrasonic frequency of 20 kHz. Ultrasound allowed mixing between liquid and solid with a better distribution of the suspended particles. In addition, the absorption of photons by the semi-conducting catalyst was intensified, resulting in an increase of 3.6 times for reaction efficiency. Zhao et al. [5] studied the synergistic effects of gas agitation and ultrasound on mass transfer between immiscible liquids, demonstrating improved extraction of vanillin from an aqueous toluene solution. An aluminium and polycarbonate capillary with a cross-section of 1 × 1 mm and a length of approximately 120 mm, placed on a vibrating plate at a frequency of 20 kHz, was used. The combination of gas and ultrasound allowed to intensify the mass transfer up to 80% between two immiscible liquids by increasing the transfer coefficient from 2 to 8.

The second type of ultrasonic flow reactors are reactors immersed in a thermoregulated ultrasonic bath (water). In this configuration, the ultrasonic horn is not in direct contact with the channel. Manickam et al. [21] studied the generation of a water/oil nano emulsion in a coil of 1 mm diameter and 34 cm long immersed in a 35 kHz ultrasonic bath. This study showed that the mean flow rate and the intensity of the acoustic field influence the droplet size of the dispersed phase in the emulsion. Valitov et al. [22] studied the sonocristallisation of adipic acid in a channel of 3.2 mm diameter and 9 mm long immersed in a water bath. 0.5 mm above the centre of the channel is arranged an ultrasound horn of diameter ≈ 11 mm delivering an acoustic field of 20 kHz. This second study showed that ultrasound mixing results in a more homogeneous size distribution and a smaller average crystal size.

The third type of ultrasonic flow reactors are made of a channel fixed on the vibrating surface of the ultrasonic transducer. Jo and Guldiken [23] studied, the mixing of two fluids (fluorescent dye solution and deionized water) under 13.3 MHz ultrasonic waves in a channel whom cross-section is equal to 0.15 × 0.08 mm^2 and a length equal to 9 mm. Nam et al. [24] performed a similar study for 9.2 MHz ultrasonic waves conditions and a rectangular duct whom width is equal to 0.3 mm. In these two studies, the mixing performances of the devices are quantified by determining the light emitted by the fluorescent particles whom intensity is directly related to fluorescent particles concentration. Both of these studies showed chemical species mixing enhancement when the power of ultrasonic waves increases, and a degradation of mixing when the mean flow rate increases.

One of the main challenges for ultrasonic flow reactors is the scaling up from lab scale to industrial one. Indeed, ultrasonic flow reactors presented in the literature mainly develop small scale production volumes. The present research project aims to develop a methodology associated with a specific setup within it is possible to develop chemical process at the lab scale within one flow reactor canal, stackable to reach industrial production volumes. Parallelization of identical duct than ones used at lab scale should keep chemical and hydrodynamic behaviors during the scaling up process. To achieve this objective, a rectangular duct with walls vibrating at 30 kHz has been developed and characterized from the point of view of fluid mechanics and particularly in the point of view of its mixing performances of scalar quantities. In this paper, a dye concentration monitoring in water has been used as a marker of this scalar passive mixing. This article seeks to determine the flow rate / electrical power couples at the terminals of the ultrasonic transducer allowing to obtain the most homogeneous concentration of dye possible in this type of configuration of flow-reactor duct for the lower energy consumption.

2. Material and methods

The ultrasonic flow reactor used for this study could appear to be of the same as the third kind of ultrasonic flow reactors presented above, with the difference that in this study ultrasonic waves are directly emitted within the fluid by two vibrating walls (30 kHz) of the rectangular duct which are a part of the ultrasonic transducer. This direct wave emission to the fluid flow avoid impedance problems and maximise the amount of ultrasonic energy emitted into the fluid (see Section 2.1). The mixing enhancement is characterised thanks to the measurement of light

intensity crossing a water and Brilliant Blue solution (E133) mixing flow thanks to a CCD black and White camera. The influence of the mean volume flow rate (Q_v [ml/min]) and of the electrical power provided to the ultrasonic transducers (P_{elec} [W]) on the mixing efficiency is studied. The present study deals with passive scalar mixing of miscible fluids.

2.1. Expérimental set-up

Fig. 1.a shows an exploded view of the test section used as the vibrating channel of the ultrasonic flow reactor. One can see the ultrasonic rod in titanium in which the rectangular duct has been milled (1). The rod is mechanically bolted to PZT ceramics which produce ultrasonic waves. The Ceramics and the walls of the rectangular duct vibrate at a frequency of 30 kHz. The frequency range from 20 kHz to 100 kHz is known to produce acoustic cavitation bubbles [12–16], turbulent like behavior within laminar flow [18,19], turbulence enhancement [13] and strong anti-scaling effects [17]. All of these "low frequency ultrasound" effects combined to Schlichting acoustic streaming induced by the vibrating walls of the flow reactor duct, which well answer to flow reactors issues mentioned in introduction, are the reasons for the those of 30 kHz frequency ultrasonic waves. In order to allow visualisation of the mixing, the duct in sandwiched between two Plexiglas covers (see Fig. 1.a-covers 2 and 3). A top view of the vibrating channel, whose dimensions are 7 mm height (z direction), 5 mm wide (y direction) and 93 mm total length (x direction) of which 49 mm of mixing zone are illustrated in Fig. 1.b. The inlet of fluids is set to 2 mm as diameter. A 44 mm long steel plate (see Fig. 2.b) separates the two inlets in order to be able to quantify mixing enhancement due to ultrasound produced from laminar segregated flows. The steel plate also avoids perpendicular (z direction) fluid inlet conditions influence on mixing. Distilled water and Brilliant Blue solution are therefore in contact for 49 mm (x direction). The fluids exit the flow reactor through a 2 mm outlet hole as diameter.

Fig. 1.c shows the whole test bench. A syringe pump Chemyx Fusion 4000 (5) is used to produce the distilled water and Brilliant Blue solution flowrates. For each test done, distilled water and Brilliant Blue solution flow rates are equals, in consequence of what interfacial velocities between the two phases are considered equal to 0 m/s. Below the reactor duct, a luminous tablet (model "RS Pro-A4", 6), illuminates the channel with a homogeneous and constant light intensity. The camera (ImagingSource model "DMK23U618") is placed above the reactor duct and capture the light of the luminous tablet after its light goes through the liquid flow within the reactor duct. The resulting captured light intensity depends on Brilliant Blue concentration within the reactor flow du to light absorption by the colourant. The camera is equipped with a black and white CCD sensor (Sony model "ICX618ALA") and a Navitar objective (Aperture (Max): f/1.4, Min Object Distance: 7.9″, Design Format: 2/3″,7). It captures images at 30 frames per second.

An ultrasonic generator consisting of a power amplifier and a function generator (Sinaptec model"Nextgen") is connected to ultrasonic transducers. The ultrasonic generator is servo-controlled in electrical power imposed on the terminals of the PZT ceramics. The electrical power available ranges from 4 W to 64 W. This allows the intensity of the ultrasonic waves transmitted by the reactor duct walls to the fluids to be managed via the electrical power consumed by ultrasound. After each test, the camera images are post-processed via an in-house MATLAB code which transform the .tiff format image into a 0–250 grey scale level 2D matrix whom each element correspond to one pixel of the original image (Fig. 2). Consequently, each matrix element contains the light intensity measured by one pixel of the camera CCD sensor resulting in absorption in the x direction trough the Brilliant Blue solution flowing

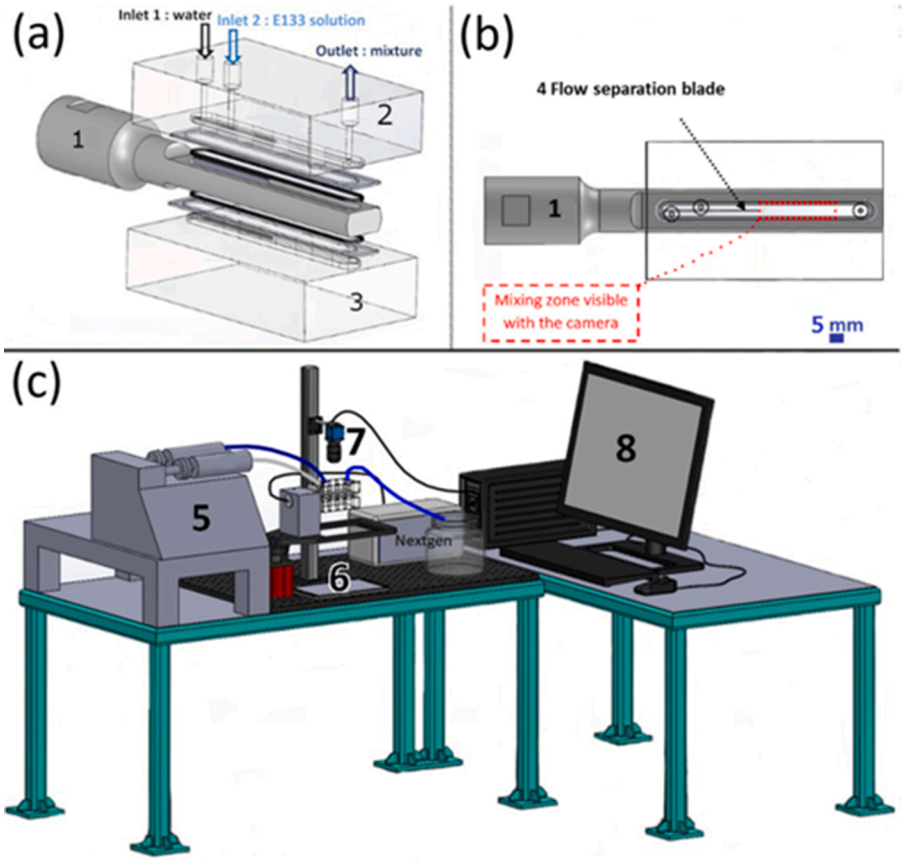


Fig. 1. a) Assembly of the vibrating channel. b) Visualisation of the mixing zone. c) Installation. 1: open titanium channel, 2: top cover, 3: bottom cover, 4: flow separation blade, 5: syringe pump (CHEMYX FUSION 4000), 6: RS Pro A4 light tablet, 7: Imaging Source DMK23U618 camera, 8: computer connected to Nextgen Sinaptec France control box.

