



HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation hydro-thermodynamique de réacteurs poly-phasiques à cavitation pour la synthèse des nanoparticules

Fatma Ben Baha

► **To cite this version:**

Fatma Ben Baha. Etude expérimentale et modélisation hydro-thermodynamique de réacteurs poly-phasiques à cavitation pour la synthèse des nanoparticules. Physique Générale [physics.gen-ph]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2023. Français. NNT : 2023PA131073 . tel-04627283

HAL Id: tel-04627283

<https://theses.hal.science/tel-04627283v1>

Submitted on 27 Jun 2024

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

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



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS NORD
INSTITUT GALILÉE

Mention Sciences de l'Ingénieur

Thèse présentée et soutenue à Villetaneuse, le 03 Juillet 2023

par **Fatma BEN BAHA SPIRIDIGLIOZZI**

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Sorbonne Paris Nord

**Etude expérimentale et modélisation hydro-
thermodynamique de réacteurs polyphasiques à cavitation
pour la synthèse des nanoparticules**

Soutenue le 03/07/2023

Devant le jury composé de :

Samar ISSA	MCF-HDR, EBI Cergy	Rapportrice
Imad TAWFIQ	Professeur, SUPMECA Paris	Rapporteur
Stéphanie OGNIER	MCF-HDR, Chimie ParisTech	Examinatrice
Oriana HADDAD	MCF, Université Sorbonne Paris Nord	Examinatrice
Khaled HASSOUNI	Professeur, Université Sorbonne Paris Nord	Examinateur
Brahim SARH	Professeur Emérite, Université d'Orléans	Examinateur
Jean-Philippe PASSARELLO	Professeur, Université Sorbonne Paris Nord	Directeur de thèse
Mounir BEN AMAR	MCF-HDR, Université Sorbonne Paris Nord	Co-directeur de thèse

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux **CNRS UPR 3407**

Dédicaces

Je dédie ce travail à mon merveilleux père décédé pendant cette thèse, mon doux papa qui était et reste la personne qui m'a le plus encouragé dans mes études. Mon plus grand chagrin est que tu ne puisses pas être là pour me voir achever mon doctorat, car je sais que tu aurais été fier de ta fille.

Je dédie ce travail à ma chère deuxième mère yemma Zahra décédée au début de cette thèse, qui nous a donné tant d'amour à moi, mes frères et ma sœur. Je regrette que tu sois partie avant que je ne puisse te rendre un peu de ce que tu m'as donné dans mon enfance.

Je dédie ce travail à ma joyeuse Anna Maria et à Nonna, décédées durant cette thèse.

Mes mots ne seront jamais à la hauteur de l'amour et l'affection que vous m'avez témoignés tout au long de ma vie. Je n'oublierai jamais vos nombreux sacrifices. J'aimerais vous exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance. Cette dédicace est pour moi, la meilleure façon de vous honorer et vous montrer à quel point vous avez été magnifiques.



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les rapporteurs d'avoir accepté de lire ce manuscrit, qui je l'espère vous plaira. Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à sincèrement remercier J.P. PASSARELLO mon directeur de thèse, qui m'a accompagnée et guidée depuis le début de ce doctorat et plus encore durant la période de rédaction. Je remercie mon co-directeur M. BEN AMAR, de son aide et ses conseils, et d'avoir su trouver les mots d'encouragements. Je remercie O. HADDAD, O. KHATIM et P. DESMAREST pour leur aide précieuse, leurs relectures et contributions à mon manuscrit.

Je remercie N. GIRONDON, Q. CAMIER, P. BOUTIN, L. WILLIAM et N. FAGNON de l'atelier LSPM, pour leur contribution lors du développement de nos nombreux prototypes de réacteurs.

Je remercie le service administratif ainsi que tous mes collègues du LSPM.

Je remercie infiniment yemma a3zizen ma chère mère, la femme la plus courageuse que je connaisse, et qui a fait tellement de sacrifices pour nous ses enfants.

Je remercie mon tendre mari Hugo, qui est ma source d'inspiration et de force, et qui m'a beaucoup soutenue durant cette thèse. Je me sens tellement chanceuse de t'avoir à mes côtés.

Je tiens aussi à remercier ma précieuse sœur Zahoua que je porte toujours dans mon cœur, mes chers frères Meziane et Chabane pour leur soutien indéfectible. Les liens fraternels qui nous unissent sont toujours aussi forts qu'à notre enfance. Merci à mes adorables neveux Meriame, Belaid, Emmanuelle et Zahra, d'avoir été ma source de bonheur et d'encouragement.

Je remercie mes beaux-parents Silvana et Christian, mon beau-frère Lucas et sa femme Maryam ainsi que Papi Vincent pour le soutien et l'attention qu'ils m'ont portés depuis mon arrivée en France.

Je remercie mes grands-parents et ma très chère tante Nacira pour tout l'amour qu'elle nous a donnés.

Je tiens aussi à remercier ma chère tata Lynda et mon amie d'enfance Chahrazéd pour tous leurs encouragements pendant toutes mes études.

Sommaire :

Introduction	1
Chapitre I Etude bibliographique	5
I. Méthode de caractérisation des nanoparticules par diffusion statique et dynamique de la lumière (SLS / DLS).....	6
1. Principe de la SLS / DLS (Static and Dynamic Light Scattering)	6
2. Diffusion statique de la lumière (SLS).....	6
3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	7
II. Réacteur à micro-mélange rapide « T de mélange »	10
1. Principe du réacteur à micro-mélange rapide T de mélange	10
2. Synthèse des travaux antérieurs sur le réacteur sol-gel à T de mélange	11
i. Réacteur sol-gel	11
ii. Synthèse des travaux expérimentaux sur l'utilisation du réacteur sol-gel	13
III. Cavitation dans le réacteur à T de mélange : synthèse des travaux numériques et expérimentaux	17
1. Travaux expérimentaux.....	17
2. Travaux numériques	20
i. Maillage	20
ii. Modèle et conditions aux limites	21
iii. Principaux résultats numériques.....	21
IV. Phénomène de cavitation.....	24
1. Théorie de la cavitation	24
2. Applications	24
i. Domaine industriel.....	25
ii. Domaine environnemental	25
iii. Médecine et biomédical	25
V. Modélisation des bulles	26
VI. La mécanique des fluides numérique (CFD).....	29
1. Les équations de Navier-stokes.....	29
2. Les modèles de turbulence	31

i.	Modèle k- ϵ standard [42]	32
ii.	Modèle k- ϵ RNG [44].....	34
iii.	Modèle k- ϵ « Realizable » [45]	34
3.	Ecoulement multiphasique	35
VII.	Conclusion.....	36
Chapitre II Développement et mise au point d'un nouveau dispositif de mesures SLS / DLS de milieux au repos et en mouvement.....		
		37
I.	Analyse critique du dispositif SLS / DLS initial.....	38
1.	Description du dispositif	38
2.	Parties du dispositif à améliorer	40
i.	Circuit hydraulique	40
ii.	Fixation et positionnement du T dans le dispositif	41
iii.	Fixation et positionnement des fibres optiques	41
iv.	Découpe manuelle des fibres optiques	42
v.	Géométrie interne du T	42
3.	Voies d'amélioration du dispositif.....	43
II.	Développement d'un nouveau dispositif expérimental pour les mesures SLS / DLS..	44
1.	Mise en place d'un nouveau circuit hydraulique	44
2.	Optimisation de la fixation et du positionnement des fibres et du T-mélange.....	45
i.	Prototype 1	45
ii.	Prototype 2	48
iii.	Prototype 3	51
III.	Comparaison des résultats obtenus entre le dispositif de départ et le dispositif final	53
IV.	Optimisation de la géométrie interne du T-mélange	54
1.	Choix du matériau et méthode de fabrication	55
i.	Elaboration par usinage 3D.....	55
ii.	Usinage conventionnel (Atelier LSPM).....	57
2.	Traitement de surface	59
3.	Validation de la méthode et du matériau de fabrication.....	59

V. Conclusion.....	61
Chapitre III Détermination de tailles de particules dans un fluide en mouvement par DLS ...	63
I. La DLS pour la mesure de taille de particules : théorie	64
1. Dans un fluide au repos	64
2. Dans un fluide en mouvement.....	67
II. Mise au point d'une méthodologie expérimentale de détermination des tailles de particules	68
1. Dispositif utilisé	69
2. Traitement des fonctions d'autocorrélation.....	70
3. Calibration à l'aide de billes de latex	73
i. Choix des tailles de billes de latex	73
ii. Choix de la fraction volumique de particules.....	74
4. Résultats	76
i. Influence du régime de l'écoulement sur les mesures DLS.....	76
ii. Corrélation des résultats pour les billes de latex	78
5. Proposition d'extension des corrélations aux bulles	85
III. Conclusion.....	86
Chapitre IV Etude de la cavitation dans un réacteur à T de mélange	87
I. Hypothèses et conditions de l'étude	88
1. Rappels et compléments sur les hypothèses et la méthodologie	88
2. Conditions expérimentales et paramètres dont l'influence a été étudiée	89
3. Description de l'approche numérique par ANSYS Fluent pour l'interprétation des résultats expérimentaux.....	93
i. Hypothèses sur l'écoulement	93
ii. Conditions aux limites.....	93
iii. Résolution des bilans.....	94
iv. Maillage.....	94
v. Modélisation de la turbulence	96
II. Etude des conditions d'écoulement sur la cavitation dans le T-mélange en version de base.....	97

1.	Pré-étude visuelle	97
2.	Etude de la cavitation par SLS / DLS en fonction de z.....	99
i.	Analyse des mesures dans la chambre de mélange $z = 0$ cm.....	100
ii.	Evolution de la cavitation en fonction de z	102
III.	Etude des conditions d'écoulement sur la cavitation dans le T-mélange de longueur $Z_T = 20$ cm avec dôme	107
1.	Analyse visuelle	108
2.	Etude de la cavitation dans le T avec dôme	109
IV.	Influence de la longueur Z_T de la jambe de sortie : cas du T de mélange sans dôme	115
1.	Analyse visuelle	115
2.	Etude de la cavitation en fonction du nombre de Reynolds.....	116
V.	Conclusion.....	121
	Conclusion et perspectives	123
	Références	125

Introduction

Depuis les années 1990, l'intérêt porté à la recherche fondamentale et appliquée aux nanoparticules connaît un essor considérable. Ces particules dont les dimensions sont inférieures à 100 nm possèdent en effet des propriétés uniques et nouvelles émergeant spécifiquement de leur échelle de taille, du fait de leur très grande surface spécifique et du phénomène de confinement quantique. Ainsi, elles sont à l'origine du développement de nombreuses nouvelles technologies, et il est attendu qu'elles permettent de renouveler les solutions technologiques actuelles au cours des prochaines décennies. De nombreuses applications pratiques reposent déjà sur les nanotechnologies dans divers domaines, tels que la médecine (nanomédicaments, cancérologie...), l'élaboration de matériaux (amélioration des performances mécaniques, pigments...), les technologies de l'information (potentiel de stockage accru) et l'environnement (dépollution des sols, catalyse pour la décomposition des polluants atmosphériques).

L'essor de ces nouvelles technologies dépend donc grandement du développement des méthodes de synthèse des nanoparticules, permettant en particulier un contrôle très précis de la distribution en taille des particules, puisque les propriétés recherchées en sont intrinsèquement dépendantes. Notamment, le micro-mélange des réactifs lors de la synthèse est une étape critique du processus, qui permet d'obtenir une solution homogène avant l'étape de réaction. Dans cette optique, notre groupe de recherche (axe MINOS) a développé depuis plusieurs années un réacteur rapide à T de mélange permettant l'élaboration de nanoparticules par voie sol-gel. Ce réacteur a été utilisé avec succès pour la synthèse de nanoparticules par voie sol-gel, appliquée au LSPM à l'élaboration de particules de TiO_2 (Thèse de R. Azouani, 2009), de ZrO_2 (Thèse de S. Labidi, 2015), de composites nanostructurés $\text{Ag,Au} / \text{TiO}_2$ (Thèse de Z. Jia, 2013) et plus récemment d'oxyde mixte $\text{V}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ (Thèse de M. Sanchez Mandez, 2021).

Dans un travail antérieur au sien de notre équipe (Thèse de K. Oualha, 2017), il a été montré qu'en écoulement à grand nombre de Reynolds ($\text{Re} > 8000$), un phénomène de cavitation (apparition de vapeur par baisse de pression) se produisait dans ce réacteur à T de mélange, et pouvait affecter considérablement les propriétés des nanoparticules obtenues. En effet, la vitesse de nucléation-croissance est potentiellement modulée aux interfaces liquide-vapeur par rapport à la phase bulk liquide. Une étude approfondie de ce phénomène est alors

primordiale pour en saisir l'impact. C'est dans ce contexte que se situe le travail présenté dans cette thèse. Plus précisément, les objectifs sont d'étudier le phénomène de cavitation au sein de réacteurs de type T de mélange à la fois expérimentalement et numériquement, et ce afin de comprendre le comportement hydrodynamique de l'écoulement polyphasique et son rôle lors de la formation de nanoparticules.

Cette thèse est constituée de quatre chapitres et d'une conclusion.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique de l'état de l'art sur la synthèse par voie sol-gel dans le réacteur à T de mélange, ainsi qu'une introduction générale du phénomène de cavitation apparaissant en écoulement à fort Reynolds et ses applications. Le principe de la méthode SLS / DLS (static light scattering / dynamic light scattering) utilisée pour la caractérisation de la taille et de la concentration des particules en suspension est également détaillé. Enfin, les notions fondamentales de la mécanique des fluides numérique sont brièvement présentées.

Dans le Chapitre II, nous présentons les différentes étapes du développement d'un nouveau dispositif expérimental permettant d'effectuer des mesures optiques SLS / DLS fiables et reproductibles. Afin de comprendre la phénoménologie de l'écoulement à l'intérieur du réacteur à T de mélange, et particulièrement pour l'étude du phénomène de cavitation, il est important de pouvoir caractériser *in situ* les bulles formées (apparition, taille, concentration...) ce qui est réalisé ici par mesure optique. Le développement de ce dispositif était un enjeu majeur lors de cette thèse, cette partie a ainsi occupé une période conséquente de ce travail. Dans ce chapitre nous présentons différents prototypes développés et testés ainsi que l'optimisation de la géométrie interne du réacteur à T de mélange.

Au Chapitre III, nous revenons sur la théorie de la DLS en écoulement, les relations entre taille de particules et signal mesuré (ACF) étant complexifiées par rapport aux cas de suspensions au repos. Il s'est avéré donc nécessaire de trouver expérimentalement une corrélation permettant de relier le diamètre de particule en suspension avec les signaux expérimentaux mesurés. L'objectif de ce chapitre est d'étendre quantitativement les mesures DLS à des solutions en écoulement dans un tube transparent représentatif du T de mélange. Après une discussion sur l'impact de l'écoulement sur les ACFs, de nouvelles mesures DLS utilisant des particules de latex de tailles calibrées sont présentées, afin de permettre de relier la taille de particules en fonction des caractéristiques de l'écoulement. Une méthodologie pour étendre ces relations aux écoulements de bulles est proposée en fin de chapitre.

Enfin dans le Chapitre IV, nous nous intéressons au phénomène de cavitation dans le réacteur à T de mélange. Dans une première partie, nous nous focalisons sur les effets globaux

et locaux (différentes positions de la jambe de sortie) des conditions d'écoulement sur la cavitation. Dans une seconde partie, nous étudions l'effet de la géométrie du T-mélange : d'une part, avec l'influence de la présence d'un dôme dans la chambre de mélange, étudiée expérimentalement, et d'autre part l'influence de la longueur totale de la jambe de sortie du réacteur.

Le document se termine par une conclusion et des perspectives à donner à ce travail.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Méthode de caractérisation des nanoparticules par diffusion statique et dynamique de la lumière (SLS / DLS)

1. Principe de la SLS / DLS (Static and Dynamic Light Scattering)

La méthode SLS / DLS est une technique de mesure non destructive très répandue pour la caractérisation des nanoparticules. Elle permet de mesurer le coefficient de diffusion, la taille, ainsi que le poids moléculaire des particules. Son principe consiste à envoyer un rayon laser incident sur une suspension afin que la lumière diffuse dans toutes les directions lorsqu'elle entre en contact avec les particules ; une partie de cette lumière diffusée est ensuite récupérée par un détecteur à un angle θ précis, comme on peut le voir sur la Figure I.1[1].

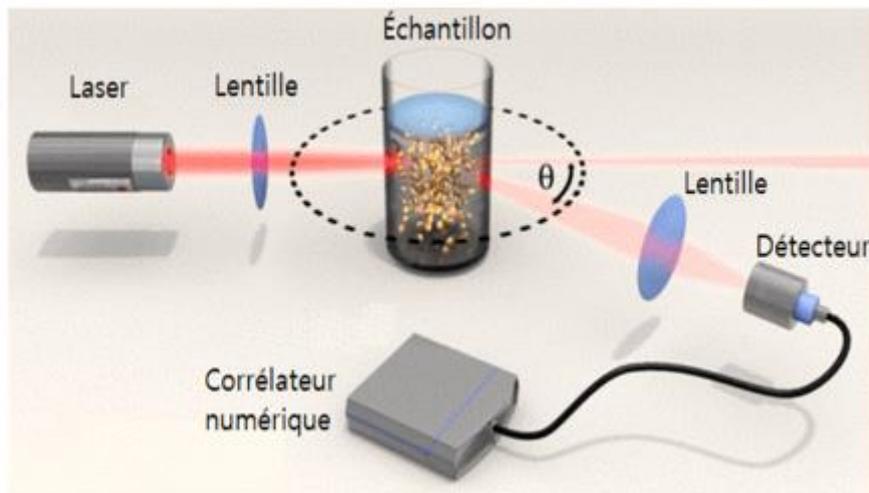


Figure I.1 : Schéma d'un instrument typique de la technique SLS / DLS [1]

Deux types de mesures par diffusion de la lumière peuvent être distingués : la diffusion statique de la lumière (Static Light Scattering, SLS) et la diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS).

2. Diffusion statique de la lumière (SLS)

La technique de la SLS exploite la variation de l'intensité de la lumière diffusée par les particules en fonction de l'angle de diffusion. Dans les conditions de Rayleigh pour la longueur d'onde λ de la lumière incidente (Équation I-1) :

$$\frac{2\pi nR}{\lambda} \ll 1$$

Équation I-1

où R est le rayon de la particule et n son indice de réfraction, l'intensité totale, $I(\theta)$, diffusée par une particule est donnée par la relation de Van De Hulst (Équation I-2) [2] :

$$I(\theta) = I_0 \frac{9\pi^2 n_0^4 V^2}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

Équation I-2

où θ est l'angle de diffusion, I_0 l'intensité de la lumière incidente, n_0 l'indice de réfraction du milieu, V le volume de la particule, r la distance entre la particule et le point d'observation, m le rapport n / n_0 (indice de réfraction relatif au milieu).

La principale conséquence de cette équation est que l'intensité diffusée dépend fortement de la taille de la particule.

Pour des tailles de particules plus grosses (ici plus que 100nm), d'autres théories telles que la théorie de Mie s'appliquent, et conduisent cependant à des expressions bien plus complexes de l'intensité.

D'un point de vue pratique, la détermination de la taille des particules est effectuée par la technique DLS.

3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS), comme son nom l'indique, donne un aperçu sur les informations liées à la dynamique des particules. Cette technique est basée sur l'analyse des fluctuations dans le temps de l'intensité de la lumière diffusée par les particules (Figure I.2).

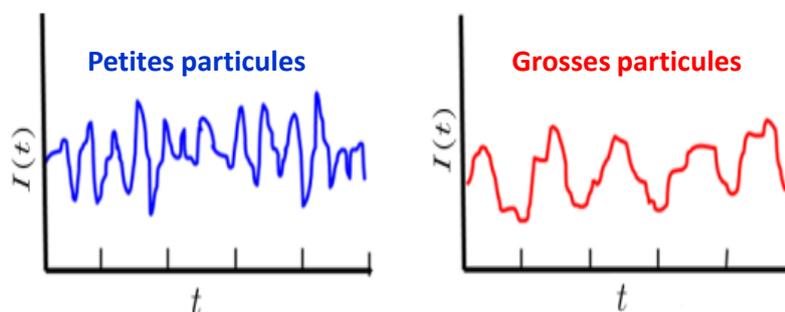


Figure I.2 : Représentation des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée par des petites particules (gauche) et des grosses particules (droite)

Le principe de la DLS consiste à suivre le mouvement des particules au sein d'un fluide. Ce mouvement influence le spectre de la lumière diffusée en l'élargissant à cause de l'effet Doppler comme présenté en Figure I.3. L'effet Doppler conduit les particules qui se rapprochent du point d'observation à diffuser la lumière à $\lambda_1 < \lambda$, et celles qui s'éloignent à diffuser à $\lambda_2 > \lambda$, λ étant la longueur d'onde de la lumière incidente. La diffusion de la lumière de toutes les particules résulte en l'élargissement continu du spectre ; cet effet d'élargissement est d'autant plus important que la taille des particules augmente.

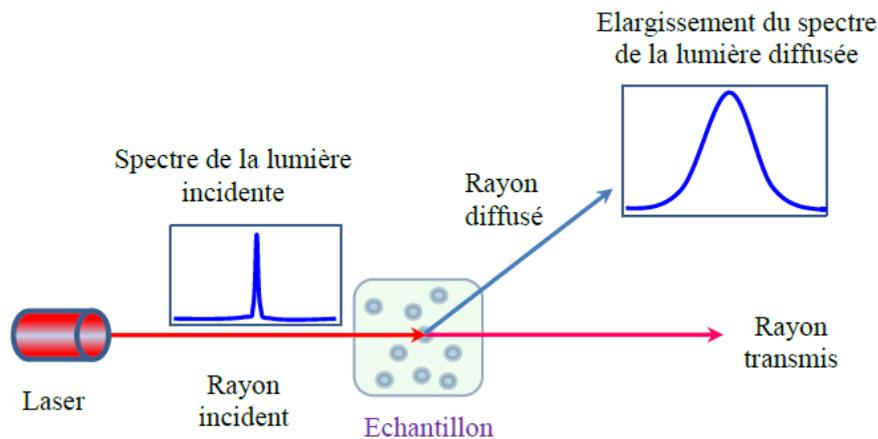


Figure I.3 : Elargissement du spectre de la lumière diffusée par toutes les particules par effet Doppler

Dans le but d'établir une relation entre la taille des particules et la forme du spectre, deux fonctions de corrélation peuvent être utilisées : la fonction d'autocorrélation (ACF) reliée au champ électrique, notée $g^{(1)}(\tau)$, et la fonction d'autocorrélation reliée à l'intensité, notée $g^{(2)}(\tau)$.

La fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée par les particules $g^{(2)}(\tau)$ est reliée à $g^{(1)}(\tau)$ par l'Équation I-3, formulée par A. J. F. Siegert [3]. Le développement permettant d'aboutir à cette relation est détaillé dans le paragraphe dédiée à la théorie sous-jacente à la SLS / DLS dans le Chapitre III.I (p. 64).

$$g^{(2)}(\tau) = A. \left(1 + B |g^{(1)}(\tau)|^2 \right) \quad \text{Équation I-3}$$

où A et B sont deux constantes dépendant de l'intensité diffusée et du rapport signal sur bruit.

Dans le cas où le fluide est macroscopiquement au repos, le mouvement qui engendre l'élargissement de spectre de diffusion est dû à l'agitation brownienne. Mais dans le cas d'un

écoulement, celui-ci provient en plus de l'agitation brownienne et il faut donc également prendre en compte le déplacement macroscopique du fluide contenant les particules.

Lorsque le fluide est au repos, donc non soumis à un cisaillement macroscopique externe, les fluctuations de permittivité diélectrique proviennent principalement du mouvement brownien des particules diffusantes présentes dans le fluide. Le mouvement brownien est un déplacement aléatoire dans l'espace qui est dû à l'agitation thermique. Celui-ci se produit pour les molécules composant un fluide. Dans le cas d'une suspension, le mouvement brownien des colloïdes provient plutôt des collisions entre les molécules du solvant et les particules présentes dans la suspension. Ce mouvement n'est sensible que pour les petite particules de taille submicronique, car les plus grosses particules ont tendance à sédimenter et ne sont plus considérées au repos.

La relation qui relie l'ACF du champ électrique diffusé par des particules en mouvement brownien avec le coefficient de diffusion D [4] est donné par l'Équation I-4.

$$g^{(1)}(\tau) \propto e^{-D q^2 \tau - i \omega_0 \tau} \quad \text{Équation I-4}$$

où ω_0 représente la fréquence angulaire de la lumière incidente ($\omega_0 = \frac{2\pi}{\nu}$, avec ν la viscosité) et q le vecteur d'onde de la diffusion ($q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$).

L'intensité spectrale $I(\omega)$, relié à l'ACF du champ électrique $g^{(1)}(\tau)$, peut être considérée comme une fonction lorentzienne de demi-largeur $\Gamma = Dq^2$ où Γ est le taux de décroissance de l'ACF. Ainsi, l'Équation I-3 devient :

$$g^{(2)}(\tau) = A. (1 + B e^{-2\Gamma \tau}) \quad \text{Équation I-5}$$

Le coefficient de diffusion D quant à lui est directement lié au rayon des particules R , par l'équation de Stokes-Einstein (Équation I-6) [5].

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R} \quad \text{Équation I-6}$$

avec k_B la constante de Boltzman, T [K] la température du milieu de diffusion et μ [Pa. S] la viscosité dynamique du fluide.

Cette méthode nous permet ainsi de remonter à la taille des particules dans le cas d'un fluide au repos.

II. Réacteur à micro-mélange rapide « T de mélange »

1. Principe du réacteur à micro-mélange rapide T de mélange

Lors de la synthèse de nanomatériaux, l'étape initiale du micro-mélange est très importante pour les réactions rapides car elle conditionne les propriétés du matériau final. La maîtrise de cette étape est alors cruciale si l'on désire obtenir de nouveaux nanomatériaux fonctionnels avec tailles et granulométries contrôlées. La compétition entre mécanismes de mélange et de réaction nous oblige à respecter une valeur de ratio « temps de mélange » sur « temps de nucléation », qu'on appelle le nombre de Damköhler D_a (Équation I-7), inférieure à 1.

$$D_a = \frac{t_{physique}}{t_{chimie}} = \frac{t_{mélange}}{t_{nucléation}} < 1 \quad \text{Équation I-7}$$

Parmi les réacteurs qui respectent cette condition et qui permettent un micro-mélange efficace, nous retrouvons le réacteur à T de mélange qui donne lieu à un temps de mélange très faible de l'ordre de quelques millisecondes. Le principe, schématisé en Figure I.4, consiste à l'introduction en parallèle des flux des différents réactifs qui viennent se rencontrer dans la chambre de mélange avec des vitesses relativement importantes. Le micro-mélange rapide est favorisé par un désaxement des entrées conduisant à la formation d'un vortex.

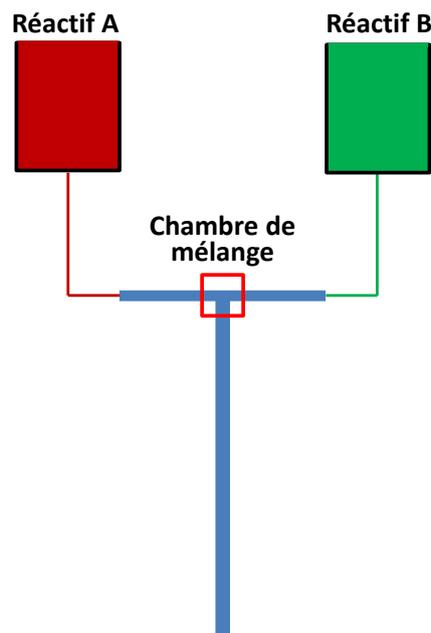


Figure I.4 : Principe du réacteur à micro-mélange rapide de type « T de mélange »

2. Synthèse des travaux antérieurs sur le réacteur sol-gel à T de mélange

L'élaboration de nanomatériaux est réalisée depuis plusieurs années dans notre groupe de recherche (axe MINOS) à l'aide d'un réacteur rapide à T de mélange. Le mélange est une étape critique lorsque l'on désire obtenir des particules monodisperses. Dans cette optique, notre réacteur à T de mélange a été utilisé avec succès dans le passé pour la synthèse de nanoparticules par voie sol-gel.

i. Réacteur sol-gel

La méthode sol-gel est une méthode de synthèse par « chimie douce » qui permet de réaliser des poudres, des gels et des couches minces à partir de l'empilement de nanoparticules.

Le réacteur sol-gel utilisé dans notre équipe, présenté en Figure I.5, a été mis en place par M. Rivallin [6] dans le but d'étudier la cinétique de nucléation-croissance de nanoparticules de TiO_2 lors du processus sol-gel. Ce dispositif expérimental permet de contrôler la pression lors de la synthèse des nanoparticules, ainsi que d'assurer un micro-mélange rapide des réactifs pour produire des nanoparticules monodisperses.

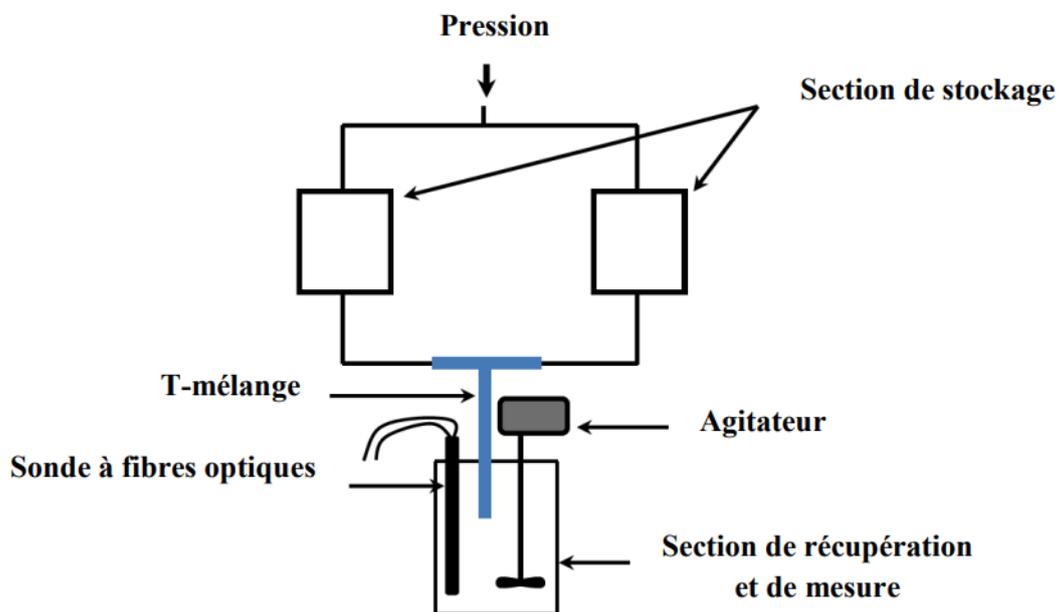


Figure I.5 : Schéma simplifié du réacteur sol-gel développé par M. Rivallin [6]

Dans la Figure I.5, nous pouvons distinguer trois principales sections du réacteur :

A. Section de stockage : cette section est composée de deux cylindres en inox à doubles parois qui constituent la partie haute du réacteur. Ces deux cylindres permettent de stocker

sous flux d'azote séparément les deux solutions alcooliques du précurseur métallique et de l'eau. Le fluide caloporteur utilisé est l'eau, avec température régulée par un thermostat. Les deux solutions sont injectées dans la partie inférieure du réacteur sous pression de N_2 .

B. Le T-mélange : considéré comme l'élément principal du réacteur, le T-mélange permet grâce à sa géométrie et à son hydrodynamique d'obtenir un temps caractéristique de mélange très faible de 4 à 8 millisecondes [7]. Ce temps de mélange est inférieur à la cinétique de la première hydrolyse lors de la réaction sol-gel, qui est de l'ordre d'une dizaine de milliseconde [8], ce qui permet d'assurer la formation d'un micro-mélange monodisperse.

Le T-mélange utilisé dans ce dispositif (schématisé dans la Figure I.6) se compose de deux entrées de diamètre 1 mm et de longueur 2 cm, et d'une sortie de diamètre 2 mm et de longueur 20 cm. Ce T-mélange est usiné de manière à ce que les deux bras d'entrée présentent une excentricité ($\delta = 1$ mm), permettant la création d'un vortex et améliorant ainsi le micro-mélange. Les diamètres d'entrée et de sortie ont été choisis de manière à conserver le même nombre de Reynolds à l'entrée et à la sortie du réacteur.

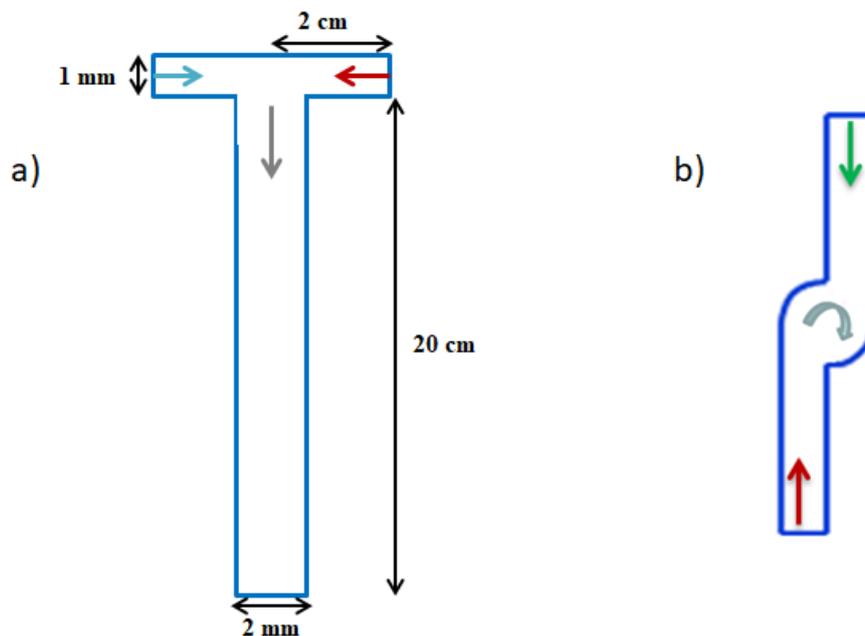


Figure I.6 : Schéma du T-mélange avec a) vue de profil et b) vue de dessus

C. Section de récupération et de mesure : cette section permet de recueillir la solution colloïdale active. Elle est constituée d'une cuve cylindrique thermostatée en verre à double paroi. Cette cuve permet aussi la réalisation de mesures *in situ*, via une sonde à fibre optique qui permet la caractérisation sans perturber le milieu réactionnel et en évitant la contamination

par l'humidité lors du transfert de l'échantillon dans la cellule optique pour les mesures classiques.

ii. Synthèse des travaux expérimentaux sur l'utilisation du réacteur sol-gel

Depuis le développement du réacteur sol-gel à T-mélange dans notre équipe, il a été utilisé dans plusieurs études.

Azouani *et al.* [7] ont étudié l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction du taux d'hydrolyse. Ils ont suivi la cinétique de nucléation-croissance de particules de TiO_2 par réaction d'isopropoxyde de titane avec de l'eau TTIP / H_2O dans le réacteur à T-mélange *via* les mesures *in situ* de la diffusion de la lumière. Cette étude a permis d'étudier l'influence du taux d'hydrolyse sur le rayon des nanoparticules comme nous pouvons l'observer dans la Figure I.7.

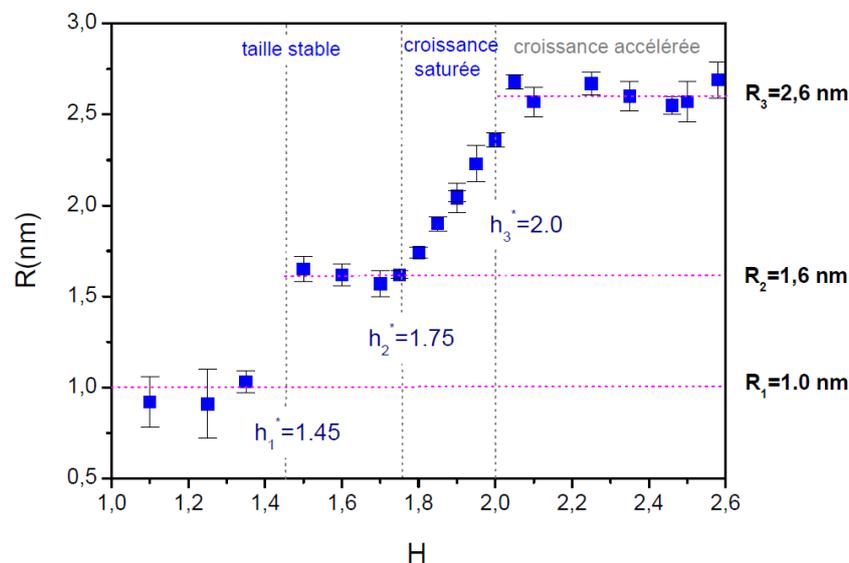


Figure I.7 : Evolution de la taille des particules de TiO_2 en fonction du taux d'hydrolyse pour $1,0 \leq H \leq 2,6$ avec $[\text{Ti}] = 0,146 \text{ M}$ et $T=20^\circ\text{C}$ [7]

Cheng *et al.* [9] ont étudié la nucléation-croissance de nanoparticules d'oxoalkoxyde de titane (TOA) pour différents solvants : n-propanol et isopropanol. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure I.8. La taille des nucléi lors de leur formation pour un taux d'hydrolyse $H < 1,7$ était de 1,6 nm indépendamment du solvant utilisé. Cependant, lors de la période d'induction observée pour des taux d'hydrolyse plus importants, la taille des nanoparticules était de 1,9 nm dans le n-propanol et de 2,6 nm dans l'isopropanol. Ainsi, la cinétique de croissance dans l'isopropanol est significativement plus rapide.

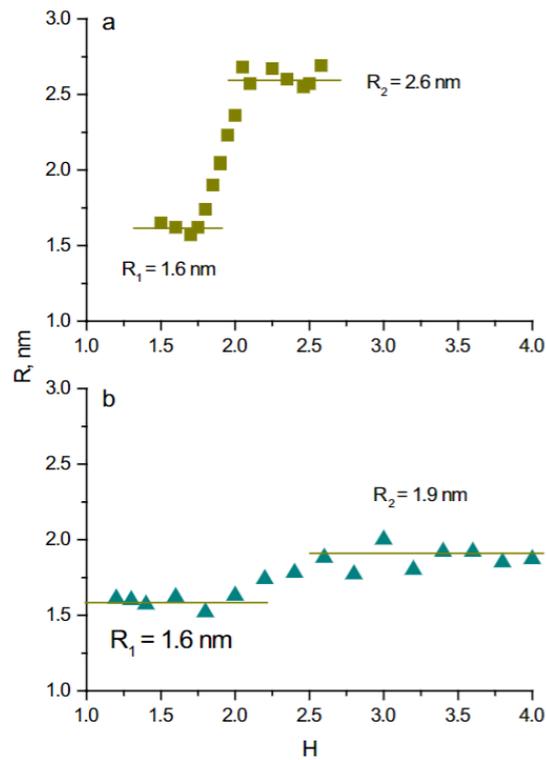


Figure I.8 : Évolution du rayon des particules avec H (taux d'hydrolyse) dans a) l'isopropanol et b) le n -propanol ($[Ti] = 0,146$ M, $T = 20,0$ °C, $Re = 6000$) [9]

Labidi *et al.* [10] ont également utilisé ce réacteur pour étudier la cinétique de nucléation-croissance de particules de sols n -propoxyde de zirconium (ZNP) / 1-propanol en fonction du taux d'hydrolyse H . Ils ont suivi le rayon du nucleus R_0 et le taux de croissance des particules pour des taux d'hydrolyse compris entre 1,0 et 2,7. La Figure I.9 montre que la cinétique de croissance est différente de part et d'autre de la valeur critique de $H = 2,0$. Pour les milieux dilués où $H < 2,0$, les solutions colloïdales formées sont stables alors qu'elles deviennent réactives pour $H \geq 2,0$ et les sols subissent une croissance par agregation lors de la période d'induction. Après cette période, les colloïdes perdent leur stabilité et les particules précipitent. En outre, la taille initiale R_0 des nanoparticules demeure quasiment inchangée dans le domaine $1 \leq H \leq 2,7$ avec une valeur moyenne de 1,8 nm qui caractérise les nuclei stables.

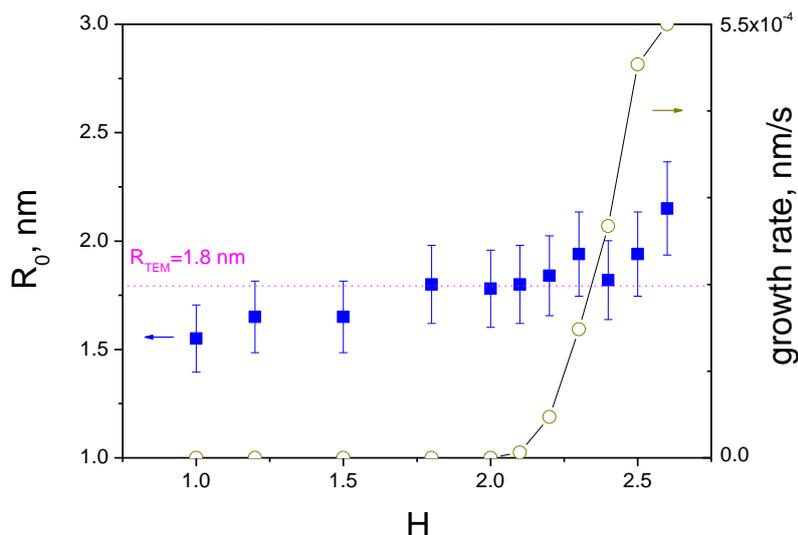


Figure I.9 : Evolution du rayon des nucléi R_0 et du taux de croissance des particules en fonction du taux d'hydrolyse pour les sols ZNP / 1-propanol ($[Zr]=0,146 \text{ mol/l}$, $T=20^\circ\text{C}$) [10]

Jia *et al.* [11] ont développé des matériaux composites nanostructurés Ag / TiO_2 pour la dépollution des effluents gazeux par le processus de catalyse plasmatique (Figure I.10).

Le processus de développement consiste à déposer des nanoparticules de TiO_2 sur des lames ou des billes de verre sous forme de monocouches nanostructurées (lit TiO_2) en utilisant la technique de dip-coating. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir un dépôt de nanoparticules quasi-monodisperses, avec une densité massique contrôlée (entre 0,1 et 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) et une forme « segments sphériques ». Les résultats obtenus montrent que le taux de nucléation-croissance des nanoparticules Ag déposés dépend de la qualité des nanoparticules, (taille, morphologie et monodispersité), issues du réacteur à T-mélange.

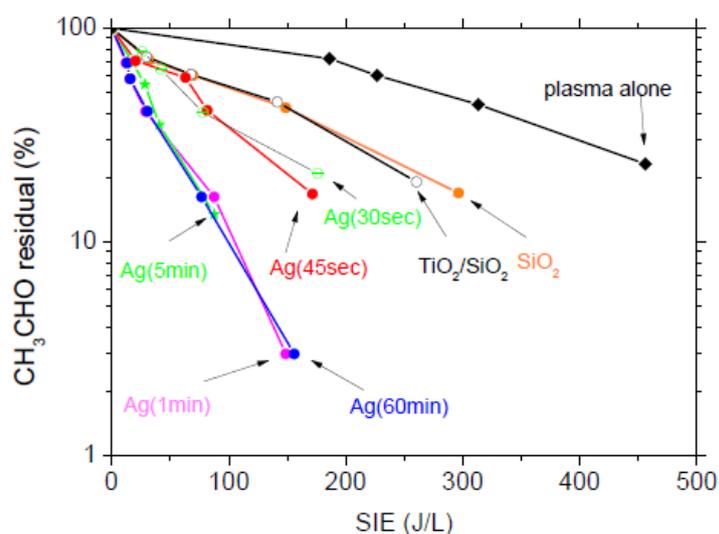


Figure I.10 : Dépollution des effluents gazeux en fonction de l'énergie d'entrée spécifique, du procédé utilisé et du temps d'irradiation [11]

Azouani *et al.* [12] se sont intéressés à un autre facteur important lors de l'élaboration de nanomatériaux, celui de l'hydrodynamique dans le réacteur. Ils ont étudié l'effet du nombre de Reynolds, en variant la pression d'injection dans le but d'optimiser les conditions de fonctionnement du T-mélange. Nous pouvons voir dans la Figure I.11 que la population la plus monodisperse de nanoparticules est obtenue pour un nombre de Reynolds d'injection $Re = 6000$. La taille moyenne des nano-particules passe ainsi par un minimum vers $Re = 6000$ ce qui été a priori inattendu. L'analyse de ce résultat a été à l'origine de l'étude approfondie de l'hydrodynamique dans le T-mélange. K. Oualha [13] pendant sa thèse consacrée à cette étude a réussi à montrer qu'à partir de $Re = 8000$, un phénomène de cavitation apparaît dans le T-mélange; ses principaux résultats seront présentés dans la section suivante.

