



HAL
open science

Intensification de la séparation d'émulsions par chauffage micro-ondes : application à l'extraction liquide-liquide de métaux critiques

Clelio Cerino

► **To cite this version:**

Clelio Cerino. Intensification de la séparation d'émulsions par chauffage micro-ondes : application à l'extraction liquide-liquide de métaux critiques. Génie chimique. Normandie Université, 2024. Français. NNT : 2024NORMIR16 . tel-04747696

HAL Id: tel-04747696

<https://theses.hal.science/tel-04747696v1>

Submitted on 22 Oct 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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **GENIE DES PROCÉDES**

Préparée au sein de l'**INSA Rouen Normandie**

Intensification de la séparation d'émulsions par chauffage micro-ondes: application à l'extraction liquide-liquide de métaux critiques.

Présentée et soutenue par

CLELIO CERINO

Thèse soutenue le 17/07/2024

devant le jury composé de :

MME ISABELLE POLAERT	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS - INSA Rouen Normandie	Directeur de thèse
MME SOPHIE CHARTON	DIRECTEUR DE RECHERCHE - CEA Marcoule	Président du jury
M. LIONEL ESTEL	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS - INSA Rouen Normandie	Co-directeur de thèse
M. HERVÉ ROUSSEL	INGENIEUR DE RECHERCHE - CEA Marcoule	Co-encadrant de thèse
MME NATHALIE LESAUZE	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS - Université Paul Sabatier, Toulouse	Membre
M. SÉBASTIEN CURET	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS - ONIRIS, Nantes	Rapporteur
M. ERIC FAVRE	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS - Université de Lorraine	Rapporteur

Thèse dirigée par **ISABELLE POLAERT** (LABORATOIRE DE SECURITE DES PROCÉDES CHIMIQUES) et **LIONEL ESTEL** (LABORATOIRE DE SECURITE DES PROCÉDES CHIMIQUES)





ISEC – Institut des sciences et technologies pour une économie circulaire des énergies bas carbone

Cette thèse a été préparée en collaboration entre :
Le **Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques de l'INSA de Rouen**,
et
Le **Laboratoire pour Recyclage et la Valorisation pour les systèmes Energétiques du CEA Marcoule**.

*Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Marcoule – CEA/DES/ISEC/DMRC/STDC/LRVE – bâtiment 57
Établissement public à caractère industriel et commercial
R.C.S. PARIS B 775 685 019*



Publications et communications faites dans le cadre de la thèse

« *Microwave enhanced demulsification of metal ion extraction emulsions : from permittivity modeling to proof of concept for solvent extraction processes* », C.Cerino, H.Roussel, L.Estel, S.Charton, I.Polaert, article dans *Chemical Engineering Research and Design*, 2024 (*accepted, major revisions*)

« *Continuous, microwave enhanced liquid-liquid separation in solvent extraction processes* », C.Cerino, H.Roussel, L.Estel, S.Charton, I.Polaert, communication orale à l'International Solvent Extraction Conference, 2022, Göteborg, SWE

« *Dielectric properties of typical solvent extraction emulsions* », C.Cerino, H.Roussel, L.Estel, S.Charton, I.Polaert, communication orale à AMPERE (International Conference on Microwave and High Frequency Applications), 2021, en ligne (prévue à Göteborg, SWE)

« *Séparation liquide-liquide intensifiée par micro-ondes* », », C.Cerino, H.Roussel, L.Estel, S.Charton, I.Polaert, communication orale aux journées scientifiques du GDR Prométhée, 2022, Toulouse, FR

« *Towards a thermal treatment of coalescence inhibition in industrial solvent extraction process* », », C.Cerino, H.Roussel, L.Estel, S.Charton, I.Polaert, poster pour CHISA (International Congress of Chemical and Process Engineering), 2020, en ligne (prévu à Praha, CZ)

« *Séparation liquide-liquide intensifiée par micro-ondes* », C.Cerino, H.Roussel, L.Estel, S.Charton, I.Polaert, poster pour le congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 2022, Toulouse, FR

Remerciements

Je souhaiterais commencer cette longue liste de remerciement par les encadrants principaux de cette thèse, ainsi que par celle qui aurait pu, voulu ou dû l'être. Merci donc à Hervé, Isabelle et Sophie pour cette opportunité : avec le recul des dix mois passés dans une entreprise lambda, ces trois années n'auront peut-être jamais d'équivalent pour la satisfaction, par le travail, de ma curiosité scientifique. Pour continuer, je souhaite remercier les encadrants effectifs de la thèse : un deuxième merci à Isabelle, Hervé et Lionel, pour l'encadrement apporté pendant ces années ; je n'ai probablement pas été le thésard le plus facile à encadrer, et certainement pas parmi les plus communicatifs. Vous avez néanmoins réussi à me pousser loin dans cette thèse (*preuve en est ; je suis actuellement en train d'en rédiger des remerciements*), merci à vous.

Je souhaite également remercier plus largement les équipes de mes deux laboratoires d'accueil : les équipes du LRVE à Marcoule, pour l'introduction à ce domaine qu'est le nucléaire, mais pas seulement : J'ai eu, grâce au CEA, l'occasion de fréquenter de près le domaine du recyclage des métaux rares, en particulier le recyclage des batteries et cartes électroniques. L'ouverture à ce domaine a été extrêmement satisfaisante intellectuellement, et mon passage dans un tel laboratoire m'aura réconcilié avec la chimie (*encore un succès*). De la même manière, je remercie les équipes du LSPC à Rouen pour l'accueil, l'occasion de s'essayer à l'enseignement, et pour la confiance qui m'a été donnée pour la construction et l'exploitation de mes expériences (*Un seul bécher double enveloppe et quelques doigts de gants auront été « consommés », pas mal*).

Je remercie également une autre fois Hervé, et Bruno, pour l'aide pratique apporté à la construction de ces expériences. Votre expérience en réalisation, construction, réparation, modification et *trouble-shooting* de manip de laboratoire est inestimable. Chaque doctorant passé par vos laboratoires respectifs a une dette envers vous.

Plus généralement, je remercie l'ensemble des personnes citées dans la bibliographie (*en particulier Eleanor R. Binner, et Nicole Kopriwa, puisque prises ensemble, à l'origine du séparateur présenté ici*). Sans ces dernières, ce travail serait inévitablement différent (*et certainement moins poussé*). Je remercie également l'ensemble des travailleurs dont le nom n'est cité nulle part, et sans qui ce travail serait impossible^[1].

Cette thèse ne serait pas sans vos contributions à tous, merci.

J'adresse également des remerciements d'honneur aux autres professeurs m'ayant introduit, formé et poussé à la physique d'abord et à la recherche ensuite, dans l'ordre ; Eric Farail (*aussi reconnu pour ses chansons à texte*), Mireille Bresse (*dont j'aurais pu et peut être dû suivre les cours avec plus d'assiduité*), Jean Noël Isaïa (*dont la joie et la bienveillance à partager un savoir, et ce dans le cadre d'une classe préparatoire, m'ont marqué*), et enfin Bastien Di Pierro, pour l'introduction à la recherche en physique, l'inscription en Master Recherche, et globalement l'orientation de ma fin d'école d'ingénieur.

Très personnellement enfin, je remercie encore les concernés pour m'avoir fait effectuer une partie de ma thèse en Normandie, puisque j'y ai rencontré la personne qui m'accompagne depuis 3 ans désormais : Jeanne, je te remercie pour le soutien inconditionnel que tu m'as apporté pendant la thèse et après.

Enfin, je remercie ma mère, et tous mes proches, qui ont supporté pendant quatre ans mes errements cérébraux à la vue de la moindre mousse de bière.

^[1] Claypool, L., LaLonde, L., Alexander, T., *Primus*, « *Those Damn Blue-Collar Tweakers* » (1991)

Sommaire

1	Introduction	11
2	Synthèse bibliographique	13
2.1	Contexte : Extraction liquide-liquide	13
2.2	Principe de l'extraction liquide-liquide	13
2.3	Appareils d'extraction liquide-liquide	14
2.4	Séparation liquide-liquide	16
2.4.1	Phénomènes élémentaires	17
2.4.2	Différents défauts de séparation.....	25
2.4.3	Equations bilan dans les séparateurs continus	27
2.4.4	Effet de la température	30
2.5	Traitement d'émulsions sous micro-ondes.....	31
2.5.1	Rappel sur les ondes électromagnétiques	31
2.5.2	Interactions micro-ondes matière	33
2.5.3	Permittivité des dispersions	37
2.6	Mise en œuvre des micro-ondes.....	39
2.6.1	Cavités monomodes	39
2.6.2	Cavités multimodes	40
2.6.3	Applicateurs hors cavité.....	40
2.6.4	Applications en génie chimique	40
2.7	Séparation liquide-liquide intensifiée par micro-ondes.....	40
2.7.1	Observation de la démulscification sur les émulsions pétrolières	41
2.7.2	Observation de la démulscification : Systèmes non pétroliers.....	46
2.7.3	Hypothèses sur l'action des micro-ondes.....	48
2.8	Conclusion.....	52
3	Caractérisation physico-chimique des milieux étudiés	54
3.1	Produits et systèmes diphasiques étudiés	54
3.1.1	Etudes préliminaires	54
3.1.2	Fluides et systèmes diphasiques retenus.....	55
3.2	Physico-chimie : Dispositifs expérimentaux	57
3.2.1	Mesure de masse volumique.....	58
3.2.2	Mesure de viscosité	58
3.2.3	Mesure de tension interfaciale.....	58
3.3	Résultats des mesures physico-chimiques	59
3.3.1	Masses volumiques	59
3.3.2	Viscosités.....	62
3.3.3	Mesures de tension interfaciale.....	64
3.3.4	Modèle pour l'évolution temporelle des tensions interfaciales	71
3.4	Conclusion sur les mesures physico-chimiques.....	79
4	Caractérisation diélectrique des émulsions : expériences et modélisation.....	80
4.1	Matériels et protocoles opératoires	80
4.1.1	Mesures de permittivité.....	80
4.1.2	Production des émulsions.....	81
4.1.3	Mesures en bécher agité	83
4.2	Mesures monophasiques	84
4.2.1	Phases aqueuses	84
4.2.2	Phases organiques	84
4.2.3	Effet des tensio-actifs, de l'équilibrage chimique	85
4.2.4	Conclusions sur les mesures monophasiques	86
4.3	Modèle de permittivités.....	86
4.3.1	Implémentation en langage Python	87
4.3.2	Validation en bécher agité	90
4.4	Mesures d'émulsions denses	91
4.4.1	Phase aqueuse continue	91
4.4.2	Phase organique continue	92
4.5	Comparaison Mesure / Calcul	93
4.5.1	Phase aqueuse continue	93
4.5.2	Phase organique continue	95
4.5.3	Ajustements de fraction de phase	97

4.6	Conclusion, Impact pour le travail de thèse	98
5	Démulsification micro-ondes en colonne de laboratoire	100
5.1	Contexte et objectifs	100
5.2	Matériel	100
5.3	Travaux préliminaires	103
5.3.1	Considérations thermiques	103
5.3.2	Temps de résidence dans la zone dense	103
5.4	Protocole des essais	104
5.5	Résultats	105
5.5.1	TBP+Alcanes dispersé dans KNO_3 1M, $2 \cdot 10^{-5}$ Triton X-100 :	105
5.5.2	KNO_3 1M dispersé dans mélange TBP/MARCOL/Isane IP175 :	109
5.6	Conclusions	113
6	Simulations de l'interaction des micro-ondes sur les emulsions et perspectives pour un décanteur intensifié	115
6.1	Chauffage micro-ondes d'un milieu modèle homogène représentant l'émulsion	115
6.1.1	Guide d'onde semi-infini	116
6.1.2	Géométrie cylindrique	117
6.1.3	Conclusion pour les simulations "simplifiées"	119
6.2	Simulations de la géométrie de laboratoire	119
6.2.1	Phase aqueuse continue	119
6.2.2	Phase organique continue	121
6.2.3	Comparaison des puissances absorbées : Mesures vs. Simulation	122
6.2.4	Ouverture	124
6.3	Vers le décanteur micro-ondes industriel	124
6.3.1	Contraintes liées aux permittivités	125
6.3.2	Quelques solutions « élémentaires »	129
6.3.3	Conclusion	131
7	Conclusion générale et perspectives	132
8	Annexes	134
8.1	Mesures Physico-chimiques	134
8.1.1	Densités	134
8.1.2	Viscosités	134
8.2	Mesures de permittivité en bécher agité	136
8.2.1	Résultats : Phase aqueuse continue	136
8.2.2	Résultats : Phase organique continue	136
8.2.3	Résultats à 50°C	137
8.3	Rhéologie interfaciale	139
8.4	Modélisation « drift flux » pour les séparateurs verticaux	140
8.4.1	Contexte et objectifs	140
8.4.2	Cadre choisis : modèles « drift flux »	141
8.4.3	Expression pour les vitesses relatives	143
8.4.4	Discrétisation / Schéma Numérique	146
8.4.5	Quelques résultats	147
8.5	Champ électrique à l'échelle des gouttes	150
8.5.1	Origine et bibliographie	150
8.5.2	Simulations de l'irradiation de gouttes dans le cas des dispersions d'intérêt	152
8.5.3	Potentielle validation expérimentale	158
8.6	Microwave and heat transfer: time and length scales	158
8.7	Article dans la revue "Chemical Engineering Research and Design"	159
1)	Introduction	160
2)	Microwave propagation in 2-phase medium: theory and state of art	161
3)	Materials and experimental methods	163
4)	Demulsification by microwave irradiation in a laboratory vertical settler	164
5)	Modeling of permittivity emulsions	166
6)	Numerical simulations and scale up calculations	170
7)	Conclusion	174
8)	Appendices	174
9)	Bibliographie	179

Glossaire, Nomenclature

Terme / sigle	Définition
VNA	Analyseur de Réseau Vectoriel (Vector Network Analyser)
ELL	Extraction liquide-liquide
FOC / FAC (w-i-o / o-i-w)	(Fonctionnement) Organique Continu (water in oil) / Aqueux Continu (oil in water)
TBP	Tri-Butyl-Phosphate
Isane, IP 175	Mélange d'alcane C-11 à C-13

Catégorie	Nom	Symbole	Unité
Chimie	Coefficient de diffusion	D	$m^2.s^{-1}$
	Concentration	c	$mol.m^{-3}$
Electromagnétique	Vecteur/nombre d'onde	k	m^{-1}
	Champ électrique	\vec{E}	$V.m^{-1}$
	Champ magnétique	\vec{B}	$kg.s^{-2}.A^{-1}$
	Densité charge électrique	q	$C.m^{-3}$
	Densité courant électrique	\vec{j}	$A.m^{-2}$
	Permittivité espace libre	ϵ_0	$kg^{-1}.m^{-3}.s^4.A^2$
	Perméabilité M. espace libre	μ_0	$kg.m.s^{-2}.A^{-2}$
	Célérité lumière vide	c_0	$m.s^{-1}$
	Densité énergie EM	e	$J.m^{-3}$
	Vecteur de Poynting	$\vec{\Pi}$	$W.m^{-2}$
	"Electric displacement field"	\vec{D}	$m^{-2}.s.A$
	"Magnetic excitation field"	\vec{H}	$m^{-1}.A$
	Champ de polarisation électrique	\vec{P}	$C.m^{-2}$
	"Densité de dipôles magnétiques"	\vec{M}	$A.m^{-1}$
	Permittivité relative	ϵ_r	\emptyset
	Pulsation	ω	s^{-1}
	Conductivité	σ	$kg^{-1}.m^{-3}.s^3.A^2$
	Energie	E	J
	Puissance volumique	p_v	$W.m^{-3}$
	Fréquence moléculaire	ν_m	s^{-1}
Longueur d'onde	λ	m	
Profondeur de pénétration	d_p	m	

Catégorie	Nom	Symbole	Unité
Mécanique, Cinématique	Aire interfaciale volumique	a	m ⁻¹
	Fraction de phase dispersée	β	∅
	Aire interfaciale totale	A	m ²
	Tension interfaciale	γ	N.m ⁻¹
	Pression	P	N.m ⁻²
	Accélération pesanteur	g	m.s ⁻²
	Hauteur	h	m
	Masse volumique	ρ	kg.m ⁻³
	Vitesse (d'un objet)	V	m.s ⁻¹
	Rayon (goutte)	R	m
	Diamètre (goutte)	D	m
	Viscosité	μ	Pa.s
	Vitesse (champ de)	u	m.s ⁻¹
	Section (de décanteur)	Σ	m ²
	Poids	p	kg.m.s ⁻²
	Coordonnée espace (verticale)	z	m
	Coordonnée espace (horizontale)	x	m
	Rayon (canaux, Laplace, film)	r	m
	Aire occupée (équivalent beta ?)	A	∅
	Constante C	C	∅
	Épaisseur film	δ	m
	Temps caractéristiques	τ	s
	Flux	F	m.s ⁻¹
	Constantes, Henschke	C _h	s ⁻¹ ou m.s ⁻¹
	Flux	f	m.s ⁻¹
	Flux global	J	m.s ⁻¹
Perméabilité (mousse / émulsion)	κ	m.s ⁻¹	
Numérique	Flux (numérique)	F	[U].m.s ⁻¹
	Grandeur (numérique)	U	[U]
Thermique, Thermodynamique	Énergie libre	G	J
	Température	T	K
	Entropie	S	J.K ⁻¹
	Fréquence d'ouverture (film)	ψ	m ⁻² .s ⁻¹
	Constante de Boltzman	k _b	J.k ⁻¹
	Constante gaz parfait	R _l	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
	Diffusivité thermique	α _{th}	m ² .s ⁻¹
	Conductivité thermique	k _{th}	J.K ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻¹
	Capacité thermique	C _p	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹
Énergie d'activation	E _a	J	

Notations pour les opérations d'analyse vectorielle :

(Extrait de

https://fr.wikiversity.org/w/index.php?title=Analyse_vectorielle/Fiche/Formulaire_d%27analyse_vectorielle&printable=yes)

Opérateur	Expression
Opérateur nabla	$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{u}_z = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$
Gradient	$\overrightarrow{\text{grad}} M = \vec{\nabla} M = \frac{\partial M}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial M}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial M}{\partial z} \vec{u}_z = \begin{pmatrix} \frac{\partial M}{\partial x} \\ \frac{\partial M}{\partial y} \\ \frac{\partial M}{\partial z} \end{pmatrix}$
Gradient d'un vecteur ^{[1],[2]}	$\overrightarrow{\text{grad}} \vec{A} = \vec{\nabla} \otimes \vec{A} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \times (A_x \ A_y \ A_z) = \begin{pmatrix} \frac{\partial A_x}{\partial x} & \frac{\partial A_x}{\partial y} & \frac{\partial A_x}{\partial z} \\ \frac{\partial A_y}{\partial x} & \frac{\partial A_y}{\partial y} & \frac{\partial A_y}{\partial z} \\ \frac{\partial A_z}{\partial x} & \frac{\partial A_z}{\partial y} & \frac{\partial A_z}{\partial z} \end{pmatrix}$
Divergence ^[3]	$\text{div} \vec{A} = \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix}$
Rotationnel ^[4]	$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \vec{u}_x + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \vec{u}_y + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \vec{u}_z = \begin{pmatrix} \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \\ \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \\ \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \end{pmatrix}$
Laplacien	$\Delta M = \vec{\nabla}^2 M = \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial z^2}$
Laplacien d'un vecteur	$\Delta \vec{A} = \vec{\nabla}^2 \vec{A} = \Delta A_x \vec{u}_x + \Delta A_y \vec{u}_y + \Delta A_z \vec{u}_z = \begin{pmatrix} \Delta A_x \\ \Delta A_y \\ \Delta A_z \end{pmatrix}$

1 INTRODUCTION

L'industrie de l'extraction des métaux est importante dans le contexte environnemental actuel, que ce soit pour l'exploitation de ressources primaires ou pour le recyclage de métaux déjà en circulation. Dans les dernières décennies, le développement des énergies renouvelables, des capacités informatiques ainsi que l'arrivée récente des véhicules électriques ont rendu primordiale la maîtrise du cycle de nombreux métaux. Dans ce contexte, l'extraction liquide-liquide (ELL) est un procédé amené à être utilisé de plus en plus. La situation économique et les évolutions technologiques poussent l'industrie à développer de nouveaux procédés d'extraction en utilisant par exemple de nouveaux solvants. L'exploitation de gisements moins concentrés, ainsi que le besoin croissant de récupérer ces métaux à partir de déchets variés, poussent également à une amélioration continue des procédés d'extraction liquide-liquide.

L'extraction liquide-liquide est une opération unitaire de séparation consistant à isoler les éléments chimiques à extraire (initialement présents dans une solution) dans un solvant bien choisi. Par la mise en contact de cette solution initiale et du solvant, ce dernier va, par transfert de matière à l'interface, concentrer les éléments chimiques à extraire. Si cette opération est beaucoup utilisée dans les domaines des cosmétiques et de la pharmacie / médecine, on s'y intéresse ici dans le cadre du recyclage des métaux.

Dans le domaine spécifique du nucléaire, les particularités des solutions initiales sont leurs concentrations ioniques élevées, ainsi que l'acidité requise pour dissoudre les métaux. Le domaine du recyclage des combustibles nucléaires ajoute à ces conditions sévères des contraintes particulières : protection du personnel et de l'environnement contre les radiations, compatibilité du matériel avec une irradiation, contraintes de criticité...

Si, en principe, superposer les deux phases liquides en question dans un bécher permet l'échange des éléments voulus, en pratique, l'extraction liquide-liquide requiert la création d'une grande aire interfaciale entre ces phases. La mise en dispersion ou émulsion des deux phases, par le biais d'une agitation, est effectuée pour maximiser l'aire interfaciale disponible. Une des phases est alors dispersée sous forme de gouttes dans la seconde.

Il est à noter que les mélanges binaires qualifiés d'« émulsions » dans ce contexte d'extraction liquide-liquide, ne le seraient pas dans d'autres contextes (tels que les cosmétiques ou l'agro-alimentaire), pour des raisons de moindre stabilité et de taille des particules : les gouttes sont de l'ordre du millimètre en ELL, micrométrique dans les deux autres domaines évoqués, la stabilité de l'état dispersé est à proscrire en ELL, mais activement recherchée dans les deux autres domaines. Pour la première raison, de telles dispersions d'ELL sont souvent qualifiées de « macro-émulsions » dans la littérature.

Une fois réalisé le transfert de matière voulu entre les phases, l'émulsion doit à nouveau être séparée en deux phases claires, afin de séparer physiquement les flux de matières extraites et non extraites.