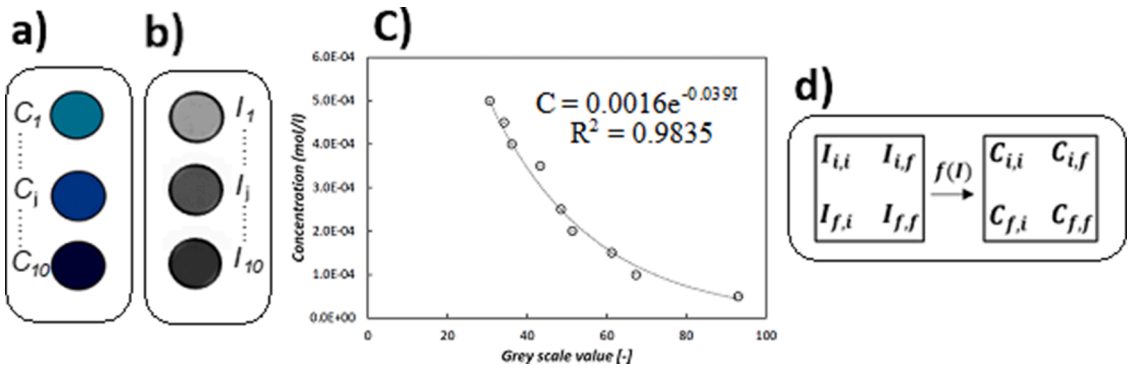


Fig. 2. Diagram of the method used to measure Brilliant Blue solution. a) Colour of the ten E133 solutions prepared. b) Grey scale photos of the ten E133 solutions prepared. c) calibration curve of concentration versus grey scale value. d) Transformation of the grey scale value matrix into a concentration matrix.

within the reactor. The pixel size is approximately 10 μm and a photo has 640 × 480 pixels.

2.2. CCD camera sensor calibration to Brilliant Blue solution concentration

Contrary to other chemicals concentration measurement methods (dosing, titration, chromatography, etc.), the measurement of the resulting light intensity passing through the solution thanks to a CCD sensor does not necessarily needs to sample the solution. This allows in situ concentration measurement which is of particular interest for studying mixing characteristics within flow reactors as it allows to obtain a 2D concentration map of the concentration field of the reactant. This method offers several analysis possibilities including concentration vs. time monitoring by fixing a Region of Interest (ROI) in a flow area whom images are taken with a fixed Frame Per Second parameter (30 FPS in this study). This analysis offers information of prime importance for determining transient phenomena as in this study.

Of course, the concentration measured is averaged on the light propagation direction (z in this study) and for each CCD pixels on a 10 × 10 μm^2 area. The first is intrinsic to the method, the second is improvable by increasing CCD sensor definition allowing to measure concentration in smaller areas.

Notwithstanding these limitations of the concentration measurement method applied in this study, it requires a major prerequisite that a given solution concentration be uniquely related to one light intensity measured by the CCD sensor. This needs to use a light source producing a constant light intensity and homogeneous spatial repartition. Theses condition have been tested with different light sources, and tests showed that the LED light tablet used in this study matched perfectly with respect to the black and with camera CCD sensor sensitivity to the light also used in this study.

The grey scale value of a pixel depends on the number of E133 particles in its z-direction in the channel height (7 mm). Each concentration results in one shade of blue, which is transformed only into one grey scale by the CCD sensor of the camera, and this corresponds only to one value in the MATLAB program. The protocol for obtaining the concentration is shown in Fig. 2. Ten blues solutions of E133 dye concentration [0.5 × 10^{-4}- 5 × 10^{-4}] mol/l have been prepared. Each of it are then injected into the reactor rectangular duct (see Fig. 2.a) in order for the camera to take one grey scale image of each solution when the liquid is immobilised in the reactor duct. Each test has been done three times in order to test the repeatability. Images are then processed in a MATLAB house code to obtain the average grey scale value of the reactor duct for each solution over the three images (see Fig. 2.b). This allows the calibration curve of the concentration versus grey scale value with the ten initial concentrations to be plotted in Fig. 2.c. An exponential regression is performed with the points (see Fig. 2.c). The equation for this curve in Fig. 2.c is used by the MATLAB code to transform the grey level matrices into a concentration matrix (see Fig. 2.d).

2.3. Mixing criteria

Three mixing criteria are used to quantify the mixing quality based on grey scale level measurement by the camera. The first one, given by Eq. (1), is the normalized concentration C_n, which allows our results to be independent of the minimum dye concentration C_{min} = 0 mol/l at inlet 1 (pure distilled water, grey scale level equal to 160) of the device as well as the maximum dye concentration C_{max} = 5 × 10^{-4} mol/l at inlet 2 (E133 dye stock solution, grey scale level equal to 30) of the device (see Fig. 1.a):

$$C_n = \frac{C_{experiment} - C_{min}}{C_{max} - C_{min}} \tag{1}$$

Therefore, C_n can vary from 0 to 1 and perfect mixing is reach for C_n = 0.5 which correspond to a Brilliant Blue dye concentration of 2.5 × 10^{-4} mol/l and a grey scale level equal to 48 as presented by the calibration curve of Fig. 2.c. The second mixing criterion is the mixing coefficient η, which quantifies the contribution of ultrasound to the mixing, by comparing mean grey scale level root mean square in a ROI of silent and ultrasonic conditions with respect to grey scale level measured for a perfect mixing [23–24]. The mixing coefficient is given by Eq. (2), where N is the number of pixels in the computed area, $\overline{I_{i,US}}$ the time average of the grey scale value at pixel i during the steady state in the presence of ultrasound. $\overline{I_{i,o}}$ is the time average of the grey scale value at pixel i without ultrasound in the steady state and I_∞ is the grey scale value of a perfect homogeneous mixture (I_∞ = 48 for this study).

$$\eta = 1 - \frac{\sqrt{1/N\sum_{i=1}^{N}\left(\overline{I_{i,US}} - I_\infty\right)^2}}{\sqrt{1/N\sum_{i=1}^{N}\left(\overline{I_{i,o}} - I_\infty\right)^2}} = 1 - \frac{E_{US}}{E_o} \tag{2}$$

According to Eq. (2), the maximum value of η is 1. This maximum is reached if the system moves from a steady state without ultrasound (represented by its spatial and temporal standard deviation E_o centred on I_∞) where the two fluids are completely segregated (as in Fig. 4a) to a steady state with ultrasonic mixing (represented by its spatial and temporal standard deviation E_{US} centred on I_∞) where the solution is perfectly mixed (as in Fig. 4b).

Finally, the third mixing criterion is given by the standard deviation *Std* on the grey scale value which allow to quantify the homogeneity in the Region of Interest (ROI).

$$Std = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(I_i - \bar{I})^2} \tag{3}$$

I_i is the grey scale value at pixel i, $\bar{I}$ is the mean grey scale value in the

region of interest. The mixing becomes more and more homogeneous as *Std* decreases. *Std* is equal to 0 when the solution is perfectly homogeneous.

2.4. Hydrodynamic parameters

The characteristic size of the reactor is determined by calculating the hydraulic diameter for a duct whom cross section is rectangular [25]:

$$d_h = 4 \times \frac{e \times h}{(e+h) \times 2} \quad (4)$$

where e represents the rectangular duct width (m) and h the rectangular duct height (m) and the product $e \times h$ is the cross section of the liquid flow rate. The flow hydrodynamic regime is then determined using the Reynolds number:

$$Re = \frac{d_h \times v \times \rho}{\mu} \quad (5)$$

Where v represents the mean velocity (mm/s); ρ the water density ($\rho = 998.23$ kg/m^3 at 20 °C) and μ the water dynamic viscosity ($\mu = 1.019 \times 10^{-3}$ Pa.s at 20 °C). The dominant phenomenon for mass transfer will be determined using the Peclet number:

$$Pe = \frac{L \times v}{D_{B,\,e}} \quad (6)$$

where $D_{B,\,e}$ represents the molecular diffusion coefficient of E133 in water ($D_{B,\,e} \approx 5.0 \times 10^{-10}$ m^2/s at 20 °C) and L the characteristic length of the flow. In the case of the flow reactor of this study two Peclet numbers can be calculated, one with the mixing length as defined in Fig. 1 (Pe_L) whom value indicates if mass transport is dominated by advection within the direction of the flow rate (x direction) and one with hydraulic diameter which indicates the same but in the direction of the height (y) and width (z).

2.5. Experimental protocol

First of all, because dissolve gases are of great importance on acoustic cavitation threshold and intensity, both fluids (distilled water and Brilliant Blue stock solution) are degassed by placing it into a chamber connected to a vacuum pump during one hour in order to repeat test with the same conditions with respect to dissolved gas concentration within the fluids. The reactor ducts are then filled with distilled water in order to avoid trapped air within the duct. Then the distilled water and the Brilliant Blue stock solution are placed into the syringes and the syringe pump control the flow rate of the distilled water and the stock solution in order to inject it into the reactor. As mentioned before, distilled water and Brilliant Blue Stock solution flow rates are equals for all the test done in this study leading to a zero interfacial velocity between the two flow. After introducing the two fluids (distilled water and E133 dye solution) at 20 °C into the reactor, the image recording by the camera starts once the steady state in silent condition is reach. The steady state is reach when all distilled water which filled the reactor has been pushed out by the two-solution flow, and when the flow rate duration reaches three residence time with respect to the flow rate of the test. As steady state in silent condition (with no ultrasound) are reach camera can record images. During steady states two fluids are segregated (Fig. 3.a) with respect to molecular diffusion. As ultrasound are turn on, the two solutions (distilled water and brilliant blue stock solution) start to mix, leading to the ultrasound condition transient state as presented in paragraph 3.2 (Fig. 6). The steady state of ultrasound condition is reach when spatial concentration variations are zero with respect to time as presented in paragraph 3.1 (Fig. 4.b).

In this study, each point on a graph is an averaged value calculated over three identical experimental runs obtained in the steady state in silent or ultrasound condition depending on what is measured, in the whole mixing zone visible at the camera (Fig. 1.b) whom area represent a rectangular zone 33.6 mm of size length (x direction) and 5 mm of size width (y direction).