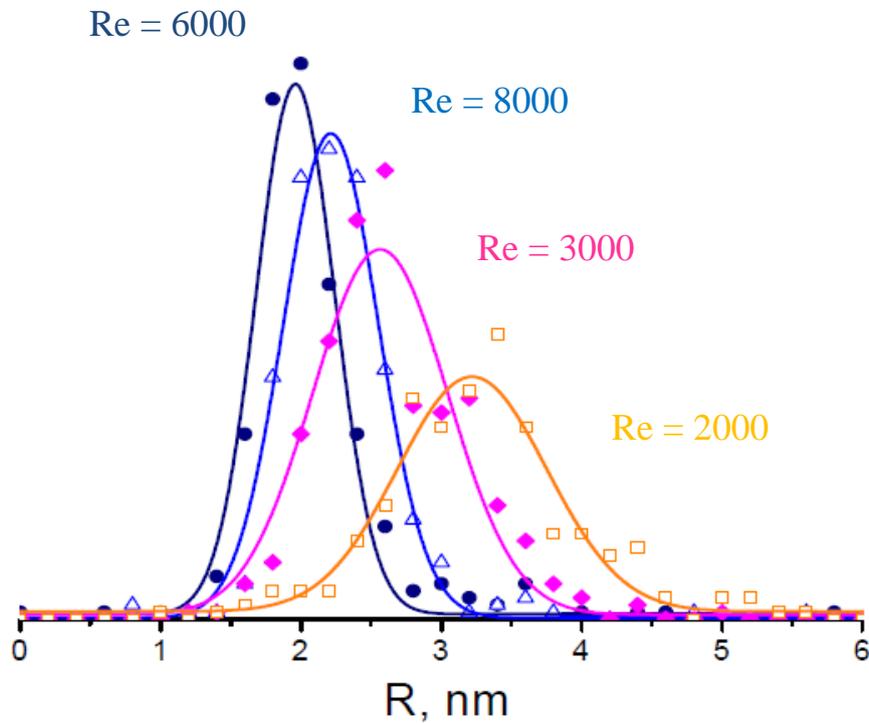


Figure I.11 : Evolution de la distribution de tailles de particules formées pour différents nombres de Reynolds ($Re = 2000, 3000, 6000$ et 8000) [12]

III. Cavitation dans le réacteur à T de mélange : synthèse des travaux numériques et expérimentaux

1. Travaux expérimentaux

La première expérience réalisée par K. Oualha pour mettre en évidence le phénomène de cavitation à fort Reynolds dans le T de mélange pour un écoulement d'eau pure consiste à augmenter progressivement le débit d'injection (donc Re) tout en éclairant le T-mélange avec un laser. Les résultats obtenus pour les conditions d'écoulement à $Re = 6000$ et $Re = 8000$ sont présentés sur la Figure I.12. Nous remarquons sur cette figure que pour $Re > 6000$, une forte diffusion de la lumière est observée dans la jambe de sortie du T-mélange, qui est plus intense dans la chambre de mélange et s'étend plus faiblement tout au long de la jambe de sortie. Cette diffusion de la lumière est due à la présence d'une interface lumière-matière (milieu hétérogène) causée par le changement de phase liquide-vapeur et mettant en évidence le phénomène de cavitation.

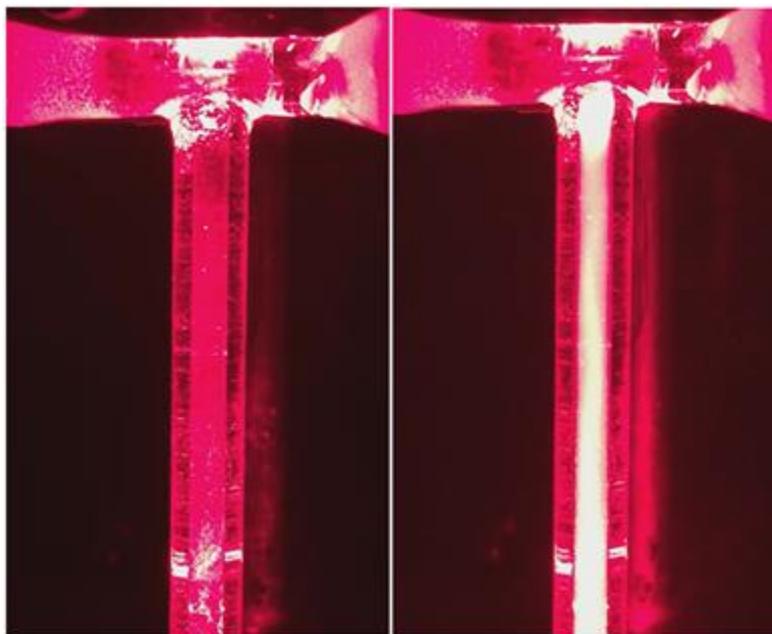


Figure I.12 : Diffusion de la lumière dans le T-mélange pendant l'injection d'eau (20°C) avec $Re = 6000$ (gauche) et $Re = 8000$ (droite) [13]

La deuxième expérience consiste à réaliser des mesures *in situ* de la diffusion statique et dynamique et de la lumière (SLS / DLS), dont le principe est détaillé dans la section I.1 (p. 6) de ce chapitre. Le schéma du dispositif utilisé par K. Oualha est présenté dans la Figure I.13.

Ce dispositif consiste à faire circuler l'eau grâce à une pompe, de manière à ce que le débit soit identique dans les deux bras d'entrées du T-mélange, puis les mesures de diffusion de la lumière sont effectuées avec un laser de 40 mW / 640 nm à l'aide de deux fibres optiques monomodes placées très près de la surface du tube de sortie.

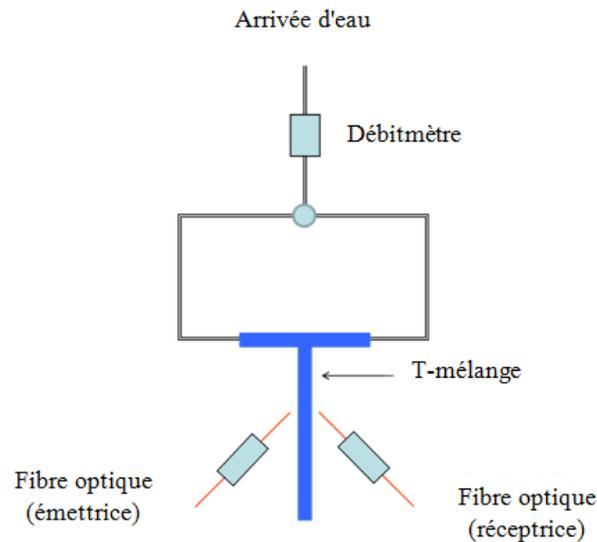


Figure I.13 : Dispositif expérimental utilisé par Oualha [13]

Les mesures SLS dans la jambe de sortie du T-mélange pour une hauteur $z = 1$ cm et pour différents débits d'injection ont permis de tracer l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du débit en Figure I.14.a et l'intensité moyenne de la lumière en fonction du nombre de Reynolds en Figure I.14.b. Ces figures montrent qu'à partir d'un certain débit d'injection qui correspond à $Re = 8000$, de la lumière diffusée est détectée dans la jambe de sortie du T-mélange ($z = 1$ cm). L'intensité diffusée augmente avec le débit d'injection.

Ces résultats confirment à nouveau l'apparition de la cavitation dans le T-mélange à partir de $Re = 8000$.

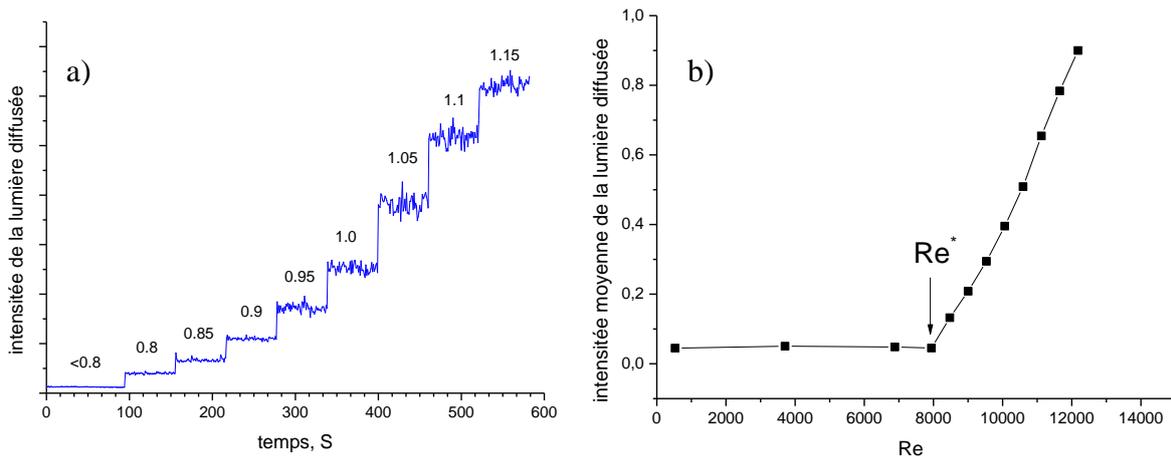


Figure I.14 : a) Evolution de l'intensité de la lumière diffusée en fonction du débit et b) évolution de l'intensité moyenne de la lumière diffusée en fonction de Re [13]

K. Oualha a également réalisé des mesures DLS afin de suivre la taille des bulles formées par cavitation dans le T-mélange. Cette méthode permet de remonter au rayon apparent des bulles (calculé en supposant la relation de Stokes-Einstein valide), qui est différent du rayon réel (voir section I.3). Néanmoins ce rayon apparent permet de suivre le comportement des bulles dans le T-mélange, même s'il s'avérerait nécessaire de connaître le rayon réel pour une meilleure connaissance et maîtrise du procédé.

Les courbes d'évolution du rayon apparent des bulles en fonction de z pour les débits $Q = 1,15$ L/min et $Q = 1,10$ L/min sont présentées sur la Figure I.15. Cette figure montre que pour les deux débits la taille apparente des bulles diminue brusquement pendant les deux premiers centimètres puis se stabilise dans le reste de la jambe de sortie. Les bulles apparaissent dans la chambre de mélange avec un rayon apparent de l'ordre de 500 nm, puis évoluent vers un rayon de l'ordre de 10 nm à partir de $z = 2$ cm. D'après ces résultats, les bulles de cavitation sont générées dans les deux premiers centimètres du T-mélange où la diffusion de la lumière est très importante.

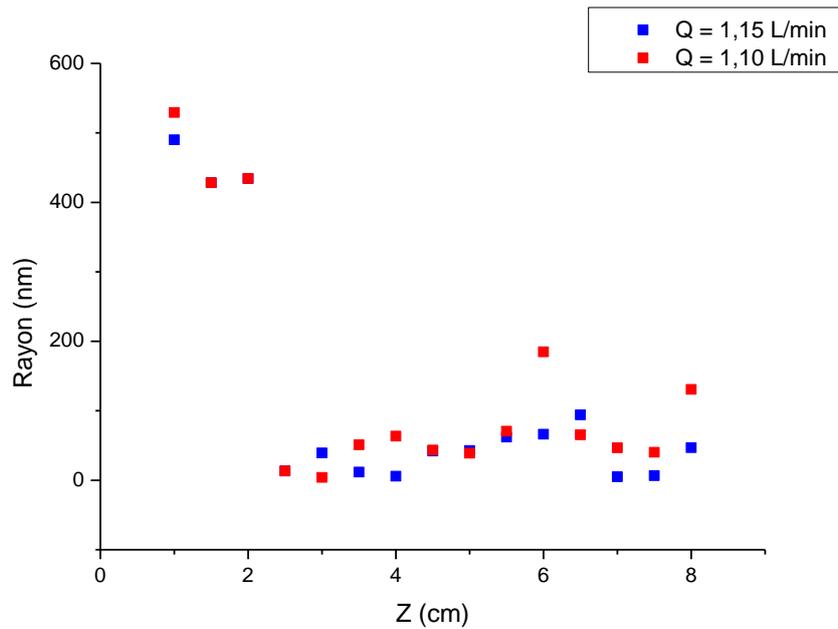


Figure I.15 : Evolution du rayon apparent des bulles en fonction de la distance z pour $Q = 1,15$ L/min et $Q = 1,10$ L/min [13]

2. Travaux numériques

K. Oualha avait modélisé et simulé l'écoulement dans le T-mélange en utilisant le logiciel ANSYS Fluent 15.0 pendant sa thèse [13]. La géométrie du T-mélange qui a été utilisée pour son étude correspond à celle présentée antérieurement sur la Figure I.6, avec deux bras d'entrées de diamètre $d = 1$ mm et longueur $l = 2$ cm, reliés à la jambe de sortie de diamètre $D = 2$ mm et de longueur $L = 20$ cm.

i. Maillage

Au début de l'étude, un maillage grossier a été adopté afin de limiter le temps de calcul et de vérifier la convergence du modèle. Par la suite, il a été optimisé avec un maillage progressif non-structuré (éléments tétraédriques) du fait de la géométrie complexe, avec un maillage plus fin au niveau du point de contact entre les bras d'entrée et la jambe de sortie (chambre de mélange), comme on peut le voir sur la Figure I.16.

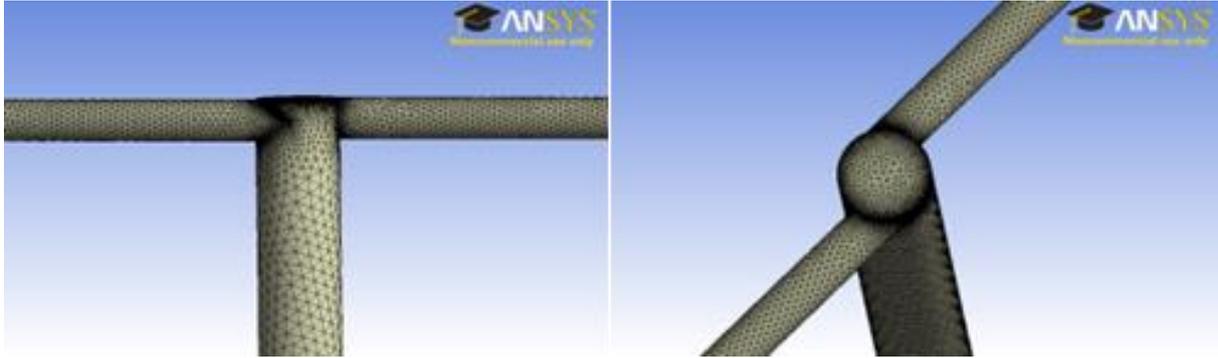


Figure I.16 : vue de face (droite) et vue de dessus (gauche) du T-mélange [13]

ii. **Modèle et conditions aux limites**

K. Oualha a choisi pour modèle de turbulence le modèle $k-\varepsilon$ et pour modèle multiphasique le modèle Eulérien-Eulérien (section VI.3, p. 35).

Différentes simulations des champs de vitesse et de pression dans le T-mélange ont été réalisées, avec différentes pressions d'injection de l'eau dans les deux bras d'entrées du T-mélange. Les conditions d'entrée et de sortie utilisées dans cette étude sont résumées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Conditions aux limites utilisées par K. Oualha

Entrée		
Fluide	Eau	
Masse volumique [kg/m ³]	1000	
Pression [bar]	5	7
Sortie		
$P_s = P_{atm} = 1 \text{ bar}$	$T_s = T_{amb} = 293 \text{ K}$	

iii. **Principaux résultats numériques**

Les principaux résultats de simulation obtenus par K. Oualha sont présentés dans cette partie. Nous nous intéressons tout d'abord au champ de vitesse de l'écoulement dans le plan X-Y des tubes d'entrées du T-mélange pour un nombre de Reynolds $Re = 8000$ et aux courbes correspondantes (Figure I.17). La Figure I.17.a montre que la vitesse augmente brusquement au niveau du point de contact des deux entrées (chambre de mélange) représenté en rouge au-dessus et au-dessous du point central situé à $x = \pm d_{entrées} / 2, y = 0, z = 0$.

L'évolution de la vitesse selon l'axe y (Figure I.17.b) quant à elle montre que la valeur maximale de vitesse atteinte au point de contact est supérieure de 30% à la vitesse d'entrée dans les bras du T-mélange. Cela peut parfaitement s'expliquer par la contribution du mouvement de rotation des flux d'entrées dans la chambre de mélange. Cette augmentation de la vitesse est donc due à la géométrie particulière du T-mélange avec excentricité des bras d'entrées, et dans le cas d'une géométrie avec bras alignés (Figure I.17.c) la simulation montre que la vitesse diminue du fait de la collision frontale des flux et le vortex disparaît instantanément (Figure I.17.d).

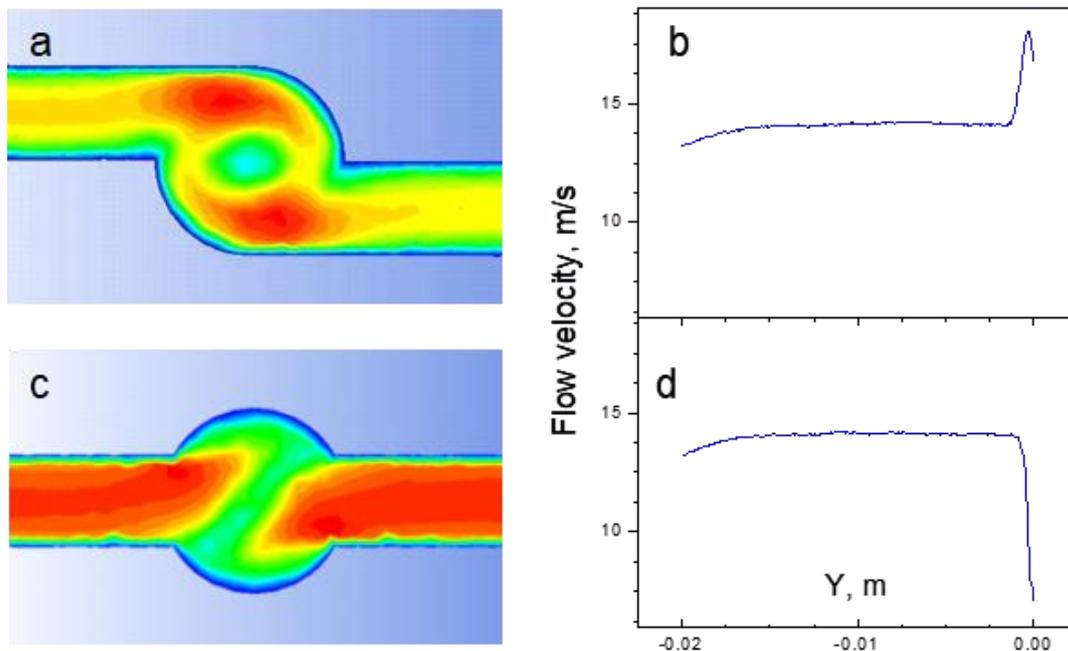


Figure I.17 : a) – c) Champs de vitesse de l'écoulement et b) – d) courbes de vitesse correspondantes dans le plan x-y du T-mélange pour géométries avec a) - b) entrées excentrées et c) - d) entrées alignées pour un nombre de Reynolds $Re = 8000$ [13]

Afin de comprendre au mieux cette augmentation brusque de la vitesse, la loi de Bernoulli ($P + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho gh = \text{cst}$) où P , ρ , v , g et h sont respectivement la pression statique, la masse volumique, la vitesse, la gravité et la hauteur [14] indique que la zone d'un écoulement liquide avec la vitesse la plus élevée correspond à la pression statique la plus faible. Ainsi, l'évolution de la pression tout au long des bras d'entrée du T-mélange (axe y) et de la jambe de sortie (axe z) pour deux pressions d'entrée différentes (5 et 7 bar) a été tracée dans la Figure I.18. Nous remarquons dans cette figure que la pression locale diminue jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante de l'eau ($P_{\text{vap}} = 3500 \text{ Pa}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, estimée par

l'équation de Clapeyron) pour une pression d'entrée $P_{in} = 5$ bar, ce qui correspond à la condition seuil pour l'apparition de la cavitation.

Dans le cas d'une pression d'entrée plus élevée ($P_{in} = 7$ bar), la pression locale dans la zone de vortex du T-mélange diminue davantage, permettant l'établissement de conditions favorables pour l'apparition des bulles de vapeur. Nous pouvons remarquer sur Figure I.18 que pour $P_{in} = 7$ bar (ligne pointillée), la zone avec $P < P_{vap}$ s'étend à $-0,25 < y < 0$ et $0 < z \leq 4$ mm.

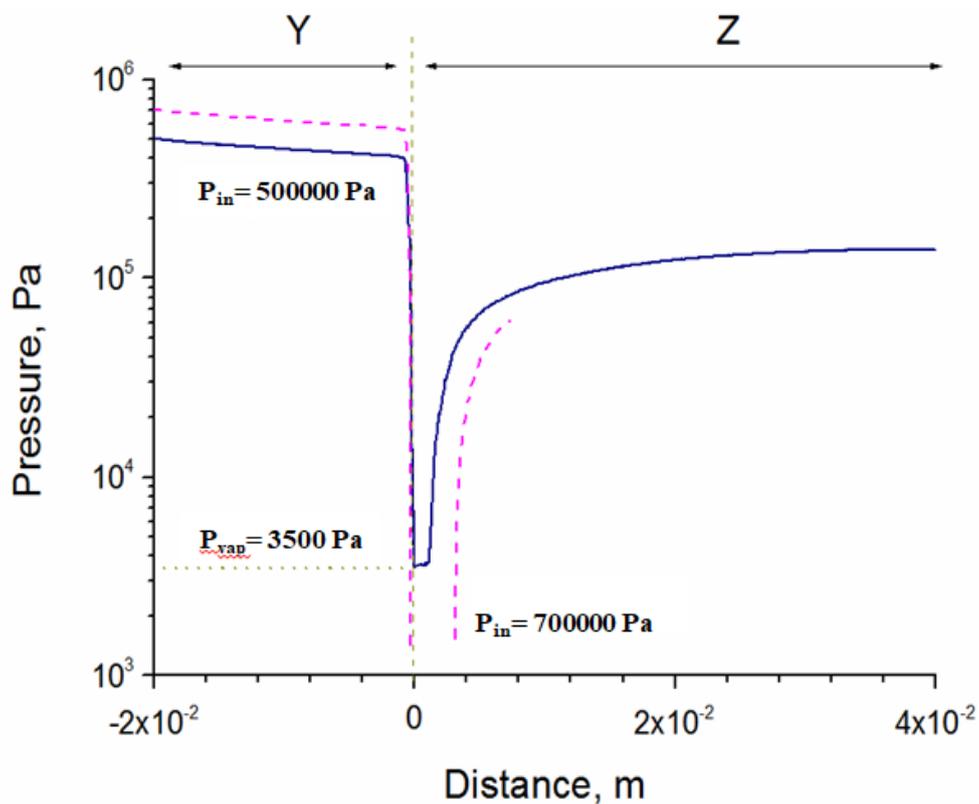


Figure I.18 : Evolution de la pression statique le long des axes y (bras d'entrées) et z (jambe de sortie) du T-mélange pour pression d'entrée de 5 bar (ligne continue) et 7 bar (ligne pointillée) [13]

Pour conclure sur cette étude de simulation numérique, l'évolution de la pression dans la chambre de mélange a montré que lors de l'impact des deux jets dans la chambre de mélange, une importante chute de pression se produit. Ce phénomène de dépression conduit à l'apparition du phénomène de cavitation. Par ailleurs, plus la pression d'injection est importante (donc à plus grand débit et Re) plus la dépression locale au sein de la chambre de mélange est importante et favorise l'apparition des bulles de vapeur.

IV. Phénomène de cavitation

1. Théorie de la cavitation

La cavitation est un phénomène physique qui se produit lorsque la pression de liquide est inférieure à sa pression de vapeur saturante, dans le cas où ce liquide est pur (notamment pas de gaz dissous) [15], conduisant à la formation de bulles (passage de l'état liquide à l'état gazeux). Donc, contrairement au phénomène d'évaporation par ébullition, la cavitation n'est pas due à une augmentation de la température au-delà de la température de vaporisation mais à une dépression. Dans le diagramme de phase pression-température relatif à l'eau représenté sur la Figure I.19, on constate que si l'on réduit suffisamment la pression statique à une température donnée, l'eau liquide se transforme en vapeur par cavitation.

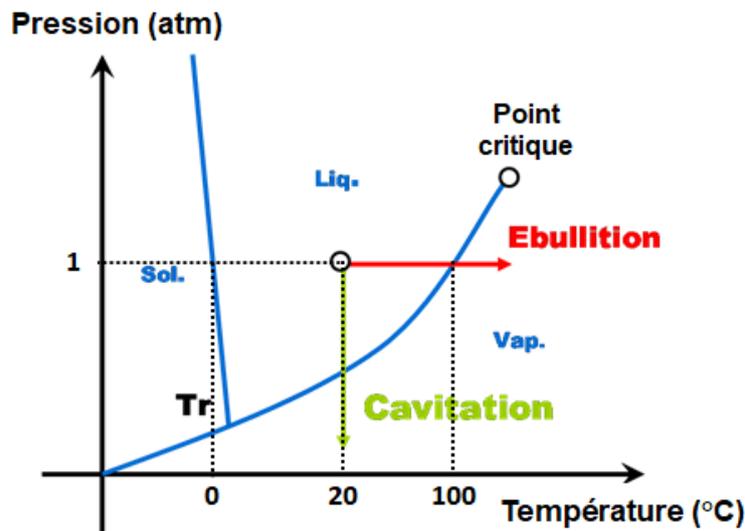


Figure I.19 : Diagramme pression-température de l'eau présentant la cavitation

La dépression induit généralement une augmentation importante de la vitesse par effet Venturi [16]. En effet, la diminution de l'énergie élastique engendre l'augmentation de l'énergie cinétique.

2. Applications

La cavitation a des conséquences négatives dans plusieurs domaines, principalement dans l'hydraulique et l'hydrodynamique, car elle endommage les turbines hydrauliques, les pompes, les hélices de navire et les vannes.

Indépendamment de ces aspects négatifs, la cavitation maîtrisée est à la base de plusieurs applications intéressantes dans divers domaines.

i. Domaine industriel

La cavitation est utilisée dans la sonochimie, qui s'appuie sur le principe d'une cavitation générée par des ultrasons. Cette cavitation déclenche des réactions chimiques endothermiques de rendement supérieur à ce qui est obtenu par des techniques classiques [17]. De telles méthodes sont également utilisées dans le domaine agroalimentaire [18]. Les cuves à ultrasons utilisent de la même façon le phénomène de cavitation, cette fois pour le nettoyage d'objets comme les bijoux, lunettes...

La cavitation est aussi utilisée dans le domaine pétrolier, où elle sert à améliorer les capacités de forage des puits, la réduction de la viscosité du pétrole brut, la désulfuration / désométtallisation oxydative et la valorisation du pétrole brut [19].

ii. Domaine environnemental

La cavitation est également utilisée pour des applications environnementales, telles que la décomposition du phénol : une analyse comparative a révélé que l'utilisation de l'irradiation par ultrasons réduisait de quatre fois l'énergie d'activation pour l'oxydation du phénol (de 57 kJ à 13 kJ) par rapport au procédé classique dit silencieux [20]. La cavitation est utilisée pour la purification et le traitement des eaux usagées [21], [22]. Le dispositif vortex diode développé par Ranade *et al.* [23], [24] permet de décontaminer efficacement l'eau, en générant des espèces oxydantes permettant l'élimination du soufre [25].

iii. Médecine et biomédical

La cavitation trouve des applications dans le domaine de la médecine, telles que l'utilisation de microjets de cavitation pour faciliter la destruction des calculs rénaux [26] et l'utilisation de la cavitation acoustique dans l'administration et la surveillance du traitement du cancer par ultrasons focalisés à haute intensité (HIFU) [27]. Cette technique permet de traiter notamment le cancer du rein, du foie, du pancréas, de la vessie et de la prostate. La cavitation est aussi utilisée en parodontologie : le détartrage par ultrasons est réalisé à avec un embout métallique qui projette de l'eau pour éliminer le tartre par cavitation ainsi que pour refroidir la zone [28].

V. Modélisation des bulles

La théorie classique de la nucléation homogène a été développée dans plusieurs ouvrages [29]–[31]. Lorsque celle-ci se produit, la cavitation passe par une étape de nucléation, se traduisant par l'apparition de nuclei capable de croître, au moins dans un premier temps.

Le travail minimum requis pour créer une sphère de vapeur de rayon R dans le liquide [32] est défini par l'Équation I-8.

$$E(R) = \frac{4}{3}\pi R^3(P - P_{sat}) + 4\pi R^2\sigma \quad \text{Équation I-8}$$

où P_{sat} est la pression de vapeur saturante et σ est la tension de surface liquide-vapeur. Le premier terme de l'Équation I-8 représente l'énergie gagnée lors de la formation d'un volume de phase stable, alors que le second terme représente le coût énergétique associé à la création d'une interface. La compétition entre ces deux mécanismes induit une énergie critique E_c pour laquelle la formation d'une bulle métastable est possible définie par l'Équation I-9, avec un rayon critique r_c de bulle formée (Équation I-10).

$$E_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P_{sat}-P)^2} \quad \text{Équation I-9}$$

$$r_c = \frac{2\sigma}{(P_{sat}-P)} \quad \text{Équation I-10}$$

Dans ces conditions, la pression de l'écoulement suit l'Équation I-11.

$$P = P_{sat} - \left(\frac{16\pi\sigma^3}{3k_B T} \frac{1}{\ln(\Gamma_0 V \tau / \ln 2)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation I-11}$$

où T représente la température, k_B la constante de Boltzmann, Γ_0 le produit de la densité des sites de nucléation par une fréquence de probabilité de nucléation, V et τ sont respectivement le volume et le temps de l'expérience.

Pour pouvoir modéliser l'évolution de la taille des bulles, l'équation de base qui est généralement utilisée est l'Équation I-12 [33] :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_v \rho_v) + \nabla(\alpha_v \rho_v \mathbf{v}_v) = R_{ev} - R_c \quad \text{Équation I-12}$$

où α_v , ρ_v et \mathbf{v}_v sont respectivement la fraction volumique, la masse volumique et la vitesse directionnelle de la phase vapeur, et R_{ev} et R_c sont les taux d'évaporation et de condensation, respectivement. Cette équation permet d'obtenir une distribution de taille des bulles en fonction du taux de nucléation en prenant en compte la convection et en supposant qu'il n'y a pas de coagulation.

La relation de Rayleigh–Plesset simplifiée [34] (Équation I-13) est la relation la plus connue et la plus utilisée pour déterminer le taux de croissance des bulles (\dot{r}), qui décrit la variation du rayon des bulles dans le temps.

$$\dot{r} = \frac{dR}{dt} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{|P_v - P_L|}{\rho_L}} \text{sgn}(P_v - P_L) \quad \text{Équation I-13}$$

avec R le rayon de bulle, P_v et P_L représente respectivement la pression de la vapeur et du liquide et ρ_L est la masse volumique du liquide. La relation entre le rayon de bulle (R) et la fraction volumique de vapeur (α) est présentée dans l'Équation I-14.

$$\alpha = n \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \text{Équation I-14}$$

où n représente la densité de bulle, qui se détermine expérimentalement et qui est généralement considérée constante pour tout l'écoulement, mais qui peut grandement varier d'une expérience à l'autre, rendant l'extrapolation difficile. La densité de bulles peut s'exprimer avec l'Équation I-15 [35].

$$n = n_* \left(\frac{P_v - P_{\min}}{P_v} \right)^{3/2} \quad \text{Équation I-15}$$

avec $n_* = n$ quand $P_{\min} = 0$; n dépend du fluide et de la géométrie et s'obtient par itération pour correspondre à l'expérience.

Le changement de phase liquide / vapeur génère d'importantes variations de densité ($\rho_l / \rho_v = 45000$), ce qui représente une difficulté majeure pour modéliser la cavitation.

Dans le modèle de cavitation développé par Singhal *et al.* [36], appelé également modèle de cavitation complet (« full cavitation model »), la proportion de gaz non-condensables dissous dans le fluide est prise en compte. A basse pression, ces gaz non-condensables (même présents en faible quantité) ont un effet significatif sur l'expansion de la phase vapeur, sur les grandeurs locales (masse volumique, pression et vitesse) et sur la pression de vapeur saturante (limite d'apparition de la cavitation). Ce modèle prend en compte l'effet de la turbulence (modèle k- ϵ), la dynamique des bulles (équation de Rayleigh-Plesset), la présence de gaz non-condensables et les effets de croissance et collapse des bulles. La cavitation est initiée grâce à la présence de nuclei (hypothèse utilisée dans l'équation de Rayleigh-Plesset). La vitesse de glissement entre les phases vapeur et liquide est négligeable et l'écoulement est isotherme.

La masse volumique du mélange ρ s'exprime par :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{f_v}{\rho_v} + \frac{f_g}{\rho_g} + \frac{1-f_v-f_g}{\rho_l} \quad \text{Équation I-16}$$

avec f_v , f_g , et f_l les fractions massiques de vapeur, de gaz non-condensables et de liquide. Les masses volumiques de ces trois phases sont respectivement notées ρ_v , ρ_g , et ρ_l . La fraction massique en gaz non-condensables f_g sera considérée constante dans tout le domaine ($f_g = 1,5 \cdot 10^{-5}$ dans le Chapitre IV).

La masse volumique en gaz non-condensables ρ_g s'obtient à partir de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\rho_g = \frac{MP}{RT} \quad \text{Équation I-17}$$

où M est la masse molaire de ces gaz dissous.

Les fractions volumiques en gaz non-condensables, vapeur et liquide sont respectivement $\alpha_g = \frac{f_g \rho}{\rho_g}$, $\alpha_v = \frac{f_v \rho}{\rho_v}$ et $\alpha_l = 1 - \alpha_g - \alpha_v$.

Les taux de changement de phase se notent R_{ev} pour la génération de vapeur (ou évaporation) et R_c pour la condensation, et s'expriment respectivement par l'Équation I-18 et l'Équation I-19.

$$R_{ev} = 0,02 \frac{\sqrt{k}}{\sigma} \rho_l \rho_v \left[\frac{2 P_{sat} - P}{\rho_l} \right]^{1/2} (1 - f_g - f_v) \quad \text{Équation I-18}$$

$$R_c = 0,01 \frac{\sqrt{k}}{\sigma} \rho_l \rho_l \left[\frac{2 P - P_{sat}}{\rho} \right]^{1/2} f_v \quad \text{Équation I-19}$$

avec k l'énergie cinétique turbulente, σ la tension de surface liquide / vapeur, P_{sat} la pression de vapeur saturante de l'eau.

Les modèles pour la cavitation négligent des phénomènes importants tels que la coalescence et le break-up, qui peuvent considérablement influencer la distribution en taille des bulles. Pour mieux modéliser la cavitation, le calcul du profil de pression se révèle donc indispensable, ce qui est réalisé par CFD. Quelques explications sont données en section suivante.

VI. La mécanique des fluides numérique (CFD)

La CFD correspond à la modélisation et au calcul numérique appliqué à la mécanique des fluides. Cette méthode est utilisée pour la caractérisation des écoulements fluides *via* la résolution des équations fondamentales de la mécanique des fluides. La CFD fait intervenir différents modèles en fonction de la nature de l'écoulement (laminaire, turbulent, multiphasique ...). Les calculs par cette méthode sont beaucoup plus utilisés depuis la publication des équations de Navier-Stokes.

1. Les équations de Navier-stokes

En mécanique des fluides, les équations de Navier-Stokes [37], [38] sont des équations aux dérivées partielles non-linéaires du second ordre qui décrivent le mouvement des fluides newtoniens (liquide et gaz ordinaires) dans l'approximation des milieux continus. Ces équations permettent de relier la vitesse et la pression en chaque point de l'écoulement. La résolution de ces équations dans un milieu continu est difficile. Toutefois, des solutions

approchées sont envisageables moyennant des modèles numériques pour les différents phénomènes intervenant dans l'écoulement du fluide. Les trois composantes de vitesses et de pressions sont déterminées avec les conditions aux frontières et aux limites assurant la continuité et l'homogénéité du milieu.

Les équations de Navier-Stokes moyennées sont obtenues en remplaçant les composantes spatiales de la vitesse instantanée u_i par leurs moyennes temporelles $\langle u_i \rangle$ et leurs fluctuations u'_i , et sont décrites par les équations de conservation de mouvement et de continuité suivantes :

$$\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle u'_j u'_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j u_i \rangle}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \langle u_i \rangle}{\partial x_j \partial x_j} \quad \text{Équation I-20}$$

$$\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_i} = 0 \quad \text{Équation I-21}$$

où ρ est la masse volumique, P la pression et ν la viscosité, les indices i et j se rapportant à des composantes différentes des coordonnées spatiales (x, y, z).

La résolution de ces équations dépend de la nature de l'écoulement (laminaire, turbulent...). Si l'écoulement est régulier (écoulement stationnaire), la solution observée est stable et ne présente pas ou très peu de variations spatiales et temporelles, on parle alors d'écoulement laminaire. Dans le cas d'un écoulement turbulent, le mouvement du fluide est irrégulier et l'écoulement est chaotique, présentant des tourbillons et une forte instabilité ; cet écoulement est également caractérisé par une vitesse élevée et une faible viscosité de la solution créant ainsi une trajectoire aléatoire avec des variations spatiales et temporelles. Les écoulements turbulents se produisent particulièrement au voisinage d'obstacles ou d'un changement de direction du fluide.

La Figure I.20 permet d'illustrer la différence entre les deux types d'écoulement laminaire et turbulent.

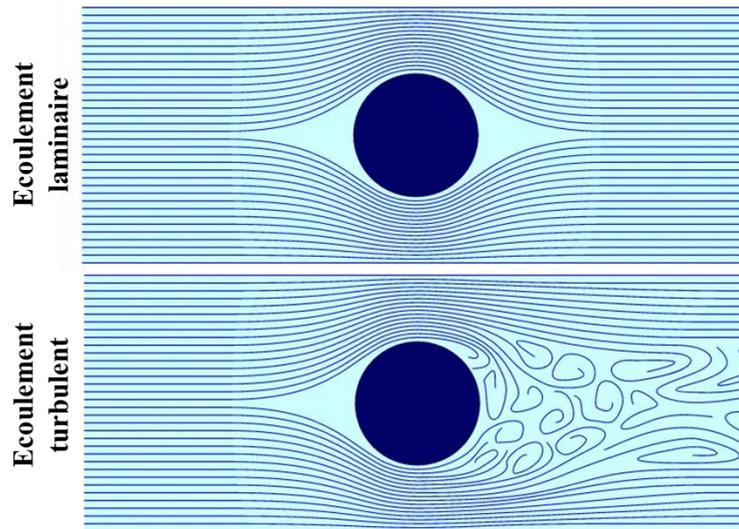


Figure I.20 : Schéma illustrant l'écoulement laminaire et turbulent autour d'un obstacle sphérique

Pour pouvoir caractériser la nature d'un écoulement, Osborne Reynolds a mis en évidence en 1883 le nombre de Reynolds (Re) qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses.

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad \text{Équation I-22}$$

où ρ est la masse volumique, v la vitesse et μ la viscosité dynamique et d le diamètre de la conduite. Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel qui permet de déterminer la frontière entre l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent. Dans une étude réalisée afin de déterminer avec précision le moment critique où les perturbations deviennent des tourbillons, et donc où l'écoulement passe du laminaire au turbulent, Avila *et al.* [39] estiment qu'un écoulement devient turbulent pour un nombre de Reynolds supérieur à 2500 pour un écoulement dans une conduite cylindrique.

Pour résoudre les équations de Navier-Stokes pour un écoulement turbulent, il existe plusieurs modèles numériques.

2. Les modèles de turbulence

Les écoulements turbulents sont des écoulements très complexes à étudier. Néanmoins, il existe plusieurs types d'outils permettant d'étudier numériquement ces écoulements [40], [41].

Le plus précis est la Simulation Numérique Directe (SND ou DNS pour Direct Numerical Simulation), qui consiste en une résolution complète des échelles de temps et d'espace de l'écoulement considéré. Cette méthode est très précise mais très coûteuse en temps de calculs. Par conséquent, la DNS est difficilement utilisable en-dehors de l'étude de cas relativement simples (nombres de Reynolds modérés, géométries simples).

Une autre méthode de simulation, appelée Reynolds Averaged Navier-Stokes (RANS), consiste en une modélisation statistique de l'écoulement. Chaque grandeur turbulente est considérée comme la somme d'une valeur moyenne et d'une valeur fluctuante. Les équations-bilans sont alors moyennées, faisant apparaître un terme inconnu : le tenseur de Reynolds. Plusieurs modélisations existent pour représenter ce tenseur. Cette technique présente l'avantage d'un temps de calcul beaucoup moins important que la SND, mais elle est en contrepartie moins précise.

Un compromis est offert par la Simulation des Grandes Échelles (SGE ou LES pour Large Eddy Simulation) qui, avec des temps de calcul plus raisonnables qu'une SND, donne des résultats d'une précision supérieure à celle des méthodes RANS et peut traiter des problèmes instationnaires.

Dans notre cas, nous allons utiliser le modèle RANS, et plus précisément le modèle $k-\varepsilon$, qui est très utilisé dans le cas des écoulements incompressibles. Il s'agit d'un modèle semi-empirique pour les hauts nombres de Reynolds. Dans ce modèle, deux équations de conservation doivent être résolues : l'énergie turbulente k et la dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε .

i. Modèle $k-\varepsilon$ standard [42]

Le modèle $k-\varepsilon$ standard est basé sur deux équations de transport, à savoir l'équation de transport pour l'énergie de la turbulence k et l'équation de transport pour le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε . Il permet donc de déterminer l'échelle de longueur et de temps de la turbulence. Cependant, dans la dérivation de ce modèle, l'hypothèse est faite que le flux est constant et que les effets de viscosité moléculaire sont négligeables. Ce modèle n'est donc valable que pour les écoulements complètement turbulents. Par ailleurs, la robustesse vis-à-vis de la convergence, le faible coût en ressource machine et le fait qu'il possède une précision raisonnable pour une large gamme de débit turbulent fait qu'il est très apprécié pour les simulations d'écoulements industriels et pour les flux de chaleur. Les deux variantes du modèle standard améliorent les performances de celui-ci et sont différentes sur trois points. Tout d'abord, la méthode de calcul de la viscosité

turbulente est différente. Ensuite, les nombres turbulents de Prandtl réagissent à la diffusion de k et ε alors qu'ils sont constants pour le modèle standard. Enfin, les termes de génération et de destruction dans l'équation de ε sont différents.

Dans les codes commerciaux de calcul tels que Fluent, pour un fluide newtonien incompressible, deux équations de transport sont résolues: k (l'énergie cinétique de la turbulence) et ε (la dissipation de la turbulence) à partir des équations de Navier-stokes et de l'équation de continuité (Équation I-21 et Équation I-20). Dans ce modèle le tenseur de contrainte de Reynolds peut être exprimé comme suit :

$$\tau_{ij} = \langle u'_j u'_i \rangle \quad \text{Équation I-23}$$

La fermeture utilisée sur la contrainte de Reynolds est basée sur la viscosité (Équation I-24).

$$\langle u'_j u'_i \rangle = -\nu_t \left(\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \delta_{ij} k \quad \text{Équation I-24}$$

où ν_t est la viscosité du fluide et k l'énergie cinétique turbulente instantanée, qui est exprimée comme suit :

$$k = \frac{1}{2} \langle u'_i \rangle^2 \quad \text{Équation I-25}$$

Dans ce modèle, l'expression de Kolmogorov-Prandtl [43] concernant la viscosité turbulente est utilisée :

$$\nu_t = c_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad \text{Équation I-26}$$

Les équations à résoudre pour le modèle k - ε sont donc :

$$\frac{\partial k}{\partial t} + u_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = -\langle u'_j u'_i \rangle \frac{\partial u_j}{\partial x_j} - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left((\nu + \sigma_k \nu_t) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad \text{Équation I-27}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + u_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = -C_{\varepsilon 1} \langle u'_j u'_i \rangle S_{ij} \frac{\varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left((\nu + \sigma_\varepsilon \nu_t) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad \text{Équation I-28}$$

où $S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right)$ est la vitesse moyenne du tenseur de déformation et C_μ , $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k , σ_ε sont des constantes ajustées du modèle. Ils sont déterminés par des expériences sur les flux fondamentaux et donnés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Valeur des constantes du modèle k-ε

C_μ	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_k	σ_ε
0,09	1,44	1,92	1,0	1,3

ii. Modèle k-ε RNG [44]

Le modèle k-ε RNG est très similaire au modèle standard, mais possède plusieurs améliorations. Tout d'abord, il possède un terme supplémentaire pour l'équation de ε, ce qui lui permet d'améliorer la précision des calculs dans le cas où l'on a des écoulements soumis à des contraintes rapides. Ensuite, les effets des tourbillons sont pris en compte dans la turbulence, ce qui lui permet d'améliorer la précision des flux tourbillonnants. Enfin, il fournit une formule analytique pour les nombres de Prandtl turbulent. Ce modèle est dérivé des équations de Navier-Stokes instantanées en utilisant une technique mathématique appelée «groupe de renormalisation». La dérivation analytique de ces équations nous donne des constantes différentes du modèle standard et des termes supplémentaires pour les équations de k et de ε. Ces améliorations rendent ce modèle plus précis et plus fiable que le modèle standard et permet de traiter des gammes d'écoulements plus importantes.

iii. Modèle k-ε « Realizable » [45]

Le modèle k-ε « Realizable » est différent du modèle standard de deux manières. En effet, ce modèle contient une formulation alternative pour la viscosité turbulente et l'équation de transport du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente est différente. Par ailleurs, le terme « Realizable » signifie que le modèle satisfait à certaines contraintes mathématiques sur les contraintes de Reynolds, pour que cela soit en accord avec la physique des écoulements turbulents. Cela implique que ni le modèle standard, ni le modèle RNG ne satisfont ces contraintes puisqu'ils ne sont pas « Realizable ».

Pour modéliser notre écoulement, nous avons fait le choix de prendre le modèle k- ϵ standard puisqu'il s'agit du modèle le plus simple avec des résultats assez précis dans notre cas d'étude.

3. Ecoulement multiphasique

Un écoulement multiphasique comme son nom l'indique est caractérisé par la présence d'au moins deux phases avec un état thermodynamiques différents (liquide-solide, liquide-gaz), ou bien un état thermodynamique avec différents états chimiques (huile-eau).

Pour modéliser ces écoulements, des systèmes d'équations supplémentaires doivent être ajoutées. En CFD, il existe deux approches pour modéliser ce genre d'écoulement à savoir l'approche Eulérienne-Lagrangienne et Eulérienne-Eulérienne.