Le problème pouvant être rencontré dans les contacteurs liquide-liquide est la formation d'émulsions denses et stables, gênantes pour la conduite des procédés. Ces émulsions apparaissent sur les systèmes « classiques » dans lesquels des impuretés s'accumulent mais peuvent aussi exister dans les nouveaux systèmes développés pour l'extraction ou le recyclage de certains métaux, par exemple des métaux critiques. Une agitation excessive formant de trop petites gouttes, une alimentation à un débit trop élevé ou encore des pollutions stabilisant les émulsions peuvent entraîner une stabilité excessive de ces dernières : on parle alors d'« émulsion stable » ou « émulsion dense ». L'émulsion se place à l'interface entre la phase lourde et la phase légère et entraîne des conséquences néfastes. Ces émulsions denses provoquent une barrière à l'écoulement des phases qui ne circulent alors plus correctement et forment des bouchons ce qui se traduit par l'engorgement du contacteur, pouvant conduire au débordement de phase aqueuse dans la phase légère ou l'inverse. L'étape de séparation de l'émulsion devient alors limitante dans tout le procédé d'extraction et impose une réduction des débits.

Démulsification

La démulsification est le nom donné à la séparation d'une émulsion : celle-ci se déroule en pratique par réunion progressive, deux à deux, des gouttes de phase dispersées entre elles (coalescence). Ce processus est nécessaire, ou néfaste, dans de nombreux domaines industriels. Dans l'industrie pétrolière, où l'on souhaite alternativement éliminer l'eau présente dans le pétrole brut, ou éliminer le pétrole dans les eaux avant rejet dans l'environnement (Frising, Noïk, & Dalmazzone, 2006), la démulsification est nécessaire afin de respecter des contraintes de qualité ou de réglementation environnementale. Dans l'industrie routière, des émulsions bitume-eau sont utilisées pour rendre possible une application à froid de l'enrobé. Cette application nécessite une émulsion suffisamment stable pour être transportée sur le chantier, mais suffisamment instable pour que la phase aqueuse puisse être évacuée une fois que l'émulsion est mélangée avec les sables ou graviers, ne laissant que l'enrobé (assemblage de bitume et de gravier/sable) sur la chaussée à traiter (Gorman, Crawford, & Harding, 2013). Dans l'industrie cosmétique, où de nombreux produits, tels que les crèmes ou laits, sont des émulsions dont on souhaite pouvoir garantir la durée de vie, la démulsification est néfaste. Enfin, dans l'industrie chimique, et plus particulièrement dans les procédés d'extraction liquide-liquide où, après transfert de matière entre deux phases non miscibles mises en émulsion, on souhaite pouvoir récupérer les phases à nouveau séparées,

la séparation des phases est bien souvent une sous-opération limitante de tout le procédé. C'est cette séparation des phases qu'illustre la Figure 1-1 ci-dessous.

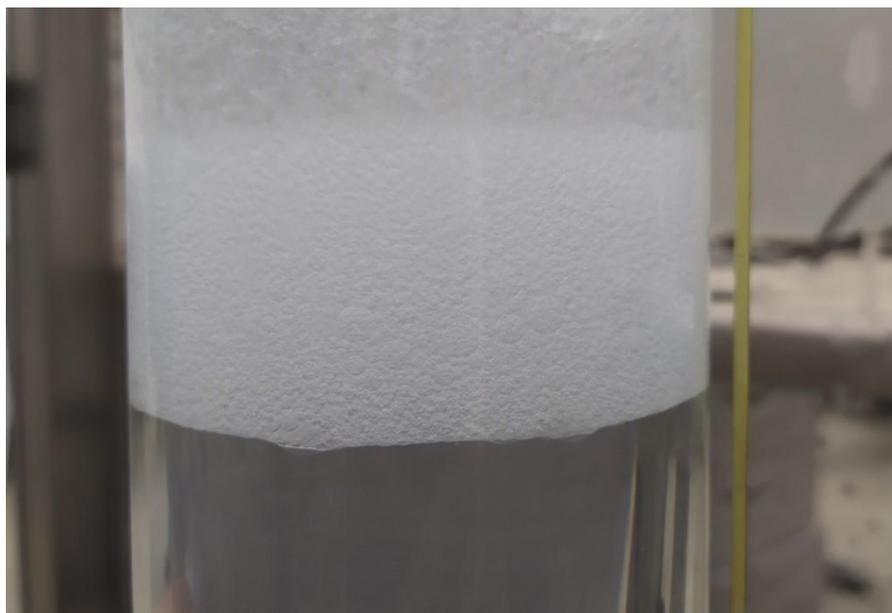


Figure 1-1 : Emulsion dense dans un équipement d'extraction liquide-liquide en fonctionnement continu : Des gouttes de phase lourde chutent depuis le haut de colonne, et forment un matelas dense au-dessus de l'interface séparant la phase légère de la phase lourde

Récemment, l'industrie pétrolière a montré un intérêt pour une nouvelle méthode d'intensification de la démulsiification : le chauffage par micro-ondes. Ce travail de thèse vise à appliquer cette nouvelle méthode aux émulsions rencontrées en extraction liquide-liquide.

Les mécanismes fondamentaux qui interviennent dans la séparation des émulsions sont le drainage de phase continue depuis les films et canaux séparant les gouttes, puis la réunion des gouttes lors de la rupture des films les séparant. Le premier des deux phénomènes, le drainage de phase continue, peut être décrit comme l'écoulement de phase continue successivement depuis les films (séparant deux gouttes) vers les canaux (arrête séparant trois gouttes, à l'intersection de trois films ou faces). Le deuxième phénomène, la coalescence, se déroule lorsque les deux interfaces formant un film, suffisamment proches, finissent par se réunir en un point de « nucléation », formant un col entre les deux gouttes, qui s'agrandit et provoque la réunion des deux gouttes.

Afin d'éviter l'établissement d'une couche d'émulsion dense, plusieurs solutions sont envisagées dans la littérature : présence de garnitures solides dans le séparateur, ajout de tensio-actifs bien choisis favorisant la coalescence ou encore ajout de particules hydrophobes dans le cas des traitements anti-mousses. Un dernier moyen généralement évoqué est le chauffage : par diminution des viscosités des deux phases, on s'attend en effet à accélérer le drainage de phase continue et donc la coalescence.

Dans le cadre de cette thèse, l'application visée concerne l'industrie du nucléaire. Il est donc important de rappeler que la technologie devra être la plus simple possible : le matériel employé au contact des fluides sera, dans le cas d'une application industrielle, soumis à une irradiation conséquente. L'addition de démulsiifiants chimiques, typiquement employés dans l'industrie pétrolière, compliquerait la gestion des flux, tandis que l'utilisation de grilles et garnitures de coalescence est proscrite pour cause d'encrassement en milieu contaminant (la maintenance des équipements contaminés étant à minimiser). Dans ce contexte, le chauffage par micro-ondes pour la démulsiification est envisagé : il permet la propagation des ondes à travers certains matériaux, ainsi que la possibilité pour le générateur d'être tenu « à distance » par une propagation des ondes dans des guides d'onde.

Cette thèse balaye donc les liens entre la physico-chimie des systèmes diphasiques (Chapitre 3) et leur séparation dans un premier temps, puis s'attache à mesurer et modéliser les propriétés électromagnétiques des fluides et émulsions employés afin de prédire leur échauffement sous irradiation micro-ondes (Chapitre 4). Des expériences sont ensuite entreprises pour valider expérimentalement l'effet d'un chauffage micro-ondes sur la séparation continue des émulsions (Chapitre 5), accompagnées de simulations de propagation du champ électromagnétique dans les appareils employés (Chapitre 6). D'autres simulations sont ensuite effectuées sur des géométries simples, dans le but de préfigurer ce que pourrait être un séparateur micro-ondes à échelle pilote ou semi-industrielle (Chapitre 6 également). Enfin, des conclusions sur le travail de thèse, ainsi que des Annexes ouvrant des perspectives, sont présentées.

2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Contexte : Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération unitaire de chimie séparative lors de laquelle deux phases immiscibles sont mises en contact afin de procéder à un échange de matière. L'objectif d'une telle opération est de séparer certaines espèces chimiques en solution, en jouant sur leur différence d'affinité avec un solvant d'extraction (Cote, 2017). Elle est pratiquée dans le cycle du combustible nucléaire, pour la récupération des éléments recyclables (Uranium, Plutonium) du combustible usé, ainsi que dans d'autres procédés industriels tels que l'extraction de principes actifs dans l'industrie pharmaceutique, l'extraction sélective de métaux, ou encore la désalinisation du pétrole par mise en contact avec de l'eau. En mettant en contact la solution initiale et le solvant d'extraction, les espèces les plus solubles dans le solvant d'extraction vont s'y transférer. On peut ainsi séparer des espèces chimiques en choisissant convenablement le solvant d'extraction. Le « débit de matière » d'une phase vers l'autre est en revanche piloté par l'aire interfaciale, et requiert donc une mise en dispersion d'une phase sous forme de gouttes dans l'autre phase. En fonction du rôle joué respectivement par la phase aqueuse ou organique dans l'émulsion (phase continue ou dispersée), on parlera de fonctionnement aqueux continu (FAC) ou de fonctionnement organique continu (FOC).

2.2 Principe de l'extraction liquide-liquide

Dans les opérations d'extraction liquide-liquide, l'objectif est de transférer un soluté (représenté dans la figure suivante en rouge) du solvant 1 au solvant 2, dans lequel le soluté est préférentiellement soluble.

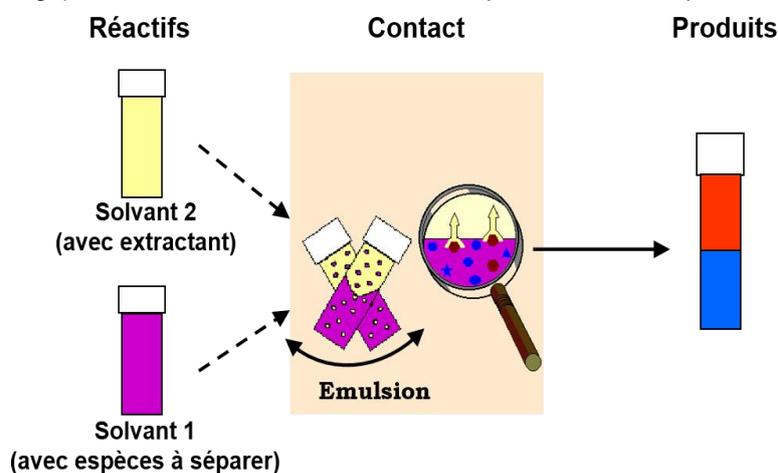


Figure 2-1 : Principe de l'extraction liquide-liquide, issue de (Roussel, 2016)

Le flux d'extraction des espèces d'une phase vers l'autre est notamment contrôlé par l'aire interfaciale entre les deux phases. Afin d'augmenter la surface d'échange spécifique (par unité de volume du mélange), les opérations d'extraction liquide/liquide sont effectuées par le biais d'une mise en émulsion des deux phases. Dans une émulsion de gouttes sphériques de diamètre D , l'expression du volume de phase dispersée en fonction des diamètres des gouttes d'une part, et de la fraction de phase d'autre part, combiné avec la définition de l'aire interfaciale par unité de volume ($a = A / V$) l'aire interfaciale par unité de volume a est donnée par la relation (Roussel, 2016) :

$$a = \frac{6 \beta}{D}$$

Équation 2-1

Où β représente la fraction volumique de phase dispersée : $\beta = V_{\text{disp.}} / V_{\text{total}}$, et D est le diamètre des gouttes. On recherche donc, pour l'étape du transfert de matière, à former des gouttes de petit diamètre, augmentant ainsi l'aire interfaciale.

Comme l'état dispersé est un état plus énergétique que l'état séparé, en raison du coût énergétique de l'interface, les émulsions sont des systèmes instables, et leur évolution se fera dans le sens d'une séparation. La non-stabilité thermodynamique des émulsions peut être analysée par le biais du changement d'énergie de Gibbs $\Delta G_{\text{form.}}$ lors de la formation de l'émulsion :

$$\Delta G_{\text{form.}} = \gamma \Delta A - T \Delta S$$

Équation 2-2

Avec A l'aire interfaciale totale, γ la tension interfaciale, T la température et S l'entropie. Si cette valeur est positive, l'évolution se fera spontanément vers l'état séparé. En revanche, si cette valeur est négative, une émulsification spontanée est possible. En général, le terme $\gamma \Delta A$ associé à l'énergie interfaciale domine le terme $T \Delta S$, sauf en cas de tension interfaciale proche de 0.

Bien que les émulsions soient thermodynamiquement instables, la cinétique de séparation des phases est bien souvent limitante dans les procédés d'extraction liquide-liquide. La séparation met en œuvre plusieurs mécanismes et plusieurs échelles : sédimentation (déplacement vertical et accumulation des gouttes sous l'effet de leur différence de masse volumique avec la phase continue), drainage de la phase continue séparant les gouttes, puis enfin, coalescence entre gouttes (combinaison de deux gouttes après la rupture du film de phase continue les séparant) et réunion en un seul volume de phase initialement dispersée. Ces phénomènes, et leur compréhension actuelle, seront détaillés en Section 2.4.

2.3 Appareils d'extraction liquide-liquide

En pratique (dans l'industrie), les opérations d'extraction liquide-liquide sont effectuées avec des appareils spécifiques, répondant chacun à des critères comme leur encombrement, leur résistance aux pollutions solides ou leur facilité d'exploitation / maintenance. Ce qui suit est une présentation sommaire de certains appareils classiques d'extraction liquide-liquide, ainsi que des problématiques associées à une coalescence trop lente dans chacun d'eux.

Quelle que soit la technologie choisie, l'appareil devra réaliser les trois fonctions essentielles d'un procédé d'extraction liquide-liquide :

- Création de l'aire interfaciale (émulsification)
- Séparation des phases (démulsification)
- Circulation des phases dispersée et continue.

On présente donc ici deux grandes familles d'appareils :

Mélangeur-Décanteur :

Le mélangeur décanteur est l'appareil d'extraction liquide-liquide le plus simple, conceptuellement. Une chambre de mélange, dans laquelle tourne un mobile d'agitation, crée la surface d'échange entre les phases par rupture progressive des gouttes de phase dispersée, et déverse l'émulsion ainsi produite dans une chambre de décantation. La séparation des phases se fait uniquement par décantation gravitaire, et les phases à nouveau séparées se déversent chacune dans une surverse adaptée.

La coalescence dans le décanteur peut être aidée par le biais de grilles constituées d'un matériau facilement mouillable par la phase dispersée, hydrophobes en FAC, hydrophiles en FOC, qui favorise l'accumulation de la phase dispersée à leur surface. La « mouillabilité » d'un solide par chacune des phases est typiquement appréciée par une mesure de l'angle de contact entre l'interface liquide-liquide, formé par ces dernières, et la surface solide.

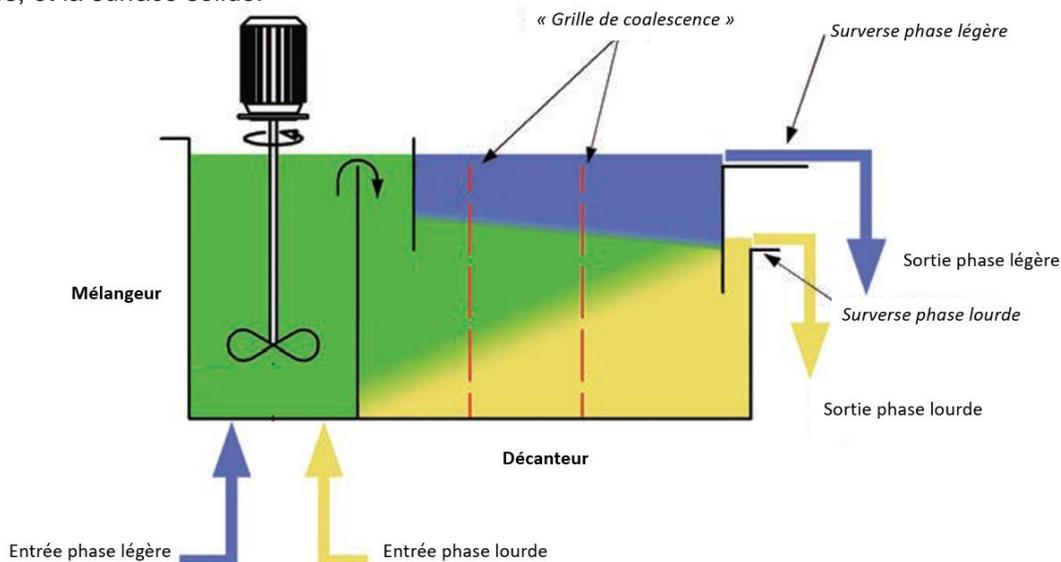


Figure 2-2 : Schéma de principe d'un étage de mélangeur décanteur, traduit de <https://en.m.wikipedia.org/wiki/Mixer-settler>

Quelques notions de pilotage :

En fonctionnement, la hauteur de l'interface entre phase organique et phase aqueuse est pilotée par les hauteurs de surverses et les masses volumiques des deux phases. La pression en fond de décanteur peut se calculer de deux manières différentes, en appliquant la relation de la statique des fluides dans la surverse lourde et dans le bassin de décantation (en supposant que les sorties de chaque phase se font toutes deux à pressions égales), il vient alors, avec h_a et h_o les hauteurs des surverses aqueuses et organiques :

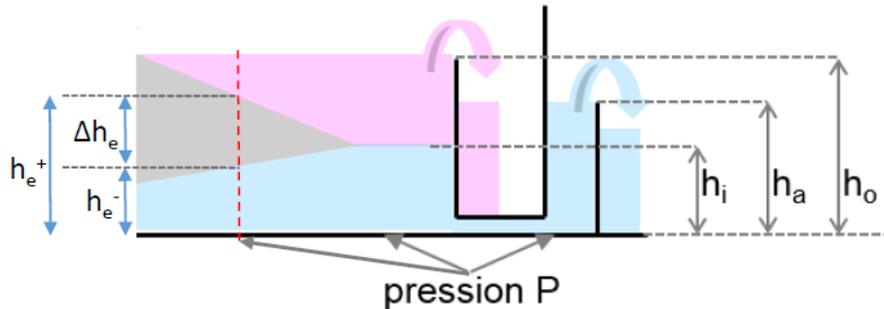


Figure 2-3 : Position des interfaces au sein d'un décanteur horizontal

$$P(z=0) = g \rho_a h_a = g \rho_a h_i + g(\rho_o h_o - \rho_o h_i)$$

Équation 2-3

D'où l'on peut extraire la hauteur de l'interface :

$$h_i = \frac{\rho_a h_a - \rho_o h_o}{\rho_a - \rho_o}$$

Équation 2-4

La Figure 2-3 illustre une situation de séparation favorable : la coalescence n'est pas limitante et la couche d'émulsion décroît avec la distance à l'entrée du décanteur. En revanche, dans les situations où la coalescence est limitante, une couche d'émulsion d'épaisseur quasi constante se forme, dans laquelle la coalescence progresse lentement.

Si la coalescence est trop lente, la dispersion occupe une épaisseur trop importante dans le décanteur et une des surverses, ou les deux, peuvent évacuer une partie de la dispersion non coalescée. Cet entraînement d'une phase dans la surverse réservée à l'autre phase pose problème dans le procédé. En effet, en fonction des modes de fonctionnement, l'entraînement d'une partie de phase continue dans la phase dispersée (par manque de coalescence) ou d'une partie de la phase dispersée dans la phase continue (par manque de sédimentation) entraîne ou bien une perte d'efficacité de purification, ou bien une perte de rendement de récupération.

Colonne pulsée :

La colonne pulsée est un appareil d'extraction liquide-liquide non compartimenté, dans lequel l'écoulement des phases est dû uniquement à leur différence de masses volumiques. Les fonctions de création de surface d'échange, de circulation des phases et de séparation sont toutes réalisées en même temps dans le fût de la colonne. La pulsation, couplée à la présence de garnissage, permet la rupture des gouttes. La coalescence a lieu dans le décanteur, partie élargie se trouvant au sommet ou au bas du fût de la colonne.

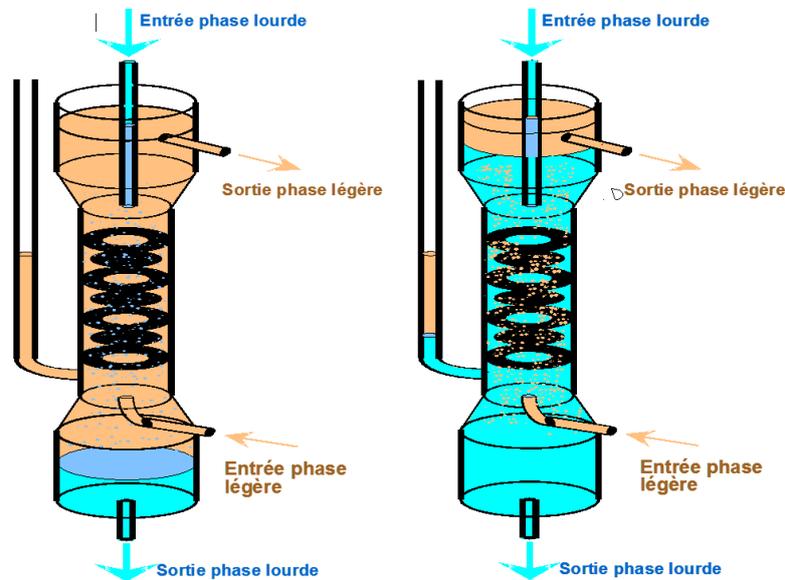


Figure 2-4 : Schéma de principe d'une colonne pulsée. Gauche : phase organique continue, droite : phase aqueuse continue.

Dans une colonne pulsée, la circulation des deux phases s'effectue à contre-courant : la phase lourde entre en haut du fût de la colonne et en ressort par le bas. A l'inverse, la phase légère entre par le bas du fût, et ressort par le haut. On utilisera l'expression « décanteur » pour faire référence à la zone de tranquillisation où les gouttes de phase dispersée coalescent, du côté de l'évacuation de la phase dispersée. A l'inverse « zone de désengagement » sera le terme consacré pour faire référence à la zone de tranquillisation du côté de l'évacuation de la phase continue. Ainsi, en FOC, le décanteur est en bas de colonne et la zone de désengagement en haut. A l'inverse, en FAC, le décanteur est en haut, tandis que la zone de désengagement est en bas.

Sur la Figure 2-4 les tubes à gauche des colonnes illustrées sont les jambes de pulsation, qui sont alternativement mises sous pression puis redétendues à la pression atmosphérique afin de faire subir des mouvements de va et vient (en plus de la circulation liée aux débits) aux fluides présents dans la colonne, provoquant la rupture des gouttes.

Quel que soit le type d'appareil choisi pour réaliser les opérations d'extraction, la séparation des phases doit avoir lieu pour récupérer chaque phase. La séparation liquide-liquide est toujours l'association de deux mécanismes élémentaires : d'une part, la sédimentation (en FOC) ou le crémage (en FAC), migration des gouttes sous l'effet de leur différence de masse volumique avec la phase continue, puis, la coalescence, réunion de deux gouttes en une seule ou à la réunion d'une goutte avec l'homophase. On détaille dans les sections suivantes les modélisations de ces différents phénomènes disponibles dans la littérature.