The Table 1 gives all the parameters values of the tests done for this study and figures in which results related to these parameters are presented. When values are separated by a dash, it should be understood that it is a range of tested values. Flow rates ranges from 0 to 50 ml/min corresponding to Reynolds Numbers ranging from 0 to 130.6 (laminar flow conditions), Longitudinal Peclet number (calculated with mixing length in x direction and mean flow velocity) ranging from 0 to 2.3×10^6

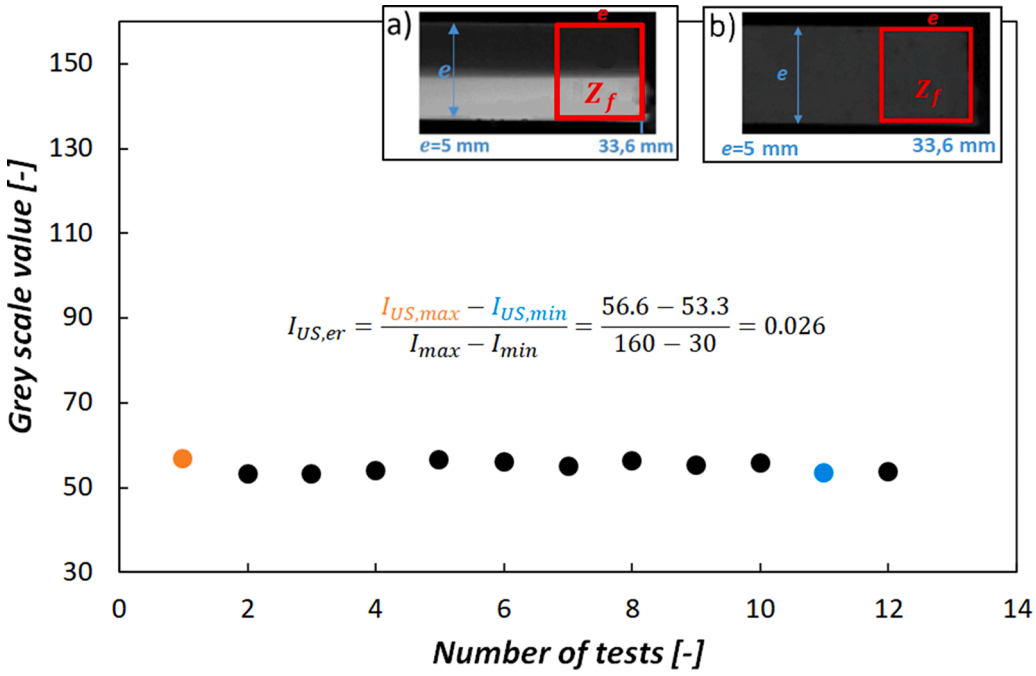


Fig. 3. (a) Zone Z_f in silent conditions. b) Zone Z_f. in ultrasonic conditions. c) Repetition curve of the mixing between water and an E133 solution at $Q_V = 10$ ml/min and $P_{elec} = 34$ W.

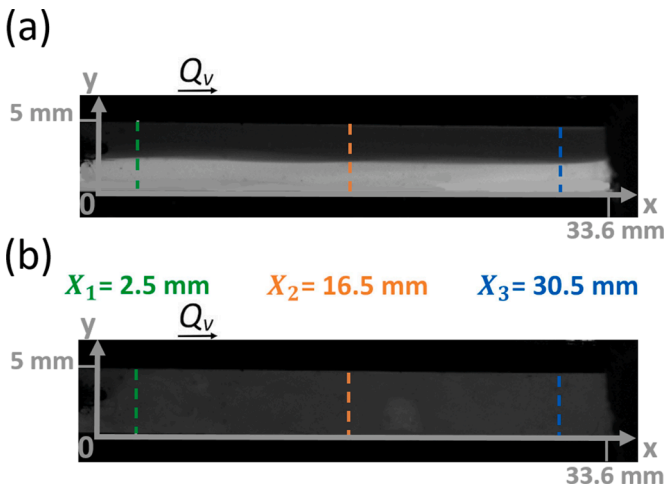


Fig. 4. Images of the calculation area. a) Silent conditions at Q_v = 11 ml/min. b) Ultrasonic conditions at Q_v = 11 ml/min, P_{elec} = 34 W.

Table 1
Hydrodynamic parameters and electrical power used for the experiments.

Mean flow rate (Qv) [ml/min]	Velocity (v) [mm/s]	Reynold Number (Re)	Longitudinal Peclet Number ($Pe_{L\ mixing}$)	Electrical Power of ultrasound (P_{elec}) [W]	Figure
0.0	*0.0*	*0.0*	*0.0*	*15 - 55*	*7*
2.0	*1.0*	*5.2*	*9.3×10^4*	*34*	*8, 10*
4.0	*1.9*	*10.4*	*1.9×10^5*	*34.0*	*8, 10*
8.0	*3.8*	*20.9*	*3.7×10^5*	*34.0*	*8, 10*
10.0	*4.8*	*26.1*	*4.7×10^5*	*34.0*	*3*
11.0	*5.2*	*28.7*	*5.1×10^5*	*4.0 – 64.0*	*4 - 10*
15.0	*7.1*	*39.2*	*7.0×10^5*	*34.0*	*8, 10*
22.0	*10.5*	*57.5*	*1.0×10^6*	*4.0 – 64.0*	*8 - 10*
32.0	*15.2*	*83.6*	*1.5×10^6*	*34.0*	*8, 10*
50.0	*23.8*	*130.6*	*2.3×10^6*	*4.0 – 64.0*	*9–10*

which indicate that mass transport is clearly dominated by advective phenomenon on the x direction. Radial Peclet number (calculated with hydraulic diameter) is always equal to zero as velocity is zero in y and z directions. Consequently, momentum transport is dominated by diffusion and mass transport is dominated by advection in the flow direction and by diffusion in the yz directions. This indicates that without mixing enhancement technics (ultrasonic waves in this study) applied to the flow, mixing of the two species will be very bad with respect to the 3 mixing criteria described in paragraph 2.3.

As mentioned above, perfect mixing is reached for a normalized concentration $C_n = 0.5$. Nevertheless, in order to determine in which range around this value mixing could be defined as "acceptable mixing" with respect to repeatability, repeatability test have been done. For each couple of flow rate – electrical power, 12 runs of mixing distilled water (grey scale value $I_{max} = 160$) and Brilliant Blue stock solution (grey scale value $I_{min} = 30$) have been done. Fig. 3 present results for ultrasonic mixing in Z_f area performed at 30 kHz with an electrical power of 34 W and a total flow rate of 10 ml/min (5 ml/min for each solution flow rate). It shows a flattened curve, with a maximum relative deviation between the points $I_{US,er} = 0.026$. It has been then decided to take a margin of error equal to 2 $\times I_{US,er}$ around $C_n = 0.5$ in order to define an "acceptable mixing" for a range equal to $0.45 < C_n < 0.55$.

3. Results and discussions

3.1. Spatial evolution of concentration profiles within the reactor

The first analysis of this study aims to determine if ultrasound is able to produce acceptable mixing with respect to criteria defined in paragraph 2.5 from the beginning of the reactor mixing zone or if it needs a certain length to reach fully developed mixing conditions.

Figs. 4 and 5 show and quantify the mixing obtained with a mean volume flow rate of $Q_v = 11$ ml/min (5.5 ml/min for distilled water and for blue dye stock solution) and an electrical power consumed by the ultrasound transducer $P_{elec} = 34$ W. Fig. 4 shows pictures within all the mixing zone of the reactor duct (Fig. 1.b) for silent (Fig. 4.a) and ultrasonic (Fig. 4.b) conditions. For silent condition flows appears to be very well segregated as addimensional numbers values presented by Table 1 suggested it. In the contrary when ultrasound is turned on it becomes really difficult to determine variations of grey scale level on the image.

Fig. 5 plot normalized concentration with respect to three different positions of the mixing zone ($x_1 = 2.5$ mm, $x_2 = 16.5$ mm, and $x_3 = 30.5$ mm) for silent and ultrasonic conditions (respectively empty and filled markers on the chart) obtained thanks to grey scale level map converted to concentration field as described in paragraph 2.2. Abscissa gives the y direction of the duct. For silent conditions, from 0 mm to 2.5 mm it corresponds theoretically to pure distilled water flow and to 2.5 mm to 5 mm it corresponds to pure stock blue dye solution flow. The ordinate of the Fig. 5 graph gives the normalized concentration which values are theoretically 1 for blue dye stock solution and 0 for distilled pure water.

In silent conditions, the Heaviside function shape for the three concentration profiles reflect the fact that the flows of the two solutions are extremely segregated all along the reactor mixing zone. Nevertheless, the concentration profiles in silent conditions follows developing condition behavior as extremal normalized concentration values are slowly approaching the mean value from the inlet to the outlet of the mixing zone. This is particularly noticeable for the blue dye stock solution side with $C_{n\ blue\ dye} = 1$ at x_1 and $C_{n\ blue\ dye} = 0.82$ at x_3. These developing conditions are also noticeable by looking at the slopes of the normalized concentrations curves which smoothen slowly near the distilled water/blue dye interface as the flow go from x_1 to x_3. This is probably due to the molecular diffusion which, even if not dominant along the mixing zone as indicated by the longitudinal Peclet number values, is still the main mechanism of mixing for perpendicular directions (y and z) of the flow rate in silent conditions.

When ultrasound is turned on, normalized concentration profiles (filled markers) dramatically re-centred within the acceptable mixing zone ($0.45 < C_n < 0.55$). Nevertheless, developing conditions stills be there as shown by the C_n plot at the beginning of the reactor mixing zone x_1 which ranges from 0.58 to 0.90 while the x_2 and x_3 profiles stay within the acceptable mixing C_n range.

These results show that in this geometric configuration, i.e. with a first part for which the two flows are separated by a metallic blade and a second part called mixing zone where mixing can occur, developing conditions occurs and prevent the mixture from immediately reaching acceptable mixing at the beginning of the reactor mixing zone.

3.2. Influence of electrical power on mixing time

The steady state developing conditions in terms of mixing have been discussed in the previous paragraph. These are of main importance when reactive mixing will be tested within this setup as it could strongly affect chemical reaction kinetics and then side product appearance and yield ratio.

This section focuses on mixing behavior for transient condition between silent and ultrasound conditions and more precisely on the influence of electrical power on the time needed to reach acceptable mixing conditions from segregated flows.