L'approche Eulérienne-Lagrangienne [46] considère que seule la phase principale est continue. Elle est souvent utilisée pour les simulations DNS afin de résoudre les champs vectoriels et les équations de mouvements pour chaque particule, d'où un coût de calcul très important. Ceci réduit son domaine d'application à des écoulements avec une faible fraction volumique de phase secondaire.

L'approche Eulérienne-Eulérienne [36] quant à elle considère la phase principale et secondaire comme milieu continu, ce qui permet de travailler avec des maillages plus larges. Cependant, des équations et des modèles empiriques sont généralement rajoutés à l'ensemble des équations différentielles de mouvement. Dans le logiciel ANSYS Fluent [47] (logiciel utilisé dans cette thèse pour modéliser l'écoulement fluide dans le mélangeur en T et présenté en Chapitre IV), trois modèles multiphasiques basés sur l'approche Eulérienne-Eulerienne sont proposés : le modèle volume de fluide (« Volume of Fluid » ou « VOF model »), le modèle de mélange (« mixture model) et le modèle eulérien (« Eulerian model »). Le modèle volume de fluide permet de modéliser des phases non miscibles, de suivre le déplacement de l'interface entre deux phases et de faire intervenir une unique équation de conservation de quantité de mouvement pour toutes les phases. Le modèle de mélange permet de modéliser des phases qui se déplacent à des vitesses différentes (notion de vitesses de glissement entre deux phases) et qui peuvent s'interpénétrer, les équations de conservation sont résolues pour le mélange et une équation supplémentaire de transport faisant intervenir la fraction volumique de chaque phase est utilisée. Le modèle d'Euler est plus élaboré et permet de résoudre les équations de conservations pour chaque phase. Dans notre étude nous avons opté pour l'approche Eulérien-Eulérien et avons utilisé le modèle de mélange car dans le

logiciel ANSYS Fluent, seul ce modèle est compatible avec le modèle de cavitation de Singhal *et al.* décrit précédemment.

VII. Conclusion

Ce chapitre a présenté une synthèse bibliographique relative au processus du micromélange, étape cruciale dans l'élaboration de nouveaux nanomatériaux.

Les derniers résultats, obtenus sur l'hydrodynamique de l'écoulement dans le T-mélange sont rappelés, tant sur l'aspect expérimental (SLS / DLS) que celui de la modélisation (calculs hydrodynamiques sur ANSYS Fluent).

Une description de la cavitation dans la T de mélange est présentée : il s'agit d'un changement de phase du régime d'écoulement monophasique (liquide) à diphasique (liquide-vapeur). Ces résultats, doivent être pris en compte lors du design de réacteurs chimiques pour l'élaboration de nouveaux nanomatériaux fonctionnels.

Tous ces travaux ont permis de mieux comprendre le fonctionnement du réacteur sol-gel, dans le but d'optimiser ses conditions de fonctionnement.

La suite du manuscrit sera consacrée à ma contribution, principalement de nature expérimentale, au contrôle de réacteurs polyphasiques à cavitation dans un objectif de synthèse des nanoparticules.

Les points importants de ce travail sont :

- La mise au point d'un dispositif fiable de mesures SLS / DLS adapté au réacteur T de mélange
- Le développement d'une méthodologie de mesure des tailles et concentration de particules et de bulles dans un écoulement turbulent
- L'application de cette méthodologie pour étudier le fonctionnement du réacteur en fonction de paramètres géométriques et d'écoulement.

Chapitre II
Développement et mise au point d'un
nouveau dispositif de mesures SLS /
DLS de milieux au repos et en
mouvement

Afin de comprendre la phénoménologie de l'écoulement à l'intérieur du réacteur à T de mélange, et particulièrement pour l'étude du phénomène de cavitation, il est important de pouvoir caractériser *in situ* les bulles formées (apparition, taille, concentration...) par mesure optique SLS / DLS.

Le dispositif préexistant de K. Oualha était un premier prototype destiné en priorité à mener une étude qualitative. Le développement d'un nouveau dispositif expérimental pour effectuer des mesures fiables et reproductibles était un enjeu majeur lors de cette thèse. Cette partie a ainsi occupé une période conséquente dans ce travail.

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans la première, le dispositif développé lors de la thèse de Oualha [13] est présenté et les points nécessitant des améliorations sont identifiés. La deuxième partie est consacrée aux différents prototypes développés et testés. Enfin, la dernière partie concerne l'optimisation de la géométrie interne du réacteur à T de mélange.

I. Analyse critique du dispositif SLS / DLS initial

1. Description du dispositif

Dans sa thèse, Oualha [13] a développé un dispositif expérimental pour l'étude de la cavitation par méthode SLS / DLS, représenté en Figure II.1.

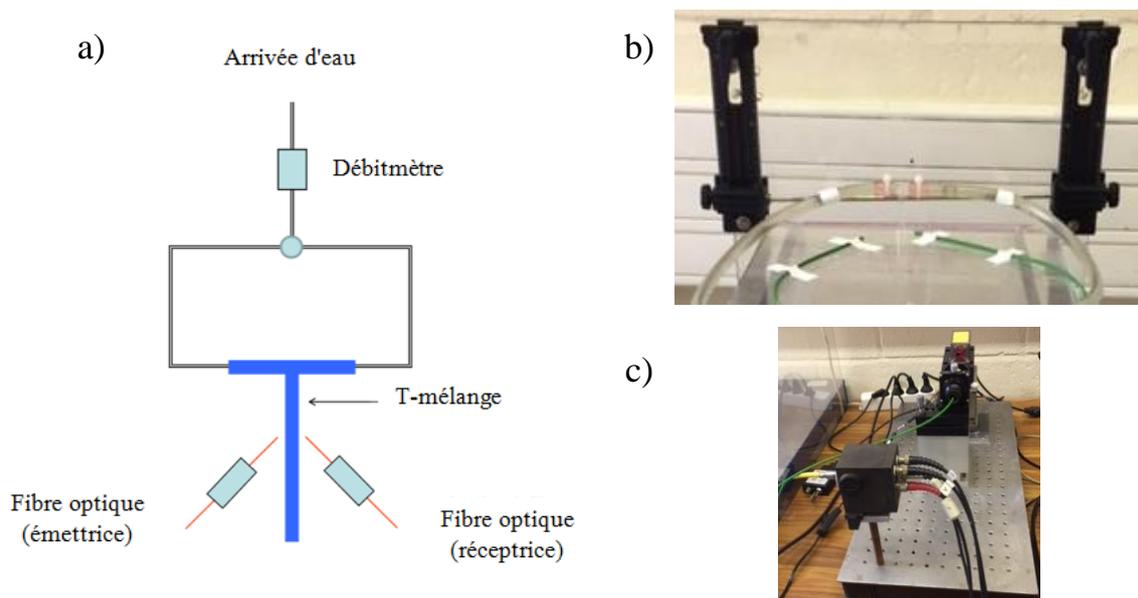


Figure II.1 : a) Schéma du dispositif expérimental et photographies b) de la partie du dispositif comportant le T-mélange dans ses fixations avec les fibres optiques et c) du système optique utilisé par Oualha [13]

Ce dispositif est constitué d'un T de mélange dans lequel les bulles de vapeur sont générées. La géométrie du T-mélange utilisée par Oualha [13] est présentée sur la Figure II.2. Les deux bras d'entrée du T-mélange ont un diamètre intérieur de 1 mm avec un désaxement axial $\delta = 1$ mm. Afin de conserver le même nombre de Reynolds entre l'entrée et la sortie du réacteur, le diamètre de la jambe de sortie du T-mélange est fixé à 2 mm ($Re = 4\rho Q / \eta\pi d$, où Q , ρ et η sont respectivement le débit volumique, la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide). Le désaxement axial des bras d'entrée permet un effet vortex favorisant le micro-mélange.

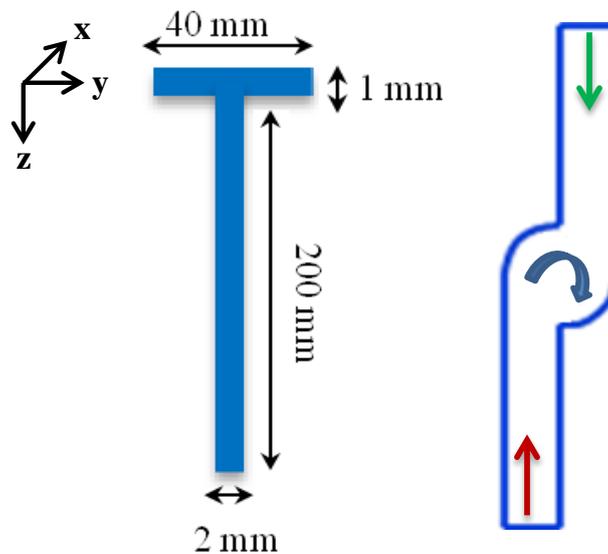


Figure II.2 : géométrie de T-mélange utilisé par Oualha [13]

Dans ce dispositif, le circuit d'eau courante sert d'alimentation aux deux bras d'entrée du T-mélange après division en flux équivalents. Un débitmètre en amont assure le contrôle du débit d'eau injecté. Afin de permettre la réalisation de mesure tout au long de la jambe de sortie (selon l'axe z), le T de mélange est placé dans le dispositif de manière à être immobile selon le plan (x, y) et mobile dans la direction de l'axe z , soit la position du T-mélange est uniquement réglable en hauteur, grâce à un système de fixation des bras *via* une barre métallique reliée à deux supports en plastique munis de plaque millimétrique (système en noir dans la Figure II.1.b).

Le T-mélange est en verre, avec une bonne transparence permettant de réaliser les mesures optiques SLS / DLS *in situ*. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un système optique (Figure II.1.c) comportant un laser circulaire cohérent Cube 640-40 à fréquence unique de 640 nm / 40 mW, et de deux fibres optiques monomodales avec un diamètre de

cœur de $4,5 \mu\text{m}$, l'une émettrice et l'autre réceptrice. La fibre émettrice transmet l'onde laser au T-mélange, et la réceptrice reçoit les photons diffusés avec un angle θ . Ces fibres sont placées le plus proche possible du réacteur avec un volume d'observation d'environ $V_{\text{obs}} \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ et une longueur caractéristique $\sim 300 \mu\text{m}$ (1/6 du diamètre du tube de sortie), avec un angle $\theta = 90^\circ$ l'une par rapport à l'autre.

L'analyse de la lumière diffusée a été réalisée à l'aide d'un codeur-photorécepteur numérique de 255 canaux corrélateurs (PhotoCor Instruments). Les mesures ont été effectuées en mode d'échantillonnage automatique avec une période de stockage des données de 60 s. Toutes les expériences ont été menées à une température ambiante $\sim 20^\circ\text{C}$ dans une salle sombre, afin de minimiser toute source de lumière parasite pouvant nuire à la qualité de nos mesures.

2. Parties du dispositif à améliorer

Après une courte phase de familiarisation avec le dispositif de K. Oualha, nous avons pu identifier certains points qu'il convenait d'améliorer. Ils sont détaillés ci-dessous.

i. Circuit hydraulique

Le dispositif mis en place lors des travaux de thèse de K. Oualha était alimenté en eau directement sur le réseau d'eau courante, le débit étant réglé par l'ouverture plus ou moins grande du robinet de l'évier du laboratoire. Si un débitmètre permettait de connaître précisément le débit d'injection, le contrôle de ce dernier ainsi que sa régulation étaient peu précis, car le robinet simple n'est pas adapté pour ce genre d'utilisation nécessitant notamment d'utiliser régulièrement exactement les mêmes débits. Par ailleurs, un autre inconvénient d'utiliser directement le réseau d'eau courante est que des fluctuations de débits sont régulièrement observées, selon l'usage du réseau par les autres utilisateurs.

Un problème a également été identifié sur le système de tuyaux et raccords du circuit hydraulique. Les tuyaux utilisés étaient en polymère non-renforcé, limitant les débits applicables, car les pressions d'eau trop importantes conduisent à l'endommagement des conduites, qui finissent par céder. Les raccords de tuyaux étaient réalisés manuellement avec des serre-joints, induisant des fuites fréquentes.

ii. Fixation et positionnement du T dans le dispositif

Dans le dispositif initial, le réacteur n'était fixé que par ses bras, sans système de fixation de la jambe. Ainsi, la position du réacteur variait, même imperceptiblement, lorsque le système était soumis à des perturbations, conduisant à la modification du positionnement optique. Plus précisément, le volume observé n'est plus centré sur l'axe z, c'est-à-dire pour une position $(x,y,z) = (0,0,z)$.

Par ailleurs, le système de régulation de la position du réacteur selon l'axe z, permettant de réaliser des mesures tout au long de la jambe de sortie, se faisait manuellement *via* les plaques millimétriques positionnées sur les supports de fixation de chaque bras. Ainsi, un faible décalage dans le réglage des deux bras pouvait conduire à un positionnement non-vertical de la jambe de sortie, et donc à des mesures optiques non-centrées dans le T-mélange.

iii. Fixation et positionnement des fibres optiques

Dans ce dispositif, les fibres optiques étaient fixées avec du ruban adhésif, comme on peut l'observer sur la Figure II.1.b. Or les mesures optiques SLS / DLS nécessitent une grande précision, et tout décalage même minime de la position des fibres peut impacter énormément la qualité des résultats.

En effet, la mesure de rayon R de particules dispersées dans un fluide par méthode DLS s'appuie sur l'équation de Stokes-Einstein : $D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R}$, où D est le coefficient de diffusion Brownienne (fluide au repos) lui-même relié à l'angle θ formé par les deux fibres optiques et le module du vecteur de diffusion q par : $D = \frac{q}{\Gamma} = \frac{\frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})}{\Gamma}$. Le positionnement des deux fibres avec un angle θ précis (dans notre configuration 90°) doit donc être scrupuleusement respecté, car toute modification entraîne une erreur sur la mesure de D, par la suite répercutée sur R.

Dans le cas du dispositif initial, le respect de cette condition d'angle ne peut pas être garanti. Ainsi, pour s'assurer que θ soit maintenu au cours d'une campagne de mesures, une vérification régulière sur une solution étalon est impérative.

De plus, la distance entre les fibres et le T-mélange peut elle aussi changer pour la même raison ; l'intensité mesurée peut varier considérablement, et la comparaison entre les résultats n'est plus possible.

La reproductibilité des mesures est également impactée à chaque remplacement des fibres, une recalibration est ainsi nécessaire.

iv. Découpe manuelle des fibres optiques

Les fibres optiques utilisées possèdent une extrémité de type SMA reliée au bloc laser, et une extrémité nue fixée dans le dispositif (voir Figure II.3). Le diamètre du cœur de la fibre (partie utile) est de $4,5\ \mu\text{m}$, et celui de la fibre avec son revêtement combiné est de $245\ \mu\text{m}$. L'ensemble fibre + revêtement est ensuite placé dans une première gaine jaune (couleur typique pour les fibres monomode), puis une seconde gaine (verte). Les gaines servent à assurer la protection de la fibre contre l'environnement extérieur telle que l'humidité, les agressions mécaniques, les flammes et les produits chimiques, et permettent également de faciliter la manipulation des fibres.

La fibre étant très fine et très fragile, son utilisation nue (sans gaine) dans le dispositif l'expose à toute source de dégradation. Celle-ci se détériore très facilement et rapidement. Après chaque dégradation, l'extrémité abîmée doit être retirée et une découpe conforme peut prendre plusieurs heures (voire jours) ; une préparation « parfaite » (coupe droite et nette) est presque impossible. Comme les découpes ne sont jamais exactement identiques, la reproductibilité et la fiabilité des mesures sont impactées.

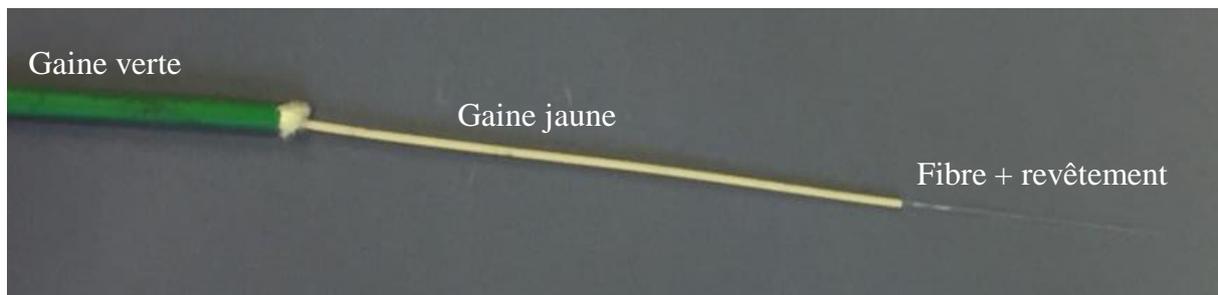


Figure II.3 : Photographie d'une fibre optique nue

v. Géométrie interne du T

Le matériau de fabrication du T-mélange étant du verre, son usinage post-élaboration est proscrit à cause du risque important de microfissuration et fragilisation. Ainsi, le moulage est la seule méthode permettant la fabrication des T-mélanges en verre sans besoin d'usinage par la suite. Cette méthode consiste à donner la forme désirée à l'aide d'un moule au verre, préalablement thermiquement fondu.

Malgré leur très bonne transparence, des problèmes importants sont rencontrés avec les T-mélanges élaborés par moulage de verre, du fait même de leur méthode de fabrication. En effet, le moulage ne permet pas de retrouver facilement les géométries voulues de T-mélange

avec une reproductibilité suffisante. Ces écarts à la géométrie désirée par la méthode de moulage avaient déjà été remarqués par K. Oualha.

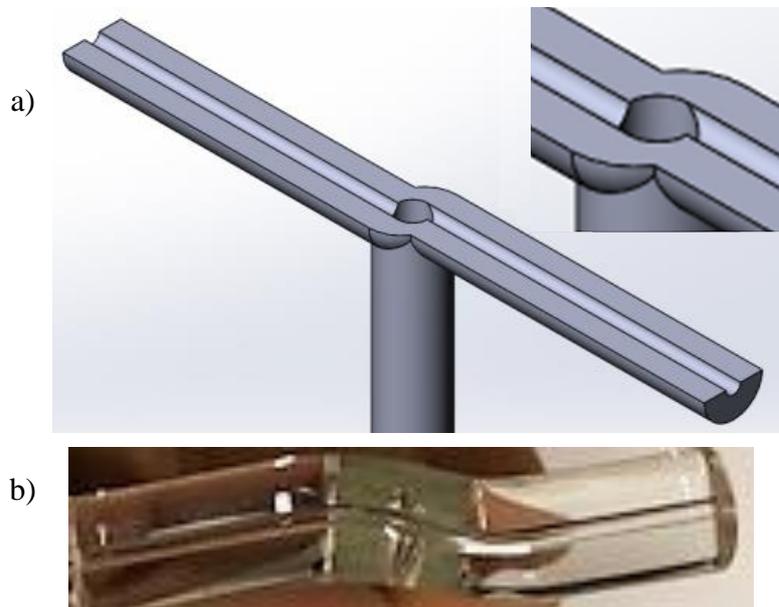


Figure II.4 : Vue de dessus de T-mélange : a) schéma représentatif de la géométrie et b) image d'un T-mélange fabriqué par moulage de verre

Sur la Figure II.4.a et b, nous présentons, en vue de dessus, un schéma simplifié de la géométrie attendue du T-mélange (deux entrées parallèles désaxées, la chambre de mélange étant cylindrique) et une photographie d'un T-mélange réalisé par moulage, respectivement. La géométrie des T-mélanges fabriqués ne correspond clairement pas à celle recherchée, et en particulier le désaxement entre les deux bras d'entrée n'est pas respecté. De plus, après comparaison de plusieurs lots de T-mélanges en verre, nous avons constaté que le désaxement variait d'un T-mélange à un autre. Ces écarts à la géométrie désirée ont un impact énorme sur l'écoulement fluide, et en particulier sur l'apparition du phénomène de cavitation, comme montré dans la thèse de Oualha [13].

3. Voies d'amélioration du dispositif

Dans le but de développer un dispositif permettant d'effectuer des mesures fiables, il est apparu nécessaire d'améliorer en premier lieu la stabilité de la fixation des fibres et leur positionnement dans le dispositif. Il était donc impératif de fabriquer un support immobilisant parfaitement les fibres tout en assurant un angle θ très précis de 90° . Il est également important de réduire, voire de supprimer la découpe manuelle des fibres, afin de s'affranchir des problèmes liés à leur préparation fastidieuse.

Le dispositif devant être polyvalent, c'est-à-dire être adapté pour des mesures optiques pour des fluides au repos et en mouvement, le support devait aussi assurer une bonne fixation du T-mélange et permettre des mesures à différentes positions dans la jambe de sortie (selon l'axe z) et pour différentes positions à z fixe en rotation autour de la jambe de sortie. Le dispositif doit également permettre la caractérisation dans la chambre de mélange (à $z = 0$ cm), partie centrale du réacteur dans laquelle se produit la majorité de la phénoménologie inhérente à ce type de réacteur, en particulier l'apparition de la cavitation.

Dans le but d'optimiser la fabrication du T-mélange, plus précisément sa géométrie interne, et de remédier aux problèmes liés à la méthode de moulage de verre, nous avons cherché à utiliser un autre matériau qui respecte les critères exigés (transparence, rigidité...) et peut être mis en forme par une méthode de fabrication précise et reproductible

II. Développement d'un nouveau dispositif expérimental pour les mesures SLS / DLS

Le développement d'un nouveau dispositif permettant des mesures fiables et reproductibles est une partie très importante de ce travail de thèse, qui a nécessité de nombreuses étapes. Seuls les développements majeurs sont présentés ici.

1. Mise en place d'un nouveau circuit hydraulique

Le schéma simplifié du principe du dispositif est présenté en Figure II.5. Il est composé de trois parties distinctes : le bloc de circulation du fluide, le réacteur T-mélange et la partie optique. Le bloc de circulation du fluide est composé d'un bac de stockage et de récupération de la solution, d'une pompe, d'un débitmètre et d'un diviseur de courant (adaptateur tube à tube en T Legris) pour alimenter de manière équivalente les deux entrées du T-mélange. Il permet de fonctionner en circuit fermé, limitant la consommation de liquide d'alimentation.

Le bac de stockage et de récupération de la solution a une capacité de 5 L, est en verre et possède un couvercle en PMMA sur lequel repose le T-mélange et son support. Pour assurer une plage de débit entre 0,6 et 2,5 L/min, nous avons utilisé une pompe multi-membranes Verder (hydra-cell G13). Le débit est contrôlé par un débitmètre pour liquide de marque IFM Electronic (SM7000), fonctionnant dans la plage de 0,2 à 50 L/min.

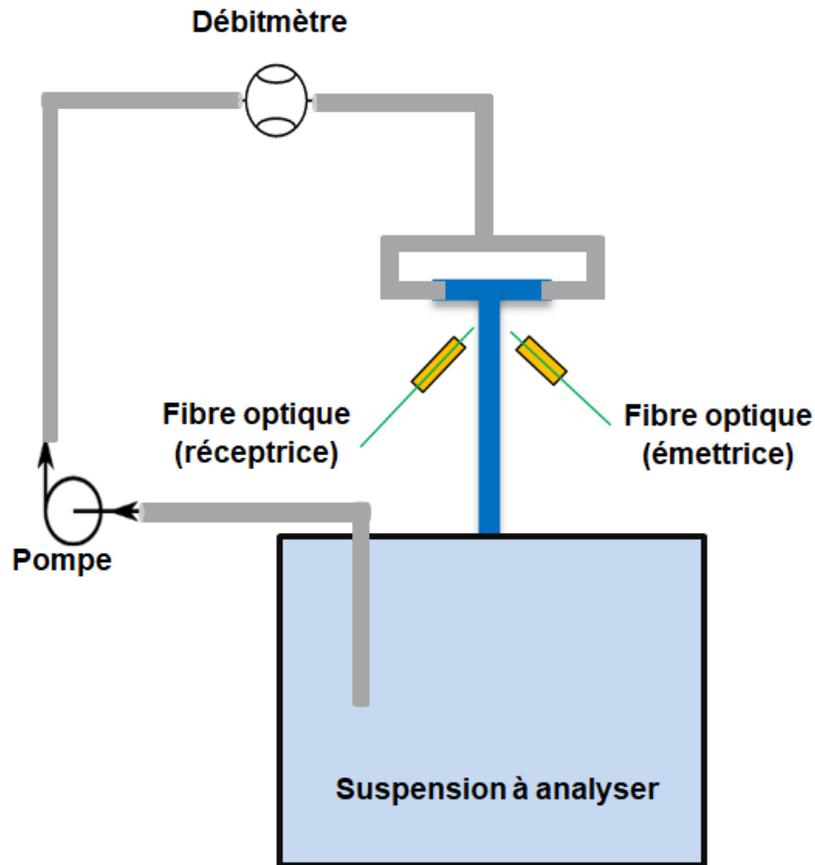


Figure II.5 : Schéma du nouveau dispositif expérimental

2. Optimisation de la fixation et du positionnement des fibres et du T-mélange

Dans le but d'optimiser au mieux cette partie du dispositif, nous avons développé plusieurs prototypes successifs. Seuls les trois plus importants sont détaillés dans cette partie, suivant l'ordre chronologique de développement.

i. Prototype 1

Pour ce premier prototype, nous nous sommes concentrés sur la fixation des fibres assurant une position précise dans le dispositif. Le schéma de ce premier prototype est représenté en Figure II.6

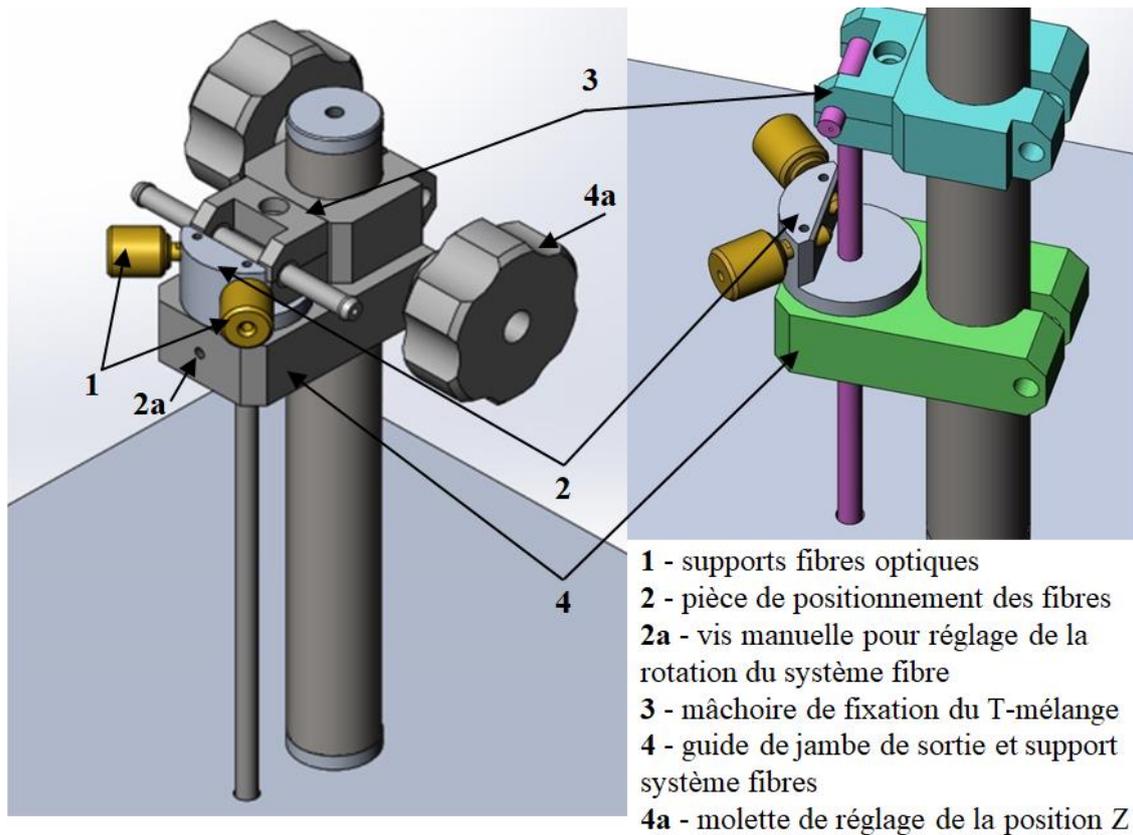


Figure II.6 : Schéma du prototype 1 du dispositif

Ce prototype comporte un système mécanique permettant de fixer dans le dispositif le T-mélange ainsi que les deux fibres optiques. Les extrémités des fibres dans leur gaine jaune (Figure II.3) sont fixées dans les supports dorés numérotés 1. Ces supports assurent la protection de l'extrémité nue des fibres de l'environnement extérieur, permettant de limiter leur usure et donc la fréquence de découpe. Ils sont vissés directement sur la pièce bleue numérotée 2 sur le schéma du prototype, qui assure quant à elle à la fois le respect de l'angle θ à précisément 90° entre les deux fibres et la possibilité de mesure en rotation autour du T-mélange (z fixe), grâce à un système à vis manuelle numéroté 2a. Ainsi, l'angle θ n'est plus réglé manuellement, et l'on s'affranchit des problèmes engendrés par la mauvaise fixation des fibres. Ce prototype améliore aussi la fixation du T-mélange dans le dispositif. Comme on peut le voir sur la Figure II.6, une mâchoire (numérotée 3) enserre les deux bras du réacteur de manière à assurer leur positionnement horizontal fixe, et la pièce numérotée 4 sert de guide pour la jambe de sortie afin d'assurer son positionnement vertical stable. Cette pièce assure aussi le support du système fibres (pièces 1, 2 et 2a), et permet également de réaliser très simplement des mesures suivant l'axe vertical z (jambe de sortie), grâce à la molette de réglage numérotée 4a rendant mobile l'ensemble tout au long de l'axe Z.

Afin de tester ce prototype, nous avons réalisé des essais de caractérisation de taille de particules par DLS au repos sur une suspension aqueuse de billes de latex polystyrène monodispersées calibrées. En effet, cette méthode étant éprouvée pour la caractérisation de taille de particules, si la mesure ne permet pas de retrouver le rayon connu des billes, alors le prototype n'est pas validé. Les billes de latex utilisées de rayon $R = 50$ nm (LB50), fournies par Sigma-Aldrich et couramment utilisées dans notre équipe pour effectuer la calibration d'instruments optiques, sont en suspension avec un taux volumique de charge solide de 10%. Par la suite, nous diluons la solution reçue à 9,25 %vol pour réduire les éventuels effets de diffusion multiples. Les mesures ont été répétées à plusieurs reprises, afin de s'assurer de leur reproductibilité. Les ACFs obtenues par ces tests sont représentées en Figure II.7, et les intensités moyennes (en unité arbitraire, proportionnelle au nombre de photons détectés par seconde) et rayons mesurés sont reportés dans le Tableau II-1.

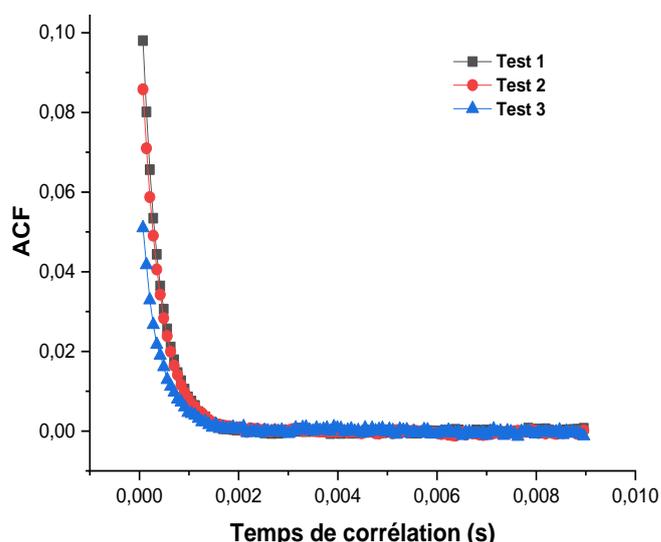


Figure II.7: Fonctions d'Autocorrélation (ACFs) obtenues pour une suspension de billes de latex $R = 50$ nm pour différents tests avec le prototype 1

Tableau II-1 : Intensités moyennes et rayons obtenus pour une suspension de billes de latex $R = 50$ nm pour différents tests avec le prototype 1

Test	Intensité moyenne (u. a.)	Rayon (nm)
1	175439	52,2
2	139199	54,6
3	74072	56,7

Nous observons que les ACFs présentées Figure II.7 varient substantiellement d'une mesure à l'autre, notamment au voisinage de l'origine ; si les ACFs des tests 1 et 2 sont relativement superposables, celle du test 3 est moins intense. Cette différence se répercute sur les mesures de rayon, qui varient eux aussi d'une mesure à l'autre. Les rayons mesurés sont relativement proches de la taille réelle des billes (~13% d'erreur maximum) ; les écarts sur les rayons restent du même ordre de grandeur, l'intensité de la lumière diffusée fluctuant bien plus (facteur 2,5 entre les tests 1 et 3).

Après plusieurs tests et vérifications, il s'est avéré que les fibres optiques bougeaient à l'intérieur de leur gaine jaune, l'intensité mesurée se retrouvant impactée à la moindre perturbation (simple manipulation du bloc optique). Ce manque de stabilité inhérent à la fibre utilisée fut donc le prochain problème que nous nous sommes attachés à résoudre.

ii. Prototype 2

Afin de s'affranchir du manque de stabilité des fibres utilisées pour le prototype 1, nous avons opté pour des fibres avec deux extrémités équipées de connecteurs SMA. Outre une meilleure stabilisation, les fibres sont aussi mieux protégées, et les problèmes liés à la découpe des fibres sont totalement supprimés.

Dans ce nouveau prototype (schéma Figure II.8) une pièce pour la fixation des fibres a été ajoutée, dotée de deux supports SMA, avec des connecteurs SMA femelle intégrés. Ces supports sont placés ici aussi de manière à ce que les fibres respectent scrupuleusement les conditions de positionnement (angle $\theta = 90^\circ$, distance T-mélange fixée). Grâce aux supports SMA, les fibres peuvent être vissées directement dans le dispositif, assurant une grande stabilité. Ces supports sont mobiles dans leur axe, de manière à toujours respecter la condition d'angle, tout en pouvant régler la distance entre la fibre et la jambe du T-mélange, grâce à un système de vis qu'on peut voir sur le schéma. Le système de fixation du T-mélange par mâchoire a été remplacé par un second guide pour la jambe de sortie, faisant aussi office de fixateur comme on peut l'observer dans Figure II.8 (support T-mélange). Ce nouveau support est moins encombrant, spécialement au niveau de la chambre de mélange, et continue de permettre de faire des mesures tout le long de l'axe z en toute stabilité, par le même système à vis que dans le prototype 1.

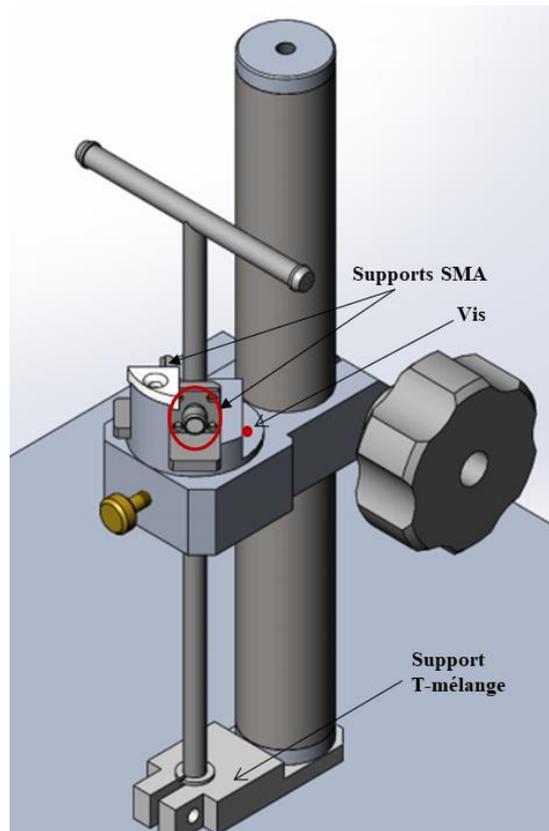


Figure II.8: Schéma du prototype 2 du dispositif

Pour ce prototype, des tests ont été également réalisés afin de vérifier la fiabilité et la reproductibilité des mesures optiques, en utilisant la même suspension de billes de latex calibrés de $R = 50$ nm dans les mêmes conditions décrites au paragraphe précédent. Les ACFs obtenues pour cinq tests différents sont représentés sur la Figure II.9, et les intensités moyennes et rayons mesurés sont reportés dans le Tableau II-2. Comme pour les mesures réalisées avec le prototype 1, les différents tests ont été réalisés de manière espacée dans le temps (à quelques jours d'intervalle), pour s'assurer de leur reproductibilité.

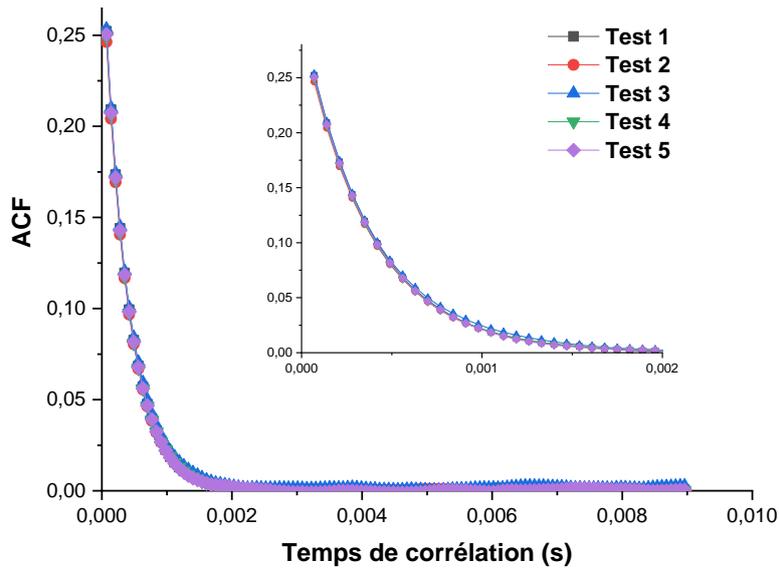


Figure II.9: ACFs obtenues pour une suspension de billes de latex $R = 50$ nm pour différents tests avec le prototype 2

Tableau II-2 : Intensités moyennes et rayons obtenus pour une suspension de billes de latex $R = 50$ nm pour différents tests avec le prototype 2

Test	Intensité moyenne (u. a.)	Rayon (nm)
1	1196913	52,0
2	1100370	51,9
3	1078723	51,1
4	1042168	52,5
5	1045032	51,9

Contrairement aux résultats obtenus avec le prototype 1, les ACFs obtenues ici présentent une très bonne reproductibilité. Ainsi, les rayons moyens mesurés sont de l'ordre $R = 52 \pm 1$ nm pour le prototype 2, contre $R = 55 \pm 3$ nm pour le prototype 1. Les intensités moyennes sont du même ordre de grandeur pour chaque mesure avec un facteur de 1,15 (entre 1042000 et 1197000). Les résultats sont donc beaucoup plus reproductibles.

De plus, la valeur de rayon mesurée est plus proche de la valeur réelle de $R = 50$ nm. Ces écarts de mesures pouvant être dus à de multiples phénomènes (diffusions multiples, volume d'observation, température...), les valeurs ainsi obtenues apparaissent acceptables, et montrent explicitement la valeur ajoutée du prototype 2. Les différences dans les intensités moyennes obtenues semblent aussi négligeables. On remarque enfin une augmentation de plus

de 60% de l'intensité moyenne avec ce nouveau prototype, ce qui est un point très important pour la mesure par méthode SLS.

Ainsi, les mesures DLS pour ce prototype apparaissent fiables et reproductibles.

iii. Prototype 3

Comme vu précédemment, le prototype 2 du dispositif permet une bonne fiabilité et une bonne reproductibilité des mesures. Cependant, sa configuration ne permet pas la réalisation de mesure optique dans la chambre de mélange, qui correspond à l'intersection des deux bras d'entrée du T-mélange ($z = 0$ cm), et donc au point de rencontre des flux d'entrée où s'initient les phénomènes de vortex et de cavitation. Cette zone du réacteur étant de la plus haute importance, les phénomènes de mélange et réaction s'y amorçant, le prototype 2 a donc été modifié pour répondre à ce besoin.

Le schéma de la Figure II.10 représente le prototype final de notre dispositif (prototype 3). Dans ce dernier, le principe de fixation des fibres optiques est le même que celui du prototype 2. Nous avons par contre modifié la forme de la pièce de positionnement des fibres maintenant les supports SMA, de sorte à ce que les fibres optiques puissent monter jusqu'à $z = 0$ cm afin de caractériser la chambre de mélange. Concrètement, la pièce de positionnement est désormais en forme d'arc de couronne, avec un diamètre interne tel que les supports SMA soient suffisamment éloignés du T-mélange pour ne pas entrer en contact avec les bras lors du positionnement à $z = 0$ cm. Enfin, la forme extérieure du T-mélange a également été modifiée durant sa phase d'optimisation. La partie haute du T-mélange comprend désormais un relief biseauté sur les deux faces en contact avec les fibres optiques, de sorte que les faisceaux laser entrant et sortant soient perpendiculaires à la surface. Ainsi, les réflexions spéculaires sont minimisées.

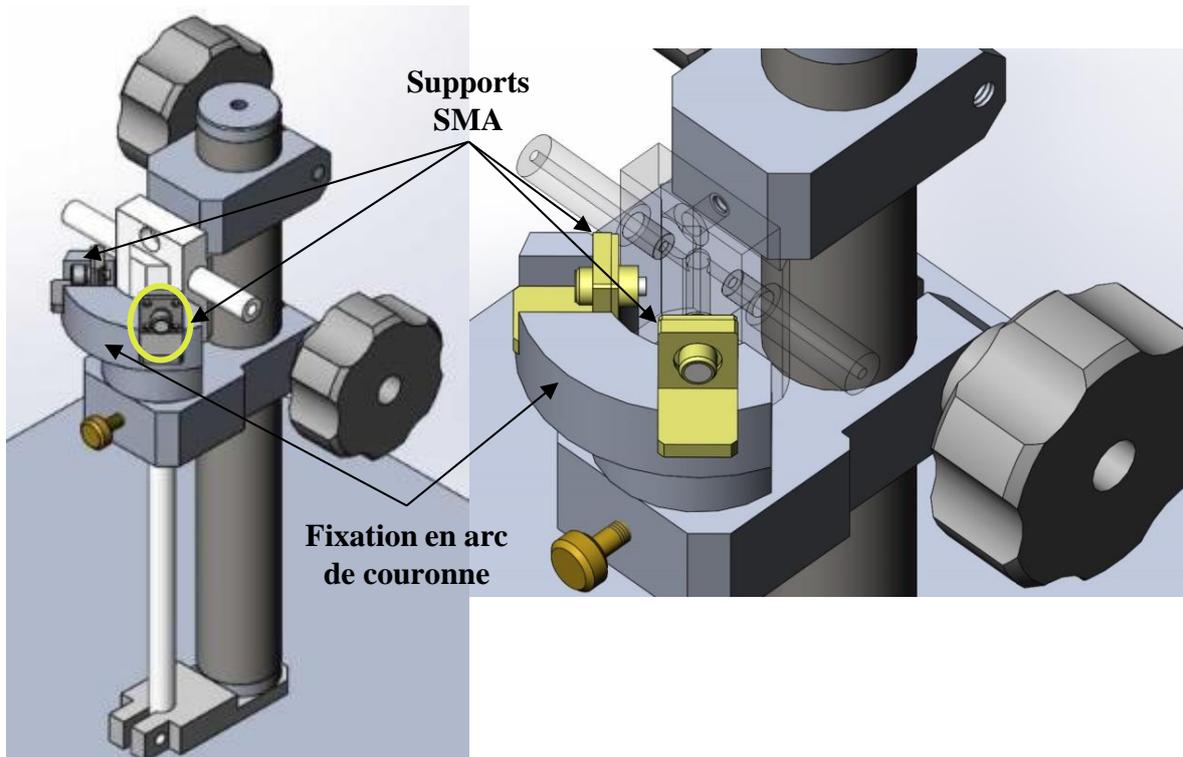


Figure II.10 : Schéma du prototype 3 du dispositif

Le dispositif expérimental final développé dans ce travail pour les mesures SLS / DLS est représenté sur la photographie de la Figure II.11.

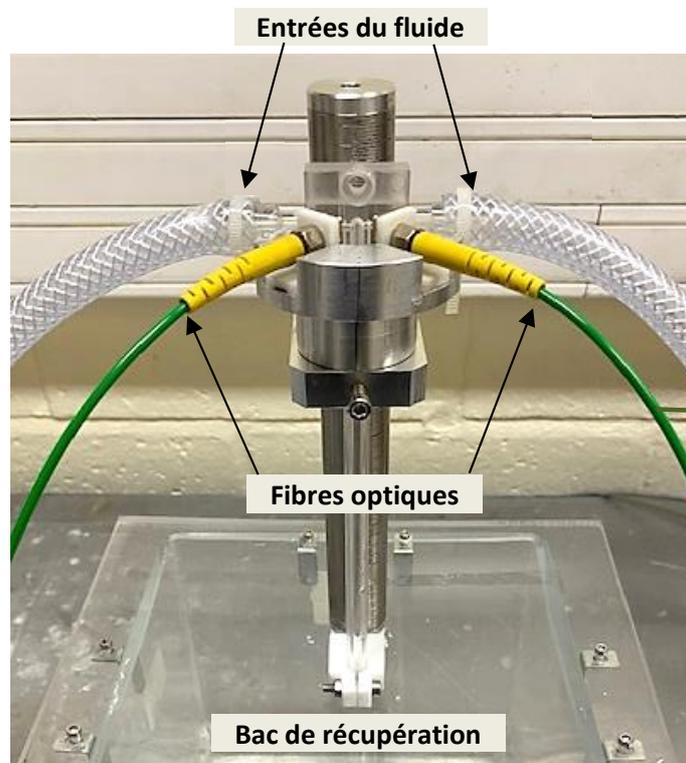


Figure II.11: Photographie du dispositif expérimental final pour les mesures SLS / DLS

III. Comparaison des résultats obtenus entre le dispositif de départ et le dispositif final

Afin de montrer au mieux les améliorations apportées sur le dispositif, nous comparons et résumons dans cette partie les résultats obtenus avec les dispositifs de Oualha et celui finalement développé dans ce travail.