2.4 Séparation liquide-liquide

Les procédés industriels faisant usage d'une mise en émulsion limitée dans le temps (par opposition à des émulsions voulues stables) nécessitent la séparation rapide de cette dernière afin de garantir leur efficacité en termes de temps et de coûts. C'est le ou les procédés de séparation d'une émulsion en deux phases claires distinctes qu'on nommera « séparation liquide-liquide ».

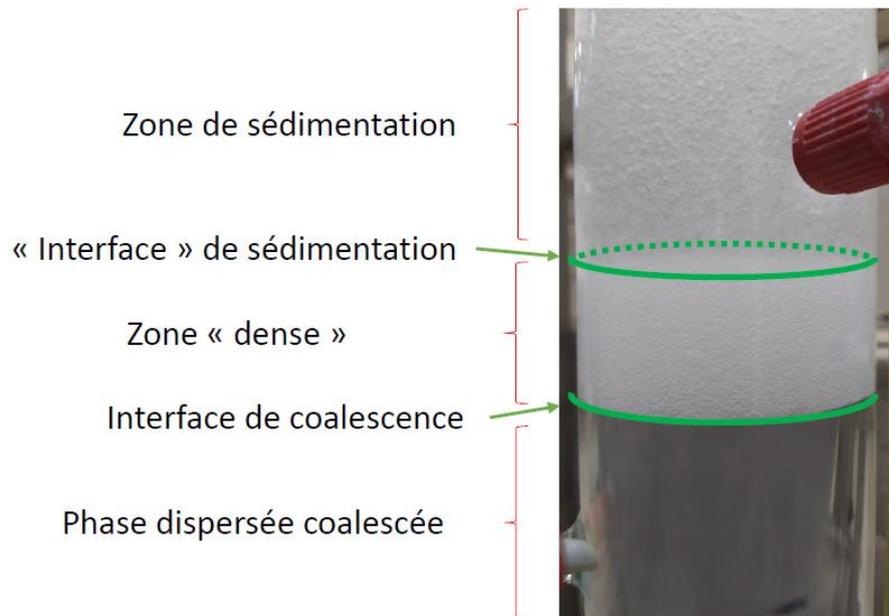


Figure 2-5 : Nomenclature pour les régions et les interfaces lors d'une séparation liquide/liquide, exemple du décanteur d'une colonne pulsée en FOC ; décanteur bas.

Quel que soit le sens de l'émulsion décrite, le terme de sédimentation sera utilisé dans le reste du document pour faire référence au phénomène de chute ou de remontée des gouttes sous l'effet de leur différence de masse volumique avec la phase continue.

Le pilotage des séparateurs liquide-liquide industriels requiert la connaissance des positions des interfaces entre la ou les phases claires et la dispersion, ceci afin de garantir que la situation d'entraînement de phase ne se présente pas.

A l'échelle laboratoire, le suivi des interfaces peut être effectué visuellement, moyennant l'ouverture d'une fenêtre dans l'appareil. Industriellement, les interfaces peuvent être suivies par plusieurs méthodes (Leybros, 2004) : Mesures de pressions différentielles (plusieurs capteurs de pression étagés permettent de déterminer la densité moyenne des fluides contenus entre deux capteurs, et donc la position de l'interface), électrodes capacitatives ou de conductivité (les phases aqueuses étant conductrices), et enfin par détection acoustique ou densimétrie gamma.

Les décanteurs de colonnes, étant donné leur aspect essentiellement 1D, se prêtent plus facilement à la modélisation que les bassins de décantation des mélangeurs décanteurs, où les variations doivent être suivies le long de deux axes. De plus, seule la phase continue circule dans ces décanteurs : entre le point d'entrée de la phase continue et la surverse de phase dispersée, le seul écoulement présent est celui de phase dispersée :

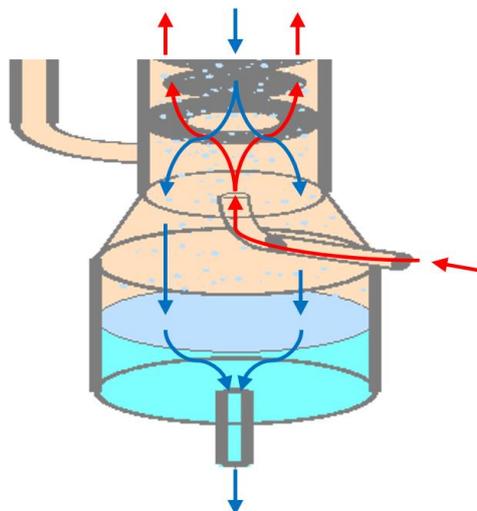


Figure 2-6 : Cheminement des phases dans un décanteur de colonne, fonctionnement organique continu. Phase continue en rouge, dispersée en bleu. Seule la phase dispersée circule dans le pot de décantation.

2.4.1 Phénomènes élémentaires

L'objectif de ce sous-chapitre est de présenter l'ensemble des phénomènes pouvant intervenir dans les opérations de séparation liquide – liquide. Une attention particulière sera donnée aux phénomènes de

coalescence, ceux-ci étant bien souvent limitants dans le traitement des émulsions issues d'opérations d'extraction liquide-liquide.

Les trois phénomènes élémentaires indétectables dans la séparation liquide-liquide sont la sédimentation, le drainage de la phase continue de l'émulsion ainsi formée (écoulement de phase continue dans les canaux formés entre trois gouttes), puis le drainage des films plats séparant deux gouttes et enfin la coalescence : rupture des films séparant les gouttes et réunion de celles-ci. En pratique, ces phénomènes se déroulent en parallèle, en particulier dans les séparateurs continus.

2.4.1.1 Sédimentation

Dans la zone de sédimentation, les gouttes chutent ou remontent sous l'effet de leur différence de masse volumique avec la phase continue. La vitesse d'une particule sphérique, rigide, sous le seul effet de son poids et de sa poussée d'Archimède, dans une phase continue immobile, de viscosité μ_c et infinie est donnée par Stokes (Stokes, 1851) :

$$V_s = \frac{2 \Delta \rho g}{9 \mu_c} R^2$$

Équation 2-5

Un premier raffinement de cette équation de Stokes consisterait à prendre en compte le caractère fluide des gouttes (constituées d'un fluide de viscosité μ_c), permettant une circulation interne, une interface mobile, moins de dissipation et donc une vitesse de remontée plus élevée (Clift, Grace, & Weber, 1978) :

$$V_{HR} = \frac{2 \Delta \rho g}{9 \mu_c} R^2 \frac{\mu_d + \mu_c}{\mu_d + (2/3)\mu_c}$$

Équation 2-6

L'expérience pratique acquise, en revanche, tend à valider la loi de Stokes pour des gouttes dans les situations d'extraction liquide-liquide. La composition des phases dans ces situations, avec souvent une molécule d'extraction ayant un caractère tensio-actif tendant à rigidifier l'interface, pourrait expliquer ce constat expérimental, l'interface ne transmettant pas les contraintes entre les deux phases liquides et empêchant ainsi la mise en place de la circulation à l'intérieur de la goutte.

Ces phénomènes de « rigidification » des interfaces, anecdotiques lors de la phase de sédimentation (les vitesses de Stokes (Équation 2-5) et d'Hadamard (Équation 2-6) ne différant qu'au maximum d'un facteur 3/2), pourront en revanche grandement influencer les phénomènes élémentaires limitants que sont le drainage et la rupture du film séparant deux gouttes.

Un deuxième raffinement, plus pertinent pour les opérations d'extraction liquide-liquide, est cette fois de prendre en compte l'influence des gouttes voisines sur le déplacement de la goutte considérée. En effet, la zone de sédimentation contient un grand nombre de gouttes, occupant une fraction non négligeable de la section du séparateur.

Une fois les gouttes au contact les unes des autres, une émulsion dense est formée. La Figure 2-7 montre la géométrie typique formée par les gouttes d'une émulsion (ou les bulles d'une mousse). En fonction de la hauteur dans le matelas et de l'avancement du drainage de la phase continue prise entre les gouttes, celle-ci se déforme d'une forme sphérique vers une forme polyédrale. Se forment alors des canaux (« Plateau Borders » en anglais) aux arrêtes formées entre trois gouttes, et des films plats aux faces formées entre deux gouttes. La phase continue doit être drainée de ces volumes jusqu'à l'atteinte d'une épaisseur suffisamment faible des films pour engendrer la coalescence des gouttes deux à deux.

2.4.1.2 Drainage des canaux

Un certain nombre de travaux décrivent l'évolution des mousses (et par extension des émulsions) en appliquant des bilans de masse et de quantité de mouvement à la phase continue s'écoulant entre les gouttes. En effet, l'évacuation progressive de la phase continue de l'émulsion (phénomène désormais désigné par drainage) favorise l'amincissement des films et, in fine, leur rupture.

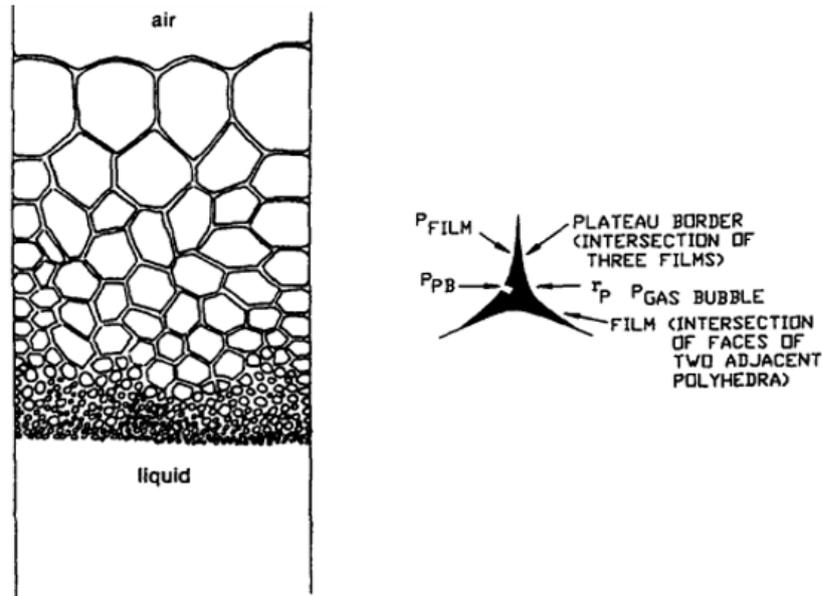


Figure 2-7 : Géométrie d'une émulsion / mousse concentrée (gauche) et canal de phase continue à l'intersection de 3 films (droite), issu de (Bhakta & Ruckenstein, 1997)

Lorsque les gouttes entrent en contact, la phase continue forme, entre les gouttes, un réseau de canaux et de films. Sous l'effet de la gravité et de la différence de masse volumique entre les phases, ce volume de phase continue se draine progressivement. Trois contributions sont alors à prendre en compte pour décrire l'écoulement de la phase continue, la gravité, la pression capillaire due aux déformations des interfaces, et enfin la dissipation visqueuse (Bhakta & Ruckenstein, 1997) (Stone, Koehler, Hilgenfeldt, & Durand, 2002).

- **Gravité**

Une première contribution à l'évolution spatiale de la pression dans la phase continue vient de la gravité :

$$\frac{\partial P_{cg}}{\partial z} = \rho_c g$$

Équation 2-7

Où P_{cg} désigne la contribution de la gravité aux gradients de pression dans la phase continue, ρ_c la masse volumique de la phase continue.

- **Pression capillaire**

Localement, dans les canaux formant les arêtes entre les gouttes, l'interface déformée prend un rayon de courbure plus important que celui de la goutte d'origine. Si cette courbure varie avec la hauteur dans la dispersion (gouttes moins déformées proches de la phase continue, et plus déformées proches de l'interface de coalescence), ce gradient de courbure des interfaces crée alors un gradient de pression.

$$\frac{\partial P_{cL}}{\partial z} = \frac{\partial P_d}{\partial z} - \frac{\partial \left(\frac{\gamma}{r_{PB}} \right)}{\partial z}$$

Équation 2-8

Où P_{cL} représente la contribution de ces interfaces courbées (pression de Laplace) à la pression totale de la phase continue, P_d la pression de la phase dispersée, et r_{PB} le rayon de canaux formés entre trois gouttes (voir Figure 2-7).

Dans le cas des mousses, où la phase dispersée est constituée de gaz, la masse volumique du gaz est négligée et sa pression est supposée constante. A l'inverse, dans les émulsions, la pression dans la phase dispersée pourra probablement être supposée décrite par la loi de l'hydrostatique (les films séparant les gouttes n'étant ni courbés, ni assez épais pour contribuer aux variations de pression).

- **Perte de charge par écoulement visqueux**

L'écoulement à travers les canaux donne lieu à une perte de charge, due à la viscosité de la phase continue. Celui-ci est typiquement décrite de deux manières différentes : La première est effectuée en idéalisant les canaux entre les films comme des canaux verticaux d'une section donnée, comme c'est le cas chez Verbist (Verbist & Weaire, 1994) :

$$\frac{\partial P_{\text{cm}}}{\partial z} \propto \frac{\eta^* u}{A}$$

Équation 2-9

Où P_{cm} représente la contribution de pertes de charge visqueuses à la pression totale de la phase continue et la constante de proportionnalité est choisie comme égale à l'aire du canal A , tout en prenant pour la viscosité une nouvelle notation η^* , dans laquelle sont prise en compte les influences des variations de contraintes interfaciales.

L'autre approche plus complète de la contribution visqueuse est effectuée en idéalisant l'assemblage des gouttes comme un milieu poreux dont la perméabilité doit être décrite. La description de la perméabilité des mousses est investiguée par Pitois et son groupe de recherche (Pitois, Lorenceau, Louvet, & Rouyer, 2009) puis à nouveau dans (Rouyer, Pitois, Lorenceau, & Louvet, 2010).

Verbist dérive des considérations précédentes une équation aux dérivées partielles, simple, pour décrire l'évolution de la fraction de liquide contenue dans une mousse, sous l'hypothèse d'une fraction de phase continue très réduite (mousse « sèche »). Dans ce cadre, seule est traitée la phase continue, aussi, dans les Équation 2-10 à Équations 2-13, les indices habituellement utilisés pour distinguer les deux phases sont abandonnés.

Partant de la conservation du volume de phase liquide, Verbist arrive au résultat suivant pour un réacteur fermé :

$$\frac{\partial A(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial A(z, t)u(z, t)}{\partial z} = 0$$

Équation 2-10

Cette équation traduit l'équilibre entre variation du contenu en phase continue du volume (terme $\partial A/\partial t$), et échange avec les volumes voisins (terme d'échange $\partial(Au)/\partial x$). La grandeur $A(z)$ correspondant à l'aire du canal, occupée par la phase continue.

Avec un bilan des contributions à la pression dans le liquide précédemment évoquées (gravité, pression de Laplace et dissipation visqueuse) :

$$\rho g - \frac{\partial}{\partial z} P_L - \frac{\mu u}{A} = 0$$

Équation 2-11

L'équation de drainage devient, après avoir été adimensionnée :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\alpha^2 - \frac{\sqrt{\alpha}}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \right)$$

Équation 2-12

Où :

$$\alpha = \frac{A}{z_0^2}, \xi = \frac{z}{z_0}, \tau = \frac{t}{t_0}, t_0 = \frac{\mu}{\sqrt{C\gamma\rho g}}, z_0 = \sqrt{\frac{C\gamma}{\rho g}}$$

Équations 2-13 : variables adimensionnées pour l'équation du drainage

C est une constante géométrique de proportionnalité entre la racine carrée de A et r_{PB} .

Ces équations traduisent donc l'évolution de la fraction de phase continue dans le temps et l'espace, en réacteur fermé. A priori, l'ajout de termes sources et/ou de conditions aux limites appropriées dans ces équations permettrait également de modéliser les décanteurs continus.

Concernant ses limites, ce modèle ne décrit que l'écoulement de la phase continue au travers d'un canal idéalisé. En particulier, la seule variable suivie, est l'aire d'un canal. L'idée principale étant la contribution de la pression de Laplace à s'opposer à l'écoulement de phase continue.

On trouve chez (Stone, Koehler, Hilgenfeldt, & Durand, 2002) une description plus complète de la géométrie des canaux et des films, notamment les relations liant le diamètre des gouttes, les rayons des canaux, leur longueur et la fraction de phase liquide contenue dans les mousses. Les auteurs s'attachent également à faire le lien avec le problème du drainage des films et de leur éventuelle coalescence. Leur approche du drainage diffère également de celle de Verbist et Weaire (Verbist, Weaire, & Kraynik, 1996), puisque le réseau de canaux est approximé par un milieu poreux, dont il faut alors déterminer la perméabilité hydraulique.

2.4.1.3 Drainage des films et coalescence

Lorsque deux gouttes entrent en contact, soit lors d'un contact momentané dans un bac agité / fût de colonne pulsée, soit de manière permanente dans la zone dense d'un décanteur, la phase continue séparant les deux gouttes forme un film. Dans le comportement de séparation vu à l'échelle globale, le principal paramètre à évaluer concernant la coalescence est le temps de coalescence entre deux gouttes,

ou entre une goutte et la phase dispersée coalescée. Ce temps de coalescence est, très généralement, défini comme la somme de trois temps : temps d'approche des gouttes, temps de drainage du film, et enfin temps de réunification des deux gouttes après rupture du film. Ce sous chapitre résume les modèles utilisés pour calculer ce temps de coalescence dans le cadre d'une émulsion au repos. Dans le cadre des décanteurs, en particulier dans les situations où la coalescence limite le procédé, c'est le temps de drainage qui domine les autres.

La géométrie et la surface de ce film seront déterminantes pour le temps de drainage : elle est le résultat d'une compétition entre les forces tendant à déformer la goutte (gravité principalement, contraintes visqueuses ou turbulentes dans le cadre du problème de rupture des gouttes) et la tension interfaciale, qui tend à minimiser la surface de la goutte, autrement dit à la rendre sphérique.

Plusieurs situations existent alors (que l'on retrouve décrites par Chesters (Chesters, 1991)) :

Dans le cas limite où la tension interfaciale domine les autres forces, les gouttes restent sphériques, le drainage se résume uniquement à la description de l'écoulement de phase continue entre deux sphères, sous l'effet d'une force tendant à rapprocher ces sphères. Cette situation (idéale) où les forces dues à la tension de surface dominent les forces déformant les gouttes arrive en particulier pour de très petites gouttes. Dans le cas réel, la géométrie des gouttes déformées est plus complexe.

2.4.1.3.1 Déformation des gouttes, formation de films

Si les gouttes sont déformables, les deux interfaces définissent alors un film de phase continue plan, séparant les deux gouttes (voir Figure 2-8). Ce film doit alors se drainer progressivement jusqu'à une épaisseur de rupture. La géométrie des interfaces séparant les gouttes exerce une influence déterminante sur la séparation, comme illustré dans les sous-sections suivantes.

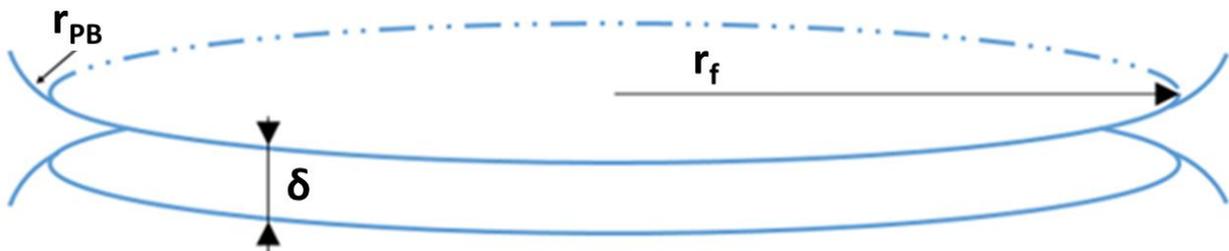


Figure 2-8 : Modèle simplifié du film de phase continue séparant deux gouttes, et notations associées

Une première approximation de la surface du film formé entre une goutte seule et l'interface de coalescence, supposée plane et indéformable en dessous d'elle, s'obtient en équilibrant le poids de la goutte et le produit de sa pression interne par la surface du film idéal en question.

Le poids effectif (poids – poussée d'Archimède) s'écrit :

$$p_{goutte} = \Delta\rho g \frac{4\pi}{3} R^3$$

Équation 2-14

La pression interne de la goutte, donnée par la formule de Laplace, s'écrit :

$$P_{Laplace} = \frac{2\gamma}{r_{PB}}$$

Équation 2-15

En supposant que le film formé est un disque, et que le rayon r_{PB} est comparable au rayon initial de la goutte, on déduit, en équilibrant le poids de la goutte avec le produit de sa pression interne avec la surface du disque de contact, le rayon du disque de contact entre la goutte et l'interface supposée dans un premier temps indéformable :

$$r_f = R^2 \sqrt{\frac{2\Delta\rho g}{3\gamma}}$$

Équation 2-16

Cette solution est aussi utilisée par Chesters (Chesters, 1991), à une différence près : pour gagner en généralité, la force F entraînant le drainage n'est pas identifiée au poids de la goutte mais laissée telle quelle, permettant de décrire le rayon du film lorsque des forces inertielles (collisions entre deux gouttes) entrent en jeu dans la formation du film.

On reconnaît dans l'équation précédente la longueur capillaire :

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$$

Équation 2-17

Evidemment, cette relation approximative ne décrit la déformation du film que pour une goutte isolée en contact avec une interface plane indéformable. Cette relation n'est plus vérifiée dans des situations plus complexes, par exemple, une goutte chutant à l'interface de coalescence d'un décanteur, déformable cette fois. Néanmoins, les contributions à la surface du film des paramètres physico-chimiques de l'émulsion (différence de masse volumique et tension interfaciale) sont bien explicitées dans cette relation.

Aussi, pour une goutte à l'interface zone dense – phase dispersée coalescée, la déformation sera le résultat de l'équilibre entre la pression interne de la goutte et le poids/poussée d'Archimède de la colonne de gouttes surplombant la goutte considérée. En effet, lors de l'empilement de plusieurs gouttes, la présence d'interface plane entre celle-ci entraîne une transmission des contraintes (voir l'argument développé en Annexe 8.4, et en particulier dans la Figure 8-9 et ses paragraphes suivants pour un traitement plus complet de cette question).

2.4.1.3.2 Drainage du film de phase continue

On s'intéresse à présent aux modélisations disponibles dans la littérature pour décrire l'amincissement progressif des films ainsi formés. Si la possibilité d'une rupture du film par croissance instable de perturbations de son épaisseur est évoquée dans la littérature, les descriptions qui suivent s'attachent à décrire l'évolution d'un film d'épaisseur δ constante. Une modélisation simple de drainage asymétrique est également présentée en fin de section.