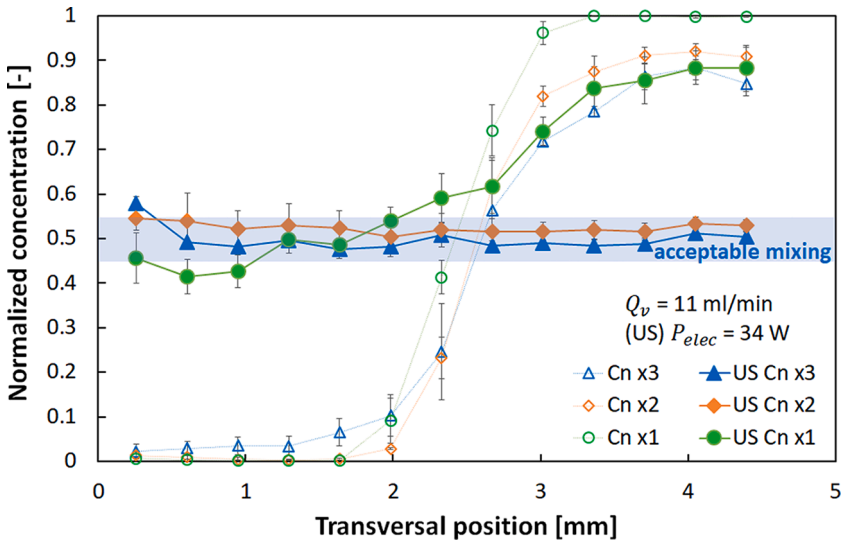


Fig. 5. Cross-sectional normalised concentration profiles C_n (along the y-axis) at three longitudinal positions (x_1, x_2 and x_3 shown in Fig. 4), in the calculation area for both stationary conditions.

The Fig. 6 shows the mixing evolution with respect to time in a Region of Interest (ROI) of 10×5 mm^2 placed at the end of the visible zone by the camera of the reactor mixing zone for an electrical power of 34 W and a volume flowrate of 11 ml/min. after the ultrasound activation. At $t = 0$ the two fluids are segregated leading to a standard deviation *Std,* as presented by Eq. (3), equal to 63. During the 4 next seconds, mixing between blue dye stock solution and distilled water occurs thanks to fluid recirculation perpendicular to the main flow generating vortex. At $t = 4.3$ s mixing seems to have reach its maximum with a $Std = 2$ and a $C_n \approx 0.5$ within the ROI.

The Fig. 7 shows the evolution of the mixing time as a function of the electrical power without flow (0 ml/min) and for a 11 ml/min flow rate. The mixing time is defined as the time needed to reach acceptable mixing conditions ($0.45 < C_n < 0.55$) from silent to ultrasonic conditions in a defined ROI $Z_{D,f}$ shown in Fig. 7.a and 7.b. The zero-flow condition is reach by flowing the both fluids at 5.5 ml/min each then stopped when the ultrasound is activated. This zero-flow condition gives a reference mixing time with respect to electrical power when no advective contributions are present than the ultrasonic one. Choice has been done to present only results for 11 ml/min as it is the flow rate for which the best energy efficiency has been reach as presented later in Figs. 8–10. Figs. 7.a and 7.b shows respectively images for silent and ultrasonic conditions for the test done for the total flow rate equal to 11 ml/min and $P_{elec} = 34$ W in order to present position and size of the ROI used for this analyse and to illustrate mixing.

The graph of Fig. 7.c shows an asymptotical decrease of the mixing time as electrical power supplied to the ultrasonic transducer increases. This indicates that ultrasonic induced phenomena like acoustic streaming and acoustic cavitation increase as ultrasonic power does. This is in total accordance with the literature results. It has been proven that increase of ultrasonic power for low frequency (24 kHz) is responsible for increasing acoustic streaming velocity (power range:

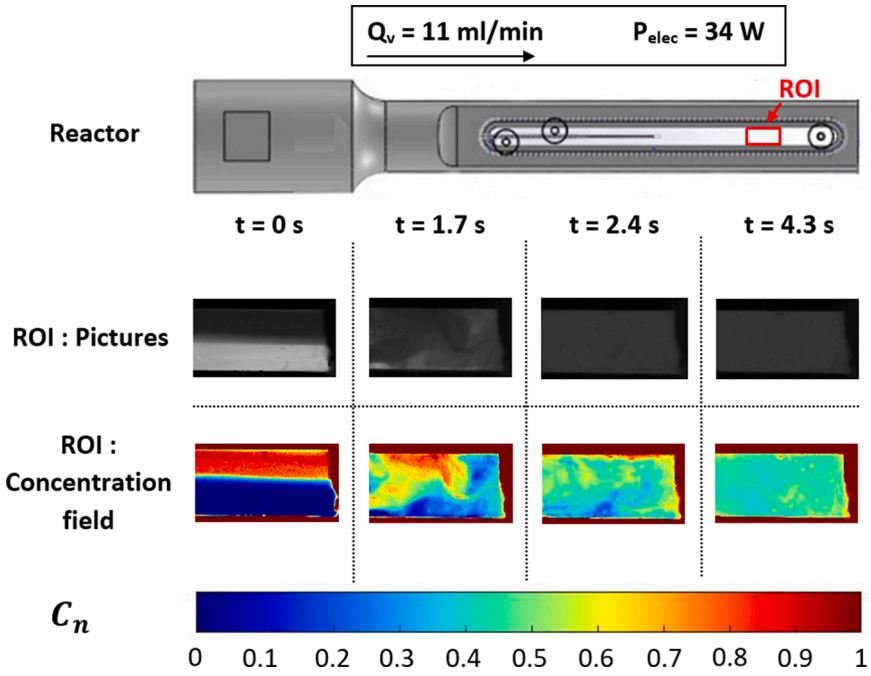


Fig. 6. Evolution of the normalise concentration values in the ROI during the transient regime.

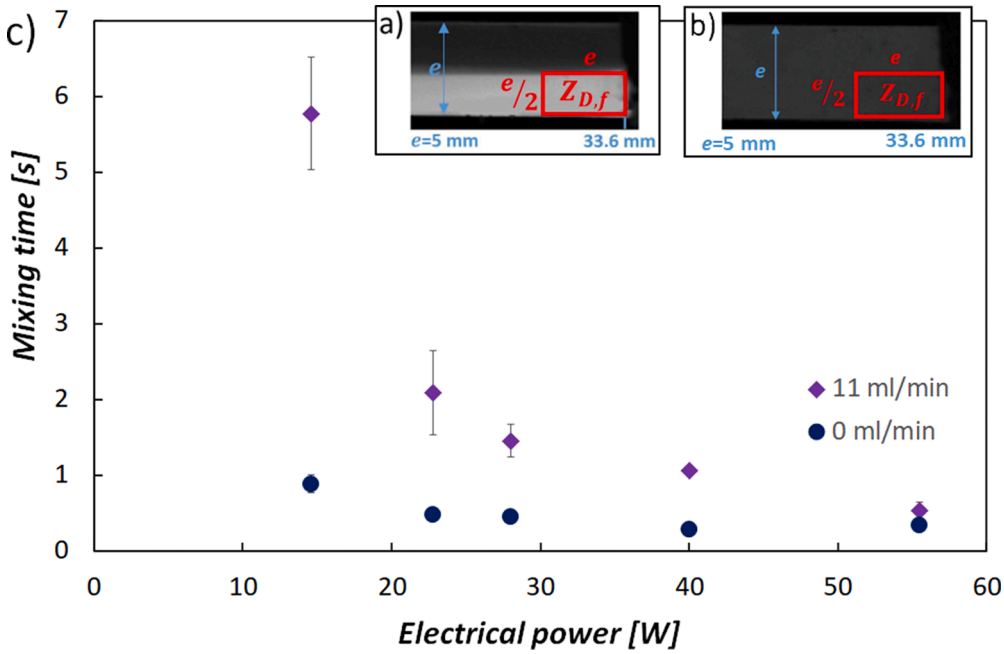


Fig. 7. (a) Zone $Z_{d,f}$ in silent conditions. b) Zone $Z_{d,f}$. in ultrasonic conditions. c) Evolution of the mixing time in $Z_{d,f}$ at 0 ml/min and 11 ml/min as a function of the electrical power P_{elec} consumed by the ultrasound.

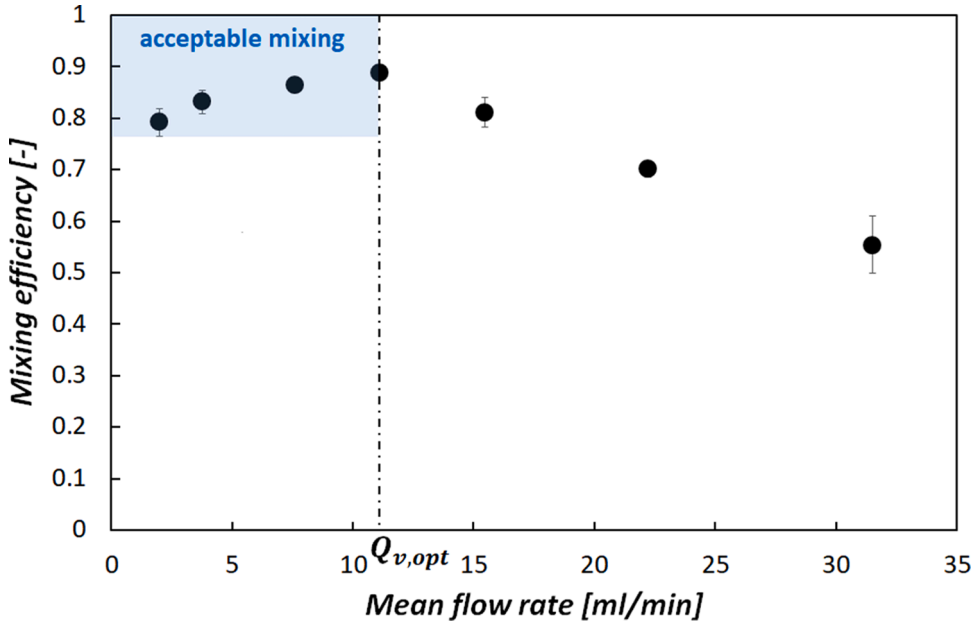


Fig. 8. Evolution of the mixing coefficient as a function of the flow rate for P_{elec}= 34 W in the mixing zone.

100 W – 400 W, max velocity range measured by Particle Image Velocimetry: 0.24 m/s – 1.23 m/s respectively) [26]. The increase of electrical power supplied to ultrasonic transducers (20 kHz) increase cavitation activity leading to a better mixing of two-phase fluids (liquid-gaz mixing) [5]. What's more, it also has been proved that ultrasound power increase produces heat transfer enhancement for fixed flow rates along a heating plate under forced convection conditions in presence of 2 MHz acoustic streaming [12]. The increase of heat transfer coefficient measured in [12] follows an asymptotical behavior with a strong increase in the first step of power increase followed by a smother curve slope. The two studies cited above have been done with horn type transducers [26] and flat vibrating surfaces [12]. This study uses a different setup made of a vibrating tuning fork like canal used as a flow reactor. Nevertheless, results presented by Fig. 7.c shows that ultrasonically induced effect responsible for mixing enhancement increases their effects on mixing efficiency as electric power supplied to ultrasonic transducers does.