Pour que les comparaisons réalisées soient rigoureuses, les résultats confrontés ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, avec la suspension de billes de latex présentée précédemment ($R = 50 \text{ nm}$). Les ACFs obtenus sont présentés dans la Figure II.12 et les intensités moyennes et rayons dans le Tableau II-3, avec a) le dispositif de K. Oualha et b) le dispositif final.

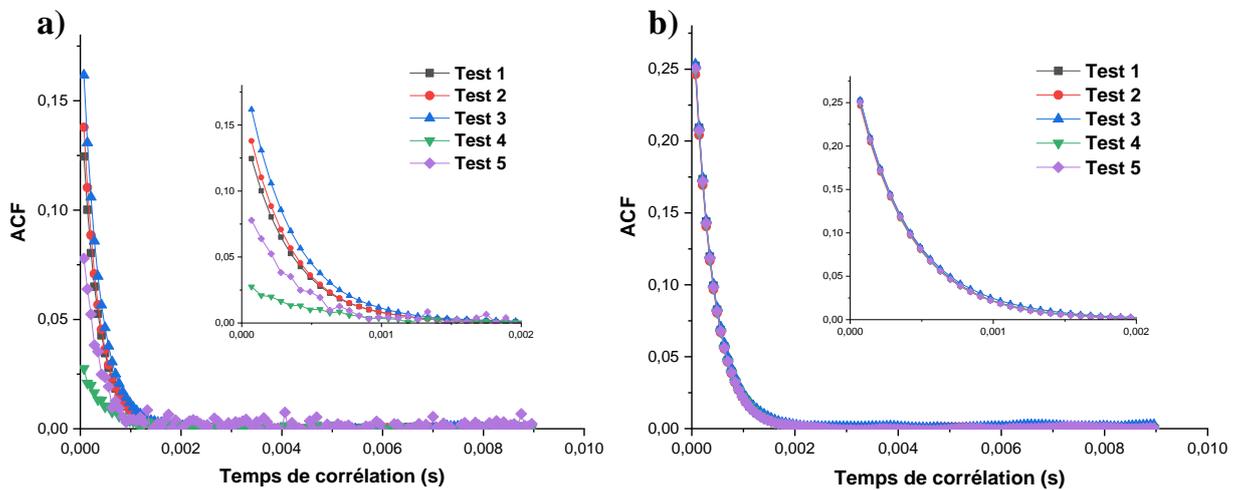


Figure II.12 : ACFs obtenus pour une suspension de billes de latex $R = 50 \text{ nm}$ pour différents tests par : a) le dispositif de départ et b) le dispositif final

Tableau II-3 : Intensités moyennes et rayons obtenus pour une suspension de billes de latex $R = 50$ nm pour différents tests par : a) le dispositif de départ et b) le dispositif final

a)

Test	Intensité moyenne (u. a.)	Rayon (nm)
1	274525	45,9
2	220310	44,5
3	393951	47,7
4	39373	65,3
5	12210	42,1

b)

Test	Intensité moyenne (u. a.)	Rayon (nm)
1	1196913	52,0
2	1100370	51,9
3	1078723	51,1
4	1042168	52,5
5	1045032	51,9

On remarque dans la Figure II.12.a que les ACFs obtenus pour le dispositif de départ ne sont clairement pas reproductibles, le rayon mesuré variant dans une large plage entre 42,1 et 65,3 nm (Tableau II-3.a). Au contraire, dans le cas du dispositif final développé, la plage de rayon est resserrée autour de $R = 52 \pm 1$ nm (Tableau II-3.b), valeur beaucoup plus proche du rayon réel des billes de latex utilisées.

De la même manière, les intensités de signaux détectés sont très fluctuantes avec le dispositif de départ, alors qu'elles restent du même ordre de grandeur avec le dispositif final. De plus les intensités mesurées avec le nouveau dispositif sont beaucoup plus importantes (60%), ce qui laisse espérer des mesures plus précises.

IV. Optimisation de la géométrie interne du T-mélange

Pour des raisons de réalisabilité du T-mélange, la géométrie interne du T-mélange utilisé dans ce travail a été modifiée par rapport au réacteur présenté précédemment. Il se compose de deux entrées de diamètre 2 mm et de longueur 3 cm, et d'une sortie de diamètre 4 mm et de longueur 20 cm ; pour comparaison, le T-mélange initial comportait deux entrées de diamètre 1 mm et de longueur 2 cm, et d'une sortie de diamètre 2 mm et de longueur 20 cm. Le débit est donc également conservé entre l'entrée et la sortie. Le T-mélange est fabriqué avec un désaxement axial des deux bras d'entrée de $\delta = 2$ mm. Le schéma simplifié de ce T-mélange et une vue avec coupe horizontale des bras d'entrée mettant en valeur le désaxement sont présentés en Figure II.13, respectivement.

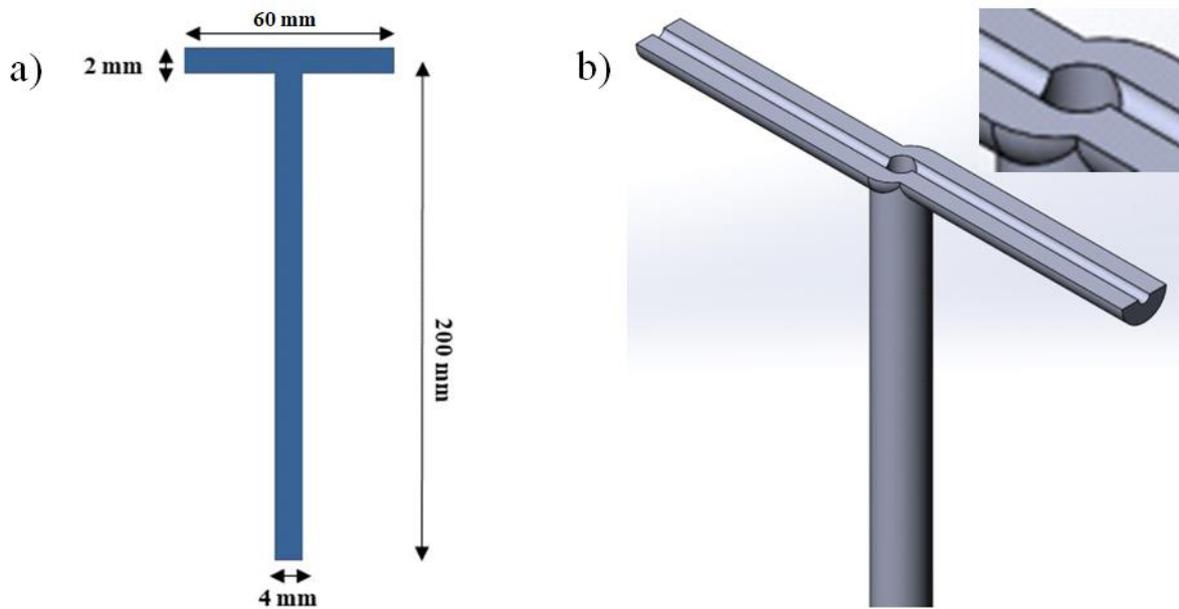


Figure II.13 : T-mélange : a) schéma représentatif de la géométrie du T-mélange et b) vue avec coupe horizontale des bras d'entrée montrant le désaxement

Durant cette thèse, nous avons dû fabriquer plusieurs T-mélanges avec différentes méthodes et matériaux d'élaboration afin d'obtenir un prototype transparent et avec une géométrie conforme.

1. Choix du matériau et méthode de fabrication

Après avoir effectué des recherches sur les matériaux répondant à nos exigences de transparence et pouvant être fabriqués et / ou usinés de manière précise et reproductible, nous avons opté pour un polymère transparent, de type polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le PMMA possède de nombreux avantages, dont deux principaux nous intéressent : sa transparence et sa résistance mécanique. Au niveau de la transparence optique, le PMMA peut remplacer le verre car il permet une excellente transmission atteignant jusqu'à 92 % de la lumière visible (comparable à celle du verre) et possède un indice de réfraction de 1,49 [48]. Les surfaces en PMMA ont également une grande rigidité et une bonne résistance aux produits chimiques.

i. Elaboration par usinage 3D

La première méthode de fabrication envisagée pour les T-mélanges en PMMA est l'usinage 3D. Cette méthode offre une excellente précision sur la géométrie ainsi qu'une

bonne reproductibilité. Cependant, les échantillons réalisés ne présentant pas un état de surface satisfaisant pour la méthode SLS / DLS, nous n'avons pas poursuivi dans cette voie.

Du fait de contraintes de fabrication, le T-mélange est élaboré en deux blocs. La partie haute du T-mélange avec les deux bras et jusqu'à $z = 3$ cm est usinée en premier, puis une seconde partie avec la hauteur manquante pour le tube de sortie jusqu'à $z = 20$ cm est ajoutée. Cette contrainte de fabrication s'avère avantageuse pour nous, car elle nous permet de moduler la longueur de la jambe de sortie aisément, afin de réaliser une étude sur l'effet de la longueur de la jambe sans avoir à fabriquer plusieurs T-mélange.

La Figure II.14 est une photographie du T-mélange en PMMA obtenu par usinage 3D avec un zoom sur la partie haute.

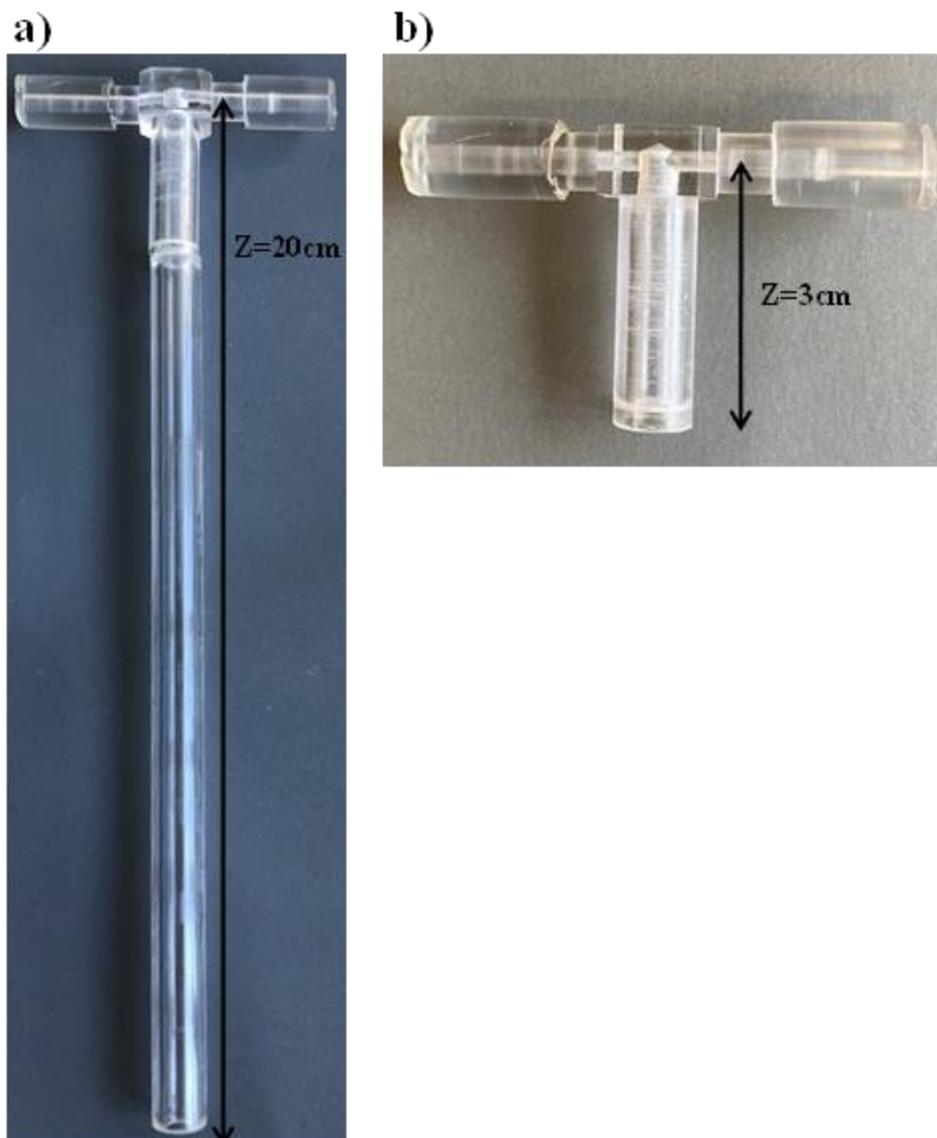


Figure II.14 : Photographie a) du T-mélange en PMMA obtenu par usinage 3D et b) zoom sur la partie haute

Cette méthode nous a permis d'obtenir une géométrie de T-mélange très précise et reproductible, mais comme on peut le voir, la surface intérieure du T-mélange présente une grande rugosité, du fait des stries résultant de l'usinage 3D. Ainsi, la transparence est fortement dégradée par cet état de surface, le T apparaissant translucide, et les mesures SLS / DLS devenant impossibles.

Malgré une étape de traitement de surface (polissage) réalisée après usinage, l'état de surface n'est pas suffisamment amélioré, et une autre méthode de fabrication a donc été envisagée.

ii. Usinage conventionnel (Atelier LSPM)

L'élaboration de T-mélange en PMMA par usinage conventionnel a été réalisée au sein de l'atelier de notre laboratoire (LSPM). Le principe cette technique consiste à enlever de la matière de façon à donner à la pièce brute la forme et les dimensions voulues, à l'aide d'une machine-outil (perçage dans notre cas). Par cette technique, on obtient des pièces d'une grande précision. L'usinage conventionnel est une méthode très simple et répandue pour la conception de pièces de toutes sortes, qui apporte l'avantage d'une plus grande maîtrise de la vitesse de perçage de notre pièce.

Plusieurs T-mélanges ont été réalisés avant de définir les conditions optimales d'élaboration, consistant en un perçage à très faible vitesse avec lubrification au pétrole pour éviter la formation de rayures sur la surface interne du réacteur. Pour éviter la fissuration du PMMA due à un trop grand échauffement (Figure II.15), le perçage est réalisé en deux étapes : un pré-perçage au niveau de l'axe z, puis le perçage des deux bras du T-mélange après un repos de la pièce d'environ une journée. Cette méthode a été mise au point après plusieurs essais, après élaboration d'une dizaine de T-mélanges sur une période d'environ 1 an.

Les fissures observées sur la pièce Figure II.15 n'apparaissent pas dès la fin de son usinage. Initialement, seules des microfissures non détectables à l'œil sont présentes, puis elles se propagent du fait de fortes contraintes résiduelles dans le matériau.

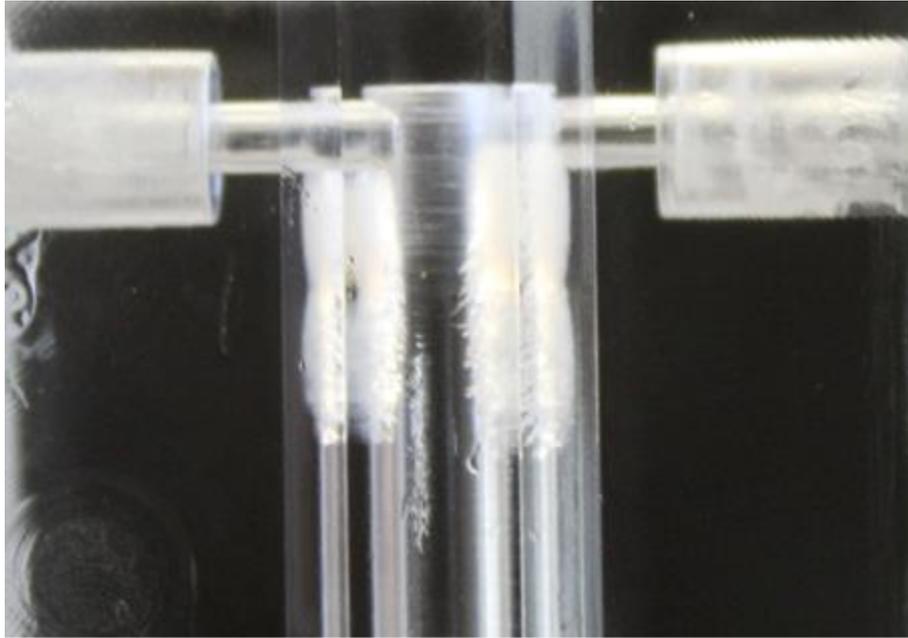


Figure II.15: Photographie de la partie haute du T-mélange en PMMA obtenu par usinage conventionnel avec des conditions de perçage non optimisées

En Figure II.16, nous présentons un T de mélange usiné avec des conditions de perçage optimisées déterminées lors des essais. Sur cette photographie, une bonne qualité de surface est observée, sans rayure ni fissure, permettant une très grande transparence.

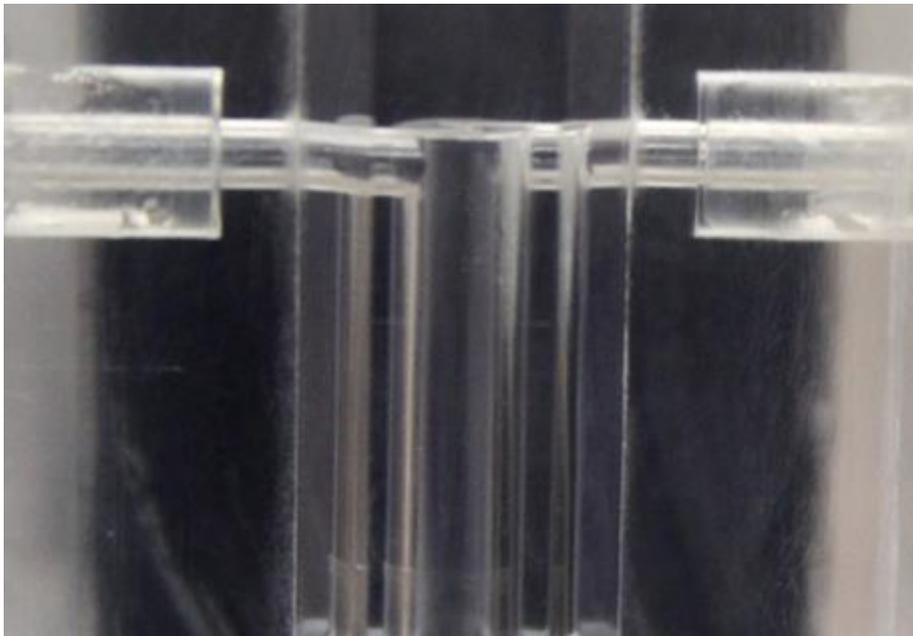


Figure II.16: Photographie de la partie haute du T-mélange en PMMA obtenu par usinage conventionnel avec des conditions de perçage optimisées

2. Traitement de surface

Afin d'améliorer l'état de surface de nos T-mélanges, un traitement de surface a été réalisé après leur élaboration. Ce traitement consiste en un polissage intérieur superficiel avec de la pâte diamantée (ESCIL) sur du coton mouillé d'abord avec des particules de diamètre 10 μm , puis 1 μm . Un polissage de la partie externe sur laquelle les fibres optiques sont positionnées est aussi réalisé, avec du papier avec grains SiC de maillage 1200, 2000 et 4000, puis une finition à la pâte diamantée afin d'avoir une surface lisse et transparente.

3. Validation de la méthode et du matériau de fabrication

La vérification de la transparence du T-mélange en PMMA, de la qualité de l'état de surface est réalisée *via* des essais de mesures SLS / DLS à différentes hauteurs de la jambe de sortie (axe z), avec une suspension de billes de latex calibrées à $R = 50 \text{ nm}$.

Les ACFs obtenues pour $z = 0 \text{ cm}$ (chambre de mélange) sont présentées sur la Figure II.17 et les intensités moyennes et rayons mesurés dans le Tableau II-4. On constate que les différentes ACFs sont quasiment superposées, les intensités sont du même ordre de grandeur et les rayons mesurés sont proches les uns des autres $R = 56 \pm 1 \text{ nm}$. Ainsi, les mesures sont bien reproductibles sur le T-mélange en PPMA. Par contre, on remarque que les rayons mesurés sont surestimés ($R_{\text{réel}} = 50 \text{ nm}$), ce qui suggère une moins bonne « visibilité » au niveau de la chambre de mélange (intersection des deux bras). Cela reste néanmoins acceptable ; comme nous l'avons déjà souligné plus haut, disposer de mesures dans la chambre de mélange, c'est disposer d'une information cruciale et très importante.

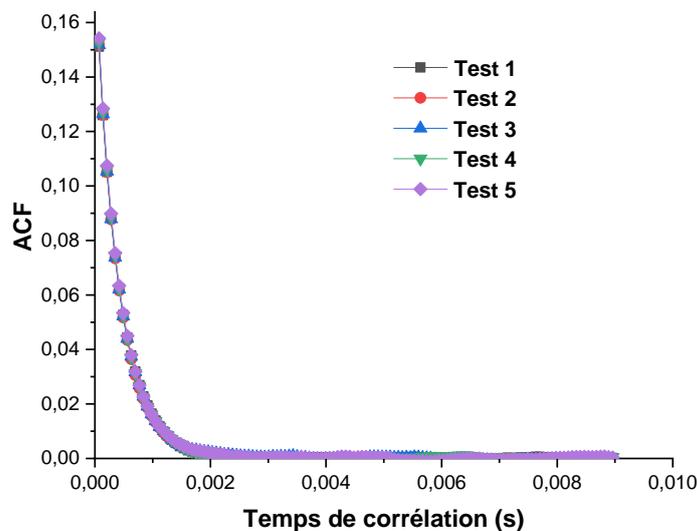


Figure II.17 : ACFs obtenues pour une suspension de billes de latex $R = 50 \text{ nm}$ pour différents tests avec le T-mélange en PMMA, usinage conventionnel, à $z = 0 \text{ cm}$

Tableau II-4 : Intensités moyennes et rayons mesurés pour une suspension de billes de latex calibrés $R = 50 \text{ nm}$ pour différents tests avec le T-mélange en PMMA, à $Z=0\text{cm}$

Test	Intensité moyenne (u. a.)	Rayon (nm)
1	466961	56,6
2	467319	56,3
3	461982	57,1
4	459699	55,7
5	460484	56,5

Les ACFs obtenus pour des mesures à hauteur a) $z = 1 \text{ cm}$ et b) $z = 4 \text{ cm}$ sont présentées sur la Figure II.18 et les intensités moyennes et rayons se trouvent dans le Tableau II-5.

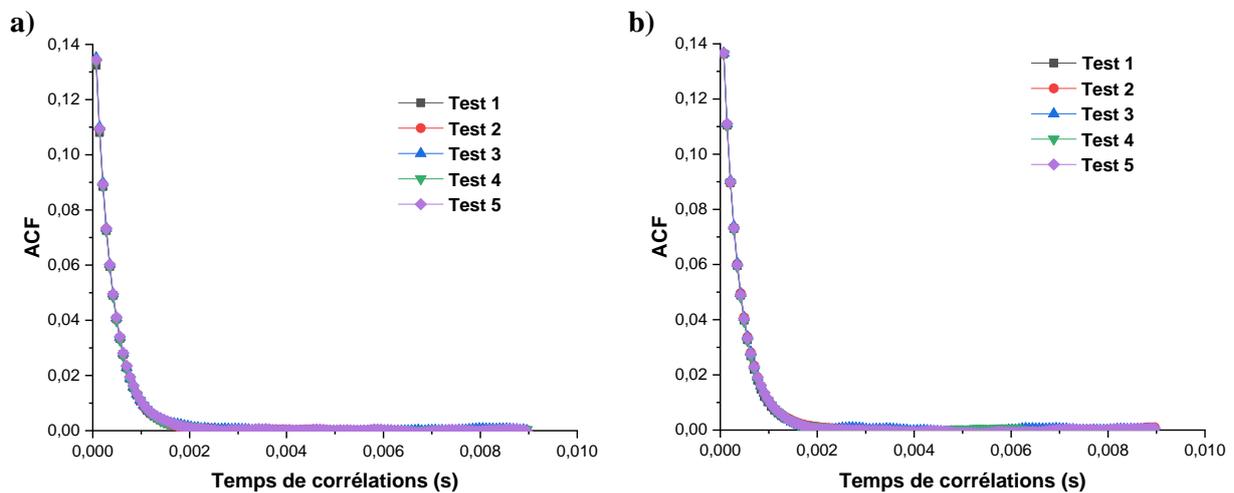


Figure II.18 : ACFs obtenues pour une suspension de billes de latex $R = 50 \text{ nm}$ pour différents tests avec le T-mélange en PMMA, usinage conventionnel pour : a) $z = 1 \text{ cm}$ et b) $z = 4 \text{ cm}$

Tableau II-5 : Intensités moyennes et rayons mesurés pour une suspension de billes de latex calibrés à $R = 50 \text{ nm}$ pour différents tests avec le T-mélange en PMMA, usinage conventionnel, pour : a) $z = 1 \text{ cm}$ et b) $z = 4 \text{ cm}$

a)			b)		
Test	Intensité moyenne (u. a.)	Rayon (nm)	Test	Intensité moyenne (u. a.)	Rayon (nm)
1	594684	50,8	1	582029	49,7
2	595561	50,2	2	583271	51,3
3	596335	50,5	3	585358	50,4
4	600503	49,8	4	583444	49,1
5	599701	51,3	5	583454	50,9

On constate avec ces résultats que dans les deux cas, $z = 1$ cm et $z = 4$ cm, les rayons trouvés $R = 50 \pm 1$ nm respectent bien nos exigences, et les intensités sont toujours du même ordre de grandeur. Ces résultats nous permettent de valider le choix du matériau PPMA pour notre réacteur, ainsi que son élaboration par usinage conventionnel et l'étape d'amélioration de l'état de surface pour une transparence permettant les mesures optiques SLS / DLS *in situ*.

V. Conclusion

Dans ce travail de thèse, le développement d'un nouveau dispositif de mesure SLS / DLS, fiable et reproductible est une partie très importante. Ce développement a été réalisé de manière progressive, en passant par plusieurs prototypes successifs permettant de corriger les problèmes rencontrés point par point. Dans un premier temps, nous avons travaillé sur la stabilité de la fixation des fibres optiques dans le dispositif, grâce à un support permettant de conserver un angle θ précis de 90° . Par la suite, nous avons tâché d'améliorer la reproductibilité des résultats de mesures optiques, en optant pour des fibres de type SMA-SMA, avec l'adaptation du support de fibres dans le dispositif. Finalement, nous avons modifié notre dispositif afin de pouvoir réaliser des mesures SLS / DLS dans la chambre de mélange (intersection des bras d'entrées du T-mélange) qui est une zone très importante pour la phénoménologie de l'écoulement / réaction dans ce type de réacteur.

Lors de ces étapes de développement du dispositif, les essais de fiabilité et reproductibilité des mesures optiques ont été réalisés avec une suspension de billes de latex calibrées de rayon $R = 50$ nm. La comparaison entre les mesures obtenues par les différents dispositifs démontre l'efficacité des améliorations effectuées sur le dispositif. Le dispositif final développé permet de réaliser des mesures SLS / DLS *in situ* fiables et reproductibles. Enfin, nous avons aussi amélioré considérablement la conception et réalisation du T de mélange, en remplaçant les pièces en verre moulé par du PPMA usiné conventionnellement. Ainsi, la géométrie définie du réacteur est bien respectée, avec un matériau rigide et transparent qui permet des mesures SLS / DLS fiables et reproductibles.

Nous disposons donc désormais d'un outil fiable de mesure SLS / DLS, et d'un T-mélange transparent avec une géométrie bien respectée et reproductible.

Chapitre III

Détermination de tailles de particules dans un fluide en mouvement par DLS

La DLS (dynamic light scattering) est une technique courante qui permet de mesurer avec précision la taille de particules en solution. Toutefois, elles sont réalisées généralement dans des conditions où la solution est au repos. Par contre, la situation se complique lorsque la solution est en mouvement comme l'ont montré des travaux expérimentaux antérieurs dans notre équipe [13] et menés aussi par d'autres groupes (par exemple Chowdhury *et al.* [49] ; Leung *et al.* [50]). Il n'est alors plus possible d'obtenir simplement le diamètre des particules présentes dans le liquide en se basant sur la relation de Stokes-Einstein qui n'est en fait applicable strictement que dans des conditions statiques (fluide au repos). La relation entre taille et fonction d'autocorrélation (ACF) de l'intensité dépend de manière complexe des conditions d'écoulement, de la géométrie du système et de la concentration en particules. Il n'existe à l'heure actuelle que des théories pour des conditions très simplifiées reliant taille et ACF. Il s'avère donc nécessaire de trouver expérimentalement une corrélation qui nous permette de relier le diamètre avec les paramètres de l'ACF.

C'est l'objet de ce chapitre que d'étendre quantitativement les mesures DLS à des solutions en écoulement dans un tube transparent représentatif du T de mélange (même diamètre que celui de la jambe de sortie du T). Après une discussion sur l'impact de l'écoulement sur les ACFs, de nouvelles mesures DLS utilisant des particules de latex de tailles calibrées sont présentées. Elles permettront de relier la taille de particules en fonction des caractéristiques de l'écoulement. Une méthodologie pour étendre ces relations aux écoulements de bulles est proposée en fin de chapitre.

Les résultats ont été obtenus à l'aide du nouveau dispositif expérimental développé au cours de cette thèse et présenté en détails au Chapitre II.

I. La DLS pour la mesure de taille de particules : théorie

Avant de présenter la méthodologie retenue pour la mesure de taille de particules dans un fluide en mouvement, il est utile au préalable de revenir sur la théorie dans le cas du fluide au repos. Partant de cette théorie, nous montrerons comment l'étendre au fluide en mouvement en précisant bien les hypothèses faites.

1. Dans un fluide au repos

Dans le cas d'une suspension au repos, les particules sont en mouvement du fait de la seule agitation thermique (mouvement brownien). Si leur taille est suffisamment petite

(inférieure à quelques dizaines de μm), le mouvement obéit à une loi de Fick avec un coefficient de diffusion assimilable à celui du fluide. Ce coefficient de diffusion entre dans l'expression théorique de l'ACF et permet la détermination de la taille des particules. Dans cette section, nous allons brièvement expliquer comment cette relation est obtenue en vue de son extension aux fluides en mouvement (convection forcée) ; ce développement aidera à mettre en lumière les différences entre fluide au repos et en mouvement.

Pour ce faire, nous nous appuyons sur un article de Stock et Ray [51]. Rappelons tout d'abord que dans une expérience de diffusion de la lumière, le dispositif compte les photons (n_1, n_2, n_3, \dots) à un angle θ et à des intervalles $[i, i+1]$ de temps réguliers $\Delta\tau$. La fonction d'autocorrélation de l'intensité (ACF effectivement utilisée pour la détermination des tailles de particules) est alors obtenue par :

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i \cdot n_{i+j} \right) = \langle n_i, n_{i+j} \rangle \quad \text{Équation III-1}$$

où N est le nombre total de mesures et $\tau = j \cdot \Delta\tau$ le temps de corrélation. j est un entier ; il prend des valeurs de 1 à m où m désigne le nombre de canaux du corrélateur.

Elle est liée à une autre fonction d'autocorrélation, celle du champ électrique $g^{(1)}(\tau)$ qui dépend de la transformée de Fourier des fluctuations de densité des particules $\hat{n}_d(q, \tau)$:

$$g^{(1)}(\tau) = \langle \hat{n}_d(q, \tau), \hat{n}_d(q, 0) \rangle \quad \text{Équation III-2}$$

avec $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ la norme du vecteur d'onde de la diffusion.

$\hat{n}_d(q, \tau)$ est déduite du bilan de matière ou équation de continuité qui s'écrit dans le cas d'un fluide au repos :

$$\frac{\partial n_d}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} \quad \text{Équation III-3}$$

où \mathbf{J} est le flux diffusif obéissant à la loi de Fick : $\mathbf{J} = -D \cdot \nabla \cdot n_d$

La transformée de Fourier de cette équation est :

$$\frac{d\hat{n}_d}{dt} = i\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{J}} \quad \text{Équation III-4}$$

et celui du flux diffusif :

$$\hat{J} = iqD\hat{n}_d(q, t) \quad \text{Équation III-5}$$

En intégrant l'Équation III-4 couplée à l'Équation III-5, on obtient l'expression :

$$\hat{n}_d(q, t) = \hat{n}_d(q, 0). e^{-q^2Dt} \quad \text{Équation III-6}$$

qui permet de remplacer \hat{n}_d dans l'Équation III-2 pour aboutir à :

$$g^{(1)}(\tau) = S(q). e^{-q^2Dt} \quad \text{Équation III-7}$$

$S(q) = \langle \hat{n}_d(q, 0) \rangle^2$ est le facteur de structure statique. $S(q) = 1$ dans le cas d'une suspension diluée de particules sphériques monodisperses.

Dans le cas où le champ électrique obéit à une distribution gaussienne, la fonction $g^{(2)}(\tau)$ peut être reliée à $g^{(1)}(\tau)$ par la relation de Siegert (voir Berne et Pecora [52]):

$$g^{(2)}(\tau) = A. \left(1 + B |g^{(1)}(\tau)|^2 \right) \quad \text{Équation III-8}$$

où A désigne la ligne de base, B le degré de cohérence spatiale de la lumière diffusée vers le détecteur (facteur géométrique), et $|\cdot|$ désigne la norme au sens des nombres complexes.

L'expression finale théorique de la fonction d'autocorrélation ACF qui permet de relier la taille des particules à la diffusion de la lumière s'écrit donc :

$$g^{(2)}(\tau) = A. \left(1 + B e^{-2q^2D\tau} \right) \quad \text{Équation III-9}$$

où le coefficient de diffusion D est directement lié au rayon des particules R, via l'équation de Stokes-Einstein [5] :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R} \quad \text{Équation III-10}$$

avec k_B la constante de Boltzman, T la température du milieu de diffusion et μ la viscosité dynamique du fluide.

Ainsi, pour déterminer le rayon des particules, il convient de tracer $\ln(g^{(2)}(\tau) - A)$ en fonction du temps de corrélation τ . La pente de cette courbe permettant de remonter au coefficient de diffusion, puis au rayon.

2. Dans un fluide en mouvement

Dans le cas où le fluide est en mouvement, il est clair que l'Équation III-9 donnant l'expression de la fonction d'autocorrélation de l'intensité n'est plus valable sous cette forme. En effet, l'équation de continuité comporte des termes supplémentaires. Ainsi, suivant Fuller *et al.* [53] et Berne et Pecora [52], l'équation de la diffusion convective d'une particule s'exprime :

$$\frac{\partial n_d}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot n_d) - D \nabla^2 n_d = 0 \quad \text{Équation III-11}$$

avec \mathbf{v} le vecteur vitesse d'une particule, et le coefficient de diffusion D qui est considéré isotrope.

Cette équation comporte bien un terme un terme diffusif (3^{ème} terme) mais également un terme convectif (2nd terme).

Elle a pu être résolue dans des cas simples de champ de vitesse constant ou de gradient de vitesse constant [53], [54]. Finalement, si l'on reprend les résultats de Fuller *et al.* [53] pour le cas le plus simple du champ de gradient monodirectionnel :

$$g^{(2)}(\tau) = A \left(1 + B e^{-2q^2 D \cdot \tau - \frac{1}{2} q^2 L^2 \gamma^2 \tau^2} \right) \quad \text{Équation III-12}$$

avec γ la norme du gradient de vitesse et L une longueur caractéristique du faisceau incident.

On remarquera que la vitesse moyenne des particules n'intervient pas dans l'expression finale de l'ACF obtenu par G. Fuller *et al* [53]; en fait, elle apparaît explicitement dans $g^{(1)}(\tau)$ sous la forme $e^{i v q \tau}$, terme qui disparaît lorsqu'on applique la relation de Siegert faisant intervenir la norme de $g^{(1)}(\tau)$.

Un terme dépendant de cette vitesse apparaît en fait dans le cas où l'on utilise un laser opérant en mode TEM₀₀ [49], [50] comme c'est le cas dans nos travaux et qui n'a pas été pris en compte par Fuller et Rallison. En effet, dans ce cas l'amplitude du champ électrique est symétrique (cylindrique) Gaussien. Il vient après calcul :

$$g^{(2)}(\tau) = A \left(1 + B e^{-2q^2 D \cdot \tau - \frac{1}{2} q^2 L^2 \gamma^2 \tau^2 - \frac{v^2 \tau^2}{w^2}} \right) \quad \text{Équation III-13}$$

avec w le rayon du faisceau incident.

Nous constatons que les termes liés au terme convectif ne contribuent, dans les cas simples considérés, qu'à l'ordre 2 en τ . Si l'on transpose notre méthodologie consistant à tracer $\ln(g^{(2)}(\tau) - A)$ en fonction de τ , les termes convectifs n'interviennent pas dans la détermination de la pente à l'origine.

Si l'équation de continuité ci-dessus est exacte et complète, on mesure donc le coefficient de diffusion de la particule dans le milieu en mouvement. Ce coefficient dépend lui aussi des conditions d'écoulement (le coefficient de diffusion augmente avec la vitesse) et en toute rigueur n'est pas isotrope ; il ne se résume plus alors à sa valeur au repos (mouvement brownien). Pour les particules solides aussi bien que les bulles, il peut même être substantiellement différent de ceux du fluide [55]. Alors que la théorie pour calculer le coefficient de diffusion semble plutôt bien établie en régime laminaire [56], [57], cela semble être bien moins le cas en régime turbulent, où il n'existe que quelques approches très simplifiées fondées sur l'empirisme et basées, soit sur des mesures, soit sur des simulations et débouchant souvent sur des corrélations. Celles-ci dépendent par ailleurs de la géométrie du dispositif de mesure.

De plus, les particules ou bulles en suspension dans le fluide ne se déplacent pas à la même vitesse que ce dernier, du fait notamment de leur inertie et des différentes forces s'exerçant sur elles. Il apparaît donc nécessaire d'effectuer des mesures pour relier le coefficient de diffusion au diamètre des particules. C'est l'objet du paragraphe suivant.

II. Mise au point d'une méthodologie expérimentale de détermination des tailles de particules

La relation entre taille et coefficient de diffusion est obtenue en deux temps, en travaillant tout d'abord sur des billes de latex de diamètres calibrés et de masse volumique fixée, puis en établissant la méthodologie pour étendre ces résultats à des bulles.

1. Dispositif utilisé

Pour caractériser la taille des particules, nous avons utilisé le dispositif expérimental schématisé en Figure III.1. Il s'agit d'une adaptation du dispositif décrit au Chapitre II.

Rappelons que l'objectif final est la mesure de taille de bulles ; cependant, il n'est en effet pas facile de produire des bulles de diamètre contrôlé. C'est pour cette raison que nous avons décidé de travailler dans une première étape avec des particules solides de caractéristiques bien connues, puis d'établir les corrections nécessaires pour adapter nos résultats aux bulles. Pour ce faire, nous avons utilisé des billes de latex calibrées en taille et disponibles chez différents fournisseurs de produits chimiques.

Le principe de la mesure de taille de particules dans ce dispositif consiste à faire circuler une suspension de billes de latex dans de l'eau déionisée à travers un tube de verre transparent droit de 4 mm de diamètre interne adapté aux mesures optiques SLS / DLS. Dans ces conditions il n'y a pas de cavitation, de sorte que la suspension en écoulement est composée uniquement de particules solides (billes de latex) dans un solvant liquide (eau déionisée).

Nous avons utilisé une pompe à membrane hydra-cell G13, de marque Verder pour assurer une gamme de débits allant de 0,6 L/min à 9,3 L/min.

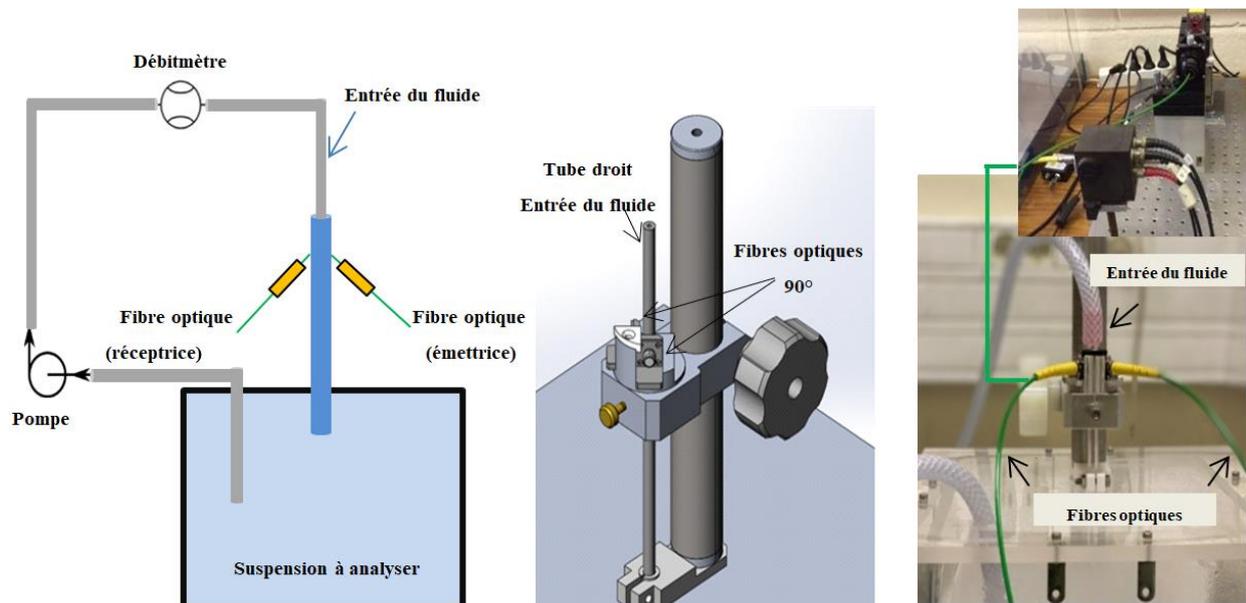


Figure III.1 : Schéma du dispositif expérimental pour la détermination de la taille des particules

Les mesures de diffusion de lumière ont été effectuées en suivant la procédure décrite sur la Figure III.2.

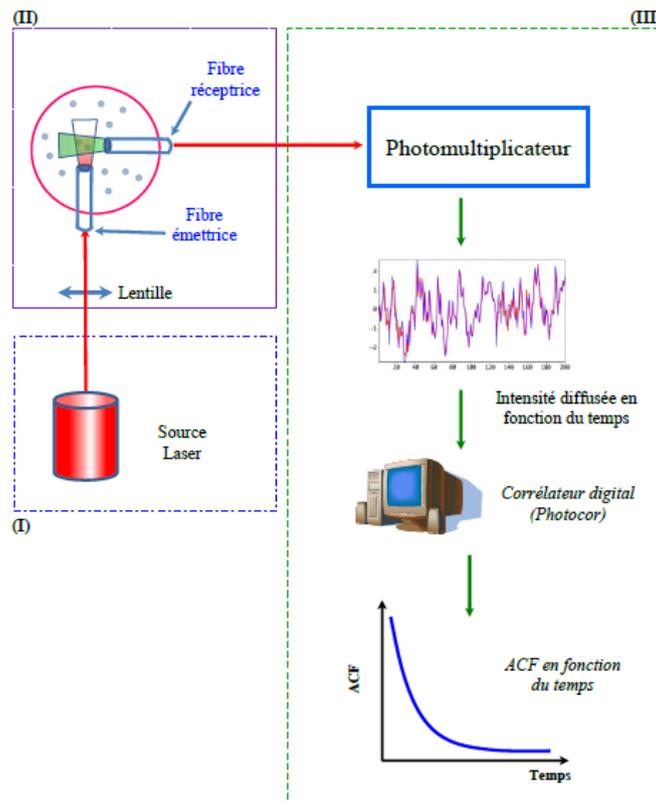


Figure III.2 : Principe de la procédure mise en place pour les mesures SLS / DLS

Le bloc optique du dispositif est constitué de trois parties principales :

- Partie I : la source laser (lumière incidente) d'une longueur d'onde $\lambda = 632,8\text{nm}$ et d'une puissance de 20 mW.
- Partie II : un système équipé de deux fibres optiques monomodales (émettrice et réceptrice) permettant les mesures.
- Partie III : la partie traitement des données composée d'un photomultiplicateur, d'un amplificateur et d'un corrélateur numérique pour l'acquisition de données ainsi que de l'ordinateur.

La partie III du bloc optique nous permet de récupérer directement les ACFs mesurées, qui constituent nos données brutes qui doivent par la suite être traitées pour remonter aux caractéristiques des particules en suspension.

2. Traitement des fonctions d'autocorrélation

La méthode de traitement des fonctions d'autocorrélation est une étape importante qui doit être réalisée rigoureusement afin d'obtenir des informations justes et précises sur les

particules en suspension. Selon la qualité des courbes ACFs obtenues, un traitement automatisé *via* la méthode des moindres carrés et un traitement manuel peuvent être réalisés.

La fonction d'autocorrélation de la lumière diffusée par une suspension aqueuse de billes de latex de polystyrène monodisperses de rayon $R = 50 \text{ nm}$ est présentée sur la Figure III.3. Dans cette expérience, les mesures sont réalisées sur une suspension statique (au repos). L'analyse de cette fonction par la méthode des moindres carrés non linéaire permet de déterminer les coefficients A , B , $\Gamma = Dq^2$ avec $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$. Les paramètres expérimentaux fixés sont la longueur d'onde du laser $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, l'angle de diffusion $\theta = 90^\circ$, l'indice de réfraction de la solution $n_0 = 1,33$ (eau à 20°C).