L'objectif de tous ces modèles est d'obtenir le temps mis par un film, en fonction des conditions extérieures auxquelles il est soumis et des paramètres physico-chimiques des deux phases, pour se drainer à partir du moment où il est formé.

Une fois les gouttes au contact les unes des autres, le drainage du film séparant les gouttes se déroule, sous l'effet de la pression interne des gouttes. On cherche alors à décrire cet amincissement du film dans le temps, ainsi qu'à déterminer une épaisseur critique de rupture, afin de déterminer un temps de coalescence entre deux gouttes. En modélisant, comme précédemment, le film de phase continue entre deux gouttes comme un cylindre compris entre deux disques de rayon r_f , dont l'épaisseur δ est homogène, Reynolds (Frising, Noïk, & Dalmazzone, 2006) obtient la vitesse de drainage suivante :

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{2\delta^3 F}{3\pi\mu_c r_f^4}$$

Équation 2-18

Où F est la force appliquée à l'un des disques, responsable du drainage. Dans le cas d'une séparation gravitaire, F est le poids de la goutte, ou alternativement de la colonne de gouttes surplombant l'interface. Dans d'autres circonstances, comme les séparateurs électrostatiques, F sera identifiée à la force électrique s'appliquant sur la goutte.

Les deux interfaces formant le film ont un rayon de courbure quasi-nul, de ce fait aucun saut de pression n'a lieu entre les phases au niveau des films plats. A l'inverse, les canaux formant les bords de la goutte sont fortement courbés, pourvu que le drainage de phase continue ait eu lieu. Cette différence de courbure des interfaces entraîne une différence de pression, qui est la force motrice du drainage des films dans certains modèles.

Le temps de drainage correspond alors au temps pris par le film pour se drainer de sa valeur initiale jusqu'à une épaisseur critique à laquelle le film se rompt. Les valeurs expérimentales accessibles dans la littérature pour cette épaisseur critique, variant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, semblent entrer en conflit avec les analyses théoriques, prédisant des épaisseurs critiques de l'ordre de quelques nanomètres (Kamp, Vilwoc, & Kraume, 2016).

D'autres modélisations pour obtenir le temps de coalescence existent : En effet, la géométrie prise par le film lors de son drainage ne correspond pas forcément au cas idéal axisymétrique. En pratique, le profil de l'épaisseur de film n'est pas uniforme dans l'espace, et l'intérêt est donc porté sur le minimum de cette épaisseur, souvent situé à la périphérie du film ('rim' en anglais).

Burrill et ses collaborateurs (Burrill & Woods, 1973) détaillent une méthode de mesure de l'épaisseur du film entre une goutte et une interface aqueuse-organique, en observant le motif d'interférence résultant de l'illumination par une source monochromatique du film de phase continue séparant la goutte de son interface.

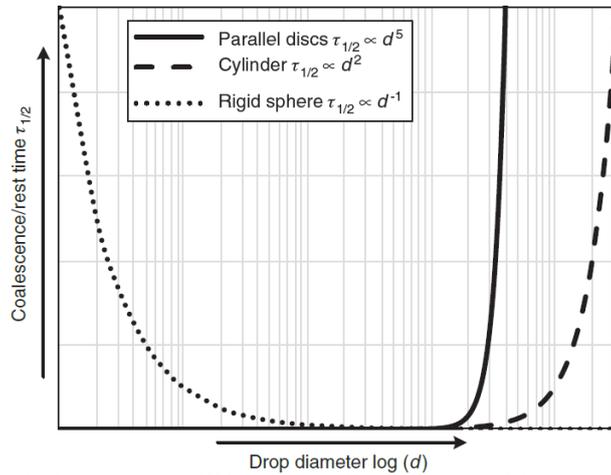


Figure 2-9 : Temps de drainage pour différents modèles, issu de (Kamp, Vilwock, & Kraume, 2016)

Dans un article où il construit tout un modèle de séparation liquide-liquide en réacteur fermé, Henschke (Henschke, Holger Schiepler, & Pfennig, 2001) choisit, en pointant le fait que de nombreux expérimentateurs observent un drainage asymétrique, un modèle de drainage combinant deux contributions. La force entrainant le drainage, qui ne s'applique pas de manière symétrique sur tout le film, est séparée en une partie symétrique s'appliquant au centre, et une partie excentrée s'appliquant au point d'épaisseur minimale du film. Dans ces calculs, l'hypothèse des interfaces immobiles est faite.

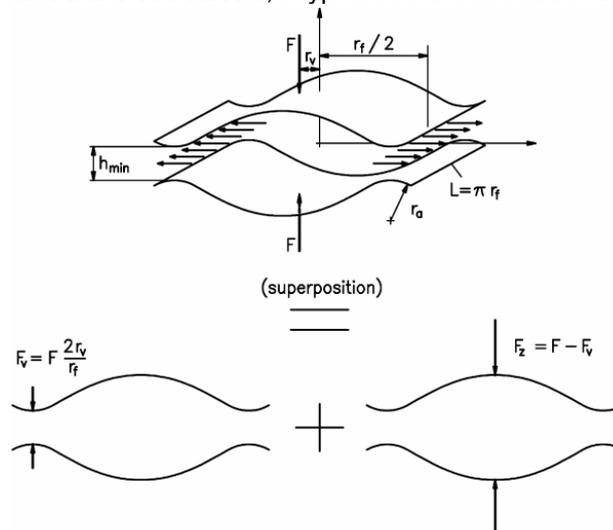


Figure 2-10 : Modélisation du drainage proposée par (Henschke, Holger Schiepler, & Pfennig, 2001)

La vitesse de drainage du film telle qu'entraînée par la composante symétrique de la force est alors donnée par :

$$\frac{d\delta_{\min}}{dt} = -0.812 \frac{\gamma}{\mu_c r_{PB} r_f^2} \delta_{\min}^3$$

Équation 2-19

Où r_a désigne le rayon de courbure de l'interface formant les canaux entre les gouttes.

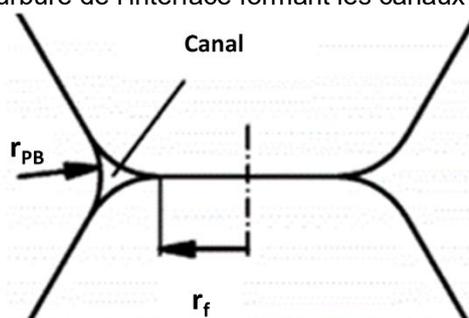


Figure 2-11 : Rayon de courbure de l'interface formant le canal de phase continue séparant deux gouttes

La vitesse de drainage du film entraînée par la composante asymétrique de la force est, quant à elle, donnée par :

$$\frac{d\delta_{\min}}{dt} = -\frac{2F_v}{3\pi\mu_c L} \left(\frac{\delta_{\min}}{r_{PB}}\right)^{3/2}$$

Équation 2-20

En substituant à la force son expression, liée à la déformation des gouttes par le biais du rayon r_a , et à la longueur L la circonférence du disque de drainage, puis en intégrant l'équation obtenue de $\delta_{\min} = \infty$ à $\delta_{\min} = \delta_{\text{crit}}$, les auteurs proposent finalement, comme temps de coalescence τ_b :

$$\tau_b = \frac{3\pi\mu_c r_{PB}^{5/2}}{2\gamma r_f r_v^* \delta_{\text{crit}}^{1/2}}$$

Équation 2-21

Où δ_{crit} désigne l'épaisseur de rupture du film, épaisseur telle que les contraintes de van der Waals et celles dues à la pression de Laplace s'équilibrent, et r_v le paramètre d'asymétrie dans la force motrice du drainage (voir Figure 2-10).

Le temps de coalescence à l'interface de gouttes isolées est également aisément examinable, en déposant une goutte pendant d'une aiguille à proximité immédiate de l'interface, mais présente toujours un aspect stochastique. Cette expérience sera présentée plus en détail dans le sous chapitre relatif aux interactions électrostatiques, puisque mise en œuvre pour l'étude des interactions électrostatiques et de leur influence sur la coalescence.

Certains auteurs (Charles & Mason, 1960) (Thoroddsen & Takehara, 2000) signalent des évènements de coalescence partielle ou « coalescence en cascade », où une goutte coalesçant avec l'interface plane laisse derrière elle une goutte « fille », résultant de la déformation de la goutte mère lors de sa réunion avec son homophasé.

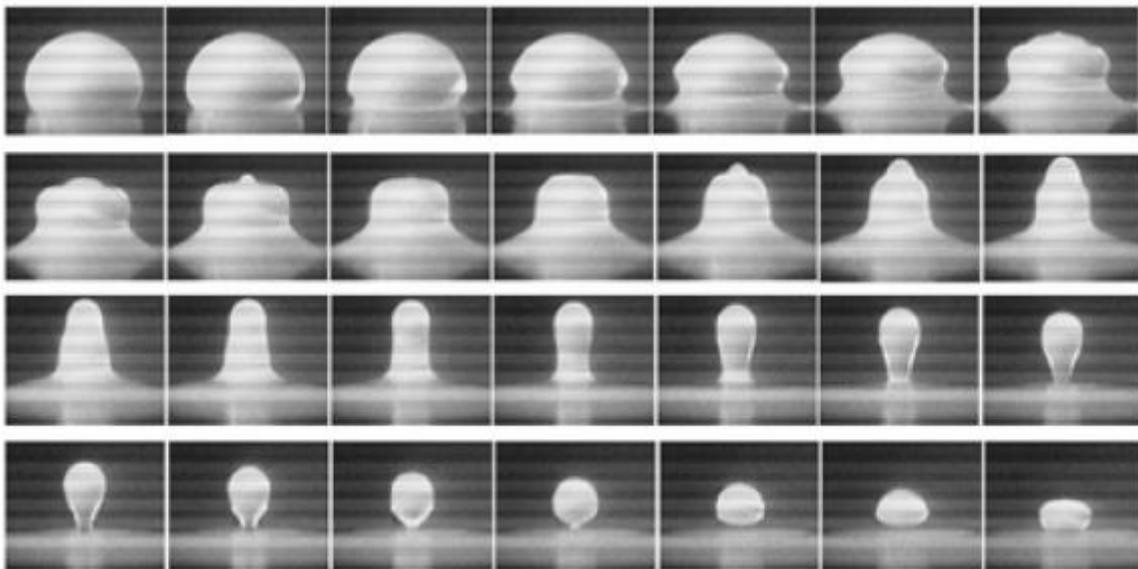


Figure 2-12 : Coalescence partielle d'une goutte reposant sur une interface, issu de (Thoroddsen & Takehara, 2000)

Toutes ces descriptions supposent une tension interfaciale uniforme à la surface des gouttes, et en parallèle une vitesse nulle aux interfaces phase continue – phase dispersée. En pratique, les tensio-actifs, composés responsables de la formation d'émulsions stables, entraînent des variations de tension interfaciale responsable de la stabilité des films, provoquée par le comportement élastique que confèrent ces gradients de tension-interfaciale aux films.

2.4.1.3.3 Effet des composés tensio-actifs

Les résultats présentés précédemment reposent également sur l'hypothèse d'immobilité des interfaces, c'est-à-dire que les vitesses d'écoulement s'annulent à l'interface. La « mobilité » des interfaces (Frising, Noïk, & Dalmazzone, 2006) entre les deux fluides a une influence sur le drainage du film :

- Une interface immobile correspond à la situation où l'interface résiste aux contraintes visqueuses qui lui sont appliquées par l'écoulement de la phase continue, et donc à une condition aux limites pour l'écoulement du type « no slip », vitesse d'écoulement nulle à l'interface.

- Une interface mobile correspond à la situation où l'interface transmet les contraintes entre les deux fluides : le fluide constituant la goutte va alors circuler à l'intérieur de celle-ci. Dans ce cas, la vitesse à l'interface n'est plus nulle, et les conditions aux limites pour le drainage de la phase continue n'est plus de type vitesse nulle.

On retrouve cette idée chez Bazhlekov (Bazhlekov, Chesters, & van de Vosse, 1999), qui étudie l'effet du ratio des viscosités sur le drainage du film de phase continue. Les auteurs proposent de séparer la vitesse d'écoulement de la phase continue dans le film en deux contributions :

- Une contribution en écoulement de Poiseuille, correspondant au cas précédemment évoqué où les deux interfaces sont immobiles. Le profil de vitesse dans la direction normale aux interfaces est alors parabolique.
- Une contribution en écoulement « plug », correspondant aux cas où les interfaces sont mobiles. Le profil de vitesse dans la direction normale aux interfaces est alors constant. Cette composante de la vitesse correspond à la vitesse à l'interface.

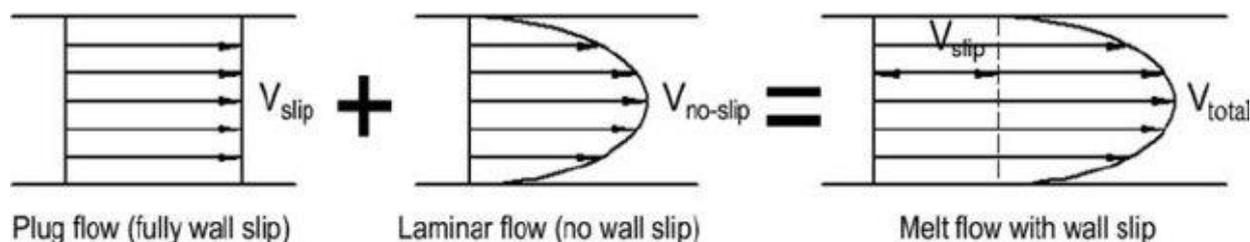


Figure 2-13 : Combinaison des vitesses pour le problème du drainage

Si les viscosités des deux phases sont comparables, ces deux contributions sont à prendre en compte. Si, en revanche, la phase dispersée est nettement plus visqueuse que la phase continue, seule la contribution parabolique sera à prendre en compte. L'hypothèse d'un écoulement n'ayant qu'une composante parabolique est à l'origine du modèle de drainage de Reynolds évoqué plus tôt.

Les composés tensio-actifs, en plus de modifier la tension interfaciale, tendent à modifier la transmission des contraintes tangentielles à l'interface : par le retard pris par ces derniers pour migrer vers l'interface depuis la phase continue, des gradients de tension interfaciale peuvent se former lors d'écoulement à l'échelle des films. Ceux-ci « rigidifient » les interfaces, l'écoulement dans le film passant du « plug flow » au « laminar flow », réduisant la vitesse de drainage des films par rapport au cas sans tensio-actifs.

Si ces effets sont a priori négligeables dans les phases de sédimentation, par les ratios volume/surface importants pour la chute ou la remontée d'une goutte, leur effet sur le drainage global de phase continue est envisageable, et leur effet sur le drainage des films séparant les gouttes fortement suspecté.

Enfin, les composés tensio-actifs (en particulier ioniques, raison de leur non-emploi dans le travail de thèse), sont également susceptibles de modifier les forces complexes (électrostatiques, de Van der Waals) entre interfaces. Ces considérations se retrouvent beaucoup dans la théorie DLVO, initialement construite pour décrire la stabilité des colloïdes, mais ne seront pas abordées ici. Une étude par le groupe de Deshiikan s'intéresse à l'effet du pH de la phase aqueuse sur la coalescence de gouttes organiques (Deshiikan & Papadopoulos, 1995), tandis que Delgado (Delgado, Gonzalez-Caballero, Hunter, Koopal, & Lyklema, 2005) présente dans un rapport de 2005 l'état de l'art en mesure et interprétation de ces mêmes phénomènes électrocinétiques (chargement des interfaces et répulsion électrostatique entre interfaces en résultant). Ces effets sont a priori pilotés par les gradients de tension interfaciale le long des deux interfaces formant le film fin.

2.4.2 Différents défauts de séparation

Après avoir présenté les différents mécanismes à l'œuvre dans la séparation des émulsions, on souhaite présenter les situations de séparation problématiques pouvant apparaître lorsqu'un de ses mécanismes se déroule à un rythme insuffisant :

2.4.2.1 Défaut de sédimentation

Bien que cette thèse s'intéresse à l'intensification de la coalescence, des défauts de sédimentation (vitesses de chute ou de remontée insuffisante) des gouttes sont possibles : Dans les mélangeurs-décanteurs, si les gouttes générées dans l'étage de mélange sont trop petites, leur entraînement par la phase continue est possible : une partie de la phase dispersée est alors entraînée par la phase continue, menant à une perte en sélectivité et / ou rendement du procédé d'extraction.

Pour certaines de ces situations, une intensification de la coalescence peut néanmoins permettre la réduction du nombre de ces petites gouttes, et ainsi être une voie de résolution du problème. C'est en particulier le cas des zones de désengagement des colonnes pulsées :

Enfin, dans les opérations d'extraction liquide-liquide, un autre défaut de sédimentation peut apparaître lors de la conduite des colonnes d'extraction : La rupture de grosses gouttes, ou bien des évènements de coalescence partielle (voir (Charles & Mason, 1960)) forment dans le fût de petites gouttes dont la vitesse de sédimentation est inférieure à la vitesse d'écoulement de la phase continue (en deçà d'un diamètre critique, la vitesse de sédimentation des gouttes est plus faible que la vitesse de circulation de la phase continue : On parle d'entraînement de la phase dispersée, qui circule avec la phase continue). : celles-ci sont alors emportées avec l'écoulement de phase continue, jusqu'à s'accumuler dans la zone de désengagement.

Dans la zone de désengagement, par conservation du débit de phase continue, on obtient l'évolution de la vitesse moyenne de la phase continue avec la section du décanteur :

$$\langle u(z) \rangle = \frac{\langle u_0 \rangle \Sigma_0}{\Sigma(z)}$$

Équation 2-22

Où $u(z)$ désigne la vitesse moyenne de phase continue à la cote z et u_0 et Σ_0 désignent respectivement la vitesse moyenne et la section dans le fût. Cette relation, évidemment, est obtenue en faisant abstraction de la présence de gouttes de phases dispersées.

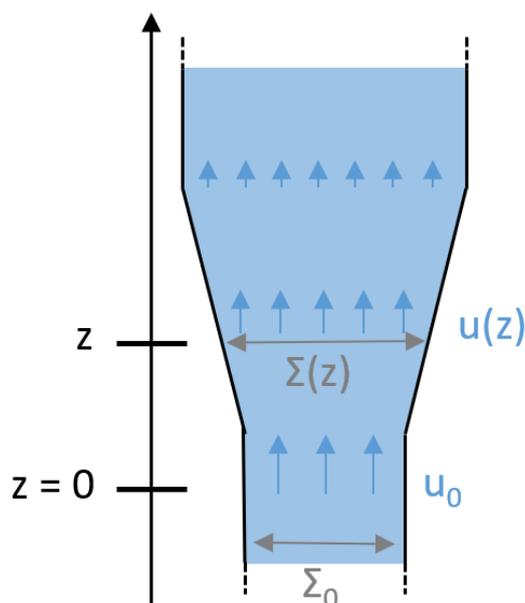


Figure 2-14 : Champ de vitesse dans la zone de désengagement

La vitesse de la phase continue dans le décanteur varie à la baisse avec la hauteur : par conservation du débit, les gouttes dont la vitesse de sédimentation est trop faible pour sédimenter dans la colonne vont alors stagner dans le décanteur, à la cote telle que leur vitesse de sédimentation et la vitesse de circulation de la phase continue sont égales et opposées. C'est cette situation qu'illustre la Figure 2-15.



Figure 2-15 : Gouttes de phase lourde entraînées dans la zone de désengagement d'une colonne pulsée (colonne en FOC)

Dans cette situation, la coalescence des gouttes présentes dans la zone de désengagement conduit à l'apparition de gouttes dont la vitesse de chute est supérieure à la vitesse de la phase continue, et donc à leur retour vers le fût de la colonne. Quand bien même cette situation a pour origine un défaut de sédimentation, qui n'est donc pas le sujet de cette thèse, la coalescence binaire des gouttes présentes dans la zone de désengagement pourrait être intensifiée par des méthodes similaires.

2.4.2.2 Défaut de drainage de phase continue et de coalescence

Dans les colonnes pulsées comme dans les mélangeurs décanteurs, un défaut de coalescence entraîne l'accumulation de gouttes de phase dispersée non coalescées : celle-ci forment, au contact les unes des autres, une « zone dense ». Les gouttes s'empilent les unes sur les autres, et, en cas de défaut de coalescence sévère, entraînent avec elle les films et canaux de phase continue vers la surverse de phase dispersée, faisant également perdre en efficacité et / ou sélectivité le procédé global.

Pour apporter un peu de nuance, on peut également, a posteriori (après emploi de la colonne décrite au Chapitre 5 et de différents tensio-actifs), faire la distinction entre deux situations problématiques :

Une première, dans laquelle un écoulement trop lent de la phase dispersée contenue dans les canaux comparé au débit de phase dispersée entrant dans le séparateur : a priori, cette situation fait principalement intervenir la viscosité de la phase dispersée, pilotant sa vitesse d'écoulement. Les canaux séparant trois gouttes ne se drainant pas assez vite, la différence de pression entre le centre et la bordure des films plats n'est pas suffisante pour amener à une coalescence rapide.

A l'opposé, on a pu constater une autre situation problématique, où les canaux se drainent, mais les films formés restent, malgré leur drainage et leur faible épaisseur, relativement résistants à la coalescence. Dans ces circonstances, des gouttes plus ou moins grosses peuvent même emporter avec elle des films extrêmement minces vers la sortie de phase dispersée, sans que l'émulsion elle-même déborde, par simple entraînement dans la phase dispersée coalescée (« *nuage inverse* »). Cette situation a été volontairement peu étudiée, puisque les problèmes de coalescence concernent souvent des matelas denses de petites gouttes, et pas l'entraînement de films minces avec de moyennes ou grosses gouttes.

Une autre conséquence pour les travaux de thèse est que lors des situations de coalescence limitante, un profil de fraction de phase devrait se mettre en place, résultant de l'équilibre entre différence de densité et gradient de pression de Laplace : sous le poids des colonnes de gouttes, celles proches de l'interface se déforment et occupent une fraction de phase plus importantes.