Three types of mass transport occur within the reactor mixing zone. Because of low Reynolds number the main flow is laminar and fluid particles then follows parallel trajectories to the duct walls. The first mass transport phenomenon is longitudinal (x direction) and is responsible for the main flow. The second mass transport phenomenon is mass diffusion due to high blue dye concentration gradient in y direction inducing diffusion Fick's law through the height (y direction) as normalized concentration "smoothened Heaviside slope" indicates on silent test presented in Fig. 5. In silent condition, longitudinal Peclet

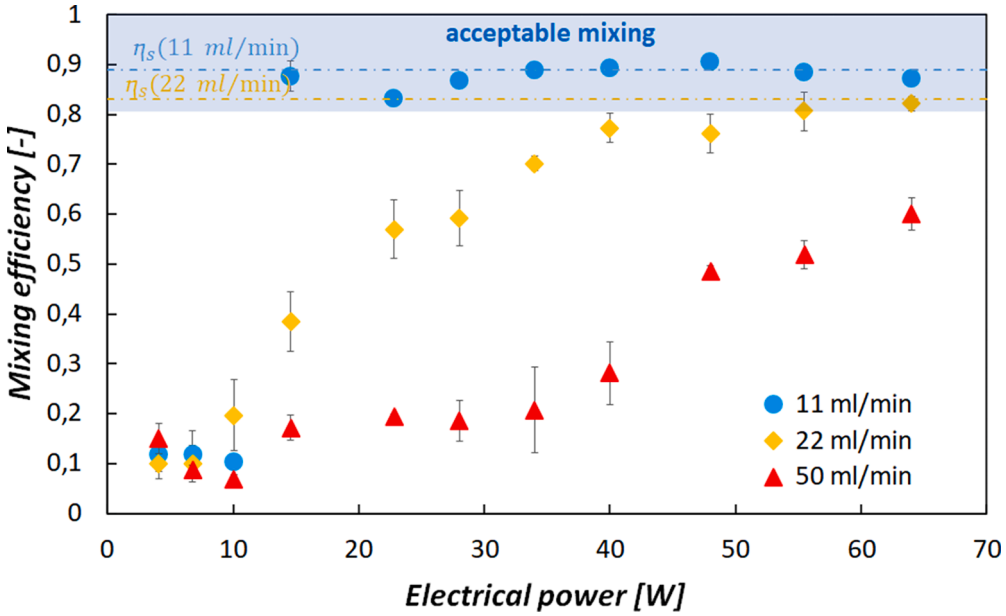


Fig. 9. Evolution of the mixing coefficient as a function of the electrical power consumed by the ultrasound in the mixing zone for three different flow rates (11 ml/min, 22 ml/min and 50 ml/min).

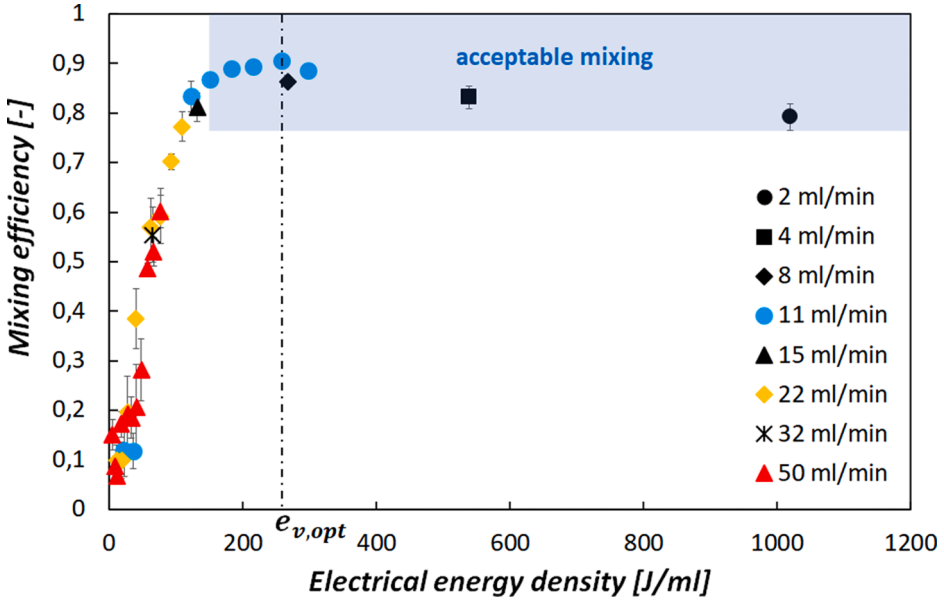


Fig. 10. Evolution of the mixing coefficient in the mixing zone as a function of the electrical energy density consumed by the ultrasound.

numbers values on the tested range (9.3×10^4 to 2.3×10^6) indicates that advective phenomenon in x direction rules the mass transfer on the reactor mixing zone leading to a residence time smaller than the mixing one, and then to a poor mixing quality in the reactor. When ultrasound is turned on, a third mixing mechanism occurs implying Schlichting acoustic streaming responsible for vortices recirculation's visible on the Fig. 6. It is very likely that acoustic cavitation also plays a role on mixing (more precisely micro-mixing) within the reactor especially for the high-power values tested. However, no explicit and non-equivocal proofs can allow to affirm this presence for now. So, as mentioned above increasing electrical power causes acoustic streaming velocities increase and then reducing in mixing time with respect to residence time.

3.3. *Influence of electrical energy density on the ultrasonic mixing*

Electrical power supplied to ultrasound transducers has shown a positive effect on mixing efficiency within the reactor mixing zone as it reduces time needed for the two flow to mix until acceptable mixing conditions are reach. It is also necessary to determine influence of the flow rate on mixing as acoustic streaming is strongly and badly impacted by high flow velocities [12,13,15,16] resulting in lower associated effects on mass [15,16] and heat [12,13] transfer.

In this section the influence of the flow rate and the electrical power on the ultrasound mixing is studied by calculating the mixing coefficient η over the whole reactor mixing zone visible on the camera (as defined in Fig. 1) for several flow rates at a fixed power and for different flow rates – electrical power couples.

The Fig. 8 present the mixing coefficient evolution with respect to

the flow rate for a fixed power (P_{elec} = 34 W). The mixing coefficient ranges for 0.79 to 0.89 for flow rates ranging from 2 ml/min to 11 ml/min respectively, and then decreases with increasing flow rate up to 32 ml/min. The noticeable result given by the Fig. 8 is the presence of an optimum flow rate (Q_v = 11 ml/min) in terms of mixing for the fixed electric power of 34 W (η = 0.89). This indicates that it exists a synergetic/competitive behavior between the three main parameters influencing mass transfer within the reactor mixing zone namely the longitudinal advection (x direction) produced by the flow rate, the height (y direction) molecular diffusion and the acoustic streaming (and probably the acoustic cavitation) which increases mixing in a global way within the mixing zone. As pressure and temperature are kept constant, molecular diffusion influence on mass transfer should be constant. Consequently, the synergetic/competitive behavior should be ruled by longitudinal advection (flow rate in x direction) and acoustic streaming which tends to produce vortices recirculation flow [27] within the reactor mixing zone. From this paradigm it is possible to formulate a hypothesis which try to explain the optimum of Fig. 8. First, vortices of acoustic streaming create a secondary advection which transport the blue dye in y direction. Secondly, the cross flow of acoustic streaming and of the main flow rate produces shear stress which probably lead to Kelvin-Helmotz like instabilities. These instabilities intensify as shear stress and interfacial velocities increases. Literature results have proven that acoustic streaming effects in terms on heat and mass transfer decrease dramatically as flow rates perpendicular to acoustic streaming propagation directions increase [12,13,15,16]. Consequently, and for a fixed electric power supplied to the transducers, mixing enhancement increases as flow rate increases, because hydrodynamic instabilities increase up to the point where the flow rate become too strong in comparison to acoustic streaming which is literally flushed by the main flow [16] leading to the decrease of the mixing efficiency. Furthermore, the analysis implying residence time on mixing time ratio presented for Fig. 7 is still relevant and is obviously a part of the global explanation of results presented in Fig. 8.

The Fig. 9 presents the influence of electrical power and flow rates on the mixing efficiency. Three flow rates are tested (11 ml/min, 22 ml/min and 50 ml/min). As the results of Fig. 8 suggested it, the higher the flow rate is, the higher the electrical power supplying ultrasonic transducer has to be to reach acceptable mixing conditions. Fig. 9 thus suggest the existence of an optimal electrical power for each flow rates corresponding to the electrical power needed to reach acceptable mixing condition. For a mean flow rate of 11 ml/min, the threshold is reached quickly for an optimal electrical power P_{elec} = 14.6 W, while for a 22 ml/min flow rate acceptable mixing is reached for P_{elec} = 55.5 W. For a 50 ml/min flow rate, acceptable mixing is never reach with the electrical power condition reachable with this device. The fact that the increase of electrical power allows to compensate the main flow rate flushing effect on streaming comes from the direct relationship between acoustic streaming and electrical current crossing the ultrasonic transducer [28]. The same dynamic between the electrical power supplied to the transducer and the mixing criteria has been found by several studies [29,30].

Figs. 8 and 9 have shown the importance of the couple electrical power - flow rate on mixing performances within an ultrasonic flow reactor. These two parameters interact, leading to complex hydrodynamic instabilities and advection phenomenon resulting in variable mixing efficiency. The complexity of these hydrodynamic behaviors is not the aim of this study which look for an optimum set of parameters leading to the best mixing possible with the lower energy consumption needed. For a fixed ultrasonic power and an increasing flow rate, the throughput time decreases, thus the time of irradiation to the ultrasonic waves of a certain volume of fluid decreases. Therefore, the ultrasonic volume energy ($e_{v,\ US} = P_{us} / Q_v$) transmitted to the fluid decreases. In the present study, only electrical power supplied to the transducer is measured and will be used as the ultrasonic power. Nevertheless, in a pure energetic optimisation point of view, this is not a problem as it is electrical power which has to be payed for supplying mixing enhancement method.

As mentioned above, ultrasonic mixing is a function of Q_v and P_{elec} and showed an optimum with respect to each of these parameters (Figs. 8 and 9) to achieve acceptable mixing. All mixing efficiency results presented in Figs. 8 and 9 are then plotted with respect to the ratio $e_{v,\ US} = P_{elec} / Q_v$ in Fig. 10.