L'analyse de la courbe ACF (comme expliqué plus haut) nous permet de déterminer le coefficient de diffusion $D = 4,23 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, à partir duquel nous pouvons remonter au rayon des particules en utilisant de la loi de Stokes-Einstein. Ainsi, le rayon obtenu est $R = 50 \pm 1 \text{ nm}$ ce qui est en bon accord avec la valeur indiquée par le fournisseur.

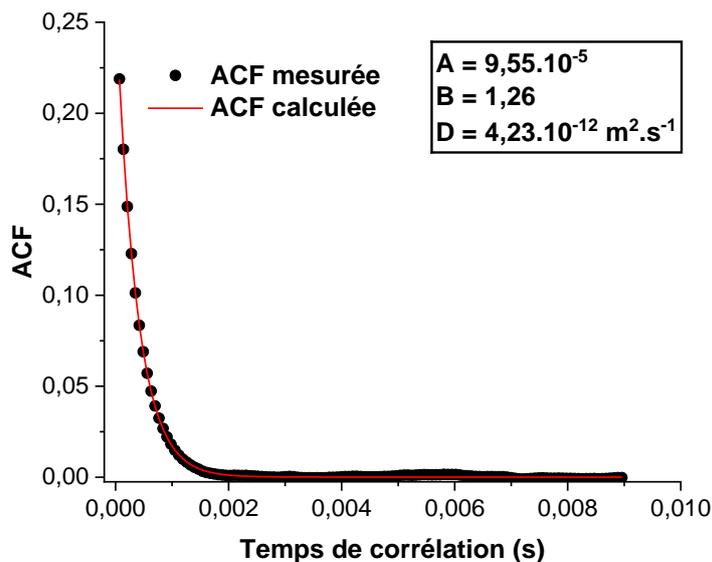


Figure III.3 : Fonction d'autocorrélation de la lumière diffusée par une suspension aqueuse de bille de latex polystyrène de rayon $R = 50 \mu\text{m}$

Le traitement réalisé en Figure III.3 représente un cas facile d'exploitation d'une courbe ACF, celle-ci ayant une tangente à l'origine très nette et facilement modélisable par la méthode des moindres carrés non linéaire. C'est généralement le cas pour les ACFs obtenues pour des suspensions statiques. Lorsque les mesures sont réalisées pour un système en écoulement, ce qui représente notre objectif pour une application sur le T-mélange, les ACFs sont parfois beaucoup plus « bruitées », et la précision de la mesure s'en trouve alors

considérablement affectée (voir Figure III.4.b). De plus, on observe souvent une décroissance très rapide avec τ . L'emploi d'un programme automatique pour déterminer la pente à l'origine peut conduire dans ces conditions à des évaluations totalement erronées. C'est pourquoi, dans ce travail, toutes les ACFs ont fait l'objet d'un traitement manuel. Et ce en particulier pour déterminer le nombre de points à prendre en compte pour la détermination de la pente de la tangente (voir encarts Figure III.4).

Pour ce faire, on trace la tangente de $\ln(g^{(2)}(\tau) - A) = f(\tau)$ pour la première partie de la courbe reliée à la décroissance, qui nous permet de remonter à D. Le nombre de points pris en compte pour cette tangente dépend de l'ACF mesurée, l'important étant d'utiliser le maximum de points alignés.

Notons à ce stade qu'en toute rigueur D n'est pas isotrope, ni uniforme (diffusion radiale et transversale). Ce que nous mesurons en fait par cette méthode **est une moyenne** et l'on parlera donc dans la suite de ce travail de **coefficient effectif D_{eff}** .

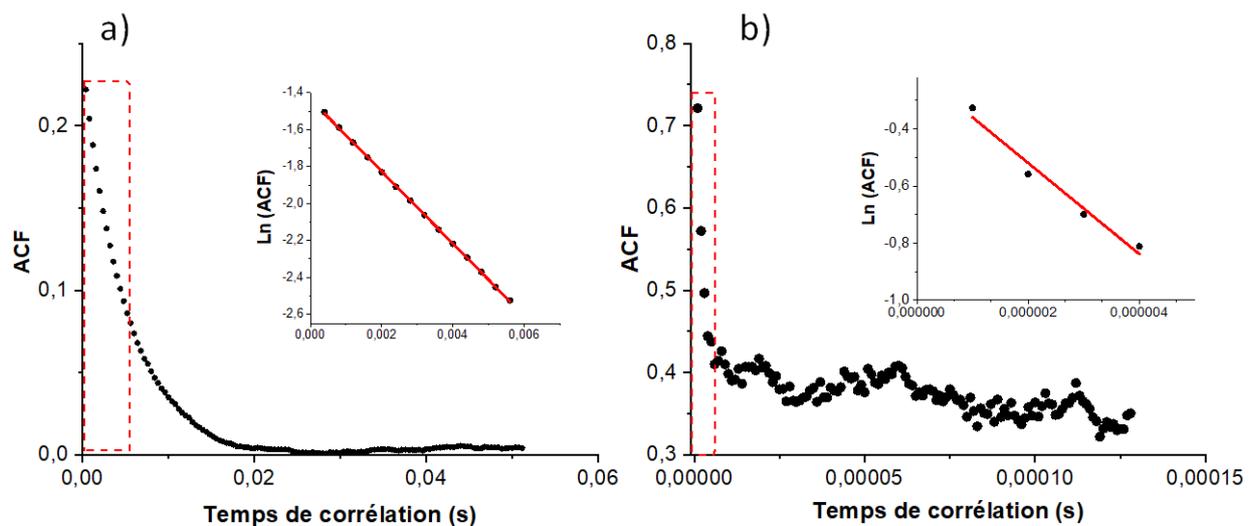


Figure III.4 : Fonction d'autocorrélation d'une suspension aqueuse de bille de latex de $R = 0,55 \mu\text{m}$ à a) en statique $Re = 0$ et b) en écoulement $Re = 3024$

Les incertitudes liées aux mesures sont estimées par une méthode statistique. Pour chaque expérience, environ 10 mesures d'ACF sont réalisées et traitées séparément, puis les valeurs obtenues de D_{eff} sont moyennées, et l'écart-type représente l'incertitude prise en compte.

3. Calibration à l'aide de billes de latex

Les caractéristiques des suspensions de billes de latex utilisées dans ce travail sont détaillées dans le Tableau III-1. Ces suspensions sont fournies par Sigma-Aldrich, les solutions originales telles que reçues sont principalement composées d'eau et de billes de polystyrène, avec une fraction volumique initiale d'environ $1,0 \cdot 10^{-1}$. La masse volumique des particules est $1,055 \text{ g.cm}^{-3}$.

i. Choix des tailles de billes de latex

Nous avons essayé de couvrir la gamme la plus large possible de diamètre de particules, en vue d'observer d'éventuels changements de phénoménologie selon les tailles d'objets ainsi que d'estimer les limites de détection de notre dispositif (plus petits et plus grand objets caractérisables). Dans ce but, nous avons utilisé des suspensions de billes de rayon allant de $0,15 \text{ }\mu\text{m}$ à $75 \text{ }\mu\text{m}$. Les billes de 50 nm n'ont pas été utilisées pour cette étude, car elles n'étaient pas adaptées, comme expliqué ci-dessous. Les résultats présentés dans cette étude sont détaillés dans le Tableau III-1.

Pour une étude sur suspension en écoulement, les billes de latex de rayon $R = 0,55 \text{ }\mu\text{m}$ ou moins permettent d'observer une intensité diffusée significative, cependant les rayons apparents obtenus par analyse des ACFs sont en dessous de la limite de détection de notre appareillage, et ne peuvent donc pas être considérés comme fiables en dynamique. Pour la caractérisation de ces particules, il faudrait acquérir les ACFs à des temps de corrélation très courts inaccessibles à notre appareillage pour disposer de suffisamment de points pour déterminer la tangente à l'origine. Ainsi, la plus petite taille de particules étudiée permettant de rester au-dessus de la limite inférieure de détection correspond aux billes de rayon $R = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$.

La limite supérieure de taille de particules détectable en statique est de $R < 75 \text{ }\mu\text{m}$. Au-delà, il n'est pas possible de mesurer avec précision les ACFs car il faudrait un temps d'acquisition très long (non accessible à notre appareillage) pour observer le retour à la ligne de base, nécessaire pour effectuer un traitement précis. Les mesures pour ces rayons ($75 \text{ }\mu\text{m}$) sont difficiles car les billes gênent le bon fonctionnement de la pompe (prévue pour les liquides) ce qui se traduit par des fluctuations de débit importants. Les mesures dans ces conditions seront donc moins précises, mais restent néanmoins précieuses pour obtenir des corrélations dans la plus large gamme de rayon possible.

Les différentes fractions volumiques de solides utilisées pour les différentes tailles de billes de latex sont présentées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Fractions volumiques utilisées des suspensions de billes de latex pour les mesures DLS en fonction de leur rayon

Rayon de particules (µm)	Nombre de particules/m ³	Fraction volumique	Rayon mesuré (µm)
0,15	1,57.10 ¹⁶	2,21.10 ⁻⁴	0,150 ± 0,005
0,55	2,54.10 ¹⁴	1,77.10 ⁻⁴	0,6 ± 0,1
1,5	5,01.10 ¹²	7,08.10 ⁻⁵	1,6 ± 0,2
2,5	8,12.10 ¹²	5,31.10 ⁻⁴	2,4 ± 0,2
5	8,45.10 ¹¹	4,23.10 ⁻⁴	5,4 ± 0,4
7,5	3,51.10 ¹¹	6,20.10 ⁻⁴	8 ± 1
15	4,38.10 ¹⁰	6,20.10 ⁻⁴	10,3 ± 0,8
50	1,35.10 ⁹	7,08.10 ⁻⁴	22 ± 4
75	4,01.10 ⁸	7,08.10 ⁻⁴	*

* Mesure impossible à cause de la limite de détection de notre appareil

On remarque dans cette table que les rayons mesurés pour les particules de rayon $R \geq 15$ µm sont nettement inférieurs aux rayons donnés par le fournisseur. Cela s'explique par le fait que ces grosses particules sont sujettes au phénomène de sédimentation, visible à l'œil nu, ce qui ajoute un facteur de diffusion des particules lié à leur vitesse, *in fine* traduit par une valeur de rayon mesurée sous-estimée.

ii. Choix de la fraction volumique de particules

La dilution des solutions commerciales est primordiale car elle permet de réaliser un bon compromis entre l'intensité du signal de mesure et la nécessité de réduire la diffusion multiple qui engendre des erreurs sur la taille mesurée, les deux étant proportionnels à la concentration en particules. Dans ce travail, nous avons systématiquement dilué nos solutions une première fois avec un taux de charge en solution commerciale (fraction volumique) de 0,925 % vol (14 ml de solution Latex commerciale pour 1,5 L d'eau déionisée). A partir de ces solutions initiales, une seconde dilution est effectuée. Afin d'illustrer l'importance de la concentration en particules pour les mesures, nous avons réalisé une étude en statique sur des suspensions de billes de latex $R = 0,55$ µm avec des fractions volumiques allant de $4,43.10^{-5}$ à $4,43.10^{-4}$, afin de trouver la concentration offrant le meilleur compromis.

Toutes les mesures ont été ici effectuées en solution aqueuse au repos pour pouvoir utiliser la relation de Stokes-Einstein et comparer nos mesures de diamètre à la valeur donnée par le fournisseur.

Sur la Figure III.5, nous présentons les ACFs et rayons obtenus pour les différentes fractions volumiques d'une suspension de billes de Latex de $R = 0,55 \mu\text{m}$.

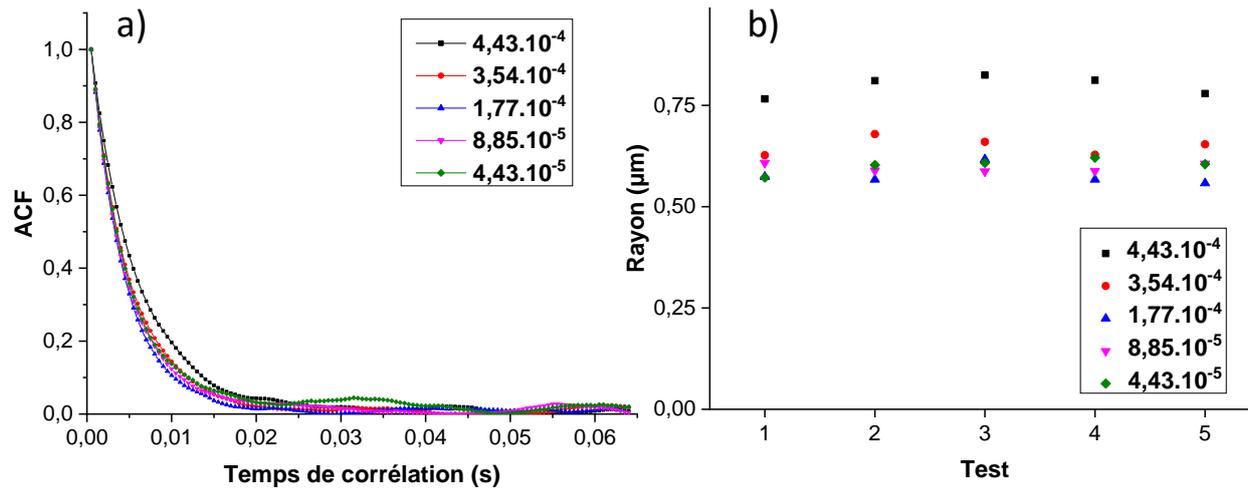


Figure III.5 : a) Fonctions d'autocorrélations et b) rayons obtenus pour une suspension de billes de latex $R = 0,55 \mu\text{m}$ avec différentes fractions volumiques, avec répétition des mesures pour vérifier leur reproductibilité

On peut voir sur cette figure que la taille de particules déterminée varie avec la fraction volumique. On remarque que le rayon diminue avec la fraction volumique jusqu'à une certaine valeur (ici $1,77 \cdot 10^{-4}$), puis la mesure se stabilise autour d'une valeur $R = 0,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ supérieure de 10% à la valeur donnée par le fournisseur. Par ailleurs, les différentes mesures réalisées pour une même fraction volumique donnent des écarts (variation d'un test à l'autre) plus importants pour les solutions plus concentrées. Ainsi, une fraction volumique optimale de $1,77 \cdot 10^{-4}$ est nécessaire pour une bonne précision des mesures de rayon pour les particules $R = 0,55 \mu\text{m}$, et à l'inverse les solutions moins concentrées conduisent à des mesures avec faible intensité de signal et la qualité des ACFs se détériore, comme on peut le voir particulièrement pour l'ACF de la suspension avec une fraction volumique de $4,43 \cdot 10^{-5}$, en Figure III.5.a.

4. Résultats

i. Influence du régime de l'écoulement sur les mesures DLS

A titre d'illustration de l'effet de l'écoulement sur les ACFs, nous présentons sur la Figure III.6 des exemples pour une suspension de billes de latex $R = 5 \mu\text{m}$. La Figure III.6.a présente des ACFs obtenues pour différents nombres de Reynolds Re et la Figure III.6.b les rayons apparents R_{app} (déduts en utilisant la relation de Stokes Einstein) en fonction de Re .

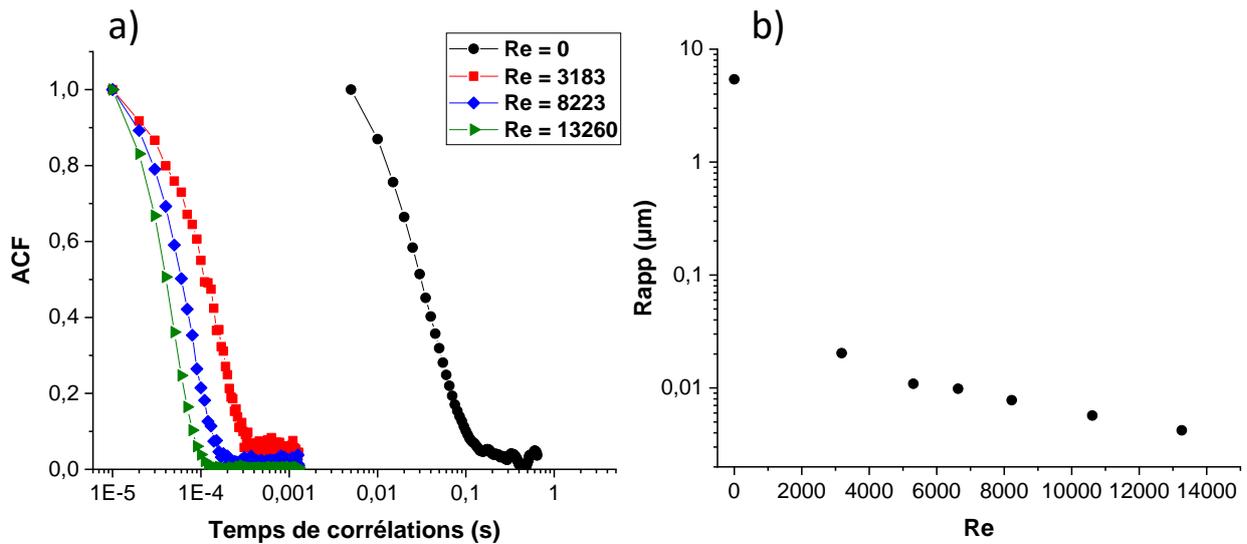


Figure III.6 : a) Fonctions d'autocorrélation (ACFs) de suspensions de billes de latex $R = 5 \mu\text{m}$ à différents Reynolds et b) rayons apparents R_{app} mesurés en fonction de Re

La Figure III.6.a met en évidence l'impact important du régime d'écoulement du fluide sur les courbes ACFs. On observe ainsi que la valeur de l'ACF à un temps de corrélation spécifique décroît considérablement avec le nombre de Reynolds. Ainsi, on mesure un rayon apparent d'autant plus petit que Re est grand (Figure III.6.b).

Un tel comportement a déjà été observé dans le passé dans une conduite en régime laminaire à faible Reynolds inférieurs à 1630 [50], ainsi qu'en régime turbulent par plusieurs auteurs (en conduite cylindrique à $Re = 3380$ [58], dans une chambre de plénum suivie d'une grille et d'un tunnel d'eau à $Re = 375 - 1490$ [59]). Un examen attentif de la littérature sur le sujet montre que les données sont rares et ont été mesurées à des valeurs de Re modérées bien inférieures à celles auxquelles notre T de mélange fonctionne.

Les coefficients de diffusion effectifs D_{eff} obtenus par DLS pour les différentes tailles de billes de latex et aux différents Re étudiés sont données dans le Tableau III-2, et les

courbes d'évolution de D_{eff} en fonction de Re et du rayon réel $R_{\text{réel}}$ des billes sont présentées respectivement dans les Figure III.7.a et Figure III.7.b.

Tableau III-2 : Coefficient de diffusion effectif D_{eff} mesuré par DLS en fonction du nombre de Reynolds Re et de la taille des billes de latex

$R_{\text{réel}}$ (μm)	1,5	2,5	5	7,5	15	50	75
Re	D_{eff} (10^{-12} m^2/s) *						
3183	$15,7 \pm 0,4$	$13,7 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,6$	$11,9 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,4$	$4,2 \pm 0,4$	-
5305	$27,9 \pm 0,4$	$21,1 \pm 0,7$	$19,6 \pm 0,4$	$19,4 \pm 0,7$	$16,1 \pm 0,4$	7 ± 1	$2,1 \pm 0,7$
6631	34 ± 1	$24,4 \pm 0,9$	$21,7 \pm 0,5$	26 ± 7	$19,5 \pm 0,5$	$10,4 \pm 0,8$	-
8223	$42,2 \pm 0,4$	30 ± 2	27 ± 2	34 ± 2	24 ± 1	$13,6 \pm 0,3$	5 ± 1
10610	58 ± 1	40 ± 1	38 ± 4	$49,5 \pm 0,6$	34 ± 1	19 ± 2	-
13260	77 ± 2	$55,3 \pm 0,6$	$50,7 \pm 0,7$	$56,7 \pm 0,5$	44 ± 1	$25,1 \pm 0,7$	-

* Les moyennes et écart-types ont été obtenues pour 10 mesures dans les mêmes conditions

Tableau III-3 : Intensité moyenne de la lumière diffusée mesuré par DLS en fonction du nombre de Reynolds Re et de la taille des billes de latex

$R_{\text{réel}}$ (μm)	1,5	2,5	5	7,5	15	50	75
Re	Intensité moyenne diffusée (10^3 u. a.) *						
3183	$21,27 \pm 0,04$	$152,1 \pm 0,4$	$32,3 \pm 0,2$	$33,8 \pm 0,4$	$13,9 \pm 0,4$	$5,24 \pm 0,04$	-
5305	$20,6 \pm 0,1$	$139,8 \pm 0,1$	$28,98 \pm 0,05$	29 ± 1	$9,7 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	116 ± 2
6631	$20,2 \pm 0,2$	$142,4 \pm 0,6$	$28,98 \pm 0,04$	$27,1 \pm 0,1$	$7,99 \pm 0,04$	$5,87 \pm 0,02$	-
8223	$19,91 \pm 0,03$	$145,0 \pm 0,1$	$28,9 \pm 0,1$	$25,4 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,2$	$6,22 \pm 0,07$	$1,82 \pm 0,06$
10610	$22,5 \pm 0,1$	$145,7 \pm 0,2$	$29,7 \pm 0,1$	$24,2 \pm 0,3$	$11,3 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,2$	-
13260	$24,03 \pm 0,07$	146 ± 1	$32,9 \pm 0,1$	$22,9 \pm 0,3$	$14,0 \pm 0,3$	$9,6 \pm 0,7$	-

* Les moyennes et écart-types ont été obtenues pour 10 mesures dans les mêmes conditions

Comme attendu suite à l'analyse de la littérature et mentionné plus haut on observe en Figure III.7.a que D_{eff} augmente bien avec Re à taille des particules fixée. La Figure III.7.b montre que D_{eff} diminue rapidement avec $R_{\text{réel}}$ à Reynolds fixé, ce qui traduit bien le fait que les particules diffusent d'autant plus vite qu'elles sont petites.

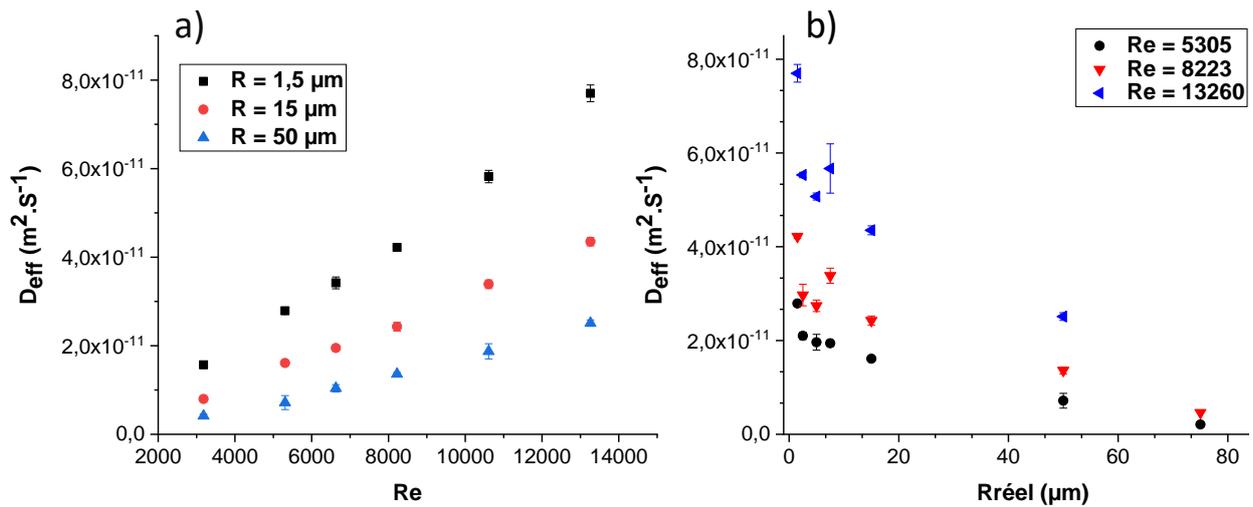


Figure III.7 : Evolution du coefficient de diffusion effectif D_{eff} en fonction a) du nombre de Reynolds Re et b) du rayon réel billes de latex $R_{réel}$

Dans la partie suivante, nous travaillerons à formuler une corrélation entre D_{eff} et Re et $R_{réel}$.

ii. Corrélation des résultats pour les billes de latex

Il faut tout d'abord distinguer le fait que ce qu'on mesure est le coefficient de diffusion de la particule et non pas celle du fluide. Les deux coefficients de diffusion peuvent être en effet très différents [55] tout comme les vitesses de déplacement (particules et fluide). Le temps de réponse de la particule à la sollicitation du fluide dépend en effet de nombreux facteurs.

Nous avons pu le matérialiser dans notre dispositif en procédant à des mesures ACF après arrêt de l'écoulement (arrêt de la pompe pour deux tailles de billes de latex $R = 0,15 \mu m$ et $R = 0,55 \mu m$). Les Figure III.8.a et b présentent l'évolution de l'ACF mesurée au cours du temps après arrêt de l'écoulement (initialement 1 L/min) pour une suspension de $R = 0,15 \mu m$ et $R = 0,55 \mu m$, respectivement.

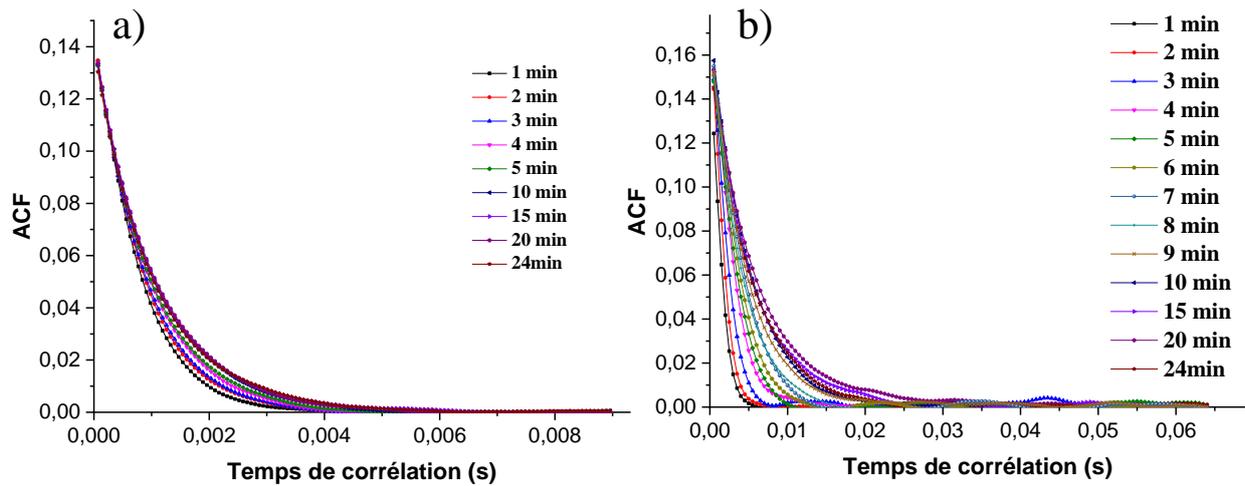


Figure III.8 : Evolution de l'ACF obtenue au cours du temps après arrêt d'écoulement à 1 L/min pour une suspension de billes de latex de a) $R = 0,15 \mu m$ et b) $R = 0,55 \mu m$

Nous constatons que les ACFs évoluent dans les premiers temps après arrêt de l'écoulement, pour finir par se stabiliser. Cette évolution s'explique par le fait que les particules conservent leur mouvement (au moins en partie) même après que le fluide soit arrêté. La vitesse des particules diminue progressivement dans le temps, jusqu'au retour au milieu statique de la suspension. Nous remarquons également sur cette figure que le temps de retour à l'état statique diffère selon la taille de billes de latex utilisées.

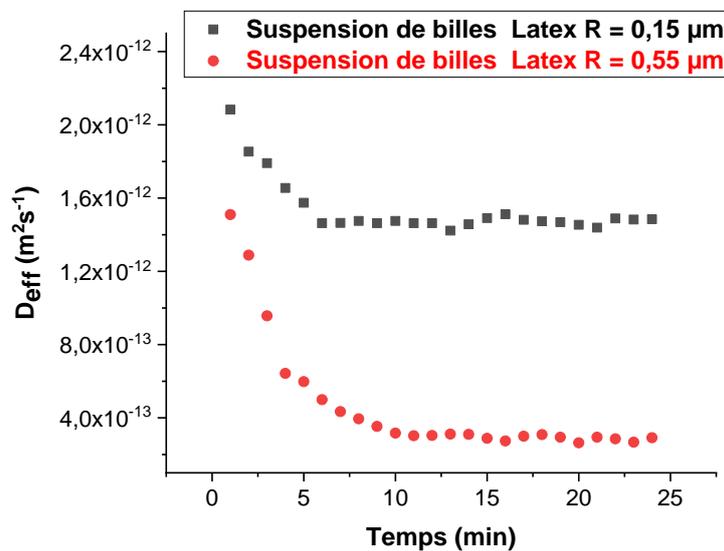


Figure III.9 : Evolution du coefficient de diffusion effectif en fonction du temps passé après arrêt de l'écoulement à 1 L/min ($Re = 5305$) pour une suspension de billes de latex $R = 0,15 \mu m$ (noir) et $R = 0,55 \mu m$ (rouge)

Nous pouvons voir sur cette figure que le temps nécessaire pour la stabilisation de D_{eff} est plus long pour les particules de plus grande taille. Le temps nécessaire pour retour à l'état

statique des billes de latex de $R = 0,15 \mu\text{m}$ est environ 5 min, alors que pour les billes de $R = 0,55 \mu\text{m}$ il faut attendre 10 min. Ce phénomène peut s'expliquer en partie par la différence de masse entre les particules de différents diamètres. En effet, en considérant deux particules avec les rayons mentionnés ci-dessus allant à une même vitesse, la particule $R = 0,55 \mu\text{m}$ a un volume, donc une masse et une énergie cinétique 50 fois supérieur à la particule $R = 0,15 \mu\text{m}$. Lorsque l'écoulement s'arrête, les particules sont progressivement freinées jusqu'à arrêt par les forces de frottements exercées par le fluide sur les surfaces des particules ; or la surface de la particule $R = 0,55 \mu\text{m}$ est 13 fois supérieure à celle de la particule $R = 0,15 \mu\text{m}$, et donc l'énergie cinétique met plus longtemps à être dissipée pour de plus grosses particules.

De nombreuses forces s'exercent en effet sur la particule [60]–[62] et conditionnent ce comportement. La particule peut ainsi suivre des trajectoires complexes (voir Marchioli *et al.* [63] concernant l'inertie des particules et leur trajectoire), subir des accélérations et / ou décélérations, ou encore réagir avec une certaine inertie.

Le sujet est complexe et il ne semble pas exister de théorie générale malgré les nombreux travaux sur le sujet. La plupart des auteurs considérant soit des particules solides de très haute masse volumique, soit des bulles bien moins denses. Il existe cependant quelques travaux empiriques permettant d'établir des modèles corrélatifs permettant d'unifier différents types de particules de tailles et de masses volumiques différentes. De ce point de vue, l'approche qui nous est apparue la plus attractive est détaillée par Loth [64], p 209-211 (voir aussi figure 32). Nous reproduisons les résultats de son analyse Figure III.10 ci-dessous.

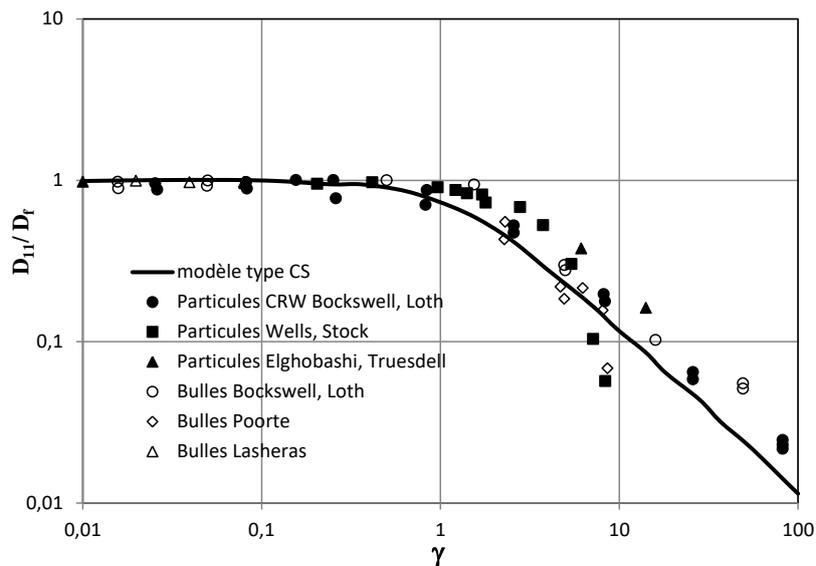


Figure III.10 : Evolution des ratio de coefficient de diffusion transverse et du fluide (D_{11} / D_f) de particules solides et de bulles en fonction du ratio $\gamma = V_{term} / V_{turb}$ lors d'un écoulement turbulent (pour les références de données voir [64])

L'auteur montre qu'il est possible de corrélérer des résultats de simulation numérique et des mesures pour différents types de particules de manière acceptable. Plus précisément, le ratio D_{11} / D_f (coefficient de diffusion ou dispersion transverse de la particule sur celle du fluide) est relié à $\gamma = V_{\text{term}} / (2k/3)^{1/2}$ où V_{term} désigne la vitesse terminale de chute (solide dense) ou d'ascension (bulle, solide léger) dans le fluide au repos et k l'énergie cinétique de turbulence du fluide. Cette approche est similaire à celle des travaux de Friedman et Katz [65] et Uijttewal et Oliemans [66] qui utilisent la vitesse de turbulence plutôt que l'énergie cinétique de turbulence k .

Toutefois, la corrélation présentée par Loth [64] n'est pas directement utilisable dans notre cas. En effet, l'équation de continuité sur laquelle est basée notre méthode de mesure DLS fait intervenir un coefficient effectif de diffusion effectif 1D. Or Loth fait une distinction entre la diffusion transverse et celle dans le sens de l'écoulement. Il faudrait donc moyenniser de manière appropriée les relations de Loth pour les rendre applicables à nos applications, ce qui présente une première difficulté. La corrélation de Loth suppose de plus une turbulence isotrope homogène, ce qui *a priori* n'est pas notre cas.

Pour ces 2 raisons, nous avons dû développer notre propre corrélation adaptée à notre dispositif de mesure mais en nous appuyant sur les approches que nous venons de présenter. Nous avons ainsi cherché à corrélérer D_{eff} / D_f en fonction de $V_{\text{term}} / V_{\text{turb}}$.

Pour des raisons pratiques, la valeur moyenne de V_{turb} a été choisie pour développer la corrélation. Celle-ci a été évaluée comme prescrit par Eskin [67] à partir du facteur de friction Fanning f selon :

$$(V_{\text{turb}})^2 \approx \alpha \cdot \left(\frac{f}{8}\right)^{1/2} \cdot v^2 \quad \text{Équation III-14}$$

où v est vitesse moyenne du fluide et α un paramètre variant entre 0,026 et 0,08 selon les sources (voir Eskin [67]). S'agissant d'une corrélation, nous avons considéré ce dernier paramètre comme ajustable ; la valeur finalement obtenue vaut 0,02. Le facteur de Fanning est évalué à partir de la relation de Blasius (tubes lisses $2.10^3 < Re < 2.10^5$) comme l'a proposé Eskin [67]:

$$f = \frac{0,316}{Re^{0,25}} \quad \text{Équation III-15}$$

Le calcul de V_{term} a été effectué de manière itérative à l'aide des relations standards issues d'un bilan de force sur les particules :

$$V_{term} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{(\rho_p - \rho_f) g d}{\rho_f C_D}} \quad \text{Équation III-16}$$

avec ρ_p et ρ_f les masses volumiques des particules et du fluide, g l'accélération gravitationnelle, d le diamètre des particules et C_D le coefficient de traînée de l'écoulement autour des particules. L'expression de C_D utilisée par Abraham [68] est donnée par l'Équation III-17 :

$$C_D = \frac{24}{9,06^2} \left(1 + \frac{9,06}{Re_{term}^{1/2}} \right)^2 \quad \text{pour } Re_{term} < 10^5 \quad \text{Équation III-17}$$

où Re_{term} est le nombre de Reynolds de particule qui fait intervenir V_{term} : $Re_{term} = \frac{V_{term} d}{\nu_f}$

Dans les conditions présentes, nous avons constaté que V_{term} pouvait être approximée avec une très bonne précision (mieux que 5%) par son expression en régime de Stokes (Re_{term} faible) :

$$V_{term} \approx \frac{(\rho_p - \rho_f) g d^2}{18 \mu_f} \quad \text{Équation III-18}$$

établissant un lien simple et direct avec le diamètre d des particules.

Pour établir la corrélation, nous avons supposé que les particules de taille $R = 1,5 \mu m$ étaient suffisamment petites pour assimiler leur coefficient de diffusion à celui du fluide.

Le tracé de D_{eff} / D_f en fonction de V_{term} / V_{turb} correspondant à nos mesures est donné en Figure III.11.a. Les points peuvent apparaître dispersés, mais c'est souvent le cas dans ce type d'études ; cependant une tendance similaire à celle observée par Loth [64] (voir Figure III.10) et Uijttewal et Oliemans [66] se dessine.

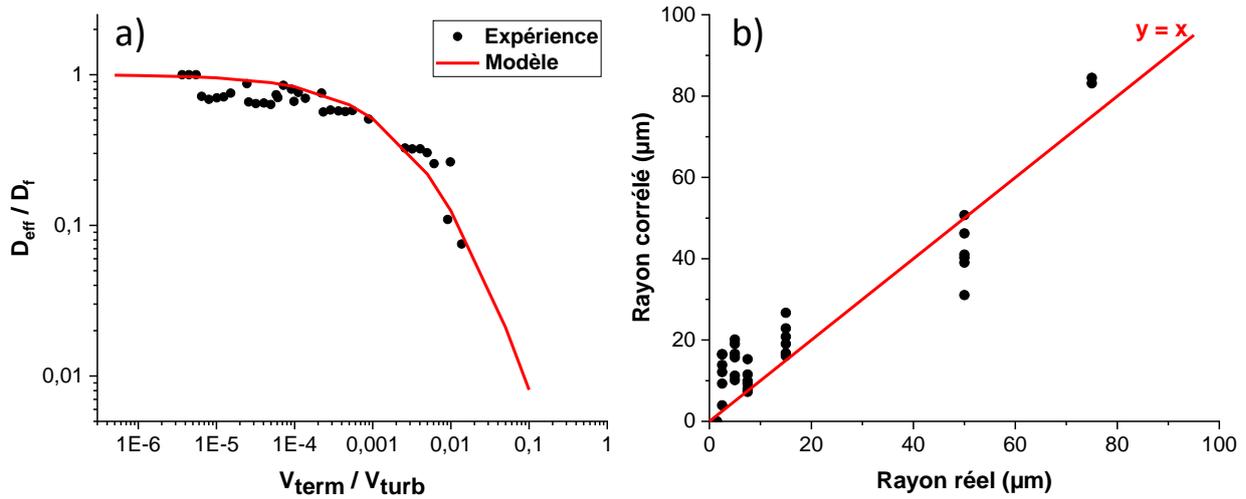


Figure III.11 : a) Evolution de D_{eff} / D_f en fonction de V_{term} / V_{turb} pour les résultats expérimentaux, avec corrélation modélisée en utilisant l'Équation III-19 et b) diagramme de parité

L'équation empirique permettant de corréler raisonnablement les résultats expérimentaux, et adaptée du modèle de Loth [64], est :

$$\frac{D_{eff}}{D_f} = \frac{1}{\left(1 + \left(A \cdot \frac{V_{term}}{V_{turb}}\right)^B\right)^C} \quad \text{Équation III-19}$$

où A, B et C des constantes déterminées par régression et valant $A = 100$, $B = 0,6$ et $C = 3$. Cette équation a été obtenue au prix de nombreuses tentatives et constitue le meilleur compromis qu'on ait pu trouver.

Afin de juger de la qualité de la corrélation en termes de rayons de particules, nous avons recalculé, à l'aide de celle-ci, les rayons en utilisant les valeurs expérimentales de coefficient de diffusion D_{eff} . Nous avons tracé aussi un diagramme de parité en Figure III.11.b.

Qualitativement, on constate des écarts notables par rapport à la première bissectrice, la corrélation surévaluant les rayons pour $R_{réel} < 20 \mu m$ et les sous-évaluant au-delà.

Quantitativement, les écarts moyens observés sur les rayons, calculés par $100 \sum_{\text{données}} \frac{|R_{vrai} - R_{corrélation}|}{R_{vrai}}$, sont de l'ordre de 30 % dans le domaine $R_{réel} \geq 7,5 \mu m$ et de 25 % pour $R_{réel} \geq 15 \mu m$, ce qui est acceptable pour une corrélation. En dessous de $7,5 \mu m$ des écarts bien plus importants sont observés, ne permettant pas une mesure précise de taille de particules ; toutefois, un ordre de grandeur est obtenu, et cette information reste utile pour notre étude.

Il est aussi possible de corrélérer la concentration en bille de latex (nombre de molécule / m³ de solution) avec l'intensité comme l'a expliqué Oualha *et al.*, [69]. Comme les billes ont des rayons $R \geq 0,1 \mu\text{m}$, c'est-à-dire au-delà du domaine de Rayleigh ($R \ll \lambda$), l'intensité diffusée est proportionnelle à la surface diffusante totale S , elle-même proportionnelle au nombre de molécules rencontrées N par le faisceau incident et la surface des billes, soit :

$$I_{diff} \propto S = 4\pi R^2 \cdot N \quad \text{Équation III-20}$$

Le volume V illuminé par le faisceau incident étant constant, le rapport $I_{diff} / (R^2 \cdot N/V)$ doit être lui constant aux erreurs expérimentales près. C'est ce que nous avons vérifié à l'aide de nos données mesurées, en utilisant l'intensité moyenne (sur plusieurs acquisitions d'ACF) en unité arbitraire (u. a.) pour différents nombres de Reynolds. Rappelons que l'unité est proportionnelle au nombre de photons détectés par seconde.

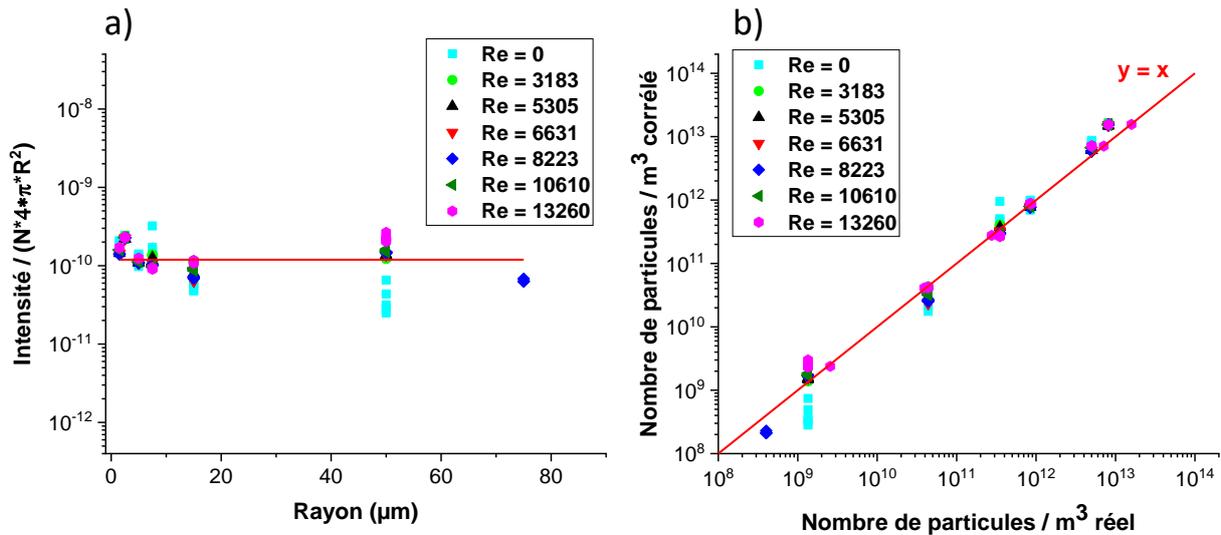


Figure III.12 : a) Evolution du rapport de l'intensité moyenne diffusée sur la surface totale des particules et b) diagramme de parité

A l'instar des travaux antérieurs (voir Thèse de Oualha [13]), et du fait sans doute de la turbulence, les intensités fluctuent de manière importante comme en témoigne la Figure III.12 ci-dessus, de l'ordre de 10% en moyenne. La corrélation obtenue est :

$$N = \frac{I_{diff}}{a \cdot (4\pi R^2)} \quad \text{Équation III-21}$$

avec $a = 1,19 \cdot 10^{-10}$.

Toutefois, comme le montre le diagramme de parité il est possible d'estimer la concentration avec une précision bien meilleure qu'un ordre de grandeur, qui est estimé en moyenne à 36%, mais qui peut aller jusqu'à 100% par exemple dans le cas des $R = 50 \mu\text{m}$. Il est important de noter que pour les billes de latex de $R \geq 50 \mu\text{m}$, nous remarquons une dispersion de l'intensité particulièrement importante, qui diminue toutefois avec Re . Cela peut s'expliquer par un phénomène de sédimentation très important au vu des tailles de particules, malgré l'agitation continue du réservoir, faussant la concentration réelle en billes de latex. A fort Reynolds, ce phénomène est moins marqué car la sédimentation devient moins importante que l'entraînement des particules par le fluide. Pour les billes de $75 \mu\text{m}$, seules quelques mesures ont été réalisées car leur circulation dans la pompe l'endommage.