2.4.3 Equations bilan dans les séparateurs continus

On présente maintenant les équations bilans typiquement utilisées pour décrire l'évolution des hauteurs des différentes interfaces dans un séparateur. Ces équations font typiquement intervenir en paramètre un temps de coalescence entre les gouttes, dont la détermination a été vue dans les chapitres précédents. Le cas le plus simple, puisque considéré comme unidimensionnel spatialement, est celui du séparateur vertical (Figure 2-16) :

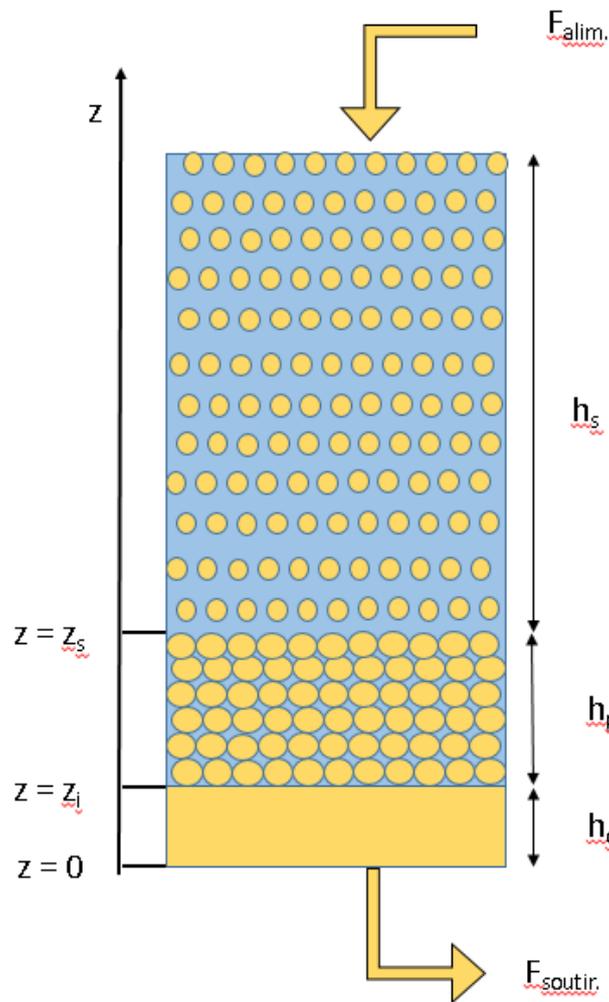


Figure 2-16 : Schéma et nomenclature pour un séparateur vertical continu

La description d'un séparateur vertical s'apparente, à bien des égards, à celle d'une séparation en réacteur fermé. En effet, dans cette configuration, l'hypothèse de système unidimensionnel (avec seule la dimension verticale) tient encore. Les principales différences sont d'une part que la zone de sédimentation occupe toute la partie haute du décanteur (en FOC), puisque le sommet du décanteur est alimenté en continu en phase dispersée depuis le fût de colonne et d'autre part que, en bas du décanteur (en FOC également), la phase dispersée coalescée est évacuée avec un débit de soutirage.

Les premiers travaux systématiques concernant la séparation d'une émulsion dans un décanteur gravitaire ont été réalisés par Jeelani et Hartland (Jeelani & Hartland, 1985).

L'objectif de leurs travaux est d'obtenir un modèle faisant le lien entre la séparation en système fermé d'une émulsion (c'est-à-dire l'évolution de la hauteur de dispersion avec le temps) et son comportement dans un séparateur en fonctionnement continu (c'est-à-dire avec une hauteur d'émulsion constante, dépendante du débit), par exemple le décanteur d'une colonne pulsée.

Certaines hypothèses simplificatrices sont faites ; les fractions de phase (dispersée β_d , ou continue β_c) sont supposées constantes dans les zones de sédimentation et dense.

Une différence notable est faite entre les systèmes à coalescence rapide, c'est-à-dire où le débit de coalescence est très supérieur au débit de sédimentation, et les systèmes où, à l'inverse, la coalescence est le phénomène limitant. Cette distinction ne s'opère qu'en réacteur fermé, un séparateur continu à l'équilibre voyant nécessairement ses débits de coalescence et de sédimentation s'égaliser. Cette distinction est aussi évoquée par Frising, Noïk et Dalmazzone (Frising, Noïk, & Dalmazzone, 2006)

Précédemment, avait été proposée par Stöner et Wöhler la relation empirique suivante (par analogie avec une réaction chimique à deux étapes (Jeelani & Hartland, 1985)) faisant le lien entre débit d'alimentation spécifique Q/A (par unité de surface / section du séparateur) et la hauteur de la couche dense d'émulsion h_p :

$$\frac{1}{Q/A} = \frac{1}{C_{h1}} \frac{1}{h_p} + \frac{1}{C_{h2}}$$

Équation 2-23

L'équation correspondante en régime instationnaire (en réacteur fermé) dérivée par les auteurs, s'écrit :

$$\frac{-1}{\frac{dh_p}{dt}} = \frac{1}{C_{h1}h_p} + \frac{1}{C_{h2}}$$

Équation 2-24

Ces deux équations permettent de déduire les paramètres (C_{h1} et C_{h2}) d'une expérience réalisée en réacteur fermé à l'aide de l'Équation 2-24 afin de prédire, avec l'Équation 2-23, le fonctionnement d'un séparateur industriel. Evidemment, les constantes de ce modèle ne sont constantes que pour un seul système Organique-Aqueux et à température donnée, et doivent donc être mesurées pour chaque système réel (avec les éventuelles pollutions tensio-actives, qui influencent drastiquement les temps de séparation).

Plus en détail, en séparation ouverte comme fermée, on a, pour le flux à l'interface de coalescence (Jeelani & Hartland, 1985):

$$f_i = \frac{2\Phi_i\beta_i D_i}{3\tau_i}$$

Équation 2-25

Ce flux correspond à l'échange de volume de phase dispersée entre les zones d'émulsion et de phase dispersée coalescée. C'est à priori ce flux qui est limitant dans toutes les situations de séparation limitée par la coalescence. Par conservation du volume de phase dispersée, on a :

$$\frac{dh_p}{dt}\beta_p = f_s - f_i$$

Équation 2-26

Avec f_s , le flux de sédimentation, entrant dans la zone dense :

$$\frac{dh_{d,coal.}}{dt} = f_i - f_{soutirage}$$

Équation 2-27

L'Équation 2-26 traduit l'évolution de la hauteur de la zone dense (zone d'émulsion), sous l'hypothèse d'une fraction de phase β uniforme dans la zone dense, tandis que l'Équation 2-27 traduit l'évolution de la zone de phase dispersée coalescée ($h_{d,coal.}$) en fond de décanteur.

Les temps de coalescence, dont les modélisations ont été détaillées au 2.4.1.3, entrent dans ces équations bilans par le biais de l'évolution des diamètres (avec le temps pour les séparateurs fermés, avec l'espace pour les séparateurs continus en régime établi, avec le temps et l'espace pour les séparateurs continus en régime variable). Henschke (Henschke, Holger Schiepler, & Pfennig, 2001) propose, comme loi d'évolution pour les diamètres :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{D}{6\tau_b}$$

Équation 2-28

Où τ_b est le temps décrit par l'Équation 2-21. Cette équation peut être adaptée aux séparateurs continus ; sous l'hypothèse d'un écoulement piston, ces diamètres sont advectés à une vitesse ne dépendant que du flux global de phase dispersée imposé au séparateur (V_D) :

$$\frac{dD}{dx} = \frac{D}{V_D 6\tau_b}$$

Équation 2-29

Séparateur horizontal :

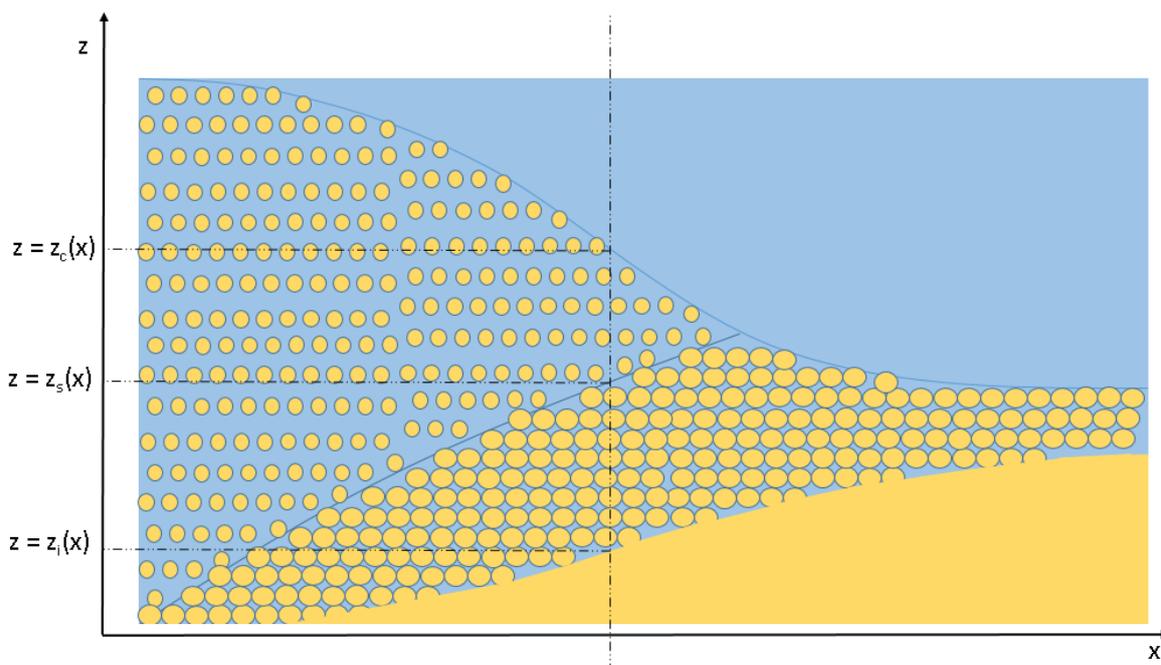


Figure 2-17 : Schéma et nomenclature pour un séparateur horizontal continu

Dans un séparateur horizontal cette fois, la description et le suivi des interfaces devront faire appel à deux dimensions d'espace, la dimension verticale, ainsi qu'une dimension horizontale, le long de laquelle les hauteurs des interfaces vont évoluer. En régime permanent et sous l'hypothèse d'un réacteur piston, l'évolution spatiale des interfaces dans un séparateur horizontal correspond à l'évolution temporelle de ces mêmes interfaces pour une séparation en réacteur fermé.

Cette approximation du réacteur piston permet de ramener le cas du séparateur horizontal aux équations présentées précédemment.

2.4.4 Effet de la température

Après cette présentation d'une grande partie des phénomènes élémentaires, on souhaite faire la synthèse des propriétés physico-chimiques influençant la séparation liquide-liquide et dont on attend une variation avec la température.

Viscosité

Comme on a pu le voir dans les différentes équations décrivant les phénomènes élémentaires, les vitesses (de drainage de la phase continue dans les canaux, mais aussi de drainage des films séparant deux gouttes) sont inversement proportionnelles à la viscosité. Une viscosité élevée (en particulier de la phase continue) retarde donc les mécanismes d'approche des gouttes menant à leur coalescence.

Densité

L'effet de la variation de densité est lui à mesurer, les phases aqueuses comme organique voient leurs masses volumiques diminuer lorsque la température augmente. Comme c'est la différence de masse volumique qui joue dans la séparation des phases, il n'est pas encore possible de conclure sur ces effets dans un cadre d'extraction liquide-liquide.

Tension interfaciale

La présence de composés tensio-actifs entraîne à la fois une réduction de la tension interfaciale et, en général, une augmentation de la stabilité des émulsions formées. En revanche, l'existence de démulsiants chimiques (composés tensio-actifs abaissant la tension interfaciale mais déstabilisant les émulsions) suggère que la considération de la tension interfaciale à l'équilibre ne suffit pas à juger de la stabilité des émulsions.

Si la tension interfaciale à l'équilibre, par sa contribution au bilan de pression dans la phase continue, détermine donc la géométrie des canaux à l'équilibre (lorsque le drainage de phase continue est terminé), l'influence de la rhéologie interfaciale (souvent modélisée comme la variation de la tension interfaciale en réponse au taux de déformation de l'interface) semble d'après de nombreux auteurs piloter le drainage du film et sa rupture éventuelle.

Autres grandeurs

Enfin, l'activation de la rupture du film, menant aux événements de coalescence, est décrite par certains auteurs (Deminière, Colin, Leal Calderon, & Bibette, 1998), comme thermiquement activée plutôt que comme le résultat du drainage jusqu'à une épaisseur critique de rupture. En mesurant l'évolution du diamètre des gouttes pour différentes températures dans des émulsions concentrées, les auteurs estiment l'énergie d'activation du processus de coalescence à partir de la fréquence d'ouverture de film par unité de surface :

$$\psi = \psi_0 e^{\frac{-E_a}{k_b T}}$$

Équation 2-30

Où cette fréquence d'ouverture de film ω est mesurée indirectement par le biais de l'évolution des diamètres :

$$\frac{\partial R}{\partial t} = C_d \psi R^3$$

Équation 2-31

Ce résultat est obtenu pour des émulsions dont la polydispersité augmente peu lors de la coalescence, et dont la première génération de gouttes a un diamètre d'environ 1 μm . En revanche, cette modélisation s'oppose aux travaux précédemment évoqués, qui donnaient le drainage, et non la rupture, comme phénomène limitant la coalescence. Ces énergies d'activation pourraient dépendre des produits employés, mais également de l'épaisseur du film.

La séparation des émulsions met en œuvre des phénomènes d'échelles temporelles et spatiales variées. A l'échelle macroscopique, l'effet principal attendu de la température est la réduction des viscosités, entraînant un drainage plus rapide de la phase continue et donc un amincissement des films plus rapide. Ceci permet d'envisager un chauffage, conventionnel ou micro-ondes, comme une méthode d'intensification de la séparation des émulsions. A l'échelle microscopique cette fois, une augmentation de température pourrait jouer sur la fréquence d'ouverture de canaux dans les films de phase continue séparant les films, par le biais de l'énergie d'activation thermique.

In fine, l'effet attendu de la température est donc, par la réduction attendue des viscosités qui accompagne un échauffement, de diminuer les temps de coalescence dans les séparateurs et donc, in fine, d'autoriser des plus grands débits à diamètre de gouttes égal.

2.5 Traitement d'émulsions sous micro-ondes

Le chapitre précédent a mis en évidence l'intérêt possible d'une augmentation de température sur la séparation des émulsions. Si la technologie de chauffage par micro-ondes présente, pour cette application, des caractéristiques intéressantes (chauffage indirect à travers des épaisseurs de verre, aisément modulable, ...), la prédiction des répartitions spatiales de l'énergie déposée requiert de s'intéresser à la propagation des micro-ondes dans la matière, ainsi qu'aux mécanismes de dépôt d'énergie.

Ce chapitre est donc d'abord dédié à la compréhension des ondes électromagnétiques, puis à leur propagation dans la matière et enfin à l'interaction qui en résulte. On s'intéressera également à leur application à des procédés, souvent de chauffage (intensification comprise de réactions chimiques), de séchage ou de pyrolyse.

2.5.1 Rappel sur les ondes électromagnétiques

Le contenu de cette section est basé sur plusieurs cours sur l'électromagnétisme disponibles en ligne (Martinazzo, 2021), sur certains éléments de (Pozar, 2012) ainsi que sur un cours de classe préparatoire centré sur les ondes électromagnétiques (Albrecht, 2017) donné au Lycée La Martinière Monplaisir (Lyon). « Micro-ondes » est le terme communément utilisé pour désigner un rayonnement électromagnétique dont la fréquence se situe entre 300 MHz et 300 GHz. Parmi les fréquences utilisées pour des applications domestiques et industrielles, la fréquence de 2,45 GHz est commune, et exploitée par exemple dans les fours à micro-ondes domestiques. A la différence d'un chauffage convectif ou radiatif thermique (comme il a lieu respectivement dans les modes chauffage tournant et grill du four), le chauffage micro-ondes peut, pourvu que les matériaux s'y prêtent, se dérouler dans tout le volume de l'échantillon à chauffer : aux fréquences micro-ondes, le rayonnement électromagnétique pénètre les matières, et dépose son énergie sur des distances allant du centimètre à quelques dizaines de centimètres dans la plupart des matières aqueuses et organiques.

Ce caractère volumique du chauffage par rayonnement micro-ondes est utilisé dans l'industrie pour chauffer les matières à cœur, dans des applications comme le séchage, la stérilisation ou la réticulation des polymères. En effet, grâce au caractère volumique mentionné, il est possible de chauffer des échantillons plus volumineux, de manière plus homogène.

Le phénomène de propagation des ondes électromagnétiques peut être prédit à partir des équations de Maxwell, équations décrivant les phénomènes électrostatiques et magnétiques. A l'origine pensées pour

simplifier les relations décrivant les phénomènes de champ électrique statique (Gauss), de champ magnétique statique et d'induction entre ces deux champs, ces équations peuvent être réarrangées pour prédire la propagation d'ondes électromagnétiques (abrégée E.M.).

Dans tous les paragraphes qui suivent, les équations vectorielles seront écrites avec les notations classiques, dont le détail est reproduit dans la nomenclature, en entrée de thèse.

Les quatre équations fondamentales de l'électromagnétisme s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

Équation 2-32

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

Équation 2-33

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Équation 2-34

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

Équation 2-35

Chacune prise séparément possède son interprétation : l'Équation 2-32 prédisant par exemple l'existence d'un champ électrique autour d'une particule chargée, l'Équation 2-33 traduit l'absence de monopole magnétique. L'Équation 2-34 est la Loi d'induction de Faraday sous forme : un champ magnétique variable joue le rôle de source du champ électrique. Enfin, l'Équation 2-35, de Maxwell-Ampère, lie le champ magnétique à ses sources ; le courant électrique \vec{J} et un champ électrique variable.

En utilisant l'identité vectorielle :

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \Delta \vec{A}$$

Équation 2-36

et en supposant un milieu sans charges, et sans courant, c'est-à-dire en supposant une propagation « dans le vide », on retrouve, pour le champ \vec{E} :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \Delta \vec{E}$$

Équation 2-37

Cette équation décrit la propagation d'une onde électromagnétique dans le vide. La vitesse de propagation peut être déduite en identifiant le paramètre de l'équation au carré d'une vitesse :

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

Équation 2-38

Les Équation 2-32 à Équation 2-35 déterminent le comportement dynamique du (ou des) champ(s) électromagnétique(s) pour des sources données ρ et \vec{J} , et doivent être complétées par une équation décrivant le comportement dynamique des particules chargées (les sources du champ E.M. ; charges électriques pour E, courant électrique pour B, un courant électrique étant un débit de charge électrique). Dans un cadre classique, cette équation de couplage dans le sens Champ E.M. -> Sources est l'équation de Lorentz (force appliquée à une particule de charge q par un champ électromagnétique) :

$$\vec{F}_{10} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Équation 2-39

La résolution d'un problème de propagation d'ondes E.M. dans un matériau avec les équations précédemment présentées nécessite la prise en compte de toutes les contributions des différentes sources dans l'Équation 2-32 et l'Équation 2-35. En pratique, une version modifiée de ces équations est utilisée pour traiter de la propagation des ondes électromagnétiques dans la matière : celle-ci, à l'échelle microscopique, possède en effet des charges mobiles (ions dans une solution, électrons dans un atome, molécules polaires...) dont la description complète serait beaucoup trop lourde. Leur contribution aux champs électriques vont être pris en compte par des propriétés moyennes (Martinazzo, 2021).

Transport d'énergie par les ondes E.M. :

Aux champs électriques \vec{E} et \vec{B} sont associés des densités d'énergie, respectivement e_e et e_b , données par les relations :

$$e_e = (1/2)\epsilon_0 E^2$$

Équation 2-40

$$e_b = 1/(2\mu_0)B^2$$

Équation 2-41

La puissance surfacique instantanée traversant une surface est donnée par l'intégrale du vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ sur cette surface :

$$\vec{\Pi} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \wedge \vec{B}$$

Équation 2-42

La puissance instantanée traversant une surface élémentaire orientée $d\vec{S}$ est alors donnée par le produit :

$$\vec{\Pi} \cdot d\vec{S}$$

Équation 2-43

La Figure 2-18 illustre la répartition spatiale des différents champs pour le cas simple d'une pile électrique alimentant une résistance, illustrant le transfert d'énergie, par le biais des champs \vec{E} et \vec{B} , de la pile vers la résistance. Il est à noter que, d'après l'Équation 2-42, un champ électrostatique seul, comme un champ magnétostatique seul, ne transporte pas d'énergie.

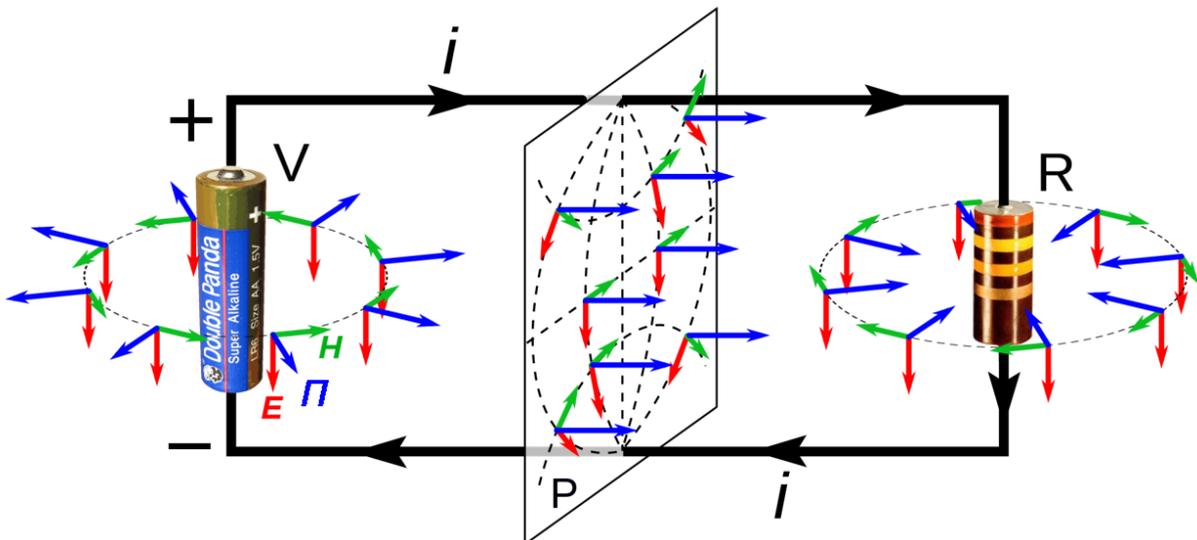


Figure 2-18 : Illustration du vecteur de Poynting, issue de https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Vecteur_de_Poynting, illustrant le concept de vecteur de Poynting et sa description des transferts d'énergie dans une situation courante

2.5.2 Interactions micro-ondes matière

En pratique, lorsqu'on cherche à décrire la propagation d'ondes électromagnétiques dans la matière, on fera usage des équations de Maxwell dans la matière :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = q$$

Équation 2-44

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

Équation 2-45

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Équation 2-46

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

Équation 2-47

Ces équations sont obtenues en moyennant les équations précédentes sur de grands volumes à l'échelle microscopique, mais petits à l'échelle macroscopique (voir Annexe A dans (Martinazzo, 2021)).

Les champs \vec{D} et \vec{H} , respectivement appelés "champ de déplacement électrique" et "excitation magnétique", sont définis comme :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Équation 2-48

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} + \vec{M}$$

Équation 2-49

Où \vec{M} est la densité de dipôles magnétiques. Dans la suite, on supposera être en présence de matériau ne présentant pas de densité de dipôles magnétiques, les champs \vec{H} et \vec{B} seront donc proportionnels au seul facteur μ_0 près. Cette hypothèse, valide pour une large gamme de matériaux, pourrait être remise en cause par la présence de certains métaux dans les procédés d'extraction réels, bien que leur concentration reste faible.