In the interval [0 to 260] J/ml, η increases drastically from [0 to 0.9] respectively. For $e_{v,\ US} > 260$ J/ml the mixing coefficient decreases slightly. Once the volume energy required to obtain the best mixing is reached, it is no longer useful to provide more energy. The optimal volume energy $e_{v,\ opt}$ (260 J/ml) is a characteristic quantity of the present system which allows both to save energy and to know in advance the best electrical power needed to supply the ultrasonic transducer. By multiplying $e_{v,\ opt}$ by the operating mean flow rate one can calculate the optimum electrical operating power. Each ultrasonic flow reactor configuration should have its own $e_{v,\ opt}$. This parameter is therefore very important in the selection and optimization of ultrasonic reactor for better energy efficiency as the smaller $e_{v,\ opt}$ is the more energy efficient the ultrasonic reactor should be.

4. Conclusion

This study deals with the scalar mixing between two miscible fluids (stock solution of Brilliant Blue dye solution 5×10^{-4} and distilled water) 5×7 mm^2 rectangular duct whom walls vibrate at 30 kHz, and specifically designed for the study. The mixing length of the reactor for which measurement are done is 49 mm long. The analysis of the mixing was carried out, using a colorimetric method, which allows the introduction of three quantities: the normalized concentration, which varies between 0 and 1, the mixing coefficient which varies between 0 and 1 to quantify the contribution of ultrasound in achieving a homogeneous mixing and the standard deviation which allows to follow the time evolution of the mixing. This latter varies between 0 and 63 in our study.

Normalized concentration profiles have been drawn for fixed flow rates (11 ml/min) and electrical power supplied to the ultrasonic transducer (34 W) for silent and ultrasonic conditions. For silent conditions, the two fluids stay segregated within the reactor mixing zone leading to normalized concentrations values ranging from 0 to 1 and associated Heaviside function like profiles. Ultrasound produces acceptable mixing ($0.45 < C_n < 0.55$) within the reactor mixing zone. Mixing developing conditions with respect the flow rate direction appears.

As part of a process to reduce the energy required to achieve an acceptable mixing within the reactor electrical power-flow rate couple has been studied. First of all, the higher the ultrasonic intensity, the lower the mixing time is needed. Mixing time is defined as the time needed to reach acceptable mixing from silent to ultrasound one. On the other hand, the higher the flow rate is the higher the mixing time will be.

The influence of the electrical power supplied to the transducer and of the flow rate on mixing have been studied. For a constant power condition (34 W), the variation of the mean flow rate (2 ml/min to 32 ml/min) showed an optimum on ultrasonic mixing efficiency (η = 0.9 for Q_v = 11 ml/min and P_{elec} = 48 W). In a second time, the variation of electrical power (P_{elec} range: 4 W to 64 W) impact on mixing for three flow rates (Q_v: 11 ml/min, 22 ml/min, 50 ml/min). It has then been showed that the higher the flow rate is, the higher the electrical power has to be in order to reach acceptable mixing.

Finally, the main flow rate and the electrical power have been combined in order to calculate the volume energy density $e_{v,\ US} = P_{elec} / Q_v$ injected into the reactor mixing zone. Mixing efficiency coefficient values presented is this study has been plotted with respect to this parameter for determine if it exist an optimum allowing the best mixing possible for the least energy consumed. It appears the volume energy $e_{v,\ US}$ = 260 J/ml leads to the highest mixing efficiency coefficient η = 0.9. This couple is the optimum of the ultrasonic flow reactor tested in

this study in terms of passive scalar mixing.

This study aimed to determine if energetic optimum exists for this kind on ultrasonic flow reactor and showed answer in a positive way. Nevertheless, more work is done in order to better understand better the physic of the hydrodynamic behavior of the fluid within the reactor mixing zone. It is also still necessary to determine clearly if acoustic cavitation appears within the mixing zone, from what power level and its contribution to passive scalar mixing and reactive micro-mixing.

Finally, it is necessary to study the global performances of the reactor in terms of reactive micro-mixing which is of high importance for chemical engineering and for the design of future ultrasonically enhanced flow reactors.

CRediT authorship contribution statement

Louis Ahoure: Data curation, Investigation, Methodology, Visualization, Writing – original draft. **Odin Bulliard-Sauret:** Methodology, Validation, Supervision, Writing – review & editing. **Christophe Andre:** Writing – review & editing. **Julie Bergraser:** Writing – review & editing. **Marion Gaudeau:** Writing – review & editing. **S. Amir Bahrani:** Methodology, Supervision, Validation, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Hauts-de-France region and the company MINAKEM for the FEDER thesis funding. This work was also supported by the commission research of Lille Catholic University and its Foundation.

References

[1] X. Yao, Y. Zhang, L. Du, J. Liu, J. Yao, Review of the applications of microreactors, Renew. Sustain. Energy Rev. (2015).
[2] F. Fanelli, G. Parisi, L. Degennaro, R. Luisi, Contribution of microreactor technology and flow chemistry to the development of green and sustainable synthesis, Beilstein J. Org. Chem. (2017).
[3] Z. Dong, S.D. Zondag, M. Schmid, Z. Wen, T. Noël, A meso-scale ultrasonic millireactor enables gas–liquid-solid photocatalytic reactions in flow, Chem. Eng. J. (2022).
[4] S.A. Bahrani, R. Herbaut, L. Royon, K. Azzouz, A. Bontemps, Experimental investigation of thermal and flow mixing enhancement induced by Rayleigh-like streaming in a milli-mixer, Therm. Sci. Eng. Prog. (2019). Dec.
[5] S. Zhao, C. Yao, Z. Dong, Y. Liu, G. Chen, Q. Yuan, Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer by oscillating bubbles in ultrasonic microreactor, Chem. Eng. Sci. (2018).
[6] S.A. Bahrani, L. Humberset, R. Osipian, L. Royon, K. Azzouz, A. Bontemps, How thermally efficient are chaotic advection mixers? An experimental assessment, Int. J. Therm. Sci. (2019).
[7] C. Delacour, C. Lutz, S. Kuhn, Pulsed ultrasound for temperature control and clogging prevention in micro-reactors, Ultrason. Sonochem. (2019).
[8] S.A. Bahrani, N. Périnet, M. Costalonga, L. Royon, P. Brunet, Vortex elongation in outer streaming flows, Exp. Fluids 61 (2020).
[9] K. Sritharan, C.J. Strobl, M.F. Schneider, A. Wixforth, Z. Guttenberg, Acoustic mixing at low Reynold's numbers, Appl. Phys. Lett. (2006).
[10] S. Maramizonouz, M. Rahmati, A. Link, T. Franke, Y. Fu, Numerical and experimental studies of acoustic streaming effects on microparticles/droplets in microchannel flow, Int. J. Eng. Sci. (2021).
[11] K. Tan, S. Yeo, Bubble dynamics and cavitation intensity in milli-scale channels under an ultrasonic horn, Ultrason. Sonochem. (2019).
[12] O. Bulliard-Sauret, S. Ferrouillat, A. Vignal, A. Memponteil, N. Gondrexon, Heat transfer enhancement using 2MHz ultrasound, Ultrason. Sonochem. (2017).
[13] O. Bulliard-Sauret, J. Berindei, S. Ferrouillat, L. Vignal, A. Memponteil, C. Poncet, J.M. Leveque, N. Gondrexon, Heat transfer intensification by low or high frequency ultrasound: thermal and hydrodynamic phenomenological analysis, Exp. Therm. Fluid Sci. (2019).
[14] C. Poncet, S. Ferrouillat, L. Vignal, A. Courouble, O. Bulliard-Sauret, N. Gondrexon, Ultrasonically-enhanced convective heat transfer: evidence of a relationship with the thermal boundary layer, Appl. Therm. Eng. (2022).
[15] J.-.Y. Hihn, M.-.L. Doche, A. Mandroyan, L. Hallez, B.G. Pollet, Respective contribution of cavitation and convective flow to local stirring in sonoreactors, Ultrason. Sonochem. (2011).
[16] M. Barthès, G. Mazue, D. Bonnet, R. Viennet, J.-.Y. Hihn, Y. Bailly, Characterization of the activity of ultrasound emitted in a perpendicular liquid flow using Particle Image Velocimetry (PIV) and electrochemical mass transfer measurements, Ultrasonics (2015).
[17] Zhao, K., Wu, J., Li, X., and Li, Z., Advances of ultrasonic scaling removal technology and heat transfer enhancement technology, Yabo Chen First published: 12 march 2021.
[18] S. Nomura, Y. Sasaki, K. Murakami, Flow pattern in a channel during application of ultrasonic vibration, Jpn. J. Appl. Phys. (2000).
[19] S. NOMURA, K. MURAKAMI, M. KAWADA, Effects of turbulence by ultrasonic vibration on fluid flow in a rectangular channel, Jpn. J. Appl. Phys. (2002).
[20] S.-.Y. Lee, Y.-.D. Choi, Turbulence enhancement by ultrasonically induced gaseous cavitation in the CO2 saturated water, Int. J. (2002).
[21] S. Manickam, K. Sivakumar, C.H. Pang, Investigations on the generation of oil-in-water (O/W) nanoemulsions through the combination of ultrasound and microchannel, Ultrason. Sonochem. (2020).
[22] G. Valitov, R. Jamshidi, D. Rossi, A. Gavriilidis, L. Mazzei, Effect of acoustic streaming on continuous flow sonocrystallization in millifluidic channels, Chem. Eng. J. (2020).
[23] M.C. Jo, R. Guldiken, Dual surface acoustic wave-based active mixing in a microfluidic channel, Sens. Actuators A (2013).
[24] J. Nam, W.S. Jang, C.S. Lim, Micromixing using a conductive liquidbased focused surface acoustic wave (CL-FSAW), Sens. Actuators B (2018).
[25] B. Dietrich, W. Schabel, M. Kind, H. Martin, Pressure drop measurements of ceramic sponges—determining the hydraulic diameter, Chem. Eng. Sci. (2009).
[26] B. Sajjadi, A.A. Abdul Raman, S. Ibrahim, Influence of ultrasound power on acoustic streaming and micro-bubbles formations in a low frequency sono-reactor: mathematical and 3D computational simulation, Ultrason. Sonochem. (2014).
[27] J. Lighthill, Acoustic streaming, J. Sound Vib. (1978).
[28] N. Nama, P.-.H. Huang, T.J. Huang, F. Costanzo, Investigation of acoustic streaming patterns around oscillating sharp edges, Lab Chip (2014).
[29] Q. Zeng, F. Guo, L. Yao, H. Zhu, L. Zheng, Z. Guo, W. Liu, Y. Chen, S. Guo, X. Zhao, Milliseconds mixing in microfluidic channel using focused surface acoustic wave, Sens. Actuators B (2011).
[30] N. Nama, P.-.H. Huang, T.J. Huang, F. Costanzo, Investigation of Micromixing by Acoustically Oscillated Sharp-Edges, Biomicrofluidics, 2016.