5. Proposition d'extension des corrélations aux bulles

Si l'on suit les conclusions de Loth [64], la corrélation développée au paragraphe précédent **reste valable pour les bulles**, avec les valeurs de A, B et C conservées. C'est l'hypothèse majeure que nous avons faite dans la suite de ce travail ; il est possible de lier la **mesure du coefficient de diffusion au diamètre de bulle** *via* la relation de la vitesse terminale d'ascension en régime de Stokes :

$$V_{term} \approx \frac{(\rho_f - \rho_b) g d^2}{18 \mu_f} \approx \frac{\rho_f g d^2}{18 \mu_f} \quad \text{Équation III-22}$$

Cette relation a été simplifiée en négligeant la densité des bulles ρ_b par rapport à celle du fluide dans l'Équation III-16.

Ainsi pour les bulles nous devons avoir :

$$\frac{D_{eff}}{D_f} = \frac{1}{\left(1 + \left(A \frac{1}{18 V_{turb} \nu_f}\right)^B\right)^C} \quad \text{Équation III-23}$$

Le calcul de V_{turb} est celui décrit au paragraphe précédent et les valeurs de D_f sont reprises des billes de latex de rayon $1,5 \mu\text{m}$.

Il s'ensuit qu'à rapport D_{eff} / D_f fixé, le diamètre calculé de bulles est significativement inférieur (facteur 4,2) à celui des particules de latex comme illustré en figure ci-dessous.

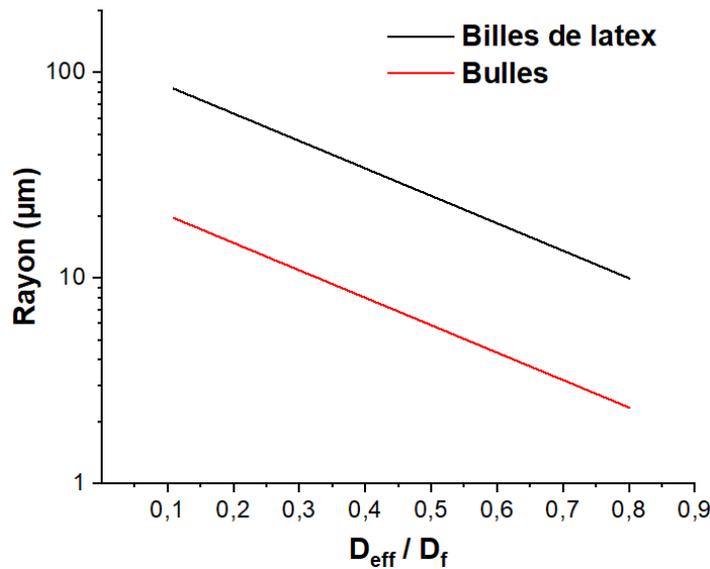


Figure III.13 : Evolution du rayon en fonction de D_{eff} / D_f pour les billes de latex et les bulles calculé par les corrélations de l'Équation III-19 et de l'Équation III-23

Pour ce qui concerne la détermination de la concentration en bulles, nous faisons **l'hypothèse qu'il est possible de réutiliser directement la corrélation de l'Équation III-21**. Ce n'est pas vrai en toute rigueur, car l'intensité diffusée doit dépendre de la nature chimique et de l'état physique du corps diffusant (au moins indice de réfraction). Néanmoins, pour une première étude de procédé, nous pouvons nous contenter d'une évaluation des concentrations à un ordre de grandeur près, ce qui constitue déjà une information utile.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'influence du régime de l'écoulement sur les mesures DLS. Cet effet est significatif et doit être pris en compte.

Nous avons réalisé des mesures expérimentales sur des suspensions de billes de latex dans l'eau, avec différentes tailles de particules, en déterminant au préalable les conditions idéales (tailles limites de particules, taux de charge en particules optimal). A partir de nos mesures expérimentales, nous avons formulé une relation empirique reliant le coefficient de diffusion effectif mesuré à la vitesse terminale de chute, que nous avons elle-même reliée au diamètre réel des particules.

Par la suite, nous avons proposé une approche permettant d'étendre les relations déterminées au cas d'autres particules, et en particulier pour les bulles en régime de cavitation.

Chapitre IV

Etude de la cavitation dans un réacteur à T de mélange

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la cavitation dans le réacteur à T de mélange en fonction :

- i) du régime d'écoulement caractérisées par le nombre de Reynolds,
- ii) de paramètres géométriques : tube avec ou sans dôme et longueur de la jambe de sortie.

Les paramètres importants mesurés sont les rayons moyens R des bulles générées et leur concentration (nombre par m^3).

Dans une première partie, nous rappelons et/ou précisons les hypothèses de travail, les limitations de la méthode de mesure et détaillons les conditions de l'étude expérimentale. Dans une seconde partie, nous nous intéressons au fonctionnement du T dans sa configuration de base (sans dôme, longueur de la jambe de sortie $Z_T = 20$ cm) avant d'étudier en 3^{ème} partie l'impact de la présence d'un dôme et l'influence de la longueur de la jambe de sortie.

Du fait des incertitudes parfois importantes sur les mesures, l'étude présentée ici est une première approche qui reste améliorable. Les résultats et conclusions sont à moduler à l'aune des hypothèses faites, elles-mêmes perfectibles. Cependant, ces résultats doivent au moins nous permettre d'identifier les grandes tendances en termes de fonctionnement du procédé et d'effectuer des études comparatives.

I. Hypothèses et conditions de l'étude

1. Rappels et compléments sur les hypothèses et la méthodologie

Les mesures SLS / DLS ont été effectuées dans le dispositif expérimental décrit au chapitre II et suivant la méthodologie exposée et discutée au chapitre III. Les principales hypothèses ou limitations sont les suivantes :

- Les bulles doivent être suffisamment diluées dans le fluide cavitant (eau) pour que les interactions soient négligeables (soit environ 10^{11} - 10^{15} particules / m^3). Dans l'éventualité où les conditions de fonctionnement conduiraient à se trouver hors de ce domaine, il est clair que la précision sur les mesures de rayon et de concentration s'en trouverait affectée. Néanmoins, ces informations demeurent précieuses et utiles en tant que base pour de futurs travaux.
- La corrélation (Équation III-21) entre l'intensité diffusée par SLS et la concentration établie pour les billes de latex, qui permet d'estimer le nombre de particules à une

précision de 36%, peut être réutilisée en l'état en 1^{ère} approximation pour déterminer l'ordre de grandeur de la concentration totale en bulles.

- Le rayon moyen et la concentration totale des bulles sont des paramètres pertinents pour le procédé. La distribution en taille des bulles n'est très vraisemblablement pas monodisperse ; notre méthode de mesure permet seulement de déterminer une valeur moyenne du rayon (pondérée en surface ; voir discussion chapitre III)
- La corrélation (Équation III-23) obtenue pour des billes de latex par DLS pour mesurer leur rayon avec une précision attendue de 30% dans le domaine $R = 7,5 \mu\text{m}$ à $70 \mu\text{m}$ est utilisable pour déterminer un rayon moyen des bulles de l'ordre de 2 – 20 μm en moyenne.

2. Conditions expérimentales et paramètres dont l'influence a été étudiée

Comme mentionné en introduction, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur le phénomène de cavitation dans le réacteur à T-mélange : l'effet de l'écoulement (nombre de Reynolds), de la longueur de la jambe de sortie Z_T et la géométrie de la chambre de mélange (avec et sans dôme, voir Figure IV.1). En effet, la conception du micro-mélangeur en général et des mélangeurs en T en particulier requiert un bon compromis entre plusieurs paramètres, tels que : chute de pression, temps de mélange, volume du réacteur, champ de vitesse. Un changement mineur de géométrie peut alors affecter considérablement ces paramètres comme nous le verrons par la suite. Lors de l'usinage de notre réacteur T de mélange, nous avons constaté la présence d'un petit dôme au sommet de la chambre de mélange, dû à la forme de certains forets lors du perçage de la pièce. Nous avons donc cherché à déterminer l'impact de ce dôme sur les performances du réacteur et avons réalisé des T avec dôme (voir Figure IV.1.b) et sans dôme (voir Figure IV.1.a), les autres dimensions restant identiques (voir Tableau IV-1).

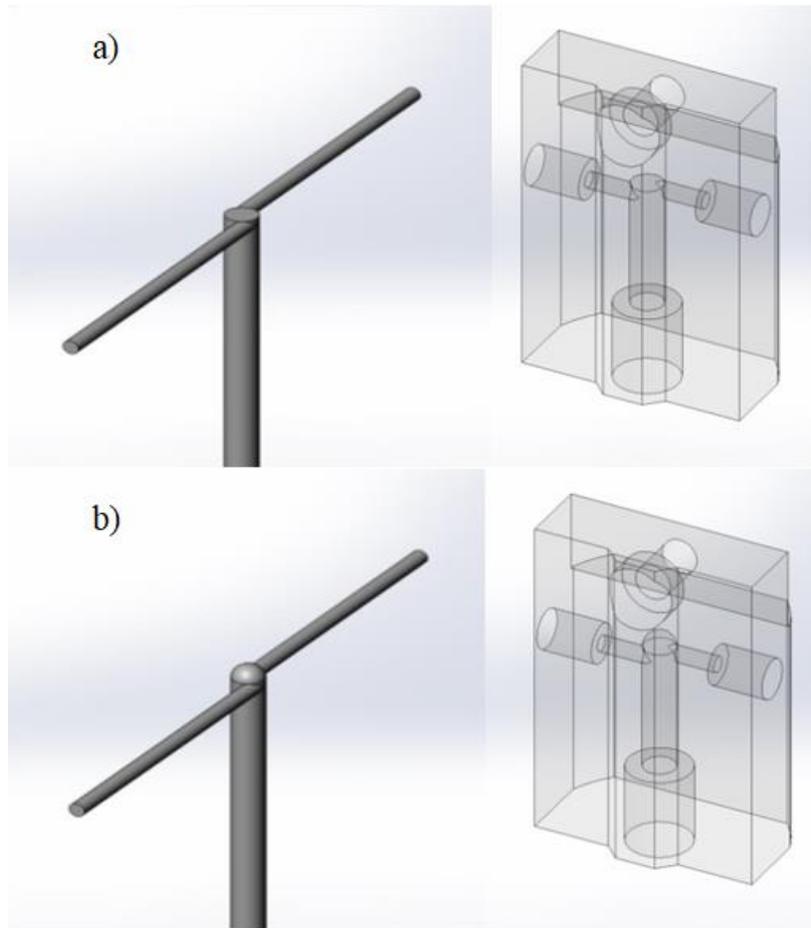


Figure IV.1 : Schéma du T-mélange : (a) classique et (b) avec dôme

L'étude a été menée le long de la jambe de sortie à différentes positions z , indépendamment de la longueur totale Z_T (voir Figure IV.2 ci-dessous pour la définition précise de z). Nous avons distingué 3 zones avec des comportements spécifiques :

- $z = 0$ cm correspondant à la chambre de mélange où les 2 courants d'entrée se rejoignent,
- $1 \text{ cm} < z < 4 \text{ cm}$, c'est-à-dire la partie supérieure de la jambe de sortie juste en sortie de la chambre de mélange,
- $z > 4 \text{ cm}$, partie inférieure de la jambe de sortie plus éloignée que la jambe supérieure située en sortie de la chambre de mélange.

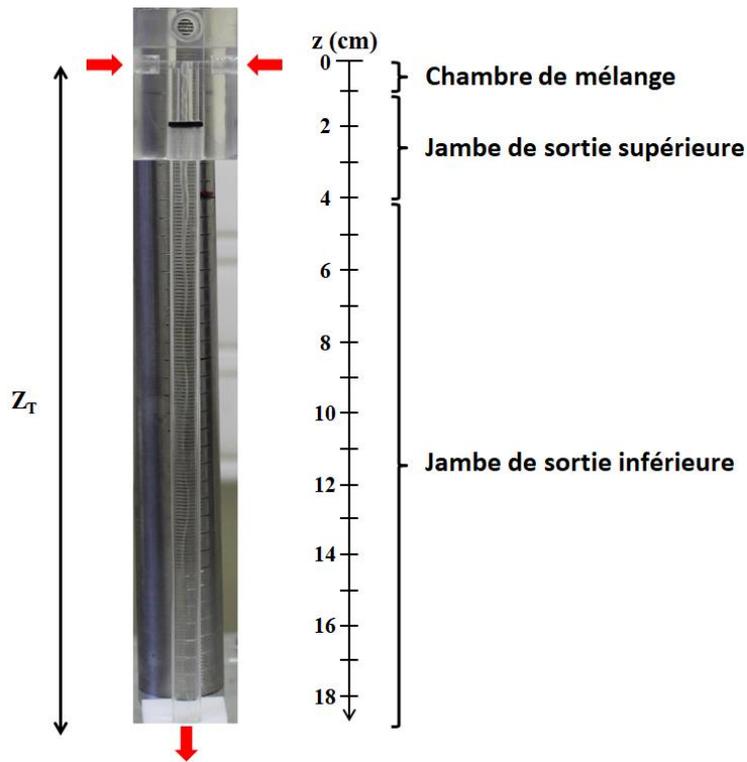


Figure IV.2 : Photographie du T-mélange avec détail des différentes zones du réacteur

Toutes les conditions expérimentales sont répertoriées dans le Tableau IV-1 .

Afin d'étudier l'effet de l'écoulement sur le phénomène de cavitation, nous avons choisi une large gamme de débit $1 \leq Q \leq 2,5$ L/min qui correspond à des Reynolds $5305 \leq Re \leq 13260$ avec $Re = 4\rho Q / \eta\pi d$, où Q , ρ et η sont respectivement le débit volumique, la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide dans la jambe de sortie du T de mélange. La configuration de notre T de mélange (avec deux bras d'entrée de diamètre intérieur de 2 mm et une jambe de sortie de diamètre intérieur de 4 mm) nous permet de conserver le même nombre de Reynolds en entrée et en sortie.

Tableau IV-1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales étudiées

T de mélange Diamètre bras d'entrée : 2 mm Diamètre jambe de sortie : 4 mm Longueur bras d'entrée : 30 mm				Sans dôme				Avec dôme
				Longueur Z_T de la jambe de sortie (cm)				
Conditions d'écoulement	Q^* (L/min)	V^* (m/s)	Re^*	20	15	10,5	6	20
	1	1,33	5305	X	X	X	X	X
	1,33	1,76	7056	X	X	X	X	X
	1,66	2,20	8807	X	X	X	X	X
	2	2,65	10610	X	X	X	X	X
	2,5	3,32	13260	X	X	X	X	X
z étudié (cm)	0			X	X	X	X	X
	0,5			X				X
	1			X				X
	3			X				X
	4			X	X	X	X	X
	6			X				X
	8			X				X
	10			X				X
	12,5			X				X

* Les conditions d'écoulement se réfèrent à la jambe de sortie

Chacune des conditions expérimentales a fait l'objet de l'acquisition de 10 ACFs d'une durée de 60 s, afin de calculer une moyenne d'intensité diffusée et de rayon, et de calculer un écart-type permettant d'apprécier la répétabilité des mesures. Le choix de la gamme de Reynolds utilisés dans cette étude dépend de plusieurs facteurs : la limite inférieure est fixée par l'apparition du phénomène de cavitation, et la limite supérieure est conditionnée par la résistance à la pression hydraulique de notre dispositif (l'étanchéité n'est pas assurée à trop grand débit). Pour des réacteurs avec et sans dôme de longueur $Z_T = 20$ cm, nous avons étudié le phénomène de cavitation le long de la jambe de sortie (selon l'axe z) entre la chambre de mélange ($z = 0$ cm) jusqu'à $z = 12,5$ cm. Notre dispositif ne nous permet pas de réaliser des mesures au-delà de cette distance à cause de l'encombrement dû au support des fibres optiques. Pour les autres longueurs de jambe $Z_T < 20$ cm, l'étude a été limitée à la chambre de mélange et à $z = 4$ cm.

3. Description de l'approche numérique par ANSYS Fluent pour l'interprétation des résultats expérimentaux

L'analyse interprétative a été effectuée en s'aidant du logiciel ANSYS Fluent avec lequel nous avons réalisé des études préliminaires de dynamique d'écoulement et de calcul des champs de pression et de vitesse au sein de notre domaine fluide. On rappelle que les dimensions du T de mélange sont celles présentées dans le Tableau IV-1.

i. Hypothèses sur l'écoulement

L'approche considérée pour modéliser l'écoulement au sein du T de mélange est monophasique et le fluide considéré est de l'eau pure. Tous les calculs ont été réalisés en régime stationnaire et en 3D.

ii. Conditions aux limites

Deux types de conditions aux limites ont été imposés au niveau de chaque entrée du T de mélange : une condition de type pressure-inlet en imposant une pression totale P_{tot} ou une condition de type mass-flow-inlet en imposant un débit massique. Les correspondances entre pression totale P_{tot} , débit volumique Q , vitesse V et nombre de Reynolds Re imposés en entrée sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-2 : Correspondances entre les différentes grandeurs imposées au niveau d'une des entrées du T de mélange dans le logiciel ANSYS Fluent

T de mélange Diamètre bras d'entrée : 2 mm Diamètre jambe de sortie : 4 mm Longueur bras d'entrée : 30 mm							
P_{tot} (bar)	1,16	1,3	1,65	2	3	4	5
Q^* (L/min)	0,9	1,3	2	2,6	3,6	4,4	5,2
V^* (m/s)	1,33	1,75	2,66	3,35	4,8	6	6,9
Re^*	4912	6982	10639	13389	19258	23850	27723

* Les conditions d'écoulement se réfèrent à la jambe de sortie

On rappelle que la pression totale P_{tot} correspond à la somme des pressions statique P_{stat} et dynamique P_{dyn} . De plus, la pression absolue P_{abs} est égale à la somme des pressions statique et de référence P_{op} . Nous fixons la pression de référence à $P_{op} = 0$ Pa. Ainsi, les

profils de pression qui seront présentés par la suite correspondront à la pression absolue P_{stat} (avec $P_{\text{stat}} = P_{\text{abs}}$ dans notre cas). En sortie, nous utilisons une condition aux limites de type pressure-outlet en imposant une pression statique $P_{\text{stat}} = 101325$ Pa. Les parois sont supposées adiabatiques.

iii. Résolution des bilans

Le logiciel ANSYS Fluent a été utilisé pour résoudre les équations de Navier-Stokes en se basant sur la méthode des volumes finis ; elle est particulièrement adaptée pour les géométries tridimensionnelles. La méthode des volumes finis est une méthode numérique qui consiste à discrétiser spatialement le domaine en associant à chaque nœud du maillage un volume fictif au sein duquel les équations de Navier-Stokes sont résolues localement. Le solveur basé sur la pression « pressure-based » a été utilisé car celui-ci est adapté aux écoulements incompressibles ou peu compressibles. Dans notre cas, les simulations montrent qu'indépendamment de la condition en entrée imposée, les vitesses maximales atteintes au sein du domaine fluide ne dépassent pas les 30 m/s (soit un nombre de Mach égale à 0,08). Cette valeur correspond bien à un écoulement incompressible. Le schéma SIMPLEC (« Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations-Consistent ») a été adopté car les calculs sont réalisés en régime stationnaire. Les valeurs de pression sont relevées au bout de 5000 itérations, bien que la convergence soit déjà atteinte aux alentours de 1500 itérations.

iv. Maillage

Un maillage unique a été choisi pour réaliser tous les calculs. Ce maillage diffère en fonction des zones du domaine à discrétiser (voir Figure IV.3).

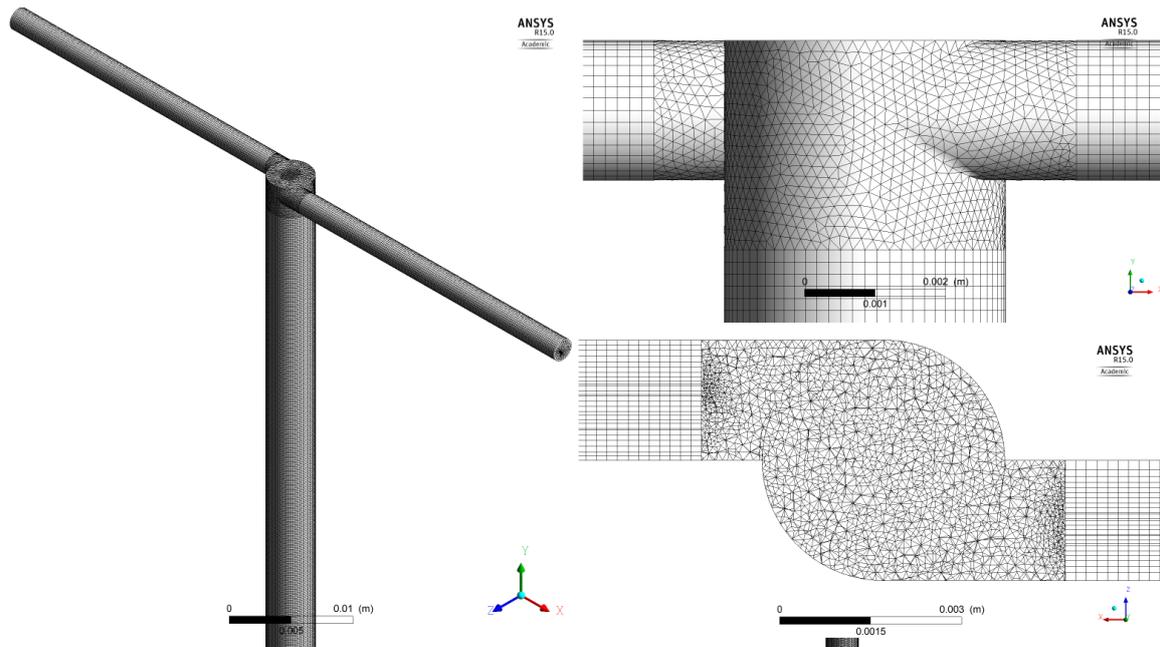


Figure IV.3 : Vue du modèle d'éléments finis du maillage du T-mélange

En effet, dans les zones cylindriques du domaine (les deux bras du T et la jambe de sortie), du fait de la simplicité de la géométrie et du rapport de forme (longueur / diamètre) important, des éléments de type quadratique ont été utilisés. Au niveau de la zone du mélange, du fait de la complexité de la géométrie, des éléments de type tétraédrique ont été choisis. Une taille identique a été imposée à tous les éléments (quadratiques et tétraédriques) du domaine. Cette taille doit être suffisamment petite pour obtenir des résultats assez précis dans les zones à forts gradients de pression et de vitesse mais doit également être limitée pour éviter des temps de calculs trop longs. Nous avons choisi une taille d'élément de 0,175 mm, taille pour laquelle la valeur minimale de la pression absolue atteinte au sein du domaine $\text{MIN}[P_{\text{abs}}]$ (valeur à surveiller pour savoir si le phénomène de cavitation apparaît) ne varie pas plus de 2% entre deux maillages lorsque le régime stationnaire est établi. Le graphe ci-dessous représente cette influence :

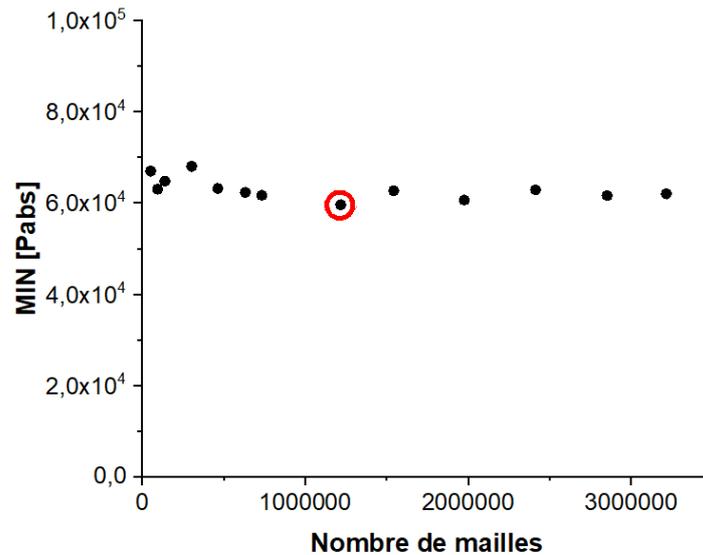


Figure IV.4 : Influence du maillage sur la valeur minimale de la pression atteinte dans le T-mélange $MIN[P_{abs}]$ pour $Re = 10639$ ($Q = 2L/min$)

Pour la configuration sans dôme, le maillage comporte 1217312 éléments (cercle rouge Figure IV.8). Les calculs itératifs s'arrêtent quand les résidus atteignent les seuils de 10^{-4} pour les composantes de la continuité, de 10^{-5} pour les composantes de la vitesse et de 10^{-6} pour les composantes de l'énergie. La convergence est également contrôlée par un bilan de matière entre les entrées et la sortie du T-mélange.

v. Modélisation de la turbulence

Les équations de Navier-Stokes ont été résolues par l'approche statistique RANS (« Reynolds Averaged Navier-Stokes ») en utilisant le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ avec k l'énergie cinétique de turbulence et ε le taux de dissipation de cette énergie cinétique turbulente avec les options Standard Standard proposées dans Fluent. Plusieurs modèles de turbulence ont été testés afin de juger de leur validité.

Le profil de pression est sensible au modèle de turbulence (voir Figure IV.5). A ce stade il est difficile d'en choisir un en particulier. Pour la suite des calculs nous choisissons donc le modèle $k-\varepsilon$ Standard Standard car il s'agit d'un modèle fréquemment utilisé en ingénierie pour modéliser les écoulements mais également parce qu'il nécessite un temps de calcul plus court que le modèle transition SST. Ce point pourra être revu dans des travaux futurs.

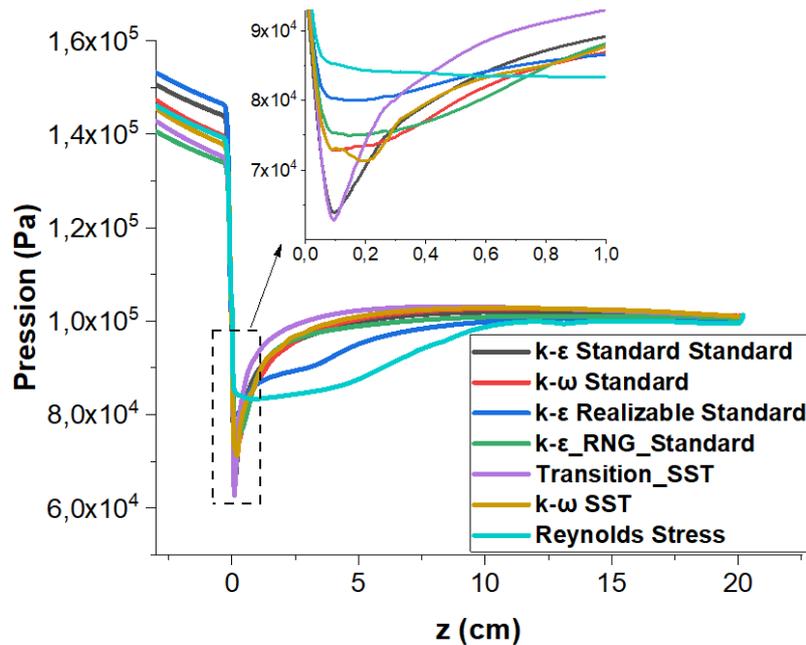


Figure IV.5 : Profil de pression le long de la jambe de sortie du T-mélange obtenue avec différents modèles de turbulence

II. Etude des conditions d'écoulement sur la cavitation dans le T-mélange en version de base.

Nous allons ici présenter les résultats concernant le fonctionnement du T dans sa version dite de base. C'est la configuration du T la plus proche de celle utilisée dans les études précédentes [69], [70]; les seules différences sont les diamètres d'entrée et de sortie qui ont été doublés pour des raisons de qualité de surface liée à la fabrication, avec deux entrées de diamètre 2 mm et longueur 4 cm, et d'une sortie de diamètre 4 mm et longueur 20 cm.

1. Pré-étude visuelle

Une pré-étude visuelle (voir Figure IV.6) a été menée afin d'évaluer le nombre de Reynolds correspondant au début de la cavitation et en vue de détecter des comportements remarquables. La cavitation commence à être détectée à l'œil nu à partir de $Re \approx 5300$ soit environ un débit total de 1 L/min (en sortie de pompe avant la division en entrée).

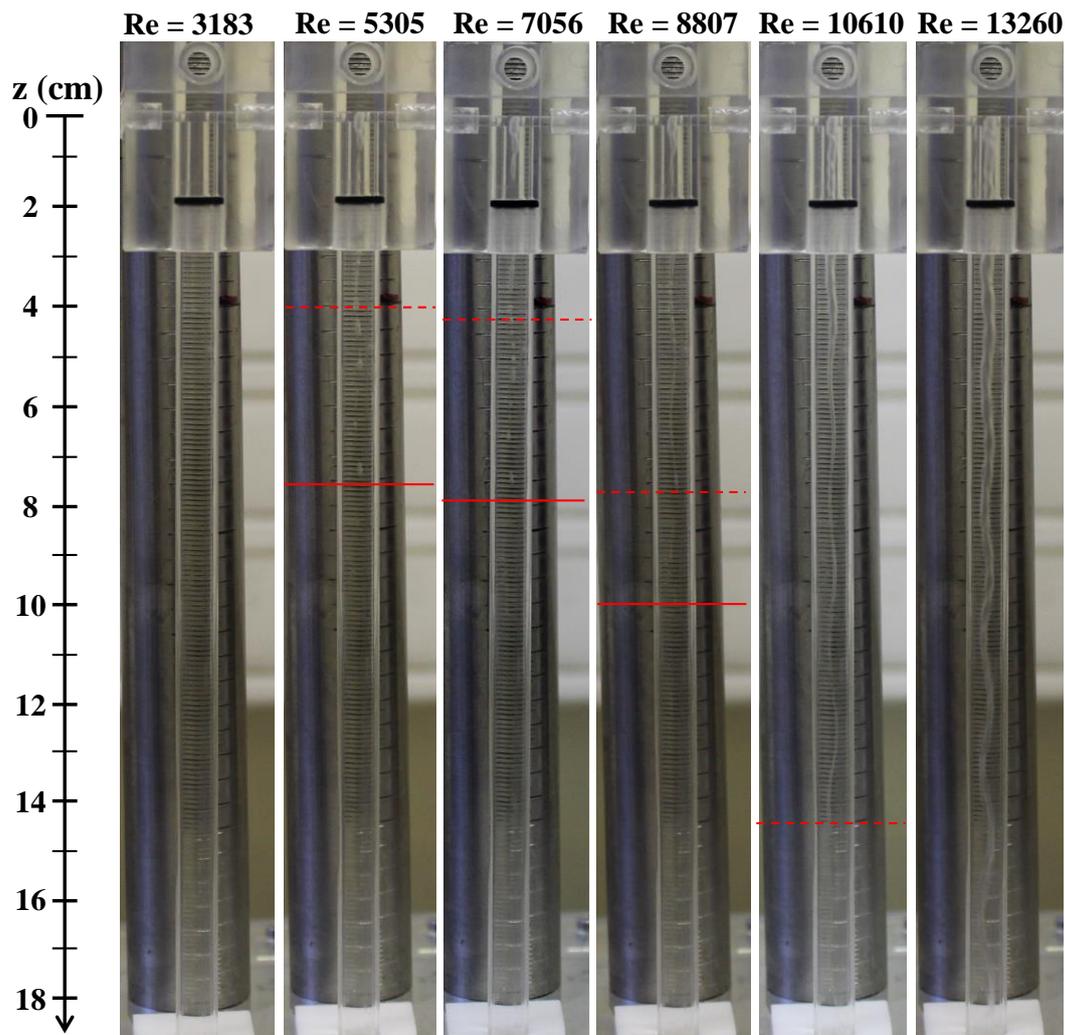


Figure IV.6 : Photographies de l'écoulement dans le T-mélange à différents Reynolds

Au vu de la Figure IV.6, on constate une forte dépendance de l'écoulement diphasique avec le nombre de Reynolds. Sur cette figure, on observe la formation d'un vortex pour tous les débits étudiés ; cependant, sa géométrie et son étendue le long de la jambe de sortie évolue considérablement avec Re.

Pour Re = 5305 et 7056, un tourbillon est formé dans la chambre de mélange, puis s'étend sur le début de la jambe de sortie tout en se dissipant progressivement (diminution de son diamètre). A partir de z environ égale à 4 cm (lignes discontinues rouge), le vortex n'apparaît plus de manière continue, mais prend forme de manière discrète par l'apparition locale de tronçons de vortex (clusters de bulles allongés selon z). Au-delà de z = 8 cm (lignes continues rouge), aucun reste du phénomène de cavitation ne peut être distingué à l'œil nu.

Pour Re = 8807, le vortex reste observable de manière continue jusqu'à z = 10 cm, puis n'est plus distinguable. L'évolution du phénomène progresse encore avec Re, jusqu'au débit

maximum étudié de 2,5 L/min ($Re = 13260$) pour lequel le tourbillon est beaucoup plus large, avec l'observation de périodes de révolution (torsades). Par ailleurs, le vortex est continu sur l'ensemble de la jambe de sortie, bien que son diamètre diminue progressivement. Les calculs sous Fluent permettent de mettre en évidence la rotation du fluide dans la zone de mélange. La Figure IV.7 représente une coupe transversale de la zone de mélange où les vecteurs vitesses sont représentés le long des lignes de courant pour un $Re = 10639$ (débit d'environ 2 L/min). Le désaxement des deux bras du T génère une rotation du fluide qui s'accélère en entrant dans la zone de mélange et ralentit en se rapprochant de l'axe central de la jambe (« œil du cyclone ») et des parois (influence des effets visqueux sur les fluctuations des vitesses tangentielles).

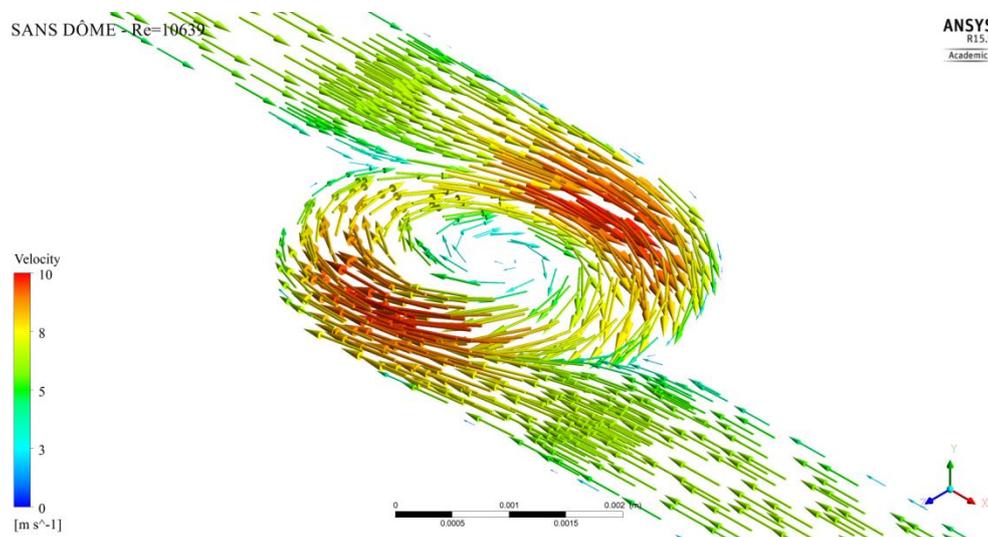


Figure IV.7 : Vecteurs vitesses le long des lignes de courant représenté sur une coupe transversale de la zone de mélange : formation du vortex

2. Etude de la cavitation par SLS / DLS en fonction de z

Nous avons étudié l'évolution de la cavitation (concentration et rayons de bulles) le long de la jambe de sortie du T-mélange pour différentes valeurs de Re . Les résultats expérimentaux sont reportés dans les tableaux ci-dessous. Nous pouvons constater dans le Tableau IV-4 que les plus grandes intensités sont obtenues pour $z = 0$ cm, confirmant que le phénomène de cavitation est plus important dans la chambre de mélange.

Tableau IV-3 : Coefficient de diffusion effectif D_{eff} mesuré par DLS en fonction du nombre de Reynolds Re à différentes distances z

$D_{eff} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})^*$									
	z (cm)								
Re	0	0,5	1	3	4	6	8	10	12,5
5305	34,4 ± 0,1	7,52 ± 0,02	4,36 ± 0,05	4,46 ± 0,03	4,44 ± 0,02	2,93 ± 0,02	3,8 ± 0,1	5,9 ± 0,5	8,9 ± 0,2
7056	38,9 ± 0,1	11,18 ± 0,05	5,29 ± 0,02	5,07 ± 0,04	4,52 ± 0,07	3,5 ± 0,2	4,9 ± 0,9	8 ± 1	10 ± 3
8807	51 ± 1	25,91 ± 0,02	22,21 ± 0,02	16,7 ± 0,4	10,1 ± 0,2	15,9 ± 0,3	16,4 ± 0,6	15,7 ± 0,2	13,4 ± 0,4
10610	62,8 ± 0,2	34,4 ± 0,2	26,61 ± 0,06	20,5 ± 0,2	26,2 ± 0,2	23,9 ± 0,1	31,9 ± 0,2	22,9 ± 0,3	20,41 ± 0,03
13260	67,1 ± 0,2	52,9 ± 0,1	30,0 ± 0,1	31,2 ± 0,5	30,75 ± 0,05	29,7 ± 0,1	21,68 ± 0,05	25,6 ± 0,1	22,93 ± 0,06

* Les moyennes et écart-types ont été obtenues pour 10 mesures dans les mêmes conditions

Tableau IV-4 : Intensité moyenne de diffusion en fonction du nombre de Reynolds Re à différentes distances z

Intensité moyenne diffusée (10^5 u. a.) [*]									
	z (cm)								
Re	0	0,5	1	3	4	6	8	10	12,5
5305	79,9 ± 0,4	57,59 ± 0,01	56,61 ± 0,02	55,9 ± 0,2	14,82 ± 0,05	5,63 ± 0,06	1,51 ± 0,05	0,17 ± 0,01	0,05 ± 0,01
7056	90,1 ± 0,2	58,42 ± 0,04	56,02 ± 0,06	58,9 ± 0,4	17,7 ± 0,2	8,5 ± 0,1	3,3 ± 0,1	0,58 ± 0,04	0,06 ± 0,01
8807	104,1 ± 0,4	38,1 ± 0,2	29,98 ± 0,08	48,9 ± 0,4	22,9 ± 0,6	9,3 ± 0,4	4,6 ± 0,2	0,98 ± 0,04	0,17 ± 0,01
10610	103,78 ± 0,06	25,9 ± 0,1	27,65 ± 0,07	38,9 ± 0,5	30,87 ± 0,02	26,9 ± 0,1	28,2 ± 0,1	31,1 ± 0,6	14,4 ± 0,2
13260	99,8 ± 0,1	19,38 ± 0,03	10,12 ± 0,05	9,83 ± 0,04	16,69 ± 0,03	16,41 ± 0,07	17,53 ± 0,03	18,36 ± 0,05	20,8 ± 0,1

* Les moyennes et écart-types ont été obtenues pour 10 mesures dans les mêmes conditions

i. Analyse des mesures dans la chambre de mélange $z = 0 \text{ cm}$

Sur la Figure IV.8 on a tracé l'évolution de l'intensité moyenne (effectuée sur plusieurs acquisitions d'ACF) en unité arbitraire (u. a.) mesurée pour différents nombres de Reynolds à $z = 0 \text{ cm}$. Rappelons que l'unité est proportionnelle au nombre de photons détectés par seconde.

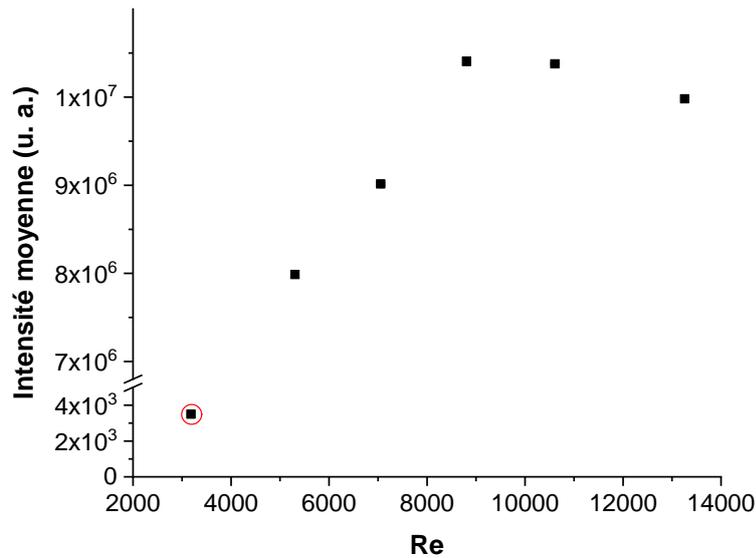


Figure IV.8 : Evolution de l'intensité moyenne de la lumière diffusée en fonction de Re dans le T-mélange pour $z = 0$ cm

Nous constatons que l'intensité augmente fortement entre $Re = 3183$ et 5305 , puis poursuit progressivement son augmentation jusqu'à atteindre un maximum vers une valeur $Re = 8807$ pour ensuite diminuer légèrement. Ces résultats corroborent bien ce que nous avons observé visuellement à savoir qu'il y a bien cavitation à $Re = 5305$ d'après ces mesures; toutefois l'intensité reste élevée (environ $8 \cdot 10^6$ u. a. contre $3,5 \cdot 10^3$ dans l'eau pure) **ce qui suggère** que la cavitation débute probablement à un nombre de Reynolds un peu plus faible.

Nos résultats peuvent sembler surprenants au regard des études précédentes. En effet, dans le cadre de la thèse de Oualha [13], le nombre de Reynolds de début de cavitation avait été évalué à $Re = 8000$, valeur bien supérieure à la nôtre. Cependant, il faut remarquer que le dispositif expérimental de Oualha ne permettait pas les mesures SLS au sein de la chambre de mélange, mais à $z = 1$ cm dans la jambe de sortie du T-mélange. En outre, les diamètres internes du T étaient moitié plus petits que les nôtres et le T étaient fait en verre, matériau qui se prête mal à la réalisation d'une géométrie précise.

Le maximum par lequel passe l'intensité diffusée est difficilement interprétable sous cette forme, et il conviendrait plutôt de calculer la taille des bulles et leur concentration correspondantes. Cependant, les coefficients effectifs de diffusion des bulles D_{eff} mesurés sont légèrement supérieurs à la valeur du coefficient de diffusion du liquide D_f estimée (voir chapitre III). Nous sommes donc en dehors du domaine de validité de la corrélation (Équation III-23) et nous ne pouvons pas faire de calcul précis des rayons de bulles sauf pour la valeur de Re la plus élevée. Nous pouvons juste inférer que le rayon moyen des bulles est légèrement inférieur au micromètre.

ii. Evolution de la cavitation en fonction de z

L'évolution de l'intensité moyenne diffusée en fonction de z est présentée pour différentes valeurs de Re en Figure IV.9. Nous remarquons sur cette figure que l'intensité diffusée diminue suivant l'axe z , ce qui est un comportement attendu après l'analyse visuelle montrant que la cavitation se produisait principalement dans la partie supérieure du T-mélange du moins en dessous d'un certains Reynolds.

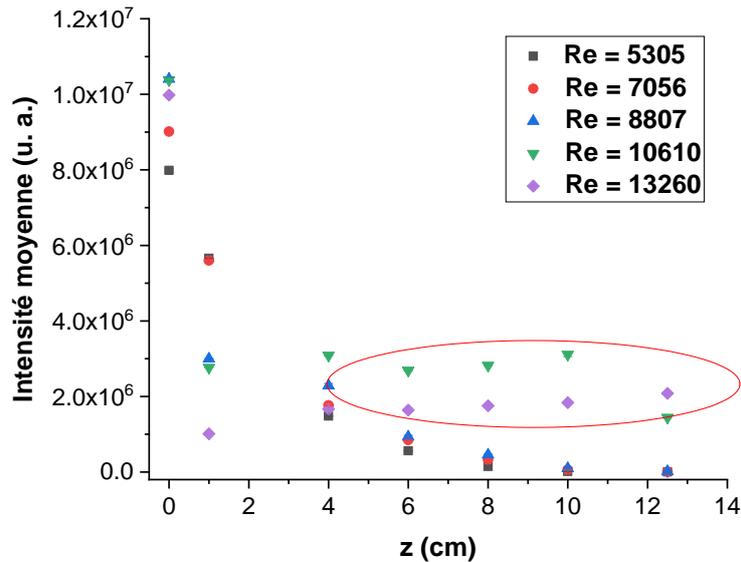


Figure IV.9 : Evolution de l'intensité moyenne de la lumière diffusée en fonction de la distance z dans le T-mélange pour différents nombres de Reynolds

Il semble ainsi que les bulles formées et entraînées par l'écoulement vers la sortie de la jambe, elles voient leur taille diminuer pour éventuellement disparaître. En effet, les calculs préliminaires effectués à l'aide du logiciel ANSYS Fluent (et, rappelons-le, supposant l'écoulement monophasique liquide) montrent bien que la pression (voir Figure IV.11.a) chute considérablement au passage de la chambre de mélange ($z = 0$ cm) pour revenir progressivement à la valeur ambiante (1 atm) quand z augmente. Cette pression est minimale au centre de la chambre de mélange quel que soit le nombre de Reynolds (voir Figure IV.11.b) et de la jambe de sortie (non tracé ici).