Ces équations relient le champ de déplacement électrique \vec{D} au champ électrique \vec{E} par le biais de la permittivité électrique $\underline{\epsilon}$. Dans l'hypothèse où le matériau est homogène isotrope, la permittivité se réduit à un scalaire, éventuellement complexe si on opte pour une description dans le domaine fréquentiel.

\vec{P} est la « densité de polarisation » sa valeur est une fonction du champ électrique, et d'autres paramètres, tels que la température.

Les équations de Maxwell dans la matière (Équation 2-44 à Équation 2-47) remplacent les équations de Maxwell dans le vide (Équation 2-32 à Équation 2-35), et doivent être combinées avec des équations caractéristiques des matériaux, décrivant l'interaction entre le milieu de propagation et les champs électriques et magnétiques. Le comportement diélectrique du matériau peut être donné sous deux formes : soit on précise la relation entre le champ imposé \vec{E} et le vecteur polarisation \vec{P} , soit la même relation peut être formulée directement en termes de champ \vec{E} et du champ de déplacement résultant \vec{D} .

Sous l'hypothèse d'une réponse linéaire au forçage électrique (le déplacement électrique \vec{D} des charges liées, ne se déplaçant que d'une distance finie sous l'effet d'un champ électrique constant, est proportionnel au champ électrique appliqué), on a :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \underline{\epsilon}_r \vec{E}$$

Équation 2-50

Ou, de manière équivalente ;

$$\vec{P} = \underline{\chi} \vec{E}$$

Équation 2-51

Où une grandeur soulignée signifie que cette grandeur est a priori complexe lorsqu'il sera fait usage des notations complexes. Les relations Équation 2-50 et Équation 2-51 ne sont en règle générale pas vérifiées dans le domaine temporel, et ce même pour des matériaux linéaires, puisqu'elles ignorent la possibilité d'un déphasage entre les champs \vec{E} et \vec{D} ou \vec{P} (Pozar, 2012). En utilisant l'Équation 2-36, et les Équation 2-44 à Équation 2-49, et en supposant que le matériau a le même comportement magnétique que le vide ($\mu_0 \vec{H} = \vec{B}$) : L'équation de propagation devient :

$$\underline{\epsilon}_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \Delta \vec{E}$$

Équation 2-52

En supposant des ondes électromagnétiques monochromatiques (une seule fréquence / longueur d'onde), planes (la valeur du champ ne dépend que de la direction de propagation \mathbf{x} et du temps), et en exprimant le champ électrique en notation complexe, on peut écrire :

$$\vec{E}(\mathbf{x}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \underline{k} \cdot \mathbf{x})}$$

Équation 2-53

Où ω est supposée réelle, et on cherche la forme de \underline{k} (qui traduit la dépendance en espace du champ électrique). \vec{E}_0 est la valeur du champ électrique, supposée connue, en $\mathbf{x} = \mathbf{0}$.

En particulier, on s'autorise à prendre un \underline{k} complexe pour décrire une décroissance exponentielle de l'amplitude du champ électrique :

$$\underline{k} = k' - ik''$$

Équation 2-54

En combinant l'Équation 2-52 et la forme supposée du champ électrique (Équation 2-53), on obtient la relation de dispersion (relation entre \underline{k} , nombre d'onde, et ω , pulsation) :

$$k^2 = \underline{\epsilon}_r \frac{\omega^2}{c^2}$$

Équation 2-55

Lorsque le nombre d'onde prend des valeurs complexes, comme ce sera le cas lorsque la permittivité relative du milieu est complexe, sa partie imaginaire introduira une dépendance spatiale des champs **E** et **B** en exponentielle (décroissante pour garantir la conservation de l'énergie).

On peut alors identifier les longueurs d'onde (λ) et de pénétration (d_p) à :

$$\lambda = \frac{1}{2\pi k'}$$

Équation 2-56

$$d_p = \frac{1}{k''}$$

Équation 2-57

En résolvant l'équation de dispersion (Équation 2-55), on obtient pour les parties réelles et imaginaires de **k** :

$$k' = k_0 \sqrt{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \cos\left(\frac{1}{2} \text{Atan}\left(-\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)\right)}$$

Équation 2-58

$$k'' = -k_0 \sqrt{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \sin\left(\frac{1}{2} \text{Atan}\left(-\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)\right)}$$

Équation 2-59

En intégrant ces résultats dans les expressions précédentes pour λ et d_p (Équation 2-56 et Équation 2-57)

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \cos\left(\frac{1}{2} \text{Atan}\left(-\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)\right)}}$$

Équation 2-60

$$d_p = \frac{-\lambda_0}{2\pi \sqrt{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \sin\left(\frac{1}{2} \text{Atan}\left(-\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)\right)}}$$

Équation 2-61

Ces formules, plus générales que celles usuellement données dans la littérature technique (qu'on retrouvera en supposant que le ratio ϵ''/ϵ' est proche de 0), permettent de calculer les longueurs d'onde et de pénétration dans le cas de matériaux dont les permittivités imaginaires sont comparables aux permittivités réelles (comme c'est le cas pour certains milieux faiblement conducteurs).

Pertes par conduction :

La loi d'Ohm, $\mathbf{U} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{I}$, possède son équivalent local (Pozar, 2012) :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

Équation 2-62

Ou σ désigne la conductivité du matériau. En utilisant à nouveau les Équation 2-44 à Équation 2-47, et le résultat d'analyse vectorielle concernant le rotationnel d'un rotationnel, on peut étendre le résultat de l'Équation 2-52 pour obtenir une nouvelle permittivité équivalente prenant en compte les pertes par conductivité :

$$\underline{\epsilon_r^\sigma} = \underline{\epsilon_r} - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$$

Équation 2-63

Comme mentionné par Pozar (Pozar, 2012), les contributions à la partie imaginaire de la permittivité venant des phénomènes de polarisation et des pertes par conduction ne sont pas distinguables à une fréquence donnée : lorsque des mesures sont faites, ces deux contributions sont sommées dans la partie imaginaire de la permittivité. Une mesure, à fréquence nulle, de la conductivité du matériau peut permettre de séparer ces deux contributions.

En pratique, les parties réelles et imaginaires de la permittivité varient avec la fréquence de l'onde, car les différents mécanismes de polarisation responsables de cette permittivité se produisent à des fréquences particulières. La Figure 2-19 résume les différents mécanismes de polarisation possibles, et donne également un ordre de grandeur pour les fréquences correspondantes.

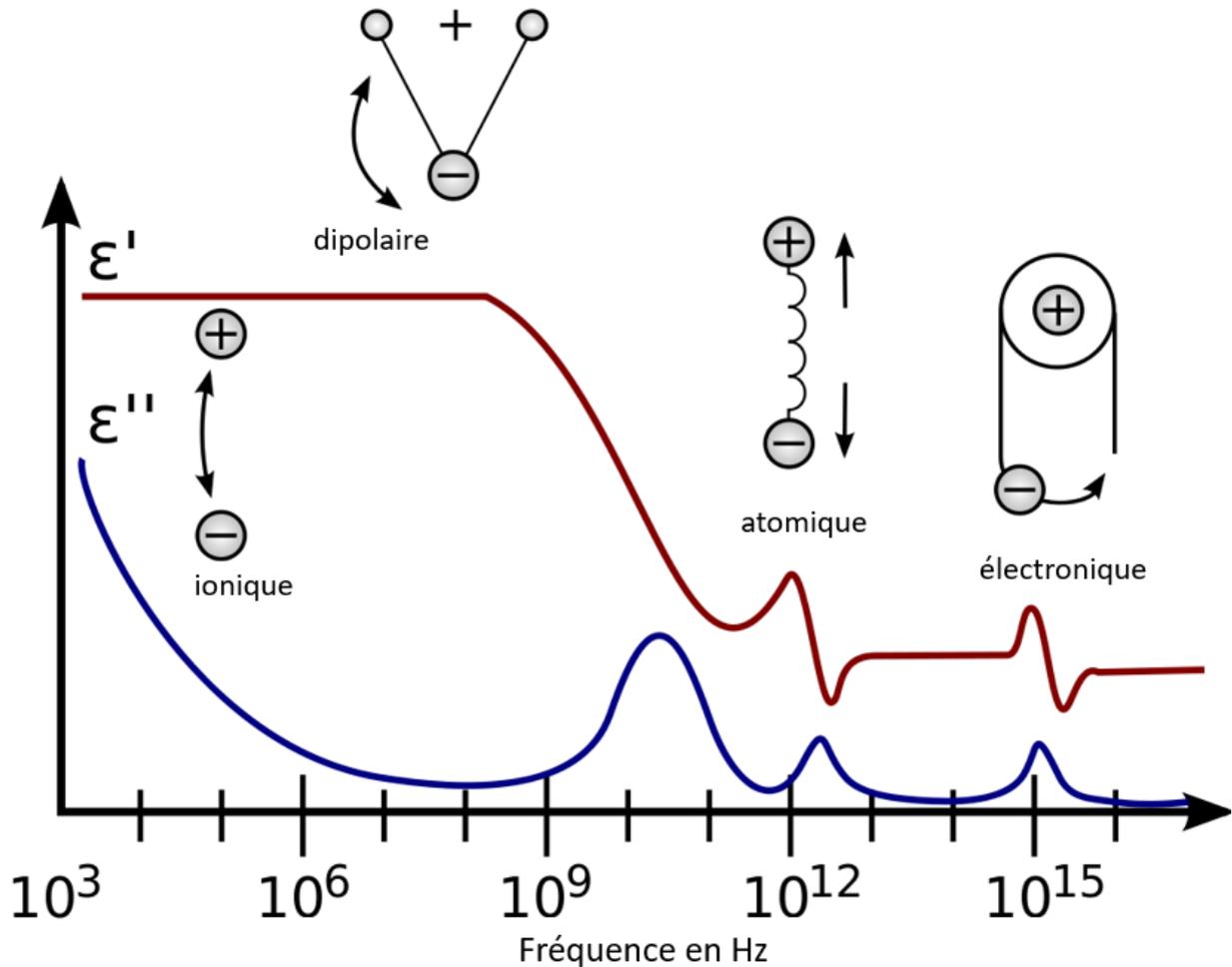


Figure 2-19 : Différents mécanismes de polarisation pour exemple de l'eau, et leurs fréquences usuelles.

Sur la Figure 2-19, plusieurs phénomènes de relaxation sont représentés, correspondant aux régions de variation rapide des paramètres diélectriques. En pratique, seuls les phénomènes ayant lieu aux fréquences micro-ondes seront à considérer. Dans la gamme de fréquence correspondant aux micro-ondes, les contributions principales à la permittivité seront la polarisation rotationnelle des espèces dipolaires, ainsi que la conduction ionique.

Spectre Diélectrique :

Afin de décrire les variations de ces paramètres diélectriques avec la fréquence, plusieurs modèles sont disponibles dans la littérature. En premier lieu, le modèle de Debye, dont la présentation se base sur les éléments disponibles dans l'introduction de l'article de Cole et Cole (Cole & Cole, 1941). Le traitement complexe de la permittivité traduit une relation temporelle entre la polarisation \mathbf{P} et le champ électrique externe \mathbf{E} induisant cette polarisation.

Le modèle de Debye ne prend en compte qu'un seul temps de relaxation, et s'adapte donc bien aux systèmes homogènes : La permittivité est donnée en fonction de ses valeurs limites à basse fréquence (ϵ_s), à haute fréquence (ϵ_∞), et d'un temps de relaxation caractéristique (τ), sous la forme :

$$\underline{\epsilon}_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

Équation 2-64

Ce modèle est basé sur la rotation, sous l'influence du champ électrique externe, de molécules polaires considérées sphériques dans un fluide de viscosité égale à celle de la phase macroscopique. D'après Kovaleva (Kovaleva, Minnigalimov, & Zinnatullin, 2011), le temps de relaxation τ est alors proportionnel à la viscosité du milieu considéré (et donc une fonction décroissante de la température), et la fréquence de résonance est donnée par la formule :

$$\nu_m = \frac{k_b T}{4\pi\mu a^3}$$

Équation 2-65

Où a est le rayon d'une molécule supposée sphérique. En compilant des systèmes pour lesquels le comportement diélectrique diffère de celui prévu par la relation de Debye (Équation 2-64), Cole et Cole en proposent une version modifiée, empirique, rendant compte des écarts à la loi de Debye des mesures reprises dans leur article (Cole 1941) :

$$\underline{\epsilon_r} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

Équation 2-66

Ces formules permettent de décrire les variations de la permittivité avec la fréquence pour les phases homogènes. Le modèle de Cole et Cole permet de décrire la permittivité d'un mélange d'espèces ayant des temps de relaxation distribués autour de τ , le paramètre α contrôlant la « largeur » de cette distribution.

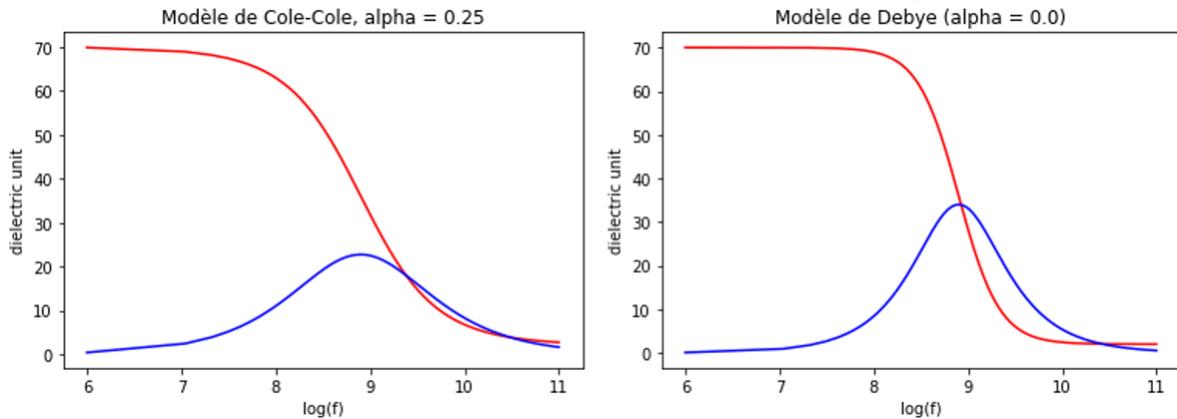


Figure 2-20 : Parties réelle (rouge) et imaginaire (bleu) de la permittivité, pour deux modèles différents : Cole-Cole et Debye, les valeurs de τ , ϵ_s , ϵ_{inf} et α sont ici arbitraires.

Tout ce qui vient d'être évoqué permet surtout de décrire la manière dont la présence de matière influence la propagation des micro-ondes. En revanche, l'énergie apportée par les micro-ondes est supposée être transmise sous forme d'énergie thermique au matériau.

Une controverse a longtemps existé au sujet d'effets non thermiques des micro-ondes (Poux, Estel, & Len, 2016) sur les réactions chimiques. Des effets sur l'énergie d'activation sont ainsi évoqués. La rareté des mesures de température dans les installations expérimentales peuvent expliquer les différences constatées (Estel, Poux, Benamara, & Polaert, 2017), sans qu'un effet non-thermique soit à supposer.

Un argument peut être fait pour défendre l'absence d'effet autre que thermique des micro-ondes, on rappelle deux ordres de grandeur, dont l'énergie apportée par un seul photon micro-ondes :

$$E_p = h \frac{\omega}{2\pi} = 1.6210^{-24} \text{J}$$

Équation 2-67

Et l'énergie cinétique moyenne des particules à température ambiante :

$$E_c = \frac{1}{2} k_b T = 2.07 \cdot 10^{-21} \text{J}$$

Équation 2-68

L'énergie fournie par un photon est donc bien inférieure à celle déjà disponible dans le milieu, et ne peut donc pas activer des réactions qui ne le seraient pas déjà par l'énergie thermique du milieu, comme c'est le cas pour la photochimie. On peut donc à priori écarter tout effet non thermique des micro-ondes.

2.5.3 Permittivité des dispersions

On présente tout d'abord dans ce paragraphe différents modèles disponibles dans la littérature pour décrire les permittivités des dispersions (et émulsions). Les résultats de mesures sur des émulsions suffisamment proches de celles rencontrées lors d'opérations liquide-liquide seront aussi étudiées.

Travaux théoriques

Expérimentalement, les systèmes hétérogènes dont les constituants possèdent des propriétés diélectriques (permittivité et conductivité) différentes, présentent des permittivités inattendues lorsque comparées aux permittivités des matériaux élémentaires. Les lois linéaires, du type $\beta \cdot \epsilon_d + (1 - \beta) \epsilon_c$ ne prédisant que très approximativement la permittivité des dispersions.

Cette permittivité « anormale » est due à un mécanisme de polarisation interfaciale. Ce phénomène de polarisation spécifique aux systèmes hétérogènes a été évoqué pour la première fois par Maxwell, qui a proposé un modèle stratifié afin de mettre en évidence un mécanisme de polarisation spécifique aux milieux hétérogènes. (Hanai, 1960) (Cole & Cole, 1941). Wagner construit en 1914 un modèle pour la permittivité

équivalente d'une dispersion constituée d'inclusions sphériques, sous l'hypothèse d'une dispersion peu concentrée (fraction de phase dispersée $\beta \ll 1$).

Wagner propose alors, pour la permittivité d'une telle dispersion :

$$\underline{\epsilon}_m = \underline{\epsilon}_c \frac{2\underline{\epsilon}_c + \underline{\epsilon}_d - 2\beta(\underline{\epsilon}_c - \underline{\epsilon}_d)}{2\underline{\epsilon}_c + \underline{\epsilon}_d + \beta(\underline{\epsilon}_c - \underline{\epsilon}_d)}$$

Équation 2-69

Ce résultat n'est valide que pour des inclusions sphériques suffisamment distantes pour être considérées comme isolées, ce qui limite son application à des fractions de phases dispersées proches de zéro. (En pratique inférieur à 20%).

Hanai (Hanai, 1960) généralise les travaux de Wagner, en faisant l'hypothèse que le résultat obtenu par Wagner est valable pour un incrément de fraction de phase dispersée $\Delta\beta$. En faisant la substitution suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\epsilon}_m \rightarrow \underline{\epsilon}_m + \Delta\underline{\epsilon}_m \\ \underline{\epsilon}_c \rightarrow \underline{\epsilon}_m \\ \beta \rightarrow \Delta\beta' \end{array} \right.$$

Équation 2-70 : substitution de Hanai

L'équation Équation 2-69 devient alors, appliquée à un ajout incrémental de phase dispersée faisant varier la fraction de phase d'un incrément $\Delta\beta'$:

$$\Delta\underline{\epsilon}_m \frac{\underline{\epsilon}_d + 2\underline{\epsilon}_c}{\underline{\epsilon}_m(\underline{\epsilon}_d - \underline{\epsilon}_m)} = \frac{\Delta\beta'}{1 - \beta'}$$

Équation 2-71

Après intégration avec pour condition initiale $\underline{\epsilon}_m = \underline{\epsilon}_c$, avec pour bornes d'intégration $\beta' = 0$, $\beta' = \beta$ l'équation liant les permittivités des phases et la permittivité de l'émulsion est :

$$\frac{(\underline{\epsilon}_d - \underline{\epsilon}_c)^3 \underline{\epsilon}_m}{(\underline{\epsilon}_d - \underline{\epsilon}_m)^3 \underline{\epsilon}_c} = \frac{1}{(1 - \beta)^3}$$

Équation 2-72

Les détails des calculs menant à cette équation peuvent être retrouvés dans l'article original de Hanai (Hanai, 1960), mais aussi de manière plus succincte chez Thomas (Thomas, Perl, & Wasan, 1990). D'autres modèles disponibles dans la littérature sont présentés par Thomas ainsi que par Erle (Erle, Regier, Persch, & Schubert, 2000), et sont comparés à des mesures.

Modèle de Fricke et Mudgett :

$$\underline{\epsilon}_m = \underline{\epsilon}_c \frac{\underline{\epsilon}_d(1 + a\beta) + \underline{\epsilon}_c a(1 - \beta)}{\underline{\epsilon}_c(a + \beta) + \underline{\epsilon}_d(1 - \beta)}$$

Équation 2-73

Modèle de Lichtenecker :

$$\ln(\underline{\epsilon}_m) = \beta \ln(\underline{\epsilon}_d) + (1 - \beta) \ln(\underline{\epsilon}_c)$$

Équation 2-74

Le modèle précédent étant symétrique, les indices c, d peuvent être remplacés par d, c et β par $1 - \beta$, sans changer le résultat. Ce point est important, puisque la littérature montre des différences entre les permittivités des deux modes (aqueux continu vs. organique continu), même à composition en phase aqueuse et organiques égales.

Ces modèles devront être comparés avec des résultats expérimentaux afin de choisir celui décrivant le mieux les émulsions étudiées dans le reste du travail de thèse.

Travaux expérimentaux :

L'article de Erle paru en 2000 est l'un des rares présentant des comparaisons entre les différents modèles et des mesures réalisées pour des émulsions d'eau et d'huile de colza.

Des expériences similaires ont été réalisées par Thomas (Thomas, Perl, & Wasan, 1990) ainsi que par Erle (Erle, Regier, Persch, & Schubert, 2000). Leur étude compare certains modèles cités plus haut avec des mesures sur des émulsions d'huile végétale et d'eau (de diamètre 10 μm environ, stabilisées par des tensio-actifs). Ils en concluent que les modèles les plus adaptés sont Fricke-Mudgett en phase aqueuse continue et Lichtenecker en phase organique continue.

Il est à noter que les mesures sont effectuées sur une grande plage de fraction de phase dispersée, de 0,1 à au moins 0,8 pour les deux modes, et font apparaître des différences de comportement diélectrique entre les deux modes.

2.6 Mise en œuvre des micro-ondes

Après le développement initial des systèmes micro-ondes à l'occasion des recherches entreprises il y a 70 ans sur le radar, ces derniers ont été appliqués aux communications, puis aux applications de chauffage et séchage. L'application d'énergie micro-ondes à un matériau peut être effectuée avec trois types d'applicateurs : en cavité monomode, en cavité multimode ou hors cavité.

On présente ici les trois grands modes d'application d'énergie micro-ondes cités en dessus. Les applications scientifiques tendent à utiliser des cavités monomodes, pour lesquelles la distribution du champ électrique est relativement simple. En revanche, ce type d'installations est généralement complexe à mettre en œuvre. Le four à micro-ondes de cuisine fait partie des applicateurs multimodes, pour lesquelles la description du champ est plus complexe, mais le matériel et l'emploi plus simple. Enfin, les applications hors cavité permettent souvent des chauffages sur des échantillons de grande dimension, in-situ.