Bibliographie

[1] *Pierre Trambouze. Réacteurs chimiques - Technologie.* Techniques de l'Ingénieur, *1993.*

[2] *Albert van den Berg and Loes Segerink.* Microfluidics for Medical Applications. *Royal Society of Chemistry, November 2014.*

[3] *Joëlle Aubin and Catherine Xuereb. Microréacteurs pour l'industrie.* Techniques de l'Ingénieur, *September 2008.*

[4] *Volker Hessel, Holger Löwe, and Friedhelm Schönfeld. Micromixers—a review on passive and active mixing principles.* Chemical Engineering Science, *60(8-9) :2479–2501, April 2005.*

[5] *Seyedali Asgharzadehahmadi, Abdul Aziz Abdul Raman, Rajarathinam Parthasarathy, and Baharak Sajjadi. Sonochemical reactors : Review on features, advantages and limitations.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, *63 :302–314, September 2016.*

[6] *Myeong Chan Jo and Rasim Guldiken. Dual surface acoustic wave-based active mixing in a microfluidic channel.* Sensors and Actuators A : Physical, *196 :1–7, July 2013.*

[7] *Jeonghun Nam, Woong Sik Jang, and Chae Seung Lim. Micromixing using a conductive liquid-based focused surface acoustic wave (CL-FSAW).* Sensors and Actuators B : Chemical, *258 :991–997, April 2018.*

[8] *Shuainan Zhao, Chaoqun Yao, Zhengya Dong, Yanyan Liu, Guangwen Chen, and Quan Yuan. Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer by oscillating bubbles in ultrasonic microreactor.* Chemical Engineering Science, *186 :122–134, August 2018.*

[9] *Zhengya Dong, Aniket Pradip Udepurkar, and Simon Kuhn. Synergistic effects of the alternating application of low and high frequency ultrasound for particle synthesis in microreactors.* Ultrasonics Sonochemistry, *60 :104800, January 2020.*

[10] *Gleb Valitov, Rashid Jamshidi, Damiano Rossi, Asterios Gavriilidis, and Luca Mazzei. Effect of acoustic streaming on continuous flow sonocrystallization in millifluidic channels.* Chemical Engineering Journal, *379 :122221, January 2020.*

[11] *Yandi Lan, Christel Causserand, and Laurie Barthe. Practical insights into ultrasound-assisted heterogeneous Fenton membrane reactors for water treatment.* Journal of Water Process Engineering, *45 :102523, February 2022.*

[12] *Bernard Le Neindre. Viscosité - Définitions et dispositifs de mesure.* Techniques de l'Ingénieur, *May 2004.*

[13] *Crispulo Gallegos.* Rheology - Volume I. *EOLSS Publications, November 2010.*

[14] Philippe Sessiecq. Etude du comportement d'un solide en suspension dans une solution concentrée au voisinage de la saturation en réacteur agité. *Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, January 1998.*

[15] Jean-Claude Masy. Agglomération d'un solide divisé en suspension dans un milieu liquide. *Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, January 1991.*

[16] Marie Debacq. Phénomènes de transferts de matière en génie des procédés. *lecture, Cnam Paris, 2019.*

[17] Eliane Younes. Nouveau mélangeur à advection chaotique pour les fluides visqueux newtoniens et à seuil. *Thèse de doctorat, Université de Nantes, November 2020.*

[18] Diane Micard. Dissipation et mélange en turbulence stratifiée : une approche expérimentale. *Thèse de doctorat, l'Ecole Centrale de Lyon, December 2018.*

[19] Xingjun Yao, Yan Zhang, Lingyun Du, Junhai Liu, and Jianfeng Yao. Review of the applications of microreactors. Renewable and Sustainable Energy Reviews, *47 :519–539, July 2015.*

[20] Chia-Yen Lee, Chin-Lung Chang, Yao-Nan Wang, and Lung-Ming Fu. Microfluidic Mixing : A Review. International Journal of Molecular Sciences, *12(5) :3263–3287, May 2011.*

[21] Xiaofeng Guo, Yilin Fan, and Lingai Luo. Mixing performance assessment of a multi-channel mini heat exchanger reactor with arborescent distributor and collector. Chemical Engineering Journal, *227 :116–127, July 2013.*

[22] Yong Kweon Suh and Sangmo Kang. A Review on Mixing in Microfluidics. Micromachines, *1(3) :82–111, September 2010.*

[23] Kevin Ward and Z Hugh Fan. Mixing in microfluidic devices and enhancement methods. Journal of Micromechanics and Microengineering, *25(9) :094001, September 2015.*

[24] Odin Bulliard-Sauret. Étude expérimentale de l'Intensification des transferts thermiques par les ultrasons en convection forcée. *Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), July 2016.*

[25] Martin Wiklund, Roy Green, and Mathias Ohlin. Acoustofluidics 14 : Applications of acoustic streaming in microfluidic devices. Lab on a Chip, *12(14) :2438, 2012.*

[26] T. Leighton. The Acoustic Bubble. *Academic Press, December 2012.*

[27] Christian Pétrier, Nicolas Gondrexon, and Primius Boldo. Ultrasons et sonochimie. Chimie verte, *January 2008.*

[28] Christophe Poncet. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'intensification du transfert de chaleur en présence d'ultrasons. *Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, July 2021.*

[29] Muthupandian Ashokkumar and Franz Grieser. Ultrasound assisted chemical processes. Reviews in Chemical Engineering, *15(1) :41–83, March 1999.*

[30] Seung Youp Lee and Young Don Choi. Turbulence enhancement by ultrasonically induced gaseous cavitation in the CO2 saturated water. KSME International Journal, *16(2) :246–254, February 2002.*

[31] *Shinfuku Nomura, Koichi Murakami, and Makoto Kawada. Effects of Turbulence by Ultrasonic Vibration on Fluid Flow in a Rectangular Channel.* Japanese Journal of Applied Physics, *41(11R) :6601, November 2002.*

[32] *Magali Barthès, Gerald Mazue, Dimitri Bonnet, Remy Viennet, Jean-Yves Hihn, and Yannick Bailly. Characterization of the activity of ultrasound emitted in a perpendicular liquid flow using Particle Image Velocimetry (PIV) and electrochemical mass transfer measurements.* Ultrasonics, *59 :72–78, May 2015.*

[33] *Gérald Mazue, Rémy Viennet, Jean-Yves Hihn, Dimitri Bonnet, Magali Barthes, Yannick Bailly, and Ignaki Albaïna. Influence of a perpendicular liquid flow on a cleaning process using 20 kHz ultrasound : Characterization of the agitation at vicinity of the surface opposite to the transducer.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, *93(2) :201–205, 2015.*

[34] *Odin Bulliard-Sauret, Sebastien Ferrouillat, Laure Vignal, Alain Memponteil, and Nicolas Gondrexon. Heat transfer enhancement using 2MHz ultrasound.* Ultrasonics Sonochemistry, *39 :262–271, November 2017.*

[35] *O. Bulliard-Sauret, J. Berindei, S. Ferrouillat, L. Vignal, A. Memponteil, C. Poncet, J. M. Leveque, and N. Gondrexon. Heat transfer intensification by low or high frequency ultrasound : Thermal and hydrodynamic phenomenological analysis.* Experimental Thermal and Fluid Science, *104 :258–271, June 2019.*

[36] *Shin-ichi Hatanaka, Kyuichi Yasui, Teruyuki Kozuka, Toru Tuziuti, and Hideto Mitome. Influence of bubble clustering on multibubble sonoluminescence.* Ultrasonics, *40(1) :655–660, May 2002.*

[37] *Shin-ichi Hatanaka, Hideto Mitome, Kyuichi Yasui, and Shigeo Hayashi. Multibubble sonoluminescence enhancement by fluid flow.* Ultrasonics, *44 :e435–e438, December 2006.*

[38] *Yoshihiro Kojima, Yoshiyuki Asakura, Genki Sugiyama, and Shinobu Koda. The effects of acoustic flow and mechanical flow on the sonochemical efficiency in a rectangular sonochemical reactor.* Ultrasonics Sonochemistry, *17(6) :978–984, August 2010.*

[39] *Madeleine J. Bussemaker and Dongke Zhang. A phenomenological investigation into the opposing effects of fluid flow on sonochemical activity at different frequency and power settings. 1. Overhead stirring.* Ultrasonics Sonochemistry, *21(1) :436–445, January 2014.*

[40] *Fabian Reuter, Sergey Lesnik, Khadija Ayaz-Bustami, Gunther Brenner, and Robert Mettin. Bubble size measurements in different acoustic cavitation structures : Filaments, clusters, and the acoustically cavitated jet.* Ultrasonics Sonochemistry, *55 :383–394, July 2019.*

[41] *Priyanka Tharkar, Ramya Varanasi, Wu Shun Felix Wong, Craig T. Jin, and Wojciech Chrzanowski. Nano-Enhanced Drug Delivery and Therapeutic Ultrasound for Cancer Treatment and Beyond.* Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, *7 :324, November 2019.*

[42] *Jolanda M. Pestman, Jan B. F. N. Engberts, and Feike de Jong. Sonochemistry : Theory and applications.* Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, *113(12) :533–542, 1994. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/recl.19941131202.*

[43] *Ye Yao, Yue Pan, and Shiqing Liu. Power ultrasound and its applications : A state-of-the-art review.* Ultrasonics Sonochemistry, *62 :104722, April 2020.*

[44] Tomoaki Horie, Motoshige Sumino, Takumi Tanaka, Yoshihisa Matsushita, Teijiro Ichimura, and Jun-ichi Yoshida. Photodimerization of Maleic Anhydride in a Microreactor Without Clogging. Organic Process Research & Development*, 14(2) :405–410, March 2010.*

[45] Adem Ozcelik, Daniel Ahmed, Yuliang Xie, Nitesh Nama, Zhiguo Qu, Ahmad Ahsan Nawaz, and Tony Jun Huang. An Acoustofluidic Micromixer via Bubble Inception and Cavitation from Microchannel Sidewalls. Analytical Chemistry*, 86(10) :5083–5088, May 2014.*

[46] S. Amir Bahrani, Rémy Herbaut, Laurent Royon, Kamel Azzouz, and André Bontemps. Experimental investigation of thermal and flow mixing enhancement induced by Rayleigh-like streaming in a milli-mixer. Thermal Science and Engineering Progress*, 14 :100434, December 2019.*