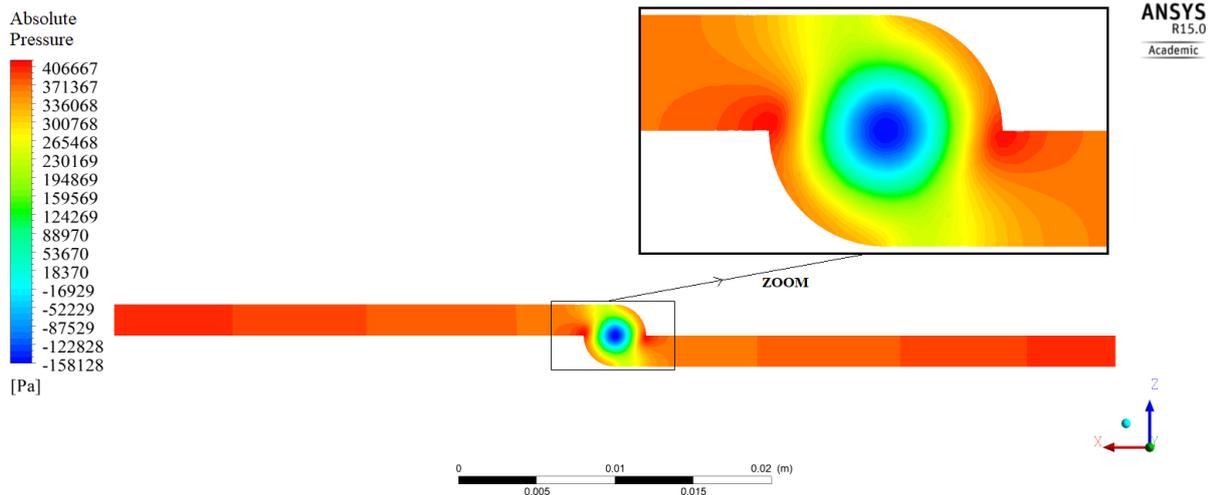


Figure IV.10 : Simulation du profil de champ de pression dans les bras d'entrée et dans la chambre de mélange pour $Re = 27723$

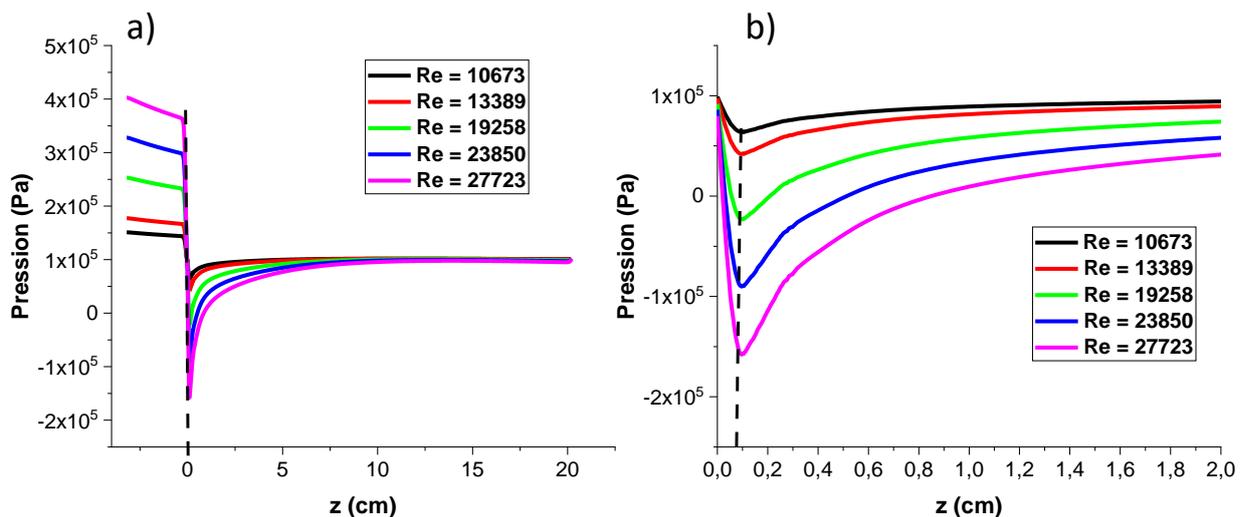


Figure IV.11 : Profil de pression a) au centre des bras d'entrée ($z < 0$ cm) et au centre de la jambe de sortie à différents Reynolds, et b) zoom au niveau de la partie de supérieure de la jambe de sortie.

La chute est d'autant plus grande que Re est élevé. La pression peut atteindre des valeurs substantiellement négatives, phénomène qui peut paraître surprenant au premier abord mais qui est bien connu dans le domaine de la cavitation [29], [32], [71]. Toujours d'après les calculs effectués, la pression au centre de la jambe de sortie retrouve très vite des valeurs plus élevées pour $z > 0,2$ cm.

Pour un corps pur tel que l'eau, la cavitation (nucléation + croissance homogène de bulle) se produit quand la pression a chuté substantiellement en dessous de la pression de vapeur saturante P_V ; elle débute ainsi lorsque le nombre de cavitation $\frac{P-P_V}{1/2\rho v^2}$ atteint une

valeur plancher C_{min} [72]. Si l'on s'appuie sur les résultats présentés en Figure IV.7, la cavitation ne devrait se produire que pour $Re > 13000$ ce qui va manifestement à l'encontre de nos observations expérimentales. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'eau contient généralement des gaz dissous (air soit O_2 et N_2) qui contribuent à augmenter la valeur de C_{min} donc la pression de début de cavitation [71]. Les bulles formées contiennent alors des gaz incondensables et de la vapeur d'eau. Dans le cas où la paroi du réacteur comporte des microfissures piégeant des bulles d'air, la pression de début de cavitation est encore plus élevée (nucléation + croissance hétérogène) et peut même atteindre des valeurs supérieures à la pression de vapeur saturante de l'eau [73]–[75]. C'est probablement notre cas. Mais d'un point de vue procédé, cela constitue à nos yeux un avantage. En effet, rappelons que notre but ultime est de générer une phase vapeur pour favoriser la nucléation-croissance de nanoparticules à l'interface liquide-vapeur ; la présence de gaz dissous et l'état de surface rugueux ou fissuré permet de faciliter l'apparition de cette phase vapeur qui se produit à plus faible Re . Ce sont donc des facteurs d'efficacité qu'il faut impérativement contrôler.

Nous avons aussi fait des calculs dans Fluent à l'aide du modèle de cavitation de Singhal *et al.* [36] qui permet de prendre en compte la présence de gaz incondensables dans l'eau. Nos calculs prédisent cette fois-ci une cavitation pour $5000 < Re < 10000$. La fraction volumique de phase vapeur n'est pas négligeable comme le montre la Figure IV.13.b.

Le profil de pression ne semble pas être significativement modifié par cette phase (voir Figure IV.12) ce qui nous conforte dans notre approche basée sur des calculs de pression considérant l'eau à l'état liquide monophasique.

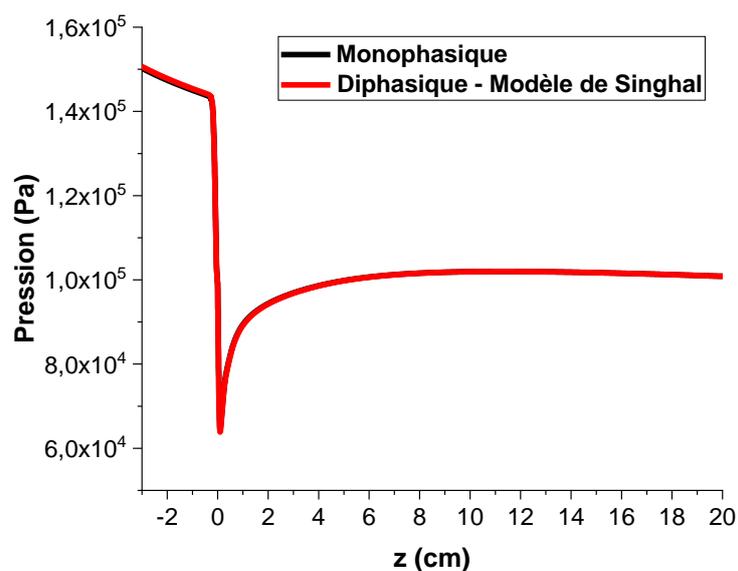


Figure IV.12 : Influence des modèles monophasique et diphasique (modèle de Singhal) sur l'évolution de la pression absolue pour $Re = 10639$

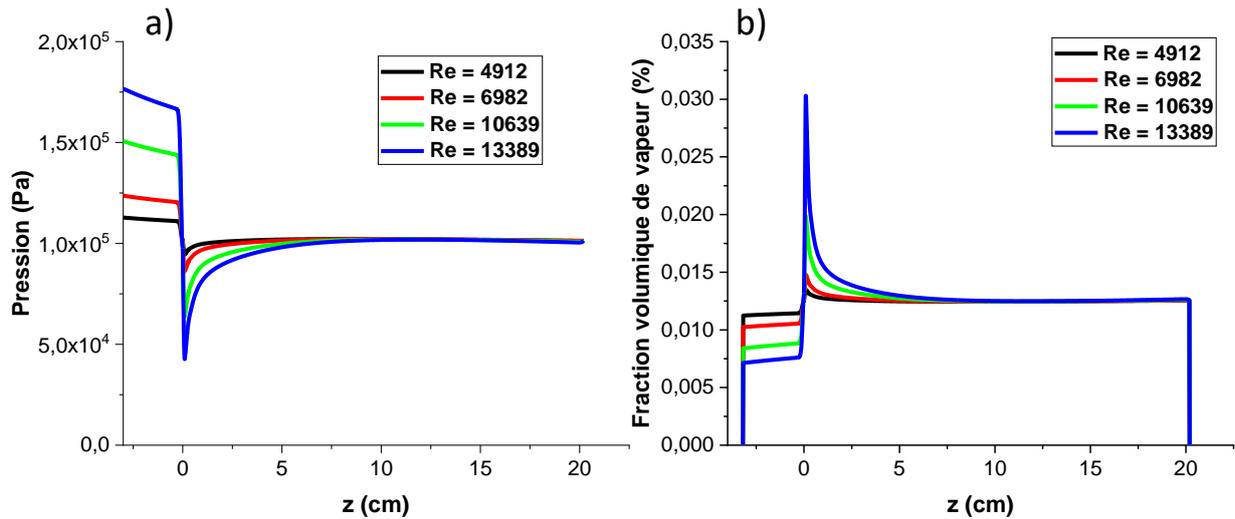


Figure IV.13 : Influence du nombre de Reynolds sur a) la pression absolue et b) la fraction volumique de phase vapeur avec le modèle diphasique de Singhal

On observe pour les grands Reynolds, $Re \geq 10610$ (voir Figure IV.9) que l'intensité semble se stabiliser dans la plage $z \geq 4$ cm de la jambe de sortie (mis en évidence par le cercle rouge sur la figure). C'est ce qui avait été observé visuellement, le panache de bulles semblant ne pas disparaître avant la fin de la jambe de sortie. Pour $Re > 10610$, la zone de fin de cavitation ne semble jamais atteinte. Les seuls calculs de champ de pression par ANSYS Fluent ne permettent pas toutefois de comprendre les causes d'un tel comportement.

Afin de mieux analyser et comprendre les phénomènes, sous réserve des limitations discutées en section I.1, nous avons calculé (à partir des mesures du coefficient de diffusion effectif D_{eff} dans le Tableau IV-3 et de l'intensité dans le Tableau IV-4 et en utilisant les corrélations des Équation III-23 et Équation III-21) et tracé l'évolution des rayons réels et de la concentration des bulles à différents z , pour différents Reynolds.

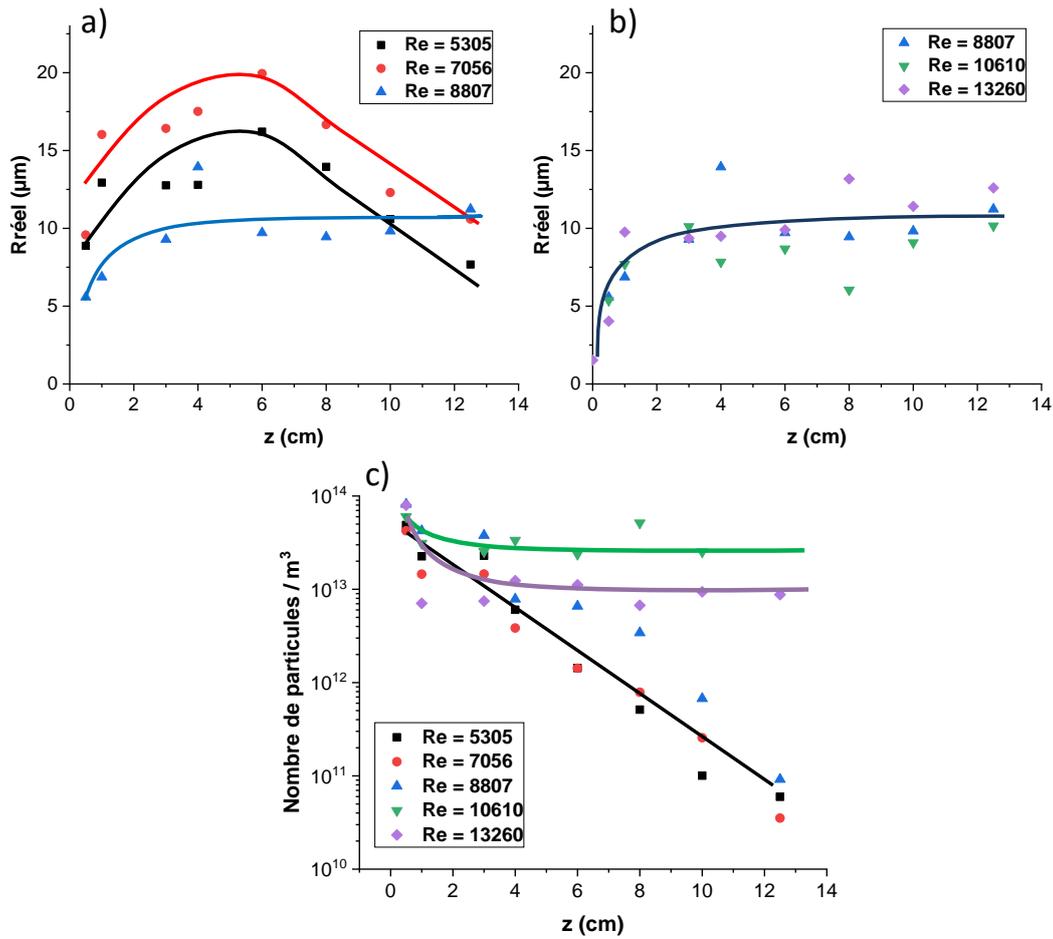


Figure IV.14 : Evolution le long de la jambe de sortie a,b) des rayons réels de bulles obtenus par la corrélation de l'Équation III-23 a) à faibles Reynolds $Re \leq 8807$ et b) à fort Reynolds $Re \geq 8807$, et c) du nombre de particules obtenu par la corrélation de l'Équation III-21

Remarquons tout d'abord que les ordres de grandeurs des valeurs mesurées de rayons de bulles ($5 - 20 \mu\text{m}$) et de leur concentrations ($10^{11} - 10^{14}$ particules / m^3) sont proches de ceux trouvés dans la littérature (voir Tableau IV-5). Il est important de noter que ces valeurs ont été estimées par modélisation **en considérant les nuclei de bulles** avant croissance, ce qui peut expliquer que les rayons de bulles obtenus expérimentalement soient supérieurs.

Tableau IV-5 : Tableau comparatif de nombre de particules trouvé dans la littérature

Géométrie	Nature du fluide	Nombre de particules / m^3	Rayon de nuclei (μm)	Référence
Petite buse	Eau	$1,5 \cdot 10^{14}$	0,3	Yuan <i>et al.</i> [76]
Buse	Diesel	$1 \cdot 10^{12}$	-	Alajbegovic <i>et al.</i> [77]
Venturi	Eau	$1,6 \cdot 10^{13}$	0,6	Martynov <i>et al.</i> [35]
Hélice / venturi	Eau / diesel	$1,2 \cdot 10^{14}$	1	Zwart <i>et al.</i> [78]
T de mélange	Eau	$10^{11} - 10^{14}$	$5 - 20^*$	Cette étude

* Rayon de bulles dans notre cas après croissance

Les figures ci-dessus (Figure IV.8, Figure IV.9 et Figure IV.14) montrent clairement qu'il existe deux régimes distincts de comportement en fonction du Reynolds.

A Reynolds modéré : $Re < 8800$, le rayon croît pour les faibles z puis passe par un maximum vers $z = 5$ cm alors que parallèlement le nombre de bulles / m^3 diminue exponentiellement. Ceci peut s'expliquer soit par une coalescence (fusion de bulles conduisant à une augmentation de la taille moyenne et une diminution du nombre total), soit par croissance (décrit par une équation de type Rayleigh-Plesset). Le deuxième phénomène semble en fait moins probable car le profil de pression évoqué plus haut montre que la pression retrouve à faible $z > 1 - 2$ cm, des valeurs élevées supérieures à la pression de vapeur saturante. Il est donc plus probable que les bulles soient dans un régime de décroissance (ou collapse) même à faible z , mais que pour $z < 5$ cm la coalescence l'emporte. Au-delà, $z > 5$ cm, c'est le collapse qui semble l'emporter.

A Reynolds plus élevé : $Re > 8800$, le rayon croît dans une zone étroite soit $z < 3$ cm pour finir par se stabiliser. La concentration elle aussi décroît et semble atteindre un plateau vers $z = 5$ cm. Ce comportement pourrait être dû à un phénomène de rupture ou éclatement (break-up) de bulle favorisé par une forte turbulence et qui vient se superposer à la coalescence mais l'emporte sur cette dernière.

III. Etude des conditions d'écoulement sur la cavitation dans le T-mélange de longueur $Z_T = 20$ cm avec dôme

Afin d'étudier l'effet de cette géométrie, différente de la précédente, nous allons présenter les résultats obtenus pour la cavitation dans le cas du T de mélange avec dôme, et les comparer avec ceux obtenus pour le T-mélange classique (sans dôme). Les résultats des mesures sont présentés dans les tableaux ci-dessous (Tableau IV-6 et Tableau IV-7).

Tableau IV-6 : Coefficient de diffusion effectif D_{eff} mesuré par DLS en fonction du nombre de Reynolds Re à différentes distances z

$D_{eff} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})^*$									
	z (cm)								
Re	0	0,5	1	3	4	6	8	10	12,5
5305	23,65 ± 0,08	4,26 ± 0,05	2,28 ± 0,03	1,95 ± 0,05	2,76 ± 0,01	1,11 ± 0,01	1,53 ± 0,06	2,25 ± 0,08	2,89 ± 0,05
7056	29,9 ± 0,3	4,68 ± 0,03	3,5 ± 0,1	2,7 ± 0,1	3,51 ± 0,06		1,71 ± 0,04		3,5 ± 0,1
8807	41,5 ± 0,3	16,48 ± 0,07	9,5 ± 0,4	2,8 ± 0,2	4,7 ± 0,1		1,95 ± 0,07		3,9 ± 0,2
10610	54,7 ± 0,1	17,2 ± 0,2	24,3 ± 0,4	21,75 ± 0,07	23,1 ± 0,3	20,4 ± 0,2	16,5 ± 0,1	19,2 ± 0,2	16,5 ± 0,1
13260	64,9 ± 0,3	32,5 ± 0,4	24,2 ± 0,1	29,3 ± 0,1	26,8 ± 0,1	24,2 ± 0,1	21,9 ± 0,1	26,07 ± 0,05	21,9 ± 0,1

* Les moyennes et écart-types ont été obtenues pour 10 mesures dans les mêmes conditions

Tableau IV-7 : Intensité moyenne de diffusion en fonction du nombre de Reynolds Re à différentes distances z

Intensité moyenne diffusée (10^5 u. a.) [*]									
	z (cm)								
Re	0	0,5	1	3	4	6	8	10	12,5
5305	234 ± 2	21,2 ± 0,1	10,75 ± 0,01	7,71 ± 0,03	4,09 ± 0,02	0,25 ± 0,06	0,087 ± 0,001	0,032 ± 0,003	0,032 ± 0,001
7056	186,5 ± 0,7	13,01 ± 0,07	11,45 ± 0,08	7,64 ± 0,04	3,64 ± 0,01		0,24 ± 0,01		0,025 ± 0,001
8807	170 ± 2	24,6 ± 0,1	18,3 ± 0,2	4,67 ± 0,01	3,02 ± 0,01		0,57 ± 0,01		0,038 ± 0,001
10610	169,9 ± 0,1	12,3 ± 0,1	17,8 ± 0,1	17,1 ± 0,1	16,1 ± 0,1	6,45 ± 0,04	11,21 ± 0,01	5,1 ± 0,1	2,81 ± 0,03
13260	170,1 ± 0,1	7,2 ± 0,1	5,1 ± 0,2	6,01 ± 0,04	9,31 ± 0,04	6,15 ± 0,02	7,21 ± 0,05	6,68 ± 0,04	8,05 ± 0,02

* Les moyennes et écart-types ont été obtenues pour 10 mesures dans les mêmes conditions

1. Analyse visuelle

Les photographies de l'écoulement dans le T-mélange avec dôme à différents nombres de Reynolds sont présentées en Figure IV.15. L'évolution visuelle constatée est similaire à celle observée dans le cas du T-mélange sans dôme (voir Figure IV.6), et il est difficile de faire une analyse plus poussée d'après ces photographies.

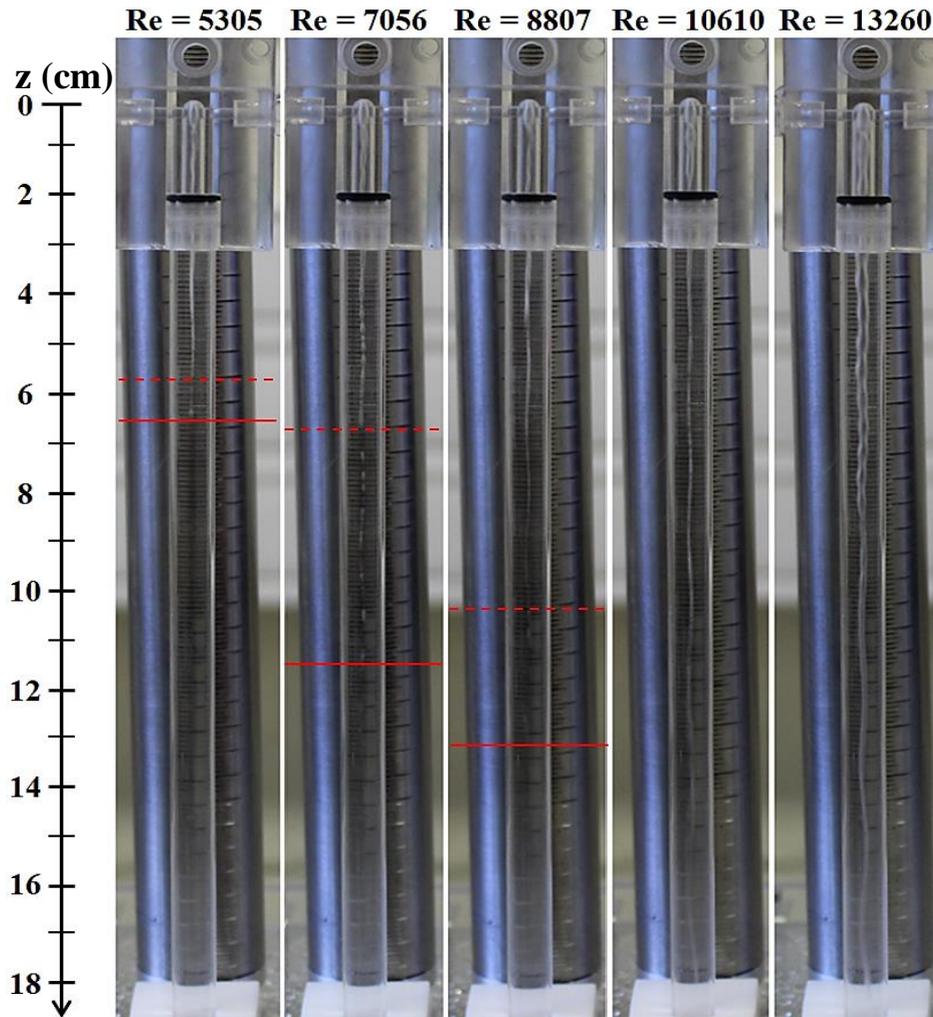


Figure IV.15 : Photographies de l'écoulement dans le T-mélange avec dôme pour différents nombres de Reynolds avec $Z_T = 20$ cm

2. Etude de la cavitation dans le T avec dôme

Les données en $z = 0$ cm sont cette fois-ci exploitables ($D_{\text{eff}} < D_f$). L'intensité croît doucement avec le nombre de Reynolds (Figure IV.16.a) ce qui peut être expliqué, à la dispersion près de mesures, par un rayon de bulle qui semble augmenter légèrement (voir courbe rouge dans la Figure IV.16.b) avec une concentration en bulles relativement constante (voir courbe noir dans la Figure IV.16.b).

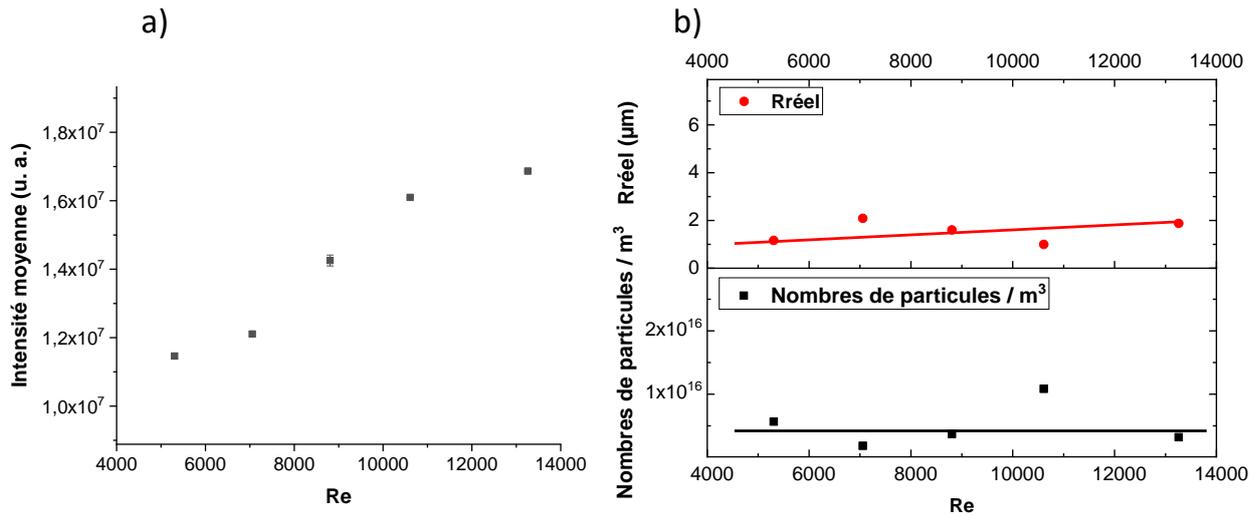


Figure IV.16 : a) Intensité moyenne diffusée et b) rayon réel (rouge) et nombre de particules (noir) pour le T-mélange avec dôme à différents Re, dans la chambre de mélange ($z = 0$ cm)

L'étude en fonction de z montre un comportement qualitatif similaire à celui observé dans le cas du T sans dôme. On observe bien deux régimes de fonctionnement distincts. Toutefois, dans le régime des faibles Reynolds ($Re < 8807$), les rayons de bulles atteignent des valeurs substantiellement plus élevées (1,5 à 2 fois supérieures). La transition d'un régime à l'autre s'effectue à un Reynolds plus élevé que dans le cas sans dôme, ce qui se traduit à $Re = 8807$ par des rayons de bulles 2 à 3,5 fois plus gros dans le T avec dôme par rapport au T sans dôme.

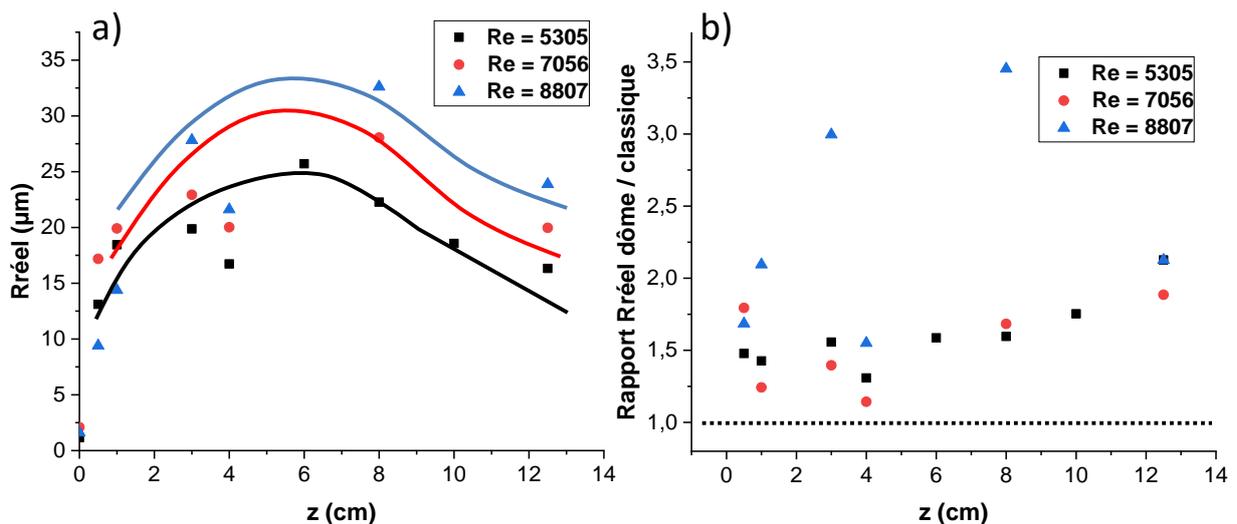


Figure IV.17 : a) Rayon réel et b) rapport des rayons réels obtenus avec et sans dôme le long de la jambe de sortie pour les faibles Reynolds $Re \leq 8807$

A Re élevé ≥ 10610 , les tailles des bulles dans les deux T à même z et Re sont assez proches avec un ratio de l'ordre de 1 (voir Figure IV.18.b), la géométrie semblant n'avoir plus d'impact sur les rayons des bulles.

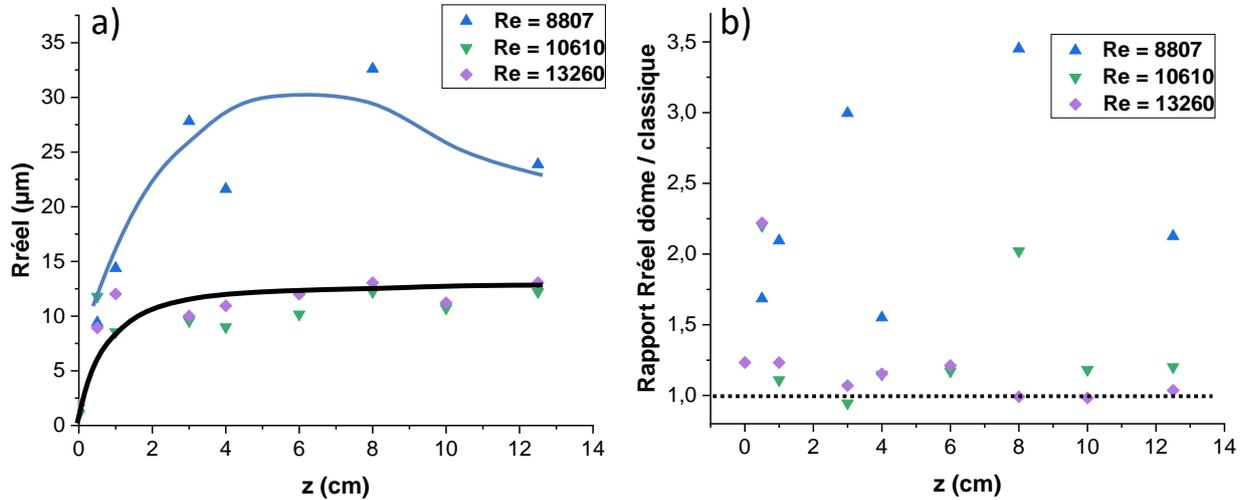


Figure IV.18 : a) Rayon réel et b) rapport des rayons réels obtenus avec et sans dôme le long de la jambe de sortie pour les forts Reynolds $Re \geq 8807$

En termes de concentration de bulles, on retrouve là encore des similitudes entre les deux T même si quantitativement des différences se font voir. Aux plus faibles Reynolds (Figure IV.19.b), la concentration en bulles est significativement plus faible (moitié moindre environ) dans le T avec dôme que dans le T sans dôme. Quand les Re deviennent plus élevés $Re \geq 10610$, les différences de comportement s'estompent (Figure IV.19.c).

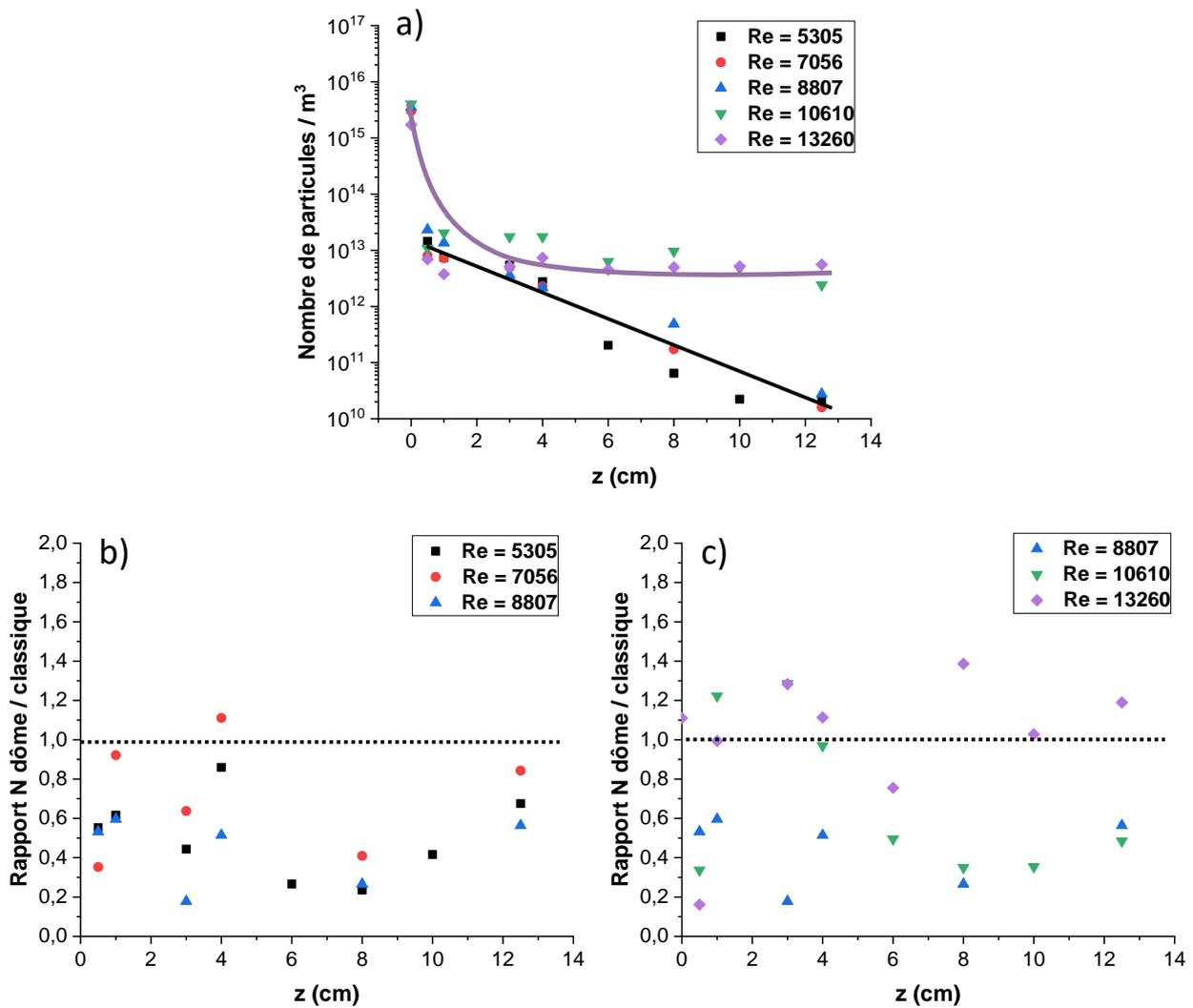


Figure IV.19 : a) Nombre de particules et b et c) rapport des nombres de particules obtenus avec et sans d\^ome le long de la jambe de sortie \u00e0 b) faible et c) fort nombre de Reynolds

En ce qui concerne la mod\u00e9lisation de la g\u00e9om\u00e9trie avec d\^ome, le maillage, les tailles (0,175 mm) et type d'\u00e9l\u00e9ments (quadratiques et t\u00e9tra\u00e9driques) sont exactement identiques \u00e0 la configuration sans d\^ome (voir Figure IV.20). Nous obtenons un nombre total d'\u00e9l\u00e9ments de 1129547 pour la g\u00e9om\u00e9trie avec d\^ome (contre 1217312 \u00e9l\u00e9ments pour la g\u00e9om\u00e9trie sans d\^ome). Les conditions aux limites, hypoth\u00e8ses sur l'\u00e9coulement et r\u00e9solutions des \u00e9quations de Navier-Stokes sont identiques au cas de la g\u00e9om\u00e9trie sans d\^ome.

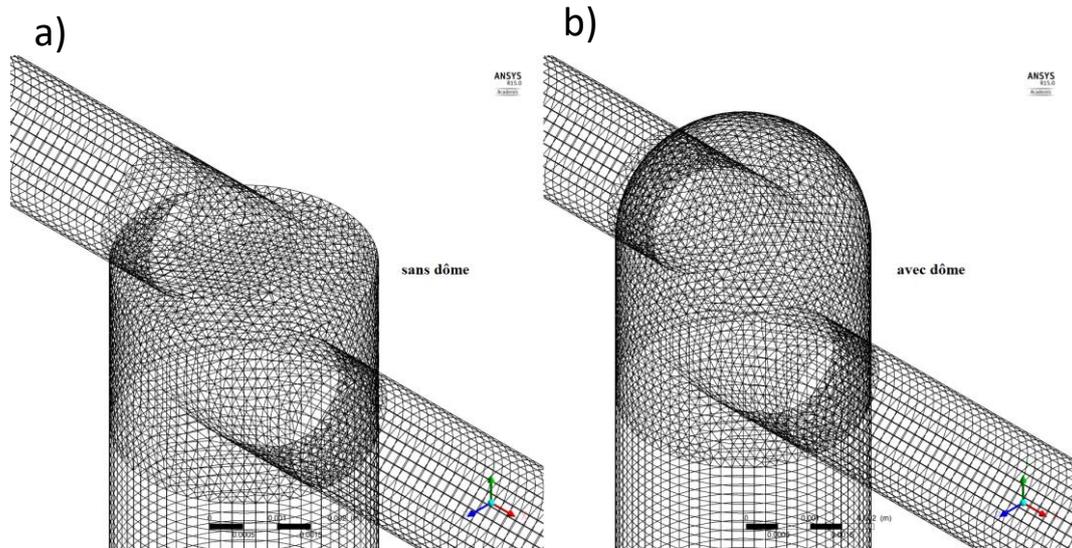


Figure IV.20 : Maillages utilisés dans les configurations a) sans dôme (classique) et b) avec dôme

Les calculs Fluent à Re fixé montrent que l'évolution de la pression avec z dans le T avec dôme est similaire à celui du T sans dôme (Figure IV.21 et Figure IV.22) ; le minimum observé est toutefois plus faible : c'est la différence essentielle entre les deux profils. La vitesse de croissance des bulles étant en première approximation pilotée par la différence entre pression du liquide et la pression dans la bulle (relation de Rayleigh–Plesset simplifiée, Équation I-13), cette évolution ne permet pas d'expliquer les bulles plus grosses obtenues dans le T avec dôme.

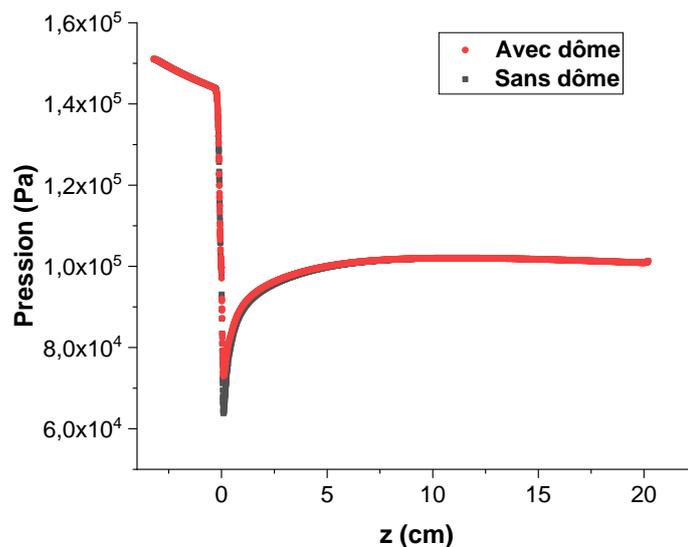


Figure IV.21 : Profil de pression dans la jambe de sortie dans les géométries avec et sans dôme, à un nombre de Reynolds $Re = 10639$.

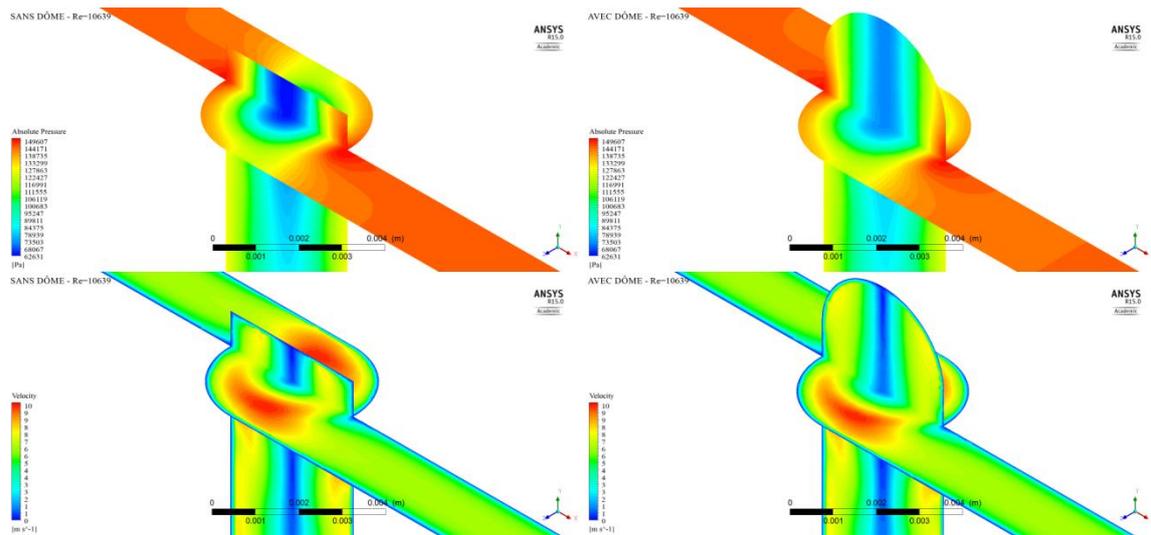


Figure IV.22 : Champ de pression (en haut) et de vitesse (en bas) pour les géométries sans dôme (à gauche) et avec dôme (à droite) à un nombre de Reynolds $Re = 10639$

Plus certainement la géométrie du T avec dôme favorise la coalescence (diminution du nombre de bulles et augmentation de leur rayon par fusion), du fait d'un temps de séjour moyen plus long à cause de la présence du dôme, c'est-à-dire une chambre de mélange plus volumineuse. Sur la Figure IV.23, on constate un ralentissement des lignes de courant (zone fluide) à l'intérieur du dôme, ce qui pourrait peut-être expliquer les différences de comportement entre les deux T. La géométrie arrondie du dôme permet de fluidifier l'écoulement (éviter les zones d'écoulement mort) malgré le ralentissement, et de conserver le tourbillon formé.

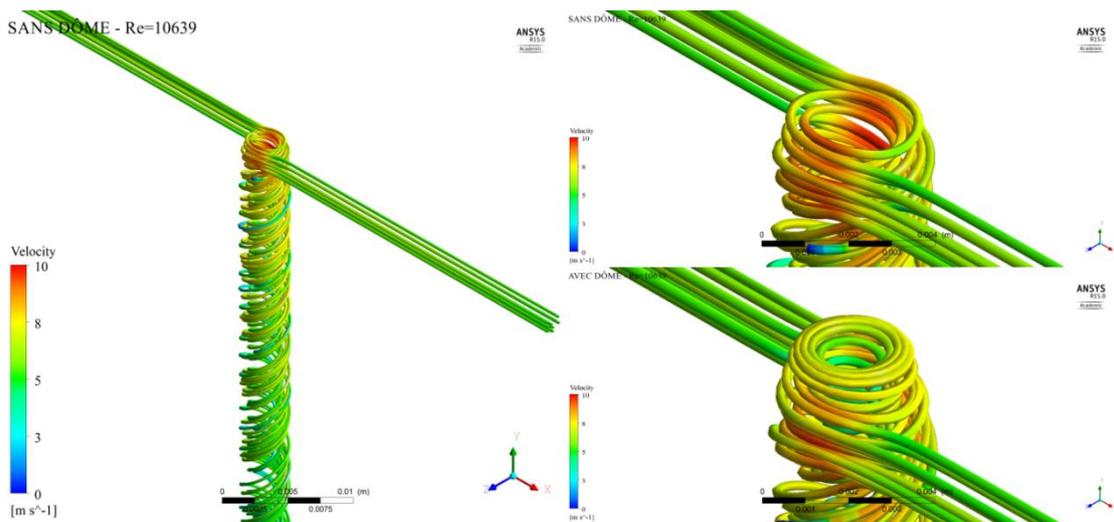


Figure IV.23 : Représentation des lignes de courant sans dôme (à gauche et en haut à droite) et avec dôme (en bas à droite pour un nombre de Reynolds $Re = 10639$

IV. Influence de la longueur Z_T de la jambe de sortie : cas du T de mélange sans dôme

Afin d'étudier l'influence de la longueur totale de la jambe de sortie du T-mélange Z_T , nous avons réalisé des mesures pour des systèmes avec différentes longueurs de jambe de sortie $Z_T = 20, 15, 10,5$ et $6,5$ cm, dans différentes conditions d'écoulement.