Les cavités monomodes et multimodes se distinguent par la forme prise par le champ électrique à l'intérieur de la cavité : les « modes » font référence à la distribution spatiale des champs **E** et **B** se propageant dans la cavité (voir Figure 2-21).

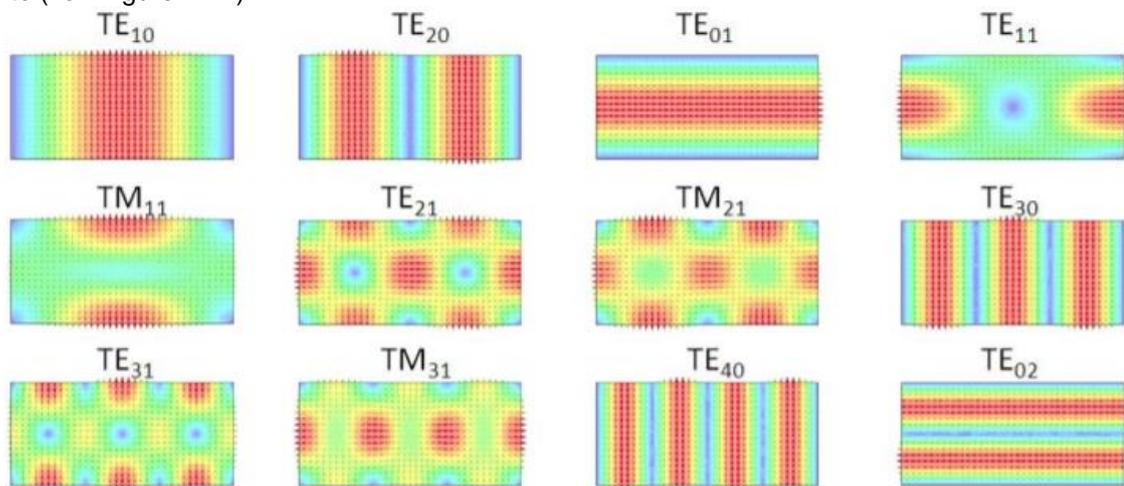


Figure 2-21 : Répartition du champ électrique pour les premiers modes d'un guide rectangulaire, coupe transversale à l'axe du guide d'onde (orthogonale à la propagation).

La Figure 2-21 montre les différentes répartitions possibles du champ électrique dans une coupe du guide d'ondes. Le mode TE₁₀ est en général utilisé pour les travaux de laboratoire : il présente en effet un seul lobe de champ électrique, centré dans le guide ; cette disposition est idéale pour maîtriser le champ électrique auquel est soumis l'échantillon.

2.6.1 Cavités monomodes

Ces cavités sont volontairement de dimensions réduites pour ne propager qu'un seul mode du champ électrique. Cette propagation monomode permet, dans le cas où le matériau à traiter absorbe peu les micro-ondes, de centrer ce dernier sur un maximum du champ électrique, afin de maximiser la puissance absorbée (Anizon, Lemaire, & Surbled, 2003). En pratique, dans le cas du guide d'onde standard WR340, on choisit les dimensions du guide suffisamment petites pour que seul le mode TE₁₀ (mode dont la fréquence de coupure est la plus basse) puisse se propager à 2,45GHz. La structure prévisible du champ électrique permet une grande maîtrise du champ auquel est exposé un éventuel échantillon.

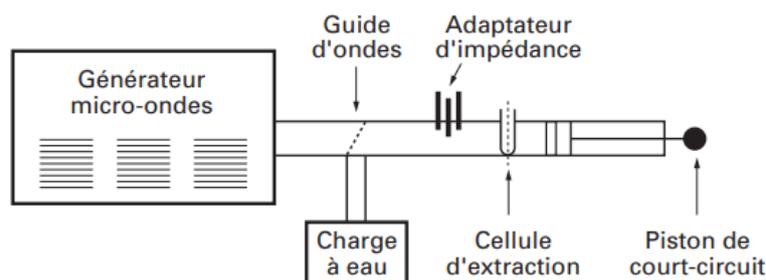


Figure 2-22 : Installation micro-ondes monomode

Usuellement, l'enceinte métallique est alors de section limitée (86,36 mm x 43,18 mm dans le cas d'un guide rectangulaire monomode pour 2,45GHz), et un piston d'accord ferme l'extrémité opposée au générateur d'onde.

L'avantage de ce type de cavité réside dans la structure prévisible du champ électrique à l'intérieur de la cavité (maximal au centre du guide, polarisé selon l'axe vertical), ainsi que la possibilité de mesurer les puissances incidentes et réfléchies, donnant accès à la puissance effectivement absorbée par le matériau. Le désavantage principal de ces systèmes réside dans la faible puissance / faible volume de travail disponible comparée au type suivant, ainsi que dans la nécessité de minimiser la puissance réfléchie par l'échantillon. On parle d' « accord » entre la source et la charge.

2.6.2 Cavités multimodes

L'exemple typique de l'applicateur en cavité multimode est le four micro-ondes domestique. Dans une telle cavité, les dimensions sont suffisamment grandes pour permettre l'existence de différents modes de propagation. Le champ électrique en résultant est le résultat de multiples réflexions sur les parois (Pozar, 2012), et est donc variable et peu prédictible. Il est alors nécessaire de mettre en place un convoyeur ou une agitation pour chauffer la matière de manière homogène.

2.6.3 Applicateurs hors cavité

Pour les applications in-situ, il peut également être fait usage d'applicateurs antenne, où la puissance micro-ondes est « libérée » dans le matériau après avoir été propagée dans un guide d'onde dont une extrémité a une géométrie en corne (Brodie, Hamilton, & Woodworth, 2007).

2.6.4 Applications en génie chimique

Depuis plus de 20 ans, les micro-ondes ont connu, tout du moins à l'échelle laboratoire, un emploi comme source de chaleur dans la synthèse chimique, montrant des rendements améliorés comparés à un chauffage conventionnel (Poux, Estel, & Len, 2016).

Plusieurs explications sont envisagées : chauffage plus rapide, réduisant les réactions parasites, *surébullition* (atteinte d'une température d'ébullition plus élevée par chauffage micro-ondes que conventionnel), et enfin points chauds à proximité des catalyseurs solides, le cas échéant. Bien souvent, c'est le caractère « rapide » ou « volumique » du chauffage micro-ondes comparé à un chauffage par convection / rayonnement qui justifie l'emploi des micro-ondes. On les trouve en extraction solide liquide (Anizon, Lemaire, & Surbled, 2003), en traitement thermo-chimique de la biomasse (De La Cruz Iturbides, Jauregi Haza, & Polaert, 2022), en chimie sous flux continu (Polaert, Estel, Delmotte, Luart, & Len, 2016), en synthèse de catalyseurs (Azzolina Jury, Polaert, Estel, & Pierella, 2014). Plus généralement, de nombreuses applications industrielles du chauffage diélectrique (incluant des applications à basse fréquence, dans la gamme des MHz) sont présentées chez (Roussy, Rochas, & Oberlin, 2003).

2.7 Séparation liquide-liquide intensifiée par micro-ondes

La séparation liquide-liquide assistée par micro-ondes a été étudiée dans un nombre restreint de publications (une trentaine de résultats pertinents avec le moteur de recherche Web of Science, courant Février 2020), cependant, la plupart des applications concernent l'industrie pétrolière, où des émulsions eau-dans-pétrole sont obtenues en sortie de puits, ou lors de l'opération de dessalement. Des émulsions « inverses », c'est-à-dire pétrole dans eau, sont aussi obtenues dans le cadre du traitement des eaux issues des puits, ou encore lorsqu'une telle émulsion est volontairement formée afin de transporter le pétrole sous une forme moins visqueuse, mais ce cas de figure (émulsion de gouttes de pétrole dans une phase aqueuse continue) reste moins courant que le premier.

La première mention de l'utilisation de rayonnements micro-ondes à des fins de séparation liquide-liquide est faite dans le brevet de Wolf (USA Brevet n° US4582629A, 1986), où est revendiquée une séparation des émulsions pétrolières directes ou inverses (il est fait mention de la possibilité de séparer à la fois des émulsions pétrole-dans-eau, ainsi que des émulsions eau-dans-pétrole). Le premier article scientifique s'intéressant à la question paraît en 1988 (Fang, Chang, Lai, & Klaila, 1988). Dans cet article, il est rappelé que deux méthodes préexistantes de démulscification sont déjà mises en œuvre dans l'industrie pétrolière : la démulscification chimique, et le traitement thermique. La première méthode consiste à déstabiliser l'émulsion par l'addition d'un agent de surface bien choisi, ou bien par un ajustement du pH. Ces techniques sont supposées perturber l'adsorption des tensio-actifs déjà présent et responsables de la stabilité de l'émulsion. L'autre méthode, le traitement thermique, est en général effectué grâce à un chauffage par combustion de gaz ou de pétrole.

Il est à noter que, parmi les articles issus de cette recherche bibliographique :

- La plupart s'intéressent aux émulsions pétrolières, avec une approche purement expérimentale,
- Seuls Chan et al. (Chan & Chen, 2002), et Wang, et al. (Wang, et al., 2018) s'intéressent à des systèmes d'extraction liquide-liquide, c'est-à-dire des systèmes chimiques différents de l'émulsion eau- pétrole,
- Très peu s'intéressent à d'autres sujets (émulsions agroalimentaires par exemple).

Bien que l'objectif soit identique à celui de cette thèse, la composition des phases organiques dans le domaine pétrolier est très différente de celle retrouvée dans les systèmes chimiques d'extraction liquide-liquide. La principale différence entre les émulsions retrouvées en extraction liquide-liquide et les émulsions pétrolières est la présence, dans le pétrole brut, de nombreuses espèces chimiques polaires (asphaltènes et résines) (Kovaleva, Minnigalimov, & Zinnatullin, 2011) s'adsorbant à l'interface eau-pétrole et conférant aux émulsions pétrolières leur stabilité, le temps de séparation de telles émulsions pouvant se compter en jours. Ces espèces polaires permettent en outre la formation de gouttes relativement petites, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microns. A l'inverse, lors d'un fonctionnement normal d'une opération d'extraction, les systèmes sont gardés le plus « propres » possible, néanmoins les espèces extractantes utilisées dans le contexte de l'extraction liquide-liquide sont elles aussi polaires, et possèdent également une activité interfaciale. Comme vu lors des chapitres consacrés aux micro-ondes (en particulier, voir Figure 2-19), les espèces polaires ont un grand rôle dans la conversion en énergie thermique de l'énergie électromagnétique incidente sur un système (aux fréquences micro-ondes). L'effet de la fraction d'espèces polaires du pétrole est donc pris en compte par certains auteurs dans leurs discussions sur la démulsi-fication micro-ondes.

Un autre type de dispersion apparaît dans la production pétrolière : les « eaux usées huileuses » (ou en anglais : « oily wastewater »), obtenues après l'étape de séparation entre le pétrole brut et l'eau l'accompagnant en sortie de puits. Il s'agit donc d'une dispersion de gouttelettes de pétrole, ainsi que de solides, dans une phase aqueuse continue.

Dans un premier temps, on résumera les études expérimentales menées par les différents auteurs, où des observations de la démulsi-fication d'émulsions pétrolières par irradiation micro-ondes sont réalisées afin de démontrer la viabilité du procédé, et de le comparer au procédé de chauffage conventionnel (bain d'huile ou d'eau comme moyen de chauffage). On s'attardera ensuite sur les résultats obtenus pour une étude particulière (Chan & Chen, 2002), seule étude à traiter d'une émulsion issue d'un procédé d'extraction liquide-liquide. On détaillera enfin les hypothèses émises par ces différents auteurs pour expliquer l'accélération, ou l'amélioration de la séparation des phases causée par un chauffage micro-ondes.

2.7.1 Observation de la démulsi-fication sur les émulsions pétrolières

2.7.1.1 Etude en réacteur fermé

Le premier article décrivant l'amélioration de la séparation des émulsions pétrolières par une irradiation / un chauffage micro-ondes (Fang, Chang, Lai, & Klaila, 1988) concerne la démulsi-fication d'émulsions « directes », terme qui désigne dans l'industrie pétrolière des émulsions eau-dans-pétrole. Il est rappelé qu'un chauffage, par voie conventionnelle (conduction) ou par voie électromagnétique, joue sur la dépendance en température de la viscosité de la phase continue pour accélérer la séparation des phases. Comme dans d'autres articles (Binner, Robinson, Silvester, Kingman, & Lester, 2013), la dépendance du comportement de la séparation avec la viscosité est expliquée par le biais de la vitesse de Stokes, c'est-à-dire par le biais de la sédimentation.

La grandeur suivie pour caractériser l'efficacité de la nouvelle méthode de démulsi-fication est le pourcentage d'eau séparé S (aussi appelé « efficacité de séparation »), défini comme le ratio des volumes V_{DL} , le volume de phase dispersée libéré, et V_{D0} , le volume de phase dispersée initialement présent dans l'émulsion. Cette grandeur est ici suivie avec le temps. En complément, plusieurs auteurs s'intéressent aussi à la dérivée temporelle de S à l'instant initial, qui, comme présenté dans les articles de Hartland, (Hartland & Jeelani, 1988), renseigne sur le comportement de séparation en fonctionnement continu du système testé (Équation 2-23, Équation 2-24).

Le contenu initial en eau varie de 5 % à 50 % du volume total, et le volume des émulsions produites entre 500 et 1000 mL. La méthode expérimentale consiste à exposer ces préparations à une irradiation micro-ondes de 3 à 15 minutes, dans un four à micro-ondes, suivi d'une séparation gravitaire d'une durée de l'ordre d'une heure. Les températures rapportées par les auteurs sont mesurées après l'irradiation.

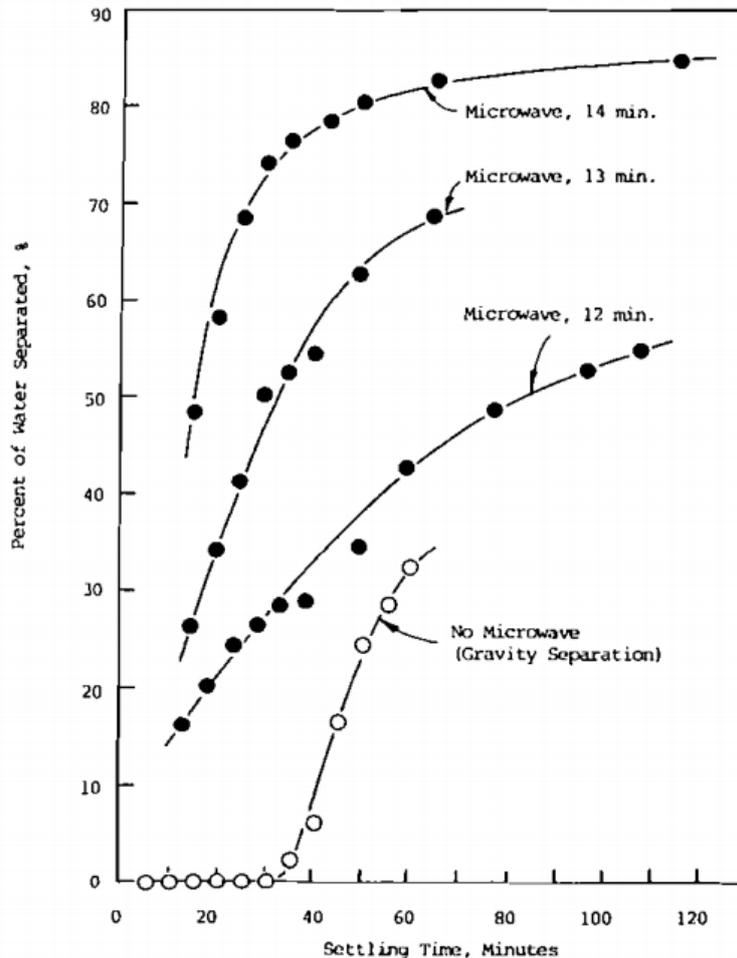


Figure 2-23 : Séparation d'une dispersion eau-pétrole, contenu initial en eau : 20% (issu de (Fang, et al., 1988))

La Figure 2-23 résume les résultats obtenus avec une émulsion eau-dans-pétrole dont la phase dispersée occupe initialement 20% du volume. Ces résultats tendent à montrer que les micro-ondes améliorent effectivement la séparation de ce type d'émulsions.

2.7.1.2 Etudes en réacteurs semi-continus

En 2013, Ferreira et ses collaborateurs (Ferreira, Ramalho, & Lucas, 2013) effectuent une étude sur l'influence de différents paramètres tels que l'âge de l'émulsion, ainsi que l'ajout d'un démulsiifiant commercial sur la démulsiification micro-ondes d'une émulsion pétrolière directe. Les auteurs rappellent que la méthode habituelle de démulsiification de ce type d'émulsion est une combinaison de traitement chimique (ajout d'un démulsiifiant commercial) et d'un traitement thermique classique (chauffage par échange thermique, conventionnel). Les auteurs s'intéressent donc à une combinaison de traitement, chauffage micro-ondes et démulsiifiant chimique. Il est à noter que le chauffage et la séparation se déroulent séparément. Leurs émulsions sont constituées de pétrole, et de solution aqueuse de chlorure de sodium à 50 g/L.

Les auteurs conduisent tout d'abord une expérience préliminaire consistant à chauffer individuellement les deux phases par irradiation micro-ondes, afin de quantifier l'échauffement de chacune des phases soumises à ce type de chauffage. Les résultats sont présentés dans la Figure 2-24. Ils constatent, en chauffant les deux phases de manière isolée, que seule la phase aqueuse subit un échauffement, et utilisent ces résultats pour défendre l'hypothèse d'un chauffage préférentiel de la phase aqueuse.

reading point (mL)	initial temperature of the sample (°C)	irradiation time (s)	final temperature of the sample (°C)							
			without Teflon insulation				with Teflon insulation			
			1	2	3	average	1	2	3	average
Petroleum										
40	24	18	24.0	23.5	24.0	23.6	24.0	24.0	24.0	24.0
15			23.5	23.5	23.5	23.4	24.0	24.0	24.0	23.9
40		40	24.0	24.5	24.5	24.3	24.0	24.0	24.0	24.0
15			24.0	24.5	25.0	24.5	24.0	24.5	24.0	24.2
Brine										
40	24	18	38.5	39.5	40.0	39.3	39.0	39.5	39.0	39.2
15			40.0	39.0	38.5	39.2	38.5	38.5	40.0	39.0
40		40	58.5	59.0	59.5	59.0	59.0	59.0	58.5	58.8
15			60.0	59.5	59.0	59.5	60.0	59.0	59.5	59.5

Figure 2-24 : Test préliminaire de chauffage des phases seules, issu de (Ferreira, Ramalho, & Lucas, 2013)

Les essais comparatifs de la séparation gravitaire micro-ondes et de la séparation gravitaire avec chauffage conventionnel sont effectués selon l'enchaînement d'étapes suivant : chauffe de l'émulsion jusqu'à la température de consigne, ajout du démulsiifiant, agitation, et enfin essai de séparation. L'agitation après la période de chauffage rend l'argument selon lequel l'amélioration de la séparation serait due à un chauffage préférentiel de la phase aqueuse contestable, puisque l'on s'attend à une température homogène une fois que le système est agité.

Leurs résultats concernant la démulsiification se présentent alors sous la forme de courbes représentant l'efficacité de séparation en fonction du temps.

Pour comparer le chauffage micro-ondes au chauffage conventionnel, les auteurs choisissent, dans un premier temps, de comparer les effets d'un chauffage micro-ondes avec ceux d'un chauffage conventionnel (par bain) donnant la même température moyenne de l'émulsion après chauffage, puis de comparer le chauffage micro-onde avec un chauffage conventionnel à température plus élevée, celle supposément atteinte par les gouttes d'eau à la fin de l'irradiation micro-onde (voir Section 2.7.1.3 pour le détail des comparaisons entre chauffage micro-ondes et conventionnel effectuées dans la littérature).

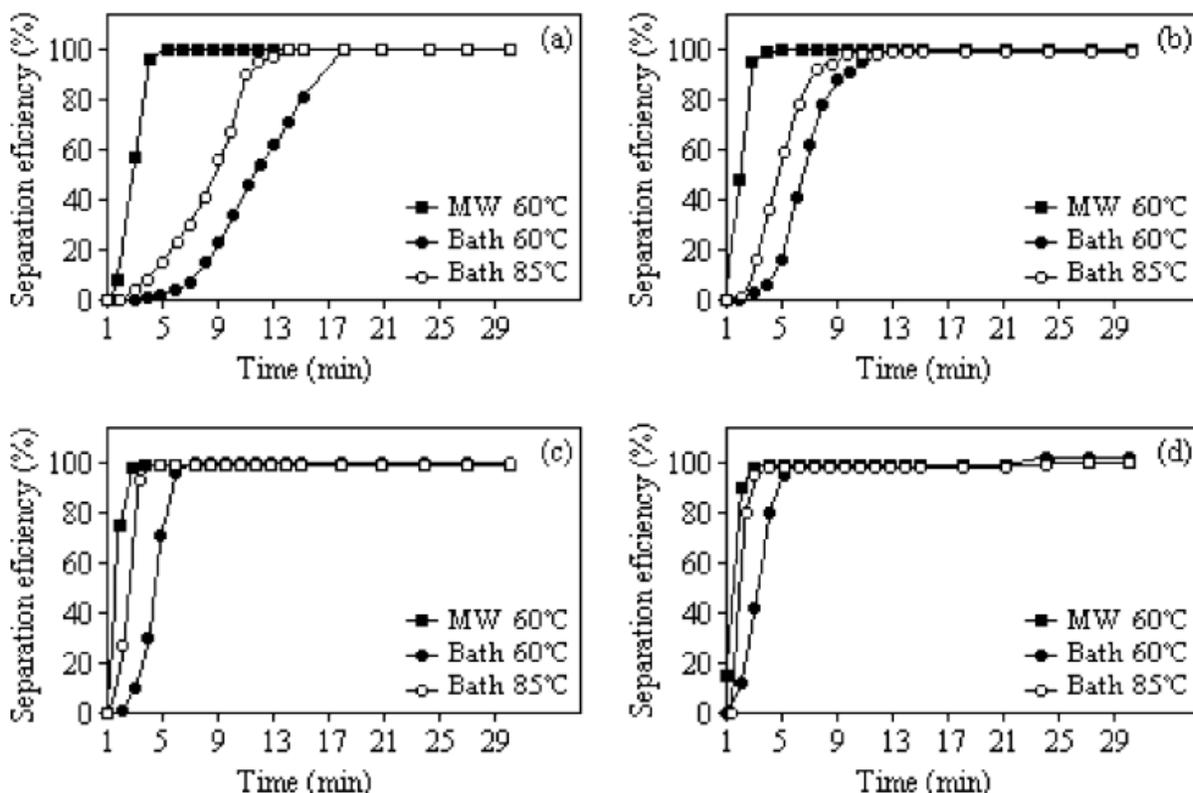


Figure 2-25 : Résultats comparatifs d'un chauffage micro-ondes (MW) et d'un chauffage par bain (Bath) les cas (a) à (d) correspondent à des concentrations croissantes de démulsiifiant, issu de (Ferreira, Ramalho, & Lucas, 2013)

La Figure 2-25 résume les résultats d'un de ces essais, où la température de 85°C pour la deuxième série de résultats « Bath » correspond à la température calculée des gouttes d'eau résultant en une température moyenne après agitation de 60°C : Si la phase aqueuse était la seule à s'échauffer durant l'irradiation, elle aurait dû atteindre 85°C pour qu'après équilibrage thermique des phases, la température de l'émulsion soit de 60°C. Il apparaît donc que malgré la température des gouttes d'eau supposément égale dans les

deux cas (60°C avec une irradiation micro-ondes et 85°C avec un chauffage conventionnel), le chauffage par micro-ondes reste plus efficace que le chauffage conventionnel.