[47] Rashid Jamshidi, Damiano Rossi, Nader Saffari, Asterios Gavriilidis, and Luca Mazzei. Investigation of the Effect of Ultrasound Parameters on Continuous Sonocrystallization in a Millifluidic Device. Crystal Growth & Design*, 16(8) :4607–4619, August 2016.*

[48] Claire Delacour, Cecile Lutz, and Simon Kuhn. Pulsed ultrasound for temperature control and clogging prevention in micro-reactors. Ultrasonics Sonochemistry*, 55 :67–74, July 2019.*

[49] Sergio Freitas, Gerhard Hielscher, Hans P. Merkle, and Bruno Gander. Continuous contact- and contamination-free ultrasonic emulsification—a useful tool for pharmaceutical development and production. Ultrasonics Sonochemistry*, 13(1) :76–85, January 2006.*

[50] Francisco J. Navarro-Brull, Andrew R. Teixeira, Jisong Zhang, Roberto Gómez, and Klavs F. Jensen. Reduction of Dispersion in Ultrasonically-Enhanced Micropacked Beds. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(1) :122–128, January 2018.*

[51] Louis Theodore. Chemical Reactor Analysis and Applications for the Practicing Engineer*. John Wiley & Sons, September 2012.*

[52] Xiaofeng Guo, Yilin Fan, and Lingai Luo. Residence time distribution on flow characterisation of multichannel systems : Modelling and experimentation. Experimental Thermal and Fluid Science*, 99 :407–419, December 2018.*

[53] Jacques Villermaux. Réacteurs chimiques - Principes. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, March 1994.*

[54] M. C. Fournier, L. Falk, and J. Villermaux. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—Experimental approach. Chemical Engineering Science*, 51(22) :5053–5064, November 1996.*

[55] Jean-Marc Commenge and Laurent Falk. Villermaux–Dushman protocol for experimental characterization of micromixers. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 50(10) :979–990, October 2011.*

[56] Colorimétrie. https ://fr.wikipedia.org, December 2020.

[57] K. Sritharan, C. J. Strobl, M. F. Schneider, A. Wixforth, and Z. Guttenberg. Acoustic mixing at low Reynold's numbers. Applied Physics Letters*, 88(5) :054102, January 2006.*

[58] Daniel Ahmed, Xiaole Mao, Bala Krishna Juluri, and Tony Jun Huang. A fast microfluidic mixer based on acoustically driven sidewall-trapped microbubbles. Microfluidics and Nanofluidics*, 7(5) :727–731, November 2009.*

[59] Nam-Trung Nguyen and R.M. White. Acoustic streaming in micromachined flexural plate wave devices : numerical simulation and experimental verification. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 47(6) :1463–1471, November 2000.*

[60] Sonam V. Sancheti and Parag R. Gogate. A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry*, 36 :527–543, May 2017.*

[61] Zi Zhang, Da-Wen Sun, Zhiwei Zhu, and Lina Cheng. Enhancement of Crystallization Processes by Power Ultrasound : Current State-of-the-Art and Research Advances : Power ultrasound.... Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(4) :303–316, July 2015.*

[62] Rafika Ben Haj Slama. Écoulements générés en milieu fluide par une onde ultrasonore focalisée : streaming acoustique et écoulement de particules solides*. Thèse de doctorat, Université de Lyon ; École nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie), January 2018.*

[63] Henri Maître. Du photon au pixel : L'appareil photographique numérique 2e édition revue et augmentée*. ISTE Group, September 2016.*

[64] Didier Lootens. Ciments et suspensions concentrées modèles : écoulement, encombrement et floculation*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, January 2004.*

[65] Louis Ahoure, Odin Bulliard-Sauret, Christophe Andre, Julie Bergraser, Marion Gaudeau, and S. Amir Bahrani. Intensification of mixing in an ultrasonic flow reactor. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 183 :109212, January 2023.*

[66] Baharak Sajjadi, Abdul Aziz Abdul Raman, and Shaliza Ibrahim. Influence of ultrasound power on acoustic streaming and micro-bubbles formations in a low frequency sono-reactor : Mathematical and 3D computational simulation. Ultrasonics Sonochemistry*, 24 :193–203, May 2015.*

[67] J. Y. Hihn, M. L. Doche, A. Mandroyan, L. Hallez, and B. G. Pollet. Respective contribution of cavitation and convective flow to local stirring in sonoreactors. Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4) :881–887, July 2011.*

[68] Sir James Lighthill. Acoustic streaming. Journal of Sound and Vibration*, 61(3) :391–418, December 1978.*

[69] Nitesh Nama, Po-Hsun Huang, Tony Jun Huang, and Francesco Costanzo. Investigation of acoustic streaming patterns around oscillating sharp edges. Lab Chip*, 14(15) :2824–2836, 2014.*

[70] Q. Zeng, F. Guo, L. Yao, H.W. Zhu, L. Zheng, Z.X. Guo, W. Liu, Y. Chen, S.S. Guo, and X.Z. Zhao. Milliseconds mixing in microfluidic channel using focused surface acoustic wave. Sensors and Actuators B : Chemical*, 160(1) :1552–1556, December 2011.*

[71] Nitesh Nama, Po-Hsun Huang, Tony Jun Huang, and Francesco Costanzo. Investigation of micromixing by acoustically oscillated sharp-edges. Biomicrofluidics*, 10(2) :024124, March 2016.*

[72] Alireza Bordbar, Sasan Kheirandish, Arsalan Taassob, Reza Kamali, and Amin Ebrahimi. High-viscosity liquid mixing in a slug-flow micromixer : a numerical study. Journal of Flow Chemistry*, 10(2) :449–459, June 2020.*

[73] Shasha Wang, Xiaoyang Huang, and Chun Yang. Mixing enhancement for high viscous fluids in a microfluidic chamber. Lab on a Chip*, 11(12) :2081, 2011.*

[74] Sinem Orbay, Adem Ozcelik, James Lata, Murat Kaynak, Mengxi Wu, and Tony Jun Huang. Mixing high-viscosity fluids via acoustically driven bubbles. Journal of Micromechanics and Microengineering, *27(1) :015008, January 2017.*

[75] Chuanyu Zhang, Philippe Brunet, Laurent Royon, and Xiaofeng Guo. Mixing intensification using sound-driven micromixer with sharp edges. Chemical Engineering Journal, *410 :128252, April 2021.*

Résumé

La miniaturisation consiste à réaliser dans des dispositifs de taille micrométrique ou millimétrique des opérations qui ont lieu habituellement dans des dispositifs de taille centimétrique ou métrique. L'intérêt de cette pratique est d'augmenter le ratio surface/volume dans le but d'intensifier les phénomènes de transfert (massique et thermique). Cela permet d'accroître davantage le contrôle des conditions opératoires (pression, température, etc) et d'améliorer les performances de l'opération (rendement, sélectivité, etc). Cependant le confinement du milieu opératoire implique généralement un écoulement laminaire dans celui-ci, ce qui peut provoquer des problèmes de mélange tout en favorisant l'encrassement et les bouchons. Les ultrasons peuvent être utilisés pour résoudre ces problèmes grâce aux effets générés par la force de radiation tels que les courants acoustiques et la cavitation acoustique. L'objectif de la thèse a été d'étudier un mélange monophasique (liquide/liquide) et un mélange biphasique (liquide/solide) dans un mini-canal ultrasonore appelé MERCUS (Mini Échangeur-Réacteur Continu UltraSonore). Pour les deux systèmes, une analyse spatio-temporelle du mélange a été réalisée en fonction du ratio puissance électrique/débit, de la viscosité et du rapport temporel d'application des ultrasons. L'analyse du mélange liquide/liquide est basée sur une méthode de colorimétrie reliant le niveau de gris à la concentration du soluté E133 à partir des photos monochromes (noir et blanc) de la zone de mélange. L'analyse du mélange liquide/solide est basée sur une méthode de binarisation utilisant le contraste entre l'eau et des particules de polyamide pour binariser des photos monochromes de la zone de mélange. Les ondes ultrasonores ont montré leur capacité à homogénéiser les deux systèmes en moins de deux secondes (la vitesse du mélange dépend de la puissance et du débit). Une densité d'énergie électrique optimale permettant d'homogénéiser les deux systèmes (sans pertes d'énergie inutiles) a été détectée à 260 J/ml lorsque la viscosité du milieu dans notre canal était de 1 mPa×s. L'augmentation de la viscosité et la réduction du rapport temporel d'application des ultrasons ont dégradé le mélange. Enfin, les résultats ont montré que la qualité de mélange du système dépend principalement de la quantité d'énergie par volume transmise aux fluides en écoulement, indépendamment de la méthode d'application des ultrasons (continus ou intermittents) utilisée.

Mots-clés

Mélange, Milli-canal, Ultrasons, Colorimétrie, traçage passif

Abstract

Miniaturisation consists of carrying out operations in micrometric or millimetric devices that usually take place in centimetric or metric devices. The reason for this practice is to increase the surface/volume ratio in order to intensify the transfer phenomena (mass and thermal). This makes it possible to further increase the control of the operating conditions (pressure, temperature, etc.) and to improve the performance of the operation (yield, selectivity, etc.). However, the confinement of the operating environment generally implies a laminar flow in it, which can cause mixing problems while promoting fouling and plugging. Ultrasound can be used to solve these problems through the effects generated by the radiation force such as acoustic currents and acoustic cavitation. The objective of the thesis was to study a single-phase (liquid/liquid) and a two-phase (liquid/solid) mixture in a mini ultrasonic channel called MERCUS (Mini-Exchanger-Reactor Continuous UltraSound). For both systems, a spatio-temporal analysis of the mixture was carried out as a function of the ratio of electrical power to flow rate, viscosity and the time ratio of ultrasound application. The liquid/liquid mixing analysis is based on a colorimetric method relating the grey scale level to the concentration of solute E133 from monochrome (black and white) pictures of the mixing zone. The analysis of the liquid/solid mixture is based on a binarisation method using the contrast between water and polyamide particles to binarise monochrome pictures of the mixing zone. Ultrasonic waves have been shown to homogenise the two systems in less than two seconds (the mixing speed depends on the power and flow rate). An optimum electrical energy density to homogenise the two systems (without unnecessary energy losses) was detected at 260 J/ml for our ultrasonic channel when the viscosity of the medium was 1 mPa×s. Increasing the viscosity and reducing the ultrasonic application time ratio degraded the mixture. Finally, the results showed that regardless of the method of ultrasonic application (continuous or intermittent) the mixing quality of the system (single-phase or two-phase) depends mainly on the amount of energy per volume transmitted to the flowing fluid.

Keywords

Mixing, Milli-channel, Ultrasound, Colorimetry, passive tracing