1. Analyse visuelle

La Figure IV.24 présente la photographie de l'écoulement dans le T-mélange à un débit de 1 L/min ($Re = 5305$) pour les différentes longueurs Z_T . Sur cette figure, un effet important de la longueur de jambe de sortie du réacteur sur l'écoulement peut déjà être observé visuellement, toutes les autres conditions expérimentales et en particulier d'écoulement étant identiques. Dans chacun des cas, un vortex est formé dans la chambre de mélange, montrant l'apparition du phénomène de cavitation à cette vitesse d'écoulement pour toutes les longueurs Z_T étudiées. Ce vortex s'étend plus ou moins le long de la jambe de sortie selon les conditions d'écoulement ; sa géométrie est grandement impactée par Z_T .

Le comportement observé pour $Z_T = 20$ cm, et présenté en Figure IV.6 n'est pas retrouvé pour toutes les longueurs Z_T . Alors que pour un $Z_T = 20$ cm, le tourbillon formé se dissipe progressivement dans la jambe de sortie et n'apparaît à partir de $z = 4$ cm que de manière locale en tronçons de vortex (lignes discontinues en rouge) pour finalement ne plus être observable au-delà de $z = 8$ cm (lignes continues en rouge). Pour $Z_T = 15$ cm, le vortex reste continu jusqu'à $z = 5$ cm, puis disparaît vers $z = 8$ cm. Pour $Z_T = 10,5$ cm, le tourbillon formé est sensiblement plus large, et reste continu jusqu'à $z = 5,5$ cm avant de devenir plus diffus sans toutefois disparaître jusqu'à la sortie de la jambe. Enfin, pour $Z_T = 6,5$ cm, le tourbillon s'élargit encore davantage, et est continu sur l'ensemble de la jambe de sortie.

Il apparaît donc que le phénomène de cavitation est favorisé par une diminution de la jambe de sortie : le tourbillon observé pour un $Z_T = 6,5$ cm et un débit relativement faible ($Re = 5305$) apparaît visuellement beaucoup plus important que pour un $Z_T = 20$ cm et un débit fort ($Re = 13260$).

Ainsi, ce paramètre géométrique joue un rôle important dans la phénoménologie de la cavitation.

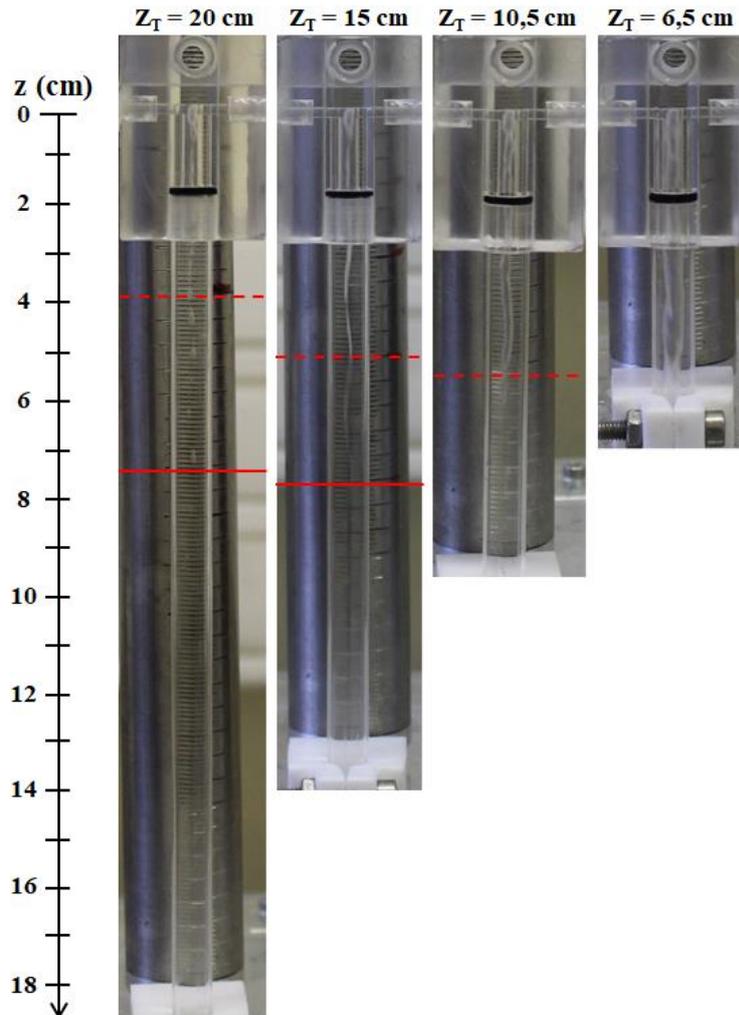


Figure IV.24 : Photographies de l'écoulement dans le T-mélange pour un débit de 1 L/min ($Re = 5305$) pour $Z_T = 20, 15, 10,5$ et $6,5$ cm

Afin d'étudier de manière approfondie l'effet de la longueur Z_T sur l'écoulement dans le T-mélange, nous comparons par la suite les mesures SLS / DLS obtenues dans les différents cas.

2. Etude de la cavitation en fonction du nombre de Reynolds

Afin d'étudier l'influence de la longueur totale de la jambe de sortie du T-mélange Z_T , nous avons réalisé des mesures pour des systèmes avec $Z_T = 20, 15, 10,5$ et $6,5$ cm. Pour chacune de ces valeurs, nous avons suivi l'intensité de la lumière diffusée et le rayon de bulles pour $z = 0$ et 4 cm afin que les résultats soient comparables. Les résultats des mesures sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-8 et Tableau IV-9).

Tableau IV-8 : Coefficient de diffusion effectif D_{eff} mesuré par DLS en fonction du nombre de Reynolds Re à différentes distances z

D_{eff} (10^{-12} m²/s) *					
	$Z_T = 15$ cm		$Z_T = 10,5$ cm		$Z_T = 6,5$ cm
Re	$z = 0$ cm	$z = 4$ cm	$z = 0$ cm	$z = 4$ cm	$z = 0$ cm
5305	19,54 ± 0,06	3,7 ± 0,1	24,8 ± 0,2	13,44 ± 0,02	23,2 ± 0,6
7056	36,9 ± 0,1	9,9 ± 0,5	30 ± 1	16,4 ± 0,2	28,5 ± 0,3
8807	43,2 ± 0,1	11,0 ± 0,5	36,2 ± 0,2	22,9 ± 0,3	36,62 ± 0,06
10610	48,5 ± 0,2	25,3 ± 0,1	46,26 ± 0,04	24,9 ± 0,1	47,0 ± 0,1
13260	61,9 ± 0,2	24,48 ± 0,04	60,6 ± 0,3	25,6 ± 0,3	59,3 ± 0,2

* Les moyennes et écart-types ont été obtenues pour 10 mesures dans les mêmes conditions

Tableau IV-9 : Intensité moyenne de diffusion en fonction du nombre de Reynolds Re à différentes distances z

Intensité moyenne diffusée (10^5 u. a.) *					
	$Z_T = 15$ cm		$Z_T = 10,5$ cm		$Z_T = 6,5$ cm
Re	$z = 0$ cm	$z = 4$ cm	$z = 0$ cm	$z = 4$ cm	$z = 0$ cm
5305	91,6 ± 0,1	26,05 ± 0,03	70 ± 2	11,5 ± 0,1	75 ± 3
7056	104,9 ± 0,6	21,8 ± 0,1	84 ± 1	10,9 ± 0,6	81 ± 2
8807	110,1 ± 0,3	21,7 ± 0,3	81,2 ± 0,5	3,54 ± 0,01	85,2 ± 0,7
10610	97,05 ± 0,14	8,13 ± 0,05	80,2 ± 0,1	2,71 ± 0,01	88,9 ± 0,1
13260	100,6 ± 0,1	6,91 ± 0,02	81,9 ± 0,2	2,01 ± 0,01	92,05 ± 0,12

* Les moyennes et écart-types ont été obtenues pour 10 mesures dans les mêmes conditions

Le tracé de l'intensité dans la chambre de mélange ($z = 0$ cm) est présenté sur la Figure IV.25. Nous pouvons constater sur cette figure que pour les Z_T de 20 et 15 cm, l'intensité diffusée augmente avec le nombre de Reynolds jusqu'à atteindre un maximum puis elle diminue. Ce maximum est atteint pour $Re = 8807$, ce qui correspond dans notre cas à un débit total d'injection de 1,7 L/min.

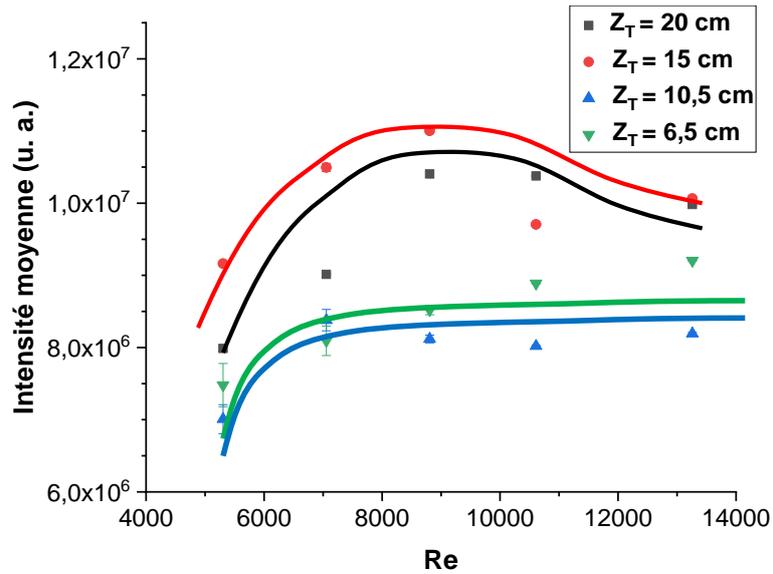


Figure IV.25 : Evolution de l'intensité moyenne de la lumière diffusée dans la chambre de mélange ($z = 0$ cm) en fonction du Reynolds pour $Z_T = 20, 15, 10,5$ et $6,5$ cm

Nous traçons ensuite les rayons de bulles en Figure IV.26) et leur concentration en Figure IV.27 à $z = 0$ cm et $z = 4$ cm pour différents Reynolds.

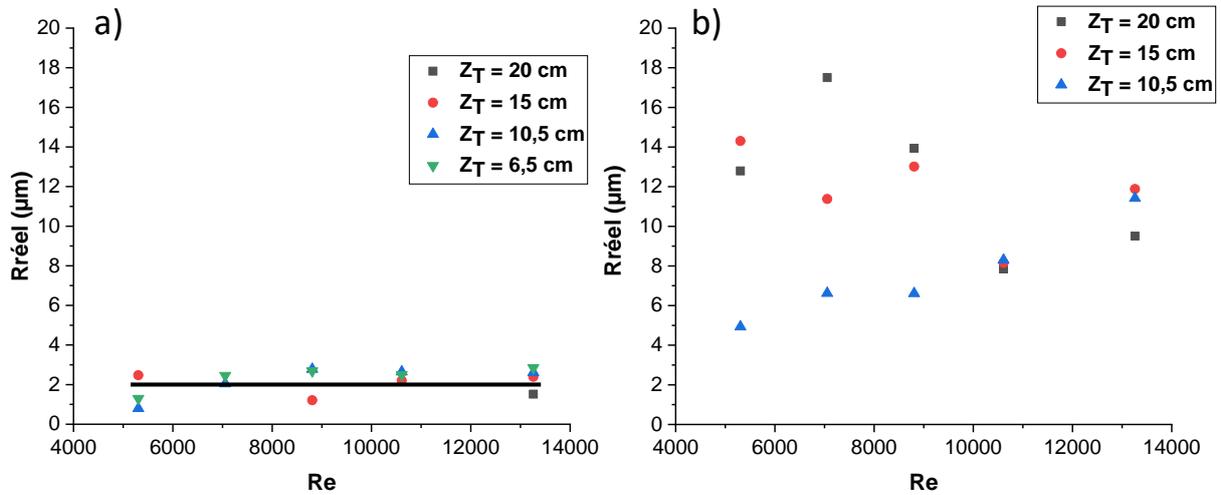


Figure IV.26 : Evolution du rayon réel des bulles a) dans la chambre de mélange ($z = 0$ cm) et b) à $z = 4$ cm en fonction du Reynolds pour $Z_T = 20, 15, 10,5$ et $6,5$ cm

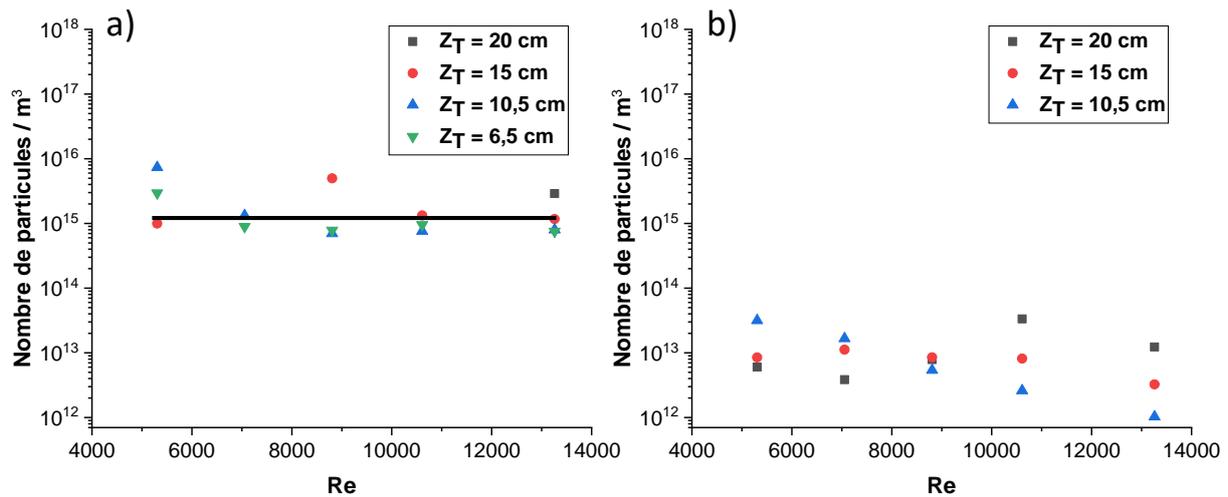


Figure IV.27 : Evolution du nombre de particules a) dans la chambre de mélange ($z = 0$ cm) et b) à $z = 4$ cm en fonction du Reynolds pour $Z_T = 20, 15, 10,5$ et $6,5$ cm

Au vu de ces résultats, il semble que dans la chambre de mélange ($z = 0$ cm) les résultats soient assez peu affectés par la longueur de tube Z_T et Re . Le rayon des bulles est voisin de $2 - 3 \mu\text{m}$ et la concentration de l'ordre de $10^{15} - 10^{16}$ molécules. m^{-3} , ce qui est particulièrement élevé au regard des conditions étudiées de dilution de suspensions de billes de latex dans le Chapitre III. Si l'on se réfère à l'évolution de la pression en fonction de z prédit par Fluent, on constate effectivement, dans la zone proche de $z = 0$ cm, que les profils pour $Z_T = 20$ cm et $Z_T = 10,5$ cm sont pratiquement confondus ; les conditions sont donc pratiquement identiques.

En ce qui concerne la modélisation de la géométrie avec une longueur de jambe $Z_T = 10,5$ cm, le maillage, les tailles et type d'éléments sont exactement identiques à la configuration sans dôme avec une jambe de sortie $Z_T = 20$ cm. Nous obtenons un nombre total d'éléments de 813331 pour la géométrie avec $Z_T = 10,5$ cm (contre 1217312 éléments pour la géométrie avec $Z_T = 20$ cm). Les conditions aux limites, hypothèses sur l'écoulement et résolutions des équations de Navier-Stokes sont similaires à celles de la géométrie avec $Z_T = 20$ cm.

Sur la Figure IV.28, on peut observer que le minimum du profil de pression diminue quand Z_T diminue et d'une manière générale à même z , la pression dans la jambe de sortie à $Z_T = 10,5$ cm est plus faible que dans celle à $Z_T = 20$ cm.

Sur la Figure IV.29, le vortex (délimité par l'isosurface $P = 3500$ Pa) est plus étendu dans le cas de la jambe de sortie courte ($Z_T = 10,5$ cm) que dans le cas de la jambe de sortie longue ($Z_T = 20$ cm) ce qui est en accord avec les observations visuelles (voir Figure IV.24).

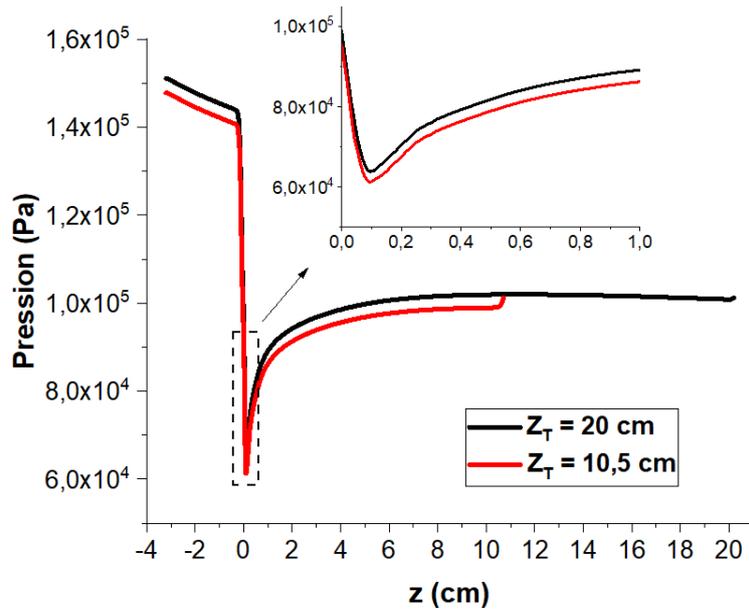


Figure IV.28 : Profil de pression le long de la jambe de sortie du T-mélange avec $Z_T = 20$ et $10,5$ cm, à un nombre de Reynolds $Re = 10639$

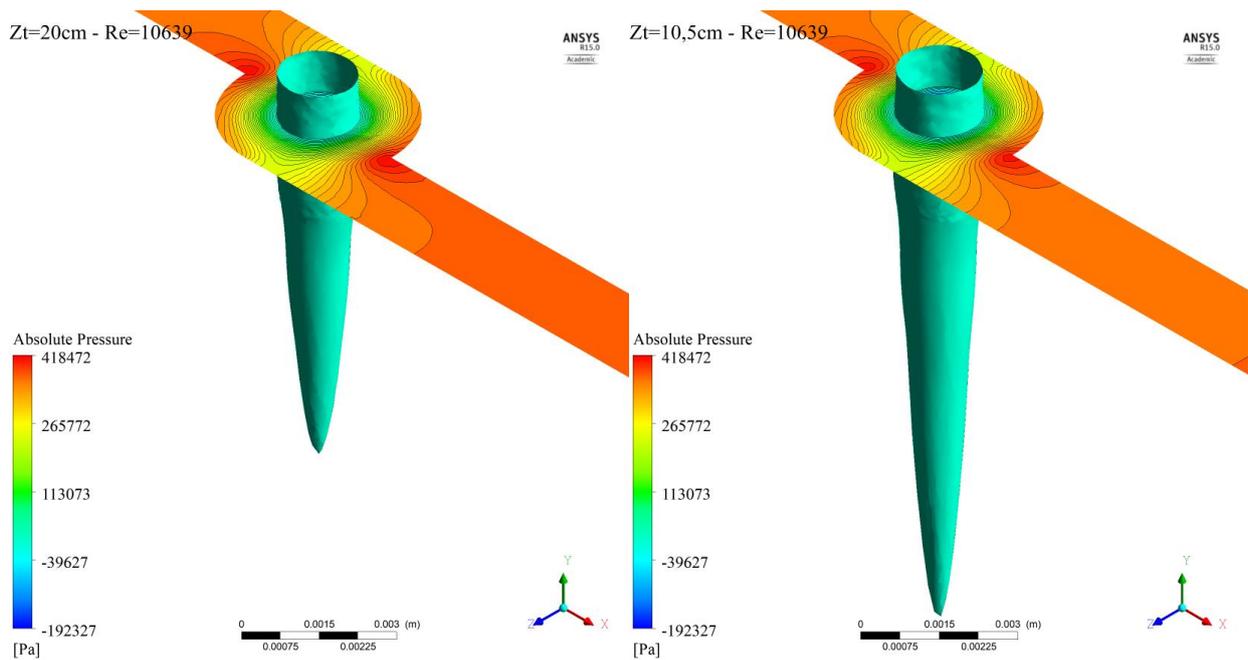


Figure IV.29 : Iso-surface fixée à la pression $P = 3500$ Pa pour deux longueurs de jambe de sortie : $Z_T = 20$ cm à gauche et $Z_T = 10,5$ cm à droite.

Par contre en $z = 4$ cm (Figure IV.26.b), comme dans les cas précédents, les bulles ont grossi, et on constate de larges différences de rayon suivant Z_T principalement aux plus faibles Re . La concentration a elle aussi diminué et il est possible que la coalescence des

bulles soient à l'origine de ce comportement. Le profil de pression calculé par Fluent ne permet en tout cas pas d'expliquer ces observations.

Ces résultats sur les rayons à $z = 4$ cm peuvent apparaître contradictoires avec les observations visuelles qui montraient une phase vapeur plus développée (occupant un espace plus grand) dans le cas des faibles Z_T et faibles Re . Toutefois il ne faut pas oublier la présence d'un vortex qui « joue le rôle d'une centrifugeuse ». Les bulles, moins denses que le liquide, sont rejetées vers le centre de la jambe de sortie et ce d'autant plus que leur taille est grande (plus la taille des bulles est petite et plus elles vont suivre une trajectoire proche de celle du liquide). Donc, à concentration fixée, un train de bulles sera d'autant plus proche de la paroi de la jambe de sortie que le rayon est petit, pouvant donner l'impression d'une phase vapeur développée. La seule analyse visuelle ne permet donc pas de conclure sur l'intensité de la cavitation.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de l'écoulement (Re) et de la géométrie du réacteur à T de mélange sur le phénomène de cavitation d'un point de vue visuel et à l'aide du dispositif mis au point (Chapitre II) en employant les méthodologies établies dans le Chapitre III. L'appareil développé dans ce travail permet d'obtenir des informations précieuses, à savoir diamètre moyen de bulles et concentration qui sont des caractéristiques cruciales de fonctionnement du T de mélange, malgré les hypothèses restrictives et les limitations évoquées en section I.1. Nous avons pu mettre ainsi en évidence que les différences entre les différents T étaient plus marquées à des Reynolds plus faibles < 11000 et plus particulièrement dans la plage de valeurs $6000 - 9000$; au-delà, les tailles de bulles et concentrations apparaissent peu dépendantes de la géométrie exacte du T. C'est dans cette gamme de Reynolds qu'il faudra effectuer de futurs travaux.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre de l'étude d'un réacteur rapide à T de mélange permettant l'élaboration de nanoparticules par voie sol-gel développé dans notre groupe de recherche (axe MINOS) depuis plusieurs années. En particulier, l'objectif de ce travail est d'étudier le phénomène de cavitation se produisant au sein de ce type de réacteur lors d'écoulement à fort nombre de Reynolds, à la fois expérimentalement et numériquement, afin de comprendre le comportement hydrodynamique de l'écoulement polyphasique.

En premier lieu, nous nous sommes consacrés au développement d'un nouveau dispositif expérimental pour le réacteur, incluant un dispositif de caractérisation par SLS / DLS *in situ* et l'optimisation de la géométrie interne du T de mélange (Chapitre II). En passant par plusieurs prototypes successifs, nous sommes parvenus à développer un dispositif de mesure optique fiable et reproductible, en réglant les problèmes de stabilité de la fixation des fibres optiques dans le dispositif. Nous avons également adapté le dispositif pour permettre les mesures SLS / DLS directement au sein de la chambre de mélange (initiation du phénomène de cavitation) et tout au long de la jambe de sortie du réacteur. Par la suite, nous avons amélioré considérablement la conception et réalisation du T de mélange, en remplaçant les pièces en verre moulé par du PPMA usiné conventionnellement. Ainsi, la géométrie définie du réacteur est bien respectée.

Dans le Chapitre III, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'hydrodynamique sur les mesures DLS. Nous avons réalisé des mesures expérimentales sur des suspensions de billes de latex dans l'eau, avec différentes tailles de particules, en déterminant au préalable les conditions idéales (tailles limites de particules, taux de charge en particules optimal). A partir de nos mesures expérimentales, nous avons formulé une relation empirique reliant le coefficient de diffusion effectif mesuré à la vitesse terminale de chute, que nous avons elle-même reliée au diamètre réel des particules. Par ailleurs, nous avons formulé une corrélation entre l'intensité de la lumière diffusée par SLS / DLS et la concentration en particules. Enfin nous avons aussi proposé une extension de la méthode pour la caractérisation des bulles.

Dans le Chapitre IV, nous avons étudié l'influence de l'écoulement (Re) et de la géométrie du réacteur à T de mélange sur le phénomène de cavitation d'un point de vue visuel et à l'aide du dispositif mis au point au Chapitre II en employant les méthodologies établies dans le Chapitre III. L'appareil développé dans ce travail permet d'obtenir des informations

précieuses à savoir le diamètre moyen de bulle et la concentration, qui sont des caractéristiques cruciales de fonctionnement du T de mélange. Nous avons pu mettre ainsi en évidence que les différences entre les différents T de mélange étaient plus marquées à des Reynolds plus faibles < 11000 et plus particulièrement dans la plage de valeurs $6000 - 9000$; au-delà, les tailles de bulles et concentrations apparaissent peu dépendantes de la géométrie exacte du T de mélange. C'est dans cette gamme de Reynolds qu'il faudra effectuer de futurs travaux.

Enfin le rôle de l'air dissout dans l'eau a été mis en lumière.

Bien qu'ayant obtenu des conclusions intéressantes, des points restent à améliorer ou confirmer :

- Des hypothèses ont été formulées pour étendre aux bulles de gaz des corrélations obtenues à l'aide de billes de latex. Elles mériteraient d'être confirmées ou affinées en réalisant notamment des mesures dédiées sur des bulles.
- Il serait nécessaire de poursuivre l'étude sur les T de mélange en affinant les résultats (les mesures sont parfois très fluctuantes notamment du fait de la turbulence), c'est-à-dire en acquérant plus de mesures afin de confirmer les tendances observées.
- L'influence de la quantité de gaz dissout devrait être quantifiée.
- Un modèle de fonctionnement du T de mélange devrait être développé pour optimiser le fonctionnement du procédé.
- Enfin, des essais de synthèse de nano particules devrait être réalisés dans différents types de T de mélange afin de quantifier l'effet de la cavitation sur la fabrication de solide; c'est une perspective à plus long terme mais c'est bien la finalité de ce travail.

Références

- [1] B. Abdelbassit, “Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d’inférence bayésienne,” Université d’Orléans, 2016.
- [2] H. C. Van de Hulst and V. Twersky, “Light Scattering by Small Particles,” *Phys. Today*, vol. 10, no. 12, pp. 28–30, Dec. 1957, doi: 10.1063/1.3060205.
- [3] A. J. F. Siegert, *On the Fluctuations in Signals Returned by Many Independently Moving Scatterers*. Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1943.
- [4] R. Pecora, “Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 2, pp. 123–131, 2000, doi: 10.1097/01.moh.0000169287.51594.3b.
- [5] A. Einstein, “On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat,” *Ann. Phys. (N. Y.)*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905, doi: 10.1002/andp.19053220806.
- [6] M. Rivallin, “Evolution de sols nanométriques d’oxyde de titane durant l’induction d’une précipitation de type sol-gel en réacteur à mélangeur rapide : Mesures granulométriques in-situ et modélisation,” Paris, ENMP, 2003.
- [7] R. Azouani, “Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible,” Paris 13, 2009.
- [8] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, “Sol-gel chemistry of transition metal oxides,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 259–341, 1988, doi: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.
- [9] K. Cheng, K. Chhor, and A. Kanaev, “Solvent effect on nucleation-growth of titanium-oxo-alkoxy nanoparticles,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 672, pp. 119–123, 2017, doi: 10.1016/j.cplett.2017.01.059.
- [10] S. Labidi, “Elaboration des nanoparticules d’oxyde de zirconium par voie sol-gel : mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel,” Université Sorbonne Paris Cité, 2015. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-02088363>
- [11] Z. Jia, “Elaboration des matériaux composites nanostructurés Ag , Au / TiO₂ pour la dépollution des effluents gazeux avec une activation par plasma,” Université Paris 13, 2013.
- [12] R. Azouani *et al.*, “Elaboration of pure and doped TiO₂ nanoparticles in sol-gel reactor with turbulent micromixing: Application to nanocoatings and photocatalysis,” *Chem.*

- Eng. Res. Des.*, vol. 88, no. 9, pp. 1123–1130, 2010, doi: 10.1016/j.cherd.2009.10.001.
- [13] K. Oualha, “Étude expérimentale et numérique de l’hydrodynamique de l’écoulement dans un réacteur continu,” Université Paris 13, 2017.
- [14] C. Doolan and D. Moreau, “Fundamental Equations of Fluid Mechanics,” in *Flow Noise*, Singapore: Springer Nature Singapore, 2022, pp. 37–47. doi: 10.1007/978-981-19-2484-2_4.
- [15] C. T. Avedisian, “The Homogeneous Nucleation Limits of Liquids,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, no. 3, pp. 695–729, Jul. 1985, doi: 10.1063/1.555734.
- [16] A. A. Gallitto, R. Zingales, O. R. Battaglia, and C. Fazio, “An approach to the venturi effect by historical instruments,” *Phys. Educ.*, vol. 56, no. 2, 2021, doi: 10.1088/1361-6552/abc8fa.
- [17] K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, and A. A. Cichowlas, “Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 204, no. 1–2, pp. 186–192, 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09958-1.
- [18] K. C. Deegan *et al.*, “Effects of low-pressure homogenisation on the sensory and chemical properties of Emmental cheese,” *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 19, pp. 104–114, 2013, doi: 10.1016/j.ifset.2013.04.008.
- [19] B. Avvaru, N. Venkateswaran, P. Uppara, S. B. Iyengar, and S. S. Katti, “Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 42, no. December 2017, pp. 493–507, 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.12.010.
- [20] E. V. Rokhina, E. Repo, and J. Virkutyte, “Comparative kinetic analysis of silent and ultrasound-assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 3, pp. 541–546, 2010, doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.10.011.
- [21] M. Dular *et al.*, “Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 29, no. October, pp. 577–588, 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.10.010.
- [22] K. K. Jyoti and A. B. Pandit, “Ozone and cavitation for water disinfection,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 18, no. 1, pp. 9–19, 2004, doi: 10.1016/S1369-703X(03)00116-5.
- [23] V. Gaikwad and V. Ranade, “Disinfection of Water Using Vortex Diode as Hydrodynamic Cavitation Reactor,” *Asian J. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 1867–1870, 2016, doi: 10.14233/ajchem.2016.19991.
- [24] A. Pandare and V. V. Ranade, “Flow in vortex diodes,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 102, pp. 274–285, 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2015.05.028.

- [25] N. B. Suryawanshi, V. M. Bhandari, L. G. Sorokhaibam, and V. V. Ranade, “A Non-catalytic Deep Desulphurization Process using Hydrodynamic Cavitation,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. September, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1038/srep33021.
- [26] L. A. Crum, “Cavitation Microjets as a Contributory Mechanism for Renal Calculi Disintegration in Eswl,” *J. Urol.*, vol. 140, no. 6, pp. 1587–1590, Dec. 1988, doi: 10.1016/S0022-5347(17)42132-X.
- [27] C. C. Coussios, C. H. Farny, G. Ter Haar, and R. A. Roy, “Role of acoustic cavitation in the delivery and monitoring of cancer treatment by high-intensity focused ultrasound (HIFU),” *Int. J. Hyperth.*, vol. 23, no. 2, pp. 105–120, Jan. 2007, doi: 10.1080/02656730701194131.
- [28] A. D. Walmsley, W. R. E. Laird, and P. J. Lumley, “Ultrasound in dentistry. Part 2—periodontology and endodontics,” *J. Dent.*, vol. 20, no. 1, pp. 11–17, Feb. 1992, doi: 10.1016/0300-5712(92)90003-U.
- [29] P. G. Debenedetti, *Metastable liquids : Concepts and Principles*. Princeton University Press, 1996. [Online]. Available: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0022112097266000/type/journal_article
- [30] J. C. Fisher, “The Fracture of Liquids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 11, pp. 1062–1067, Nov. 1948, doi: 10.1063/1.1698012.
- [31] H. J. Maris, “Introduction to the physics of nucleation,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 7, no. 9–10, pp. 946–958, 2006, doi: 10.1016/j.crhy.2006.10.019.
- [32] F. Caupin and E. Herbert, “Cavitation in water: a review,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 7, no. 9–10, pp. 1000–1017, 2006, doi: 10.1016/j.crhy.2006.10.015.
- [33] R. Hagmeijer, “Equivalence of two different integral representations of droplet distribution moments in condensing flow,” *Phys. Fluids*, vol. 16, no. 1, pp. 176–183, 2004, doi: 10.1063/1.1630052.
- [34] D. Fuster, “A Review of Models for Bubble Clusters in Cavitating Flows,” *Flow, Turbul. Combust.*, vol. 102, no. 3, pp. 497–536, Mar. 2019, doi: 10.1007/s10494-018-9993-4.
- [35] S. B. Martynov, D. J. Mason, and M. R. Heikal, “Numerical simulation of cavitation flows based on their hydrodynamic similarity,” *Int. J. Engine Res.*, vol. 7, no. 3, pp. 283–296, 2006, doi: 10.1243/14680874JER04105.
- [36] A. K. Singhal, M. M. Athavale, H. Li, and Y. Jiang, “Mathematical basis and validation of the full cavitation model,” *J. Fluids Eng. Trans. ASME*, vol. 124, no. 3,

- pp. 617–624, 2002, doi: 10.1115/1.1486223.
- [37] M. Navier, “Mémoire sur les lois du mouvement des fluides,” Académie d., Paris, 1822, pp. 1–68.
- [38] G. G. Stokes, *On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums*. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 1851.
- [39] K. Avila, D. Moxey, A. De Lozar, M. Avila, D. Barkley, and B. Hof, “The onset of turbulence in pipe flow,” *Science (80-.)*, vol. 333, no. 6039, pp. 192–196, 2011, doi: 10.1126/science.1203223.
- [40] W. R. F. Martelli, *Engineering Turbulence Modelling and Experiments 4*. Elsevier, 1993. doi: 10.1016/B978-0-08-043328-8.X5000-0.
- [41] R. Moser, Ed., *Numerical Methods in Turbulence Simulation*. Elsevier, 2023. doi: 10.1016/C2020-0-04511-1.
- [42] B. E. Launder and D. B. Spalding, *Lectures in mathematical models of turbulence*. London: Academic Press, 1972.
- [43] K. Kean, W. Layton, and M. Schneier, “On the Prandtl-Kolmogorov 1-equation model of turbulence,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 380, no. 2226, pp. 1–16, 2022, doi: 10.1098/rsta.2021.0054.
- [44] Victor Yakhot and S. A. Orszag, “Renormalization Group Analysis of Turbulence . I . Basic Theory,” vol. 1, no. 1, pp. 3–51, 1986.
- [45] J. Z. Tsan-Hsing Shih, William W. Liou, Aamir Shabbir, Zhigang Yang, “A new $k-\epsilon$ eddy viscosity model for high reynolds number turbulent flows,” *Comput. Fluids*, vol. 24, no. 3, pp. 227–238, 1995, doi: 10.1007/978-3-319-27386-0_7.
- [46] S. Cerutti, O. M. Knio, and J. Katz, “Numerical study of cavitation inception in the near field of an axisymmetric jet at high Reynolds number,” *Phys. Fluids*, vol. 12, no. 10, p. 2444, 2000, doi: 10.1063/1.1289394.
- [47] “ANSYS FLUENT Theory Guide,” 2011.
- [48] J. Speight, *Lange’s Handbook Of Chemistry, Sixteenth Edition*. 2005. [Online]. Available: [http://www.media.rmutt.ac.th/media/e-Book/Engineer/Chemistry/LANGE?S HANDBOOK OF CHEMISTRY/32205_fm.pdf](http://www.media.rmutt.ac.th/media/e-Book/Engineer/Chemistry/LANGE?S%20HANDBOOK%20OF%20CHEMISTRY/32205_fm.pdf)
- [49] D. Chowdhury, C. Sorensen, T. W. Taylor, J. Merklin, and T. Lester, “Correlation spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 42, no. 6, pp. 101A-112A, 1984, doi: 10.1021/ac60288a797.
- [50] A. B. Leung, K. I. Suh, and R. R. Ansari, “Particle-size and velocity measurements in flowing conditions using dynamic light scattering,” *Appl. Opt.*, vol. 45, no. 10, pp.

- 2186–2190, 2006, doi: 10.1364/AO.45.002186.
- [51] R. S. Stock and W. H. Ray, “Interpretation of photon correlation spectroscopy data: A comparison of analysis methods,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 23, no. 7, pp. 1393–1447, Jul. 1985, doi: 10.1002/pol.1985.180230707.
- [52] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering- With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [53] G. G. Fuller, J. M. Rallison, R. L. Schmidt, and L. G. Leal, “The measurement of velocity gradients in laminar flow by homodyne light-scattering spectroscopy,” *J. Fluid Mech.*, vol. 100, no. 3, pp. 555–575, 1980, doi: 10.1017/S0022112080001280.
- [54] F. Destremaut, J.-B. Salmon, L. Qi, and J.-P. Chapel, “Microfluidics with on-line dynamic light scattering for size measurements,” *Lab Chip*, vol. 9, no. 22, p. 3289, 2009, doi: 10.1039/b906514h.
- [55] A. Altunbass, G. Kelbaliyev, and K. Ceylan, “Eddy diffusivity of particles in turbulent flow in rough channels,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 33, no. 7, pp. 1075–1086, 2002, doi: 10.1016/S0021-8502(02)00054-X.
- [56] B. D. Wood, “Taylor-aris dispersion an explicit example for understanding multiscale analysis via volume averaging,” *Chem. Eng. Educ.*, vol. 43, no. 1, pp. 29–38, 2009.
- [57] M. N. Rosenbluth, H. L. Berk, I. Doxas, and W. Horton, “Effective diffusion in laminar convective flows,” *Phys. Fluids*, vol. 30, no. 9, pp. 2636–2647, 1987, doi: 10.1063/1.866107.
- [58] W. Krahn, M. Luckas, and K. Lucas, “Application of Photon Correlation Spectroscopy To Brownian Motion System.,” vol. 23, no. 22, pp. 813–816, 1986.
- [59] H. K. Pak, W. I. Goldburg, and A. Sirivat, “An experimental study of weak turbulence,” *Fluid Dyn. Res.*, vol. 8, no. 1–4, pp. 19–31, 1991, doi: 10.1016/0169-5983(91)90028-H.
- [60] S. Elghobashi, “On predicting particle-laden turbulent flows,” *Appl. Sci. Res.*, vol. 52, no. 4, pp. 309–329, 1994, doi: 10.1007/BF00936835.
- [61] V. M. Alipchenkov and L. I. Zaichik, “Modeling of the Motion of Light-Weight Particles and Bubbles in Turbulent Flows,” *Fluid Dyn.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–590, 2010, doi: 10.1134/S0015462810040071.
- [62] V. Mathai, D. Lohse, and C. Sun, “Bubbly and Buoyant Particle-Laden Turbulent Flows,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 11, pp. 529–559, 2020, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-031119-050637.
- [63] C. Marchioli, M. Fantoni, and A. Soldati, “Influence of added mass on anomalous high

- rise velocity of light particles in cellular flow field: A note on the paper by Maxey (1987),” *Phys. Fluids*, vol. 19, no. 9, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1063/1.2759528.
- [64] E. Loth, “Numerical approaches for motion of dispersed particles, droplets and bubbles,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, no. 3, pp. 161–223, 2000, doi: 10.1016/S0360-1285(99)00013-1.
- [65] P. D. Friedman and J. Katz, “Mean rise rate of droplets in isotropic turbulence,” *Phys. Fluids*, vol. 14, no. 9, pp. 3059–3073, 2002, doi: 10.1063/1.1497377.
- [66] W. S. J. Uijttewaai and R. V. A. Oliemans, “Particle dispersion and deposition in direct numerical and large eddy simulations of vertical pipe flows,” *Phys. Fluids*, vol. 8, no. 10, pp. 2590–2604, 1996, doi: 10.1063/1.869046.
- [67] D. Eskin, “An engineering model of a gas bubble-liquid turbulent flow in coiled tubing wound on a reel,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 8, pp. 843–851, 2010, doi: 10.1016/j.cep.2010.06.004.
- [68] F. F. Abraham, “Functional Dependence of Drag Coefficient of a Sphere on Reynolds Number,” *Phys. Fluids*, vol. 13, no. 8, p. 2194, 1970, doi: 10.1063/1.1693218.
- [69] K. Oualha, M. Ben Amar, J. P. Passarello, and A. Kanaev, “On the operation of t-mixer chemical reactors in the cavitation regime,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 73, pp. 67–72, 2019, doi: 10.3303/CET1973012.
- [70] K. Oualha, M. Ben Amar, A. Michau, and A. Kanaev, “Observation of cavitation in exocentric T-mixer,” *Chem. Eng. J.*, vol. 321, pp. 146–150, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.03.111.
- [71] C. E. Brennen, *Cavitation and bubble dynamics*. 2013. doi: 10.1017/CBO9781107338760.
- [72] J.-P. Franc, “Physics and Control of Cavitation,” *Des. Anal. High Speed Pumps*, no. 44, pp. 1–36, 2006.
- [73] M. Li, “Fundamental Understanding on the Inception of Hydrodynamic Cavitation and its Generated Microbubbles in Fine Particle Flotation,” 2022.
- [74] M. Medrano, P. J. Zermatten, C. Pellone, J. Franc, and F. Ayela, “Hydrodynamic cavitation in microsystems. I. Experiments with deionized water and nanofluids,” *Phys. Fluids*, vol. 23, no. 12, 2011, doi: 10.1063/1.3671682.
- [75] C. Mishra and Y. Peles, “Cavitation in flow through a micro-orifice inside a silicon microchannel,” *Phys. Fluids*, vol. 17, no. 1, pp. 1–15, 2005, doi: 10.1063/1.1827602.
- [76] W. Yuan, J. Sauer, and G. H. Schnerr, “Modeling and computation of unsteady cavitation flows in injection nozzles,” *Mec. Ind.*, vol. 2, no. 5, pp. 383–394, 2001, doi:

10.1016/S1296-2139(01)01120-4.

- [77] A. Alajbegovic, “Calculation of transient cavitation in nozzle using the two-fluid model,” in *Proceedings of the 12th ILASS- Americas Annual Conference on Liquid atomization and spray systems*, 1999, pp. 373–377.
- [78] P. J. Zwart, A. G. Gerber, and T. Belamri, “A two-phase flow model for predicting cavitation dynamics,” *5th Int. Conf. Multiph. Flow*, vol. 152, no. January 2004, p. 152, 2004.

Résumé

L'objectif de ce travail était d'étudier la cavitation au sein de réacteurs de type T de mélange utilisés pour la synthèse de nanomatériaux. L'étude comporte un volet expérimental et numérique, visant à comprendre le comportement hydrodynamique de l'écoulement polyphasique du solvant, ici de l'eau pure. Pour cela, nous avons développé un dispositif expérimental permettant de réaliser des mesures *in situ* de taille et de concentration sur des suspensions de particules ou bulles de vapeur dans un fluide en écoulement turbulent par SLS / DLS (diffusion statique et dynamique de la lumière). Un protocole de mesure a ensuite été mis au point à l'aide de billes de latex calibrées, finalement étendu aux bulles de vapeur. Des corrélations ont été établies d'une part entre le diamètre des particules et les courbes ACF (fonction d'autocorrélation), et d'autre part, entre la concentration en centres diffusants et l'intensité diffusée. Enfin, à l'aide de l'appareillage et de la méthodologie développée, nous avons étudié la cavitation dans le T de mélange en faisant varier le nombre de Reynolds, la géométrie de la chambre de mélange (avec ou sans dôme) et la longueur de la jambe de sortie. Les résultats ont été analysés et interprétés notamment à l'aide de CFD ANSYS Fluent. Des conditions prometteuses pour un fonctionnement optimisé du T de mélange ont été identifiées.

MOTS CLES : réacteur à T de mélange, SLS / DLS, cavitation, bulles, particules

Abstract

The objective of this work was to study the cavitation phenomenon within T-mixing type reactors used for the synthesis of nanomaterials. The study includes experimental and numerical investigations, in order to understand the hydrodynamic behaviour of the polyphasic flow, here in pure water. We have developed a new, reliable experimental device for *in situ* measurements of the size and concentration of vapour bubble suspensions in turbulent flow by SLS / DLS (static and dynamic light scattering). The measurement protocol was established using calibrated latex beads, then an extension to the bubbles was proposed. Correlations have been established between *i*) the particles' size and the ACF (autocorrelation function), and *ii*) the scattering centres' concentration and the scattered light intensity. Finally, using the developed methodology, we studied the cavitation in the T-mixer at different Reynolds number, with the influence of the mixing chamber geometry (with or without a dome) and the length of the output leg. The results were analysed and interpreted using CFD ANSYS Fluent. Promising conditions for the T-mixing operability have been identified.

KEYWORDS: T-Mixer reactor, SLS / DLS, Cavitation, Bubbles, Particles