Cependant, les auteurs ne font pas allusion au phénomène de diffusion thermique, qui devrait, entre les étapes de chauffage et les phases de séparation de leur protocole expérimental, homogénéiser la température entre les phases.

Binner et al. étudient, dans deux articles (Binner, Robinson, Silvester, Kingman, & Lester, 2013) (Binner, Robinson, Silvester, Kingman, & Lester, 2014) des émulsions pétrolières « directes » : c'est à dire du type eau-dans-pétrole.

Le premier article est consacré à l'application du principe de démulscification micro-ondes dans une configuration semi-continue. Les émulsions sont préparées en volumes de 3 L, à partir de pétrole brut et d'eau distillée, avec un ratio des phases de 80/20. Les systèmes ainsi constitués présentent des temps de séparation de l'ordre de quelques centaines de minutes sans traitement micro-ondes. Les fractions de phase dispersée (aqueuse) varient entre 10 et 20 %, l'émulsion produite est homogénéisée avec un double agitateur, résultant en une distribution de taille de gouttes quasiment monomodale, avec une densité de taille maximale aux alentours de 20 µm.

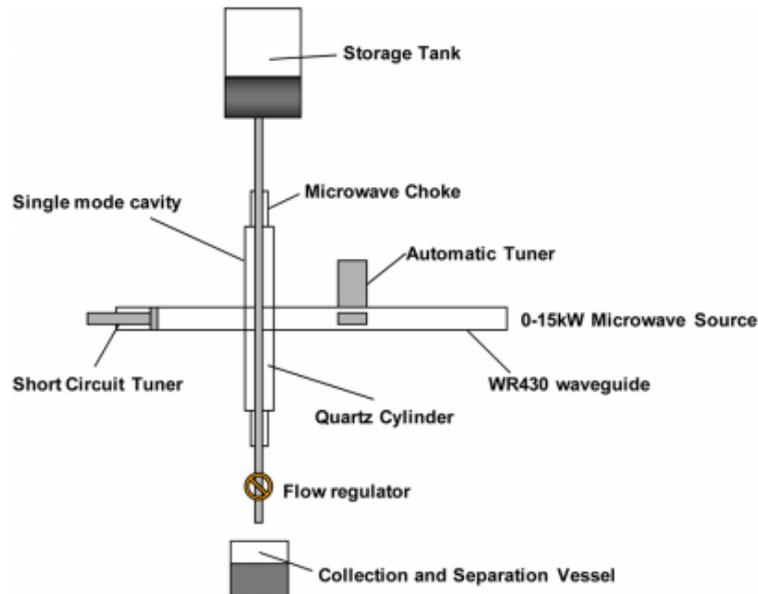


Figure 2-26 : Dispositif expérimental « semi-continu » utilisé par Binner et al.

La Figure 2-26 détaille le dispositif expérimental de Binner et al. L'émulsion, initialement formée dans le réservoir de stockage (en haut, « storage tank »), s'écoule à un débit contrôlé vers le récipient de séparation (en bas, « collection and separation vessel ») par la chambre de traitement. La source des micro-ondes fonctionne à 2,45 GHz, et sa puissance peut être augmentée jusqu'à 15 kW. Les résultats sont analysés en fonction de la puissance, du débit de traitement et de l'énergie volumique apportée, ces trois grandeurs étant bien évidemment reliées entre elles.

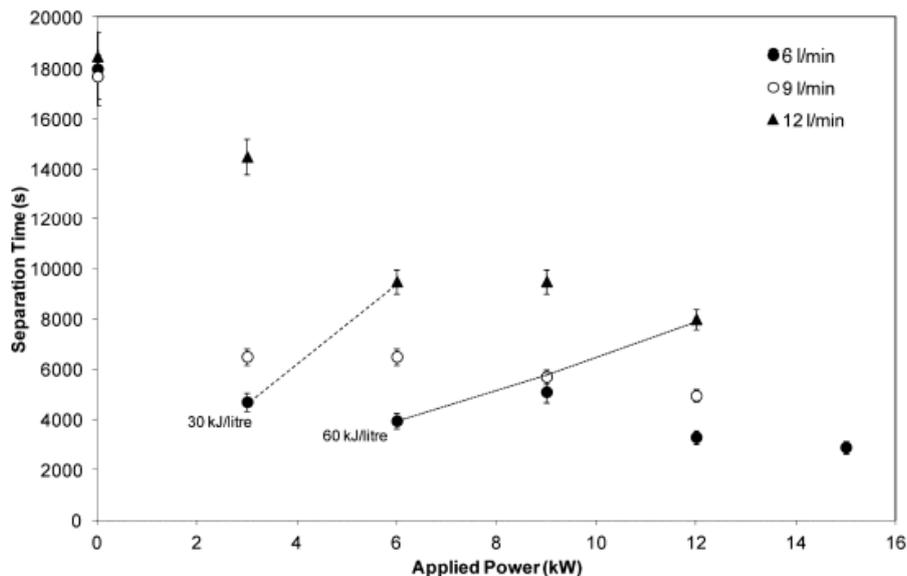


Figure 2-27 : Temps de séparation en fonction de la puissance appliquée, pour différents débits (Binner, Robinson, Silvester, Kingman, & Lester, 2013)

La Figure 2-27 met en évidence deux tendances : la diminution du temps de séparation avec l'augmentation de l'énergie apportée, ainsi que son augmentation avec le débit d'émulsion circulant dans l'irradiateur. Les auteurs attribuent ce second effet à une augmentation de l'agitation dans le bac de séparation. Le premier effet découlerait lui d'une réduction de la viscosité à proximité des gouttes de phase aqueuse, due à une augmentation locale de température.

Dans le second article (Binner, Robinson, Silvester, Kingman, & Lester, 2014), les auteurs procèdent à des expériences en réacteur fermé, dans le but d'étudier les différents paramètres exerçant une influence sur le temps de séparation. Une explication avancée pour expliquer les meilleurs résultats obtenus avec une irradiation micro-ondes par rapport à un chauffage conventionnel, est que la phase continue, c'est à dire le pétrole, est chauffée par contact avec les gouttes d'eau. Ce faisant, le pétrole voit sa viscosité diminuer en particulier à proximité des gouttes, favorisant la sédimentation et la coalescence des gouttes d'eau.

2.7.1.3 Comparaisons avec la méthode thermique conventionnelle

Fang et al. (Fang, Chang, Lai, & Klaila, 1988) dans leur premier article datant de 1988, étudient aussi la différence entre chauffage thermique et chauffage conventionnel, en tentant d'atteindre des températures comparables. Leur étude compare la démulsi-fication obtenue à l'aide d'un chauffage micro-ondes à celle obtenue par un chauffage conventionnel (à l'aide d'une plaque chauffante), en reportant dans un tableau les conditions de ces différents modes de chauffage (température finale atteinte, en °F), mais aussi la vitesse de chauffage (en °F / s).

Les émulsions produites pour ces essais sont composées de pétrole brut et d'eau, l'agitation étant apportée par un mixer de cuisine fonctionnant à vitesse maximale pendant 2 minutes. Les émulsions sont produites dans des béchers gradués dont les volumes varient entre 500 et 1000 mL, afin de suivre le pourcentage d'eau séparée grâce aux graduations. Le contenu en eau initialement présent variant entre 5 et 50 % en volume. Cependant, la puissance de chauffage, par micro-ondes ou conventionnelle, n'est pas précisée.

Comparisons of microwave and conventional heating

Run	Heating method	Temperature °F	Heating rate °F/min	%Separation	
				15 min	30 min
1 M	Microwave*	198	8.6	87.6	92.9
1 C	Hot Plate	198	4.2	68.0	90.4
2 M	Microwave*	142	9.3	86.5	89.1
2 C	Hot Plate	142	8.9	78.4	84
3 M	Microwave*	172	6.3	48	74
3 C	Hot Plate	172	7.6	43	64
4 M	Microwave	153	5.8	31.5	50
4 C	Hot Plate*	150	9.7	31.5	52
5 M	Microwave	165	6.1	26	30
5 C	Hot Plate*	165	6.0	36	52

* Providing faster separation.

Figure 2-28 : Comparaison d'un chauffage micro-ondes et conventionnel pour la séparation d'émulsions pétrolières directes (issu de (Fang, Chang, Lai, & Klaila, 1988))

La Figure 2-28 résume les différents essais de séparation, en présentant les résultats de séparation de chaque expérience. Il est à noter que ces essais ne montrent pas de supériorité définitive d'un chauffage micro-ondes par rapport à un chauffage conventionnel, les astérisques notant, pour chaque couple micro-ondes / conventionnel, la méthode ayant conduit à la meilleure séparation. En revanche, les auteurs notent que la vitesse de chauffage présente une influence non négligeable sur le pourcentage d'eau séparé.

Afin de comparer les deux situations sur la base d'une température des gouttes d'eau comparable, Ferreira et ses collaborateurs (Ferreira, Ramalho, & Lucas, 2013) calculent la température supposément atteinte par les gouttes d'eau lors des essais micro-ondes : celle-ci est déterminée en faisant l'hypothèse que seule la phase aqueuse s'échauffe sous micro-ondes, et que cette chaleur diffuse ensuite dans la phase organique : en effet, lors des essais de chauffe de chaque phase prise séparément, les auteurs constatent que le pétrole ne chauffe pas, ou très peu. En mesurant la température finale de l'émulsion, et en connaissant les volumes de pétrole et d'eau initiaux ainsi que leurs capacités thermiques respectives, les auteurs calculent, par le biais de l'équation de conservation de l'énergie thermique, la température supposément atteinte par les gouttes d'eau avant diffusion et équilibre thermique avec l'autre phase. Les auteurs comparent finalement l'effet d'un chauffage micro-ondes à 40°C et d'un chauffage conventionnel à 51°C (température atteinte par les gouttes d'eau lors d'un chauffage micro-ondes résultant en une température moyenne de 40°C). Il est à noter que la stratégie de démulsi-fication pratiquée combine ici démulsi-fication micro-ondes et démulsi-fication chimique : un tensio-actif jouant le rôle de démulsi-fiant est ajouté.

Ferreira, Fortuny et Martinez-Palou concluent à une séparation plus rapide pour la démulsi­fication micro-ondes, quand celle-ci est comparée à la démulsi­fication par chauffage conventionnel. Même en présence de démulsi­fiant chimique à haute teneur (de 20 à 60 ppm).

2.7.2 Observation de la démulsi­fication : Systèmes non pétroliers

Comme noté en introduction, parmi les articles traitant du sujet de la démulsi­fication assistée par micro-ondes, la plupart traitent de démulsi­fication d'émulsions composées de pétrole et d'eau. On retrouve cependant la contribution de C.C. Chan et Y.C. Chen (Chan & Chen, 2002), qui traite de la séparation d'émulsions issues de procédés d'ELM (« emulsion liquid membrane »). Les liquides constituant ces émulsions sont semblables aux liquides utilisés en extraction liquide-liquide classique : présence de molécules extractantes, et paramètres physico-chimiques (notamment les viscosités) comparables à ceux rencontrés en extraction liquide-liquide conventionnelle. Les procédés d'ELM sont en effet un cas particulier de l'extraction liquide-liquide, où les opérations d'extraction et de dés­extraction se déroulent simultanément, la première à l'interface phase continue – phase membrane, la seconde à l'intérieur même de la goutte, à l'interface phase interne – phase membrane. Cependant, l'usage d'agents de surface est commun dans les procédés d'ELM pour garantir la stabilité des émulsions lors du transfert de matière entre phase continue et phase dispersée.

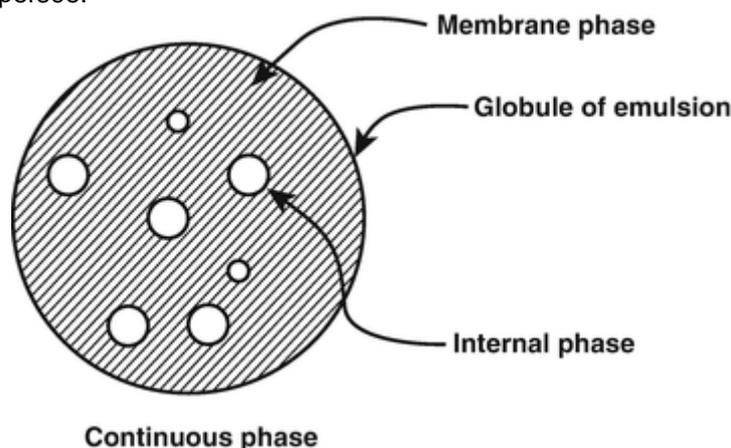


Figure 2-29 : Agencement d'une goutte d'un procédé « emulsion liquid membrane », en « émulsion double »

Dans les procédés d'ELM, l'extraction se fait de la phase continue (« continuos ») vers la phase interne (« internal »), par le biais de la phase membranaire (« membrane ») contenant une molécule extractante (« carrier » en anglais). Une fois l'extraction effectuée, la phase interne doit être récupérée. C'est en ça que doit avoir lieu une démulsi­fication : on doit séparer la phase membranaire de la phase interne. Les phases interne et continue (Figure 2-29) sont miscibles entre elles.

L'étude réalisée par Chan et Chen (Chan & Chen, 2002) porte sur l'effet des paramètres de l'irradiation micro-ondes sur deux critères de séparation : le pourcentage d'eau séparée, et sa dérivée temporelle à l'instant initial.

Dans leurs résultats, les auteurs notent qu'une puissance minimale est nécessaire pour observer une libération de la phase aqueuse. De même, quelles que soient les puissances utilisées (de 240 W à 800 W, pour un volume de dispersion de 25 mL), un temps d'irradiation supérieur à 6 secondes est nécessaire pour obtenir une démulsi­fication. Les auteurs étudient aussi l'influence de l'espèce extractante, du contenu en agent de surface de la phase continue (Span 80), ainsi que du contenu en sel (NaCl) ou en acides de la phase aqueuse sur l'efficacité de la démulsi­fication assistée par micro-ondes.

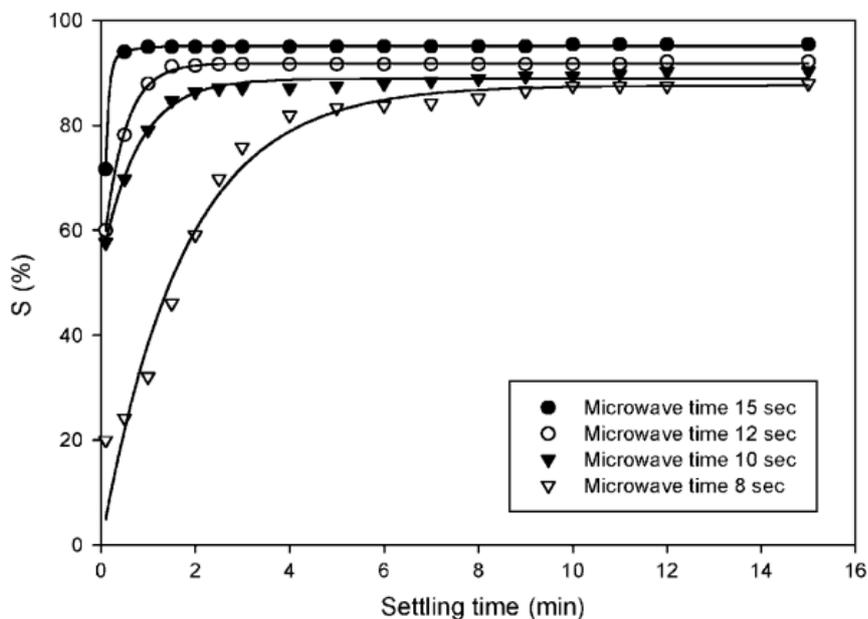


Figure 2-30 : Efficacité de démulisification micro-ondes, issu de (Chan & Chen, 2002), phase interne représentant 25 % du volume.

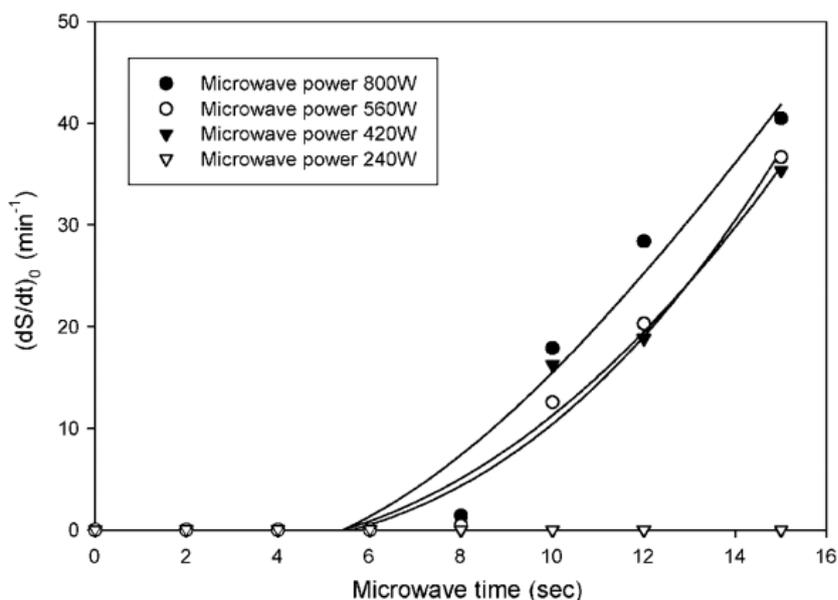


Figure 2. Effect of microwave irradiation power. Emulsion volume = 25 mL, O/A = 1. Oil phase: Span 80 = 3 wt%, D2EHPA = 5 wt%, paraffin oil = 40 wt%, kerosene = 52 wt%. Aqueous phase: [NaCl] = 1.0 M.

Figure 2-31 : Effet de la puissance micro-ondes sur la démulisification initiale, issu de (Chan & Chen, 2002)

Parmi les auteurs citant cet article : le travail sur la démulisification d'émulsions issues d'opérations d'extraction liquide-liquide n'a pas été poursuivi. Certains auteurs étudient l'extraction liquide-liquide, d'autres font de la démulisification pétrolière assistée par micro-ondes, mais aucun ne combine démulisification micro-ondes et extraction liquide-liquide dans une étude centrée sur la démulisification. En revanche, Wang et al. (Wang, et al., 2018), ne citant pas Chan et Chen, font cependant usage des micro-ondes pour séparer les phases d'une opération de micro-extraction liquide-liquide. Le cadre de l'article étant les analyses de polluants dans l'eau, l'étude n'est pas centrée sur la démulisification micro-ondes. Présentant la séparation par micro-ondes comme une méthode connue et validée, les auteurs rappellent les effets avérés ou possibles des micro-ondes sur les émulsions : réduction de la viscosité de la phase continue, affaiblissement des films interfaciaux et réduction / suppression de la répulsion électrostatique existant entre les gouttes.

Le traitement micro-ondes des émulsions formées (50 μ L de toluène et 20 mL de l'échantillon aqueux) révèle que l'échantillon n'a absorbé qu'une partie de l'énergie micro-ondes incidente : le temps de

chauffage de la dispersion ainsi formée est de 30s, les auteurs faisant varier la puissance incidente de 200 W à 600 W. De telles puissances, si elles avaient été absorbées intégralement par l'échantillon, auraient provoqué des élévations de température de l'ordre de la centaine de degré (environ 150°C pour 500 W). Un si faible rendement n'est pas rare dans les montages expérimentaux de chauffage micro-ondes. En revanche, les auteurs ne communiquent pas les températures finales des dispersions.

2.7.3 Hypothèses sur l'action des micro-ondes

Dans les articles traitant de démulsiification micro-ondes, la plupart des auteurs s'accordent pour attribuer à la réduction de viscosité un rôle prépondérant dans l'amélioration de la séparation des phases. En effet, beaucoup d'auteurs (parmi lesquels Binner, et al., 2013) analysent la séparation des phases par le biais de la loi de Stokes, qui donne la vitesse de sédimentation comme étant inversement proportionnelle à la viscosité de la phase continue. Néanmoins, deux autres contributions sont envisagées : d'une part, l'effet de la température et de l'irradiation micro-ondes sur la tension interfaciale, qui pourrait éventuellement favoriser la coalescence, et d'autre part, l'effet de la température et de l'irradiation sur les interactions électrostatiques entre gouttes, dont une réduction (de la valeur absolue) réduirait les interactions répulsives entre les gouttes et favoriserait leur coalescence, puis leur sédimentation. Les auteurs séparent dans cette partie les hypothèses faisant appel uniquement à un effet thermique, des hypothèses faisant appel à des contributions non thermiques spécifiques aux micro-ondes.

Effet thermique uniquement

Parmi les auteurs évoqués, Binner (Binner, Robinson, Silvester, Kingman, & Lester, 2014), ainsi que Ferreira (Ferreira, Ramalho, & Lucas, 2013) défendent l'idée selon laquelle les propriétés diélectriques de l'eau permettent de chauffer sélectivement la phase aqueuse puis, par conduction de la chaleur, la phase organique à proximité des gouttes d'eau. La réduction de viscosité en découlant facilite le drainage du film de phase continue, la coalescence et la sédimentation des gouttes d'eau. Ferreira ajoute à cette explication que, lorsqu'il est fait usage d'un agent démulsiifiant, le chauffage rapide permis par les micro-ondes promeut une diffusion rapide de cet agent vers l'interface. Le démulsiifiant utilisé n'est pas précisé.

Binner et ses collaborateurs évoquent aussi l'évolution de la tension interfaciale avec la température (pour la plupart des systèmes, on observe une diminution de la tension interfaciale avec la température) qui, comme pour un ajout de démulsiifiant, favoriserait la coalescence des gouttes.

L'idée de chauffage préférentiel de la phase aqueuse est reprise par Kovaleva (Kovaleva, Minnigalimov, & Zinnatullin, 2011) avec la modélisation du chauffage choisie pour le chauffage micro-ondes. Kovaleva et son collaborateur choisissent de placer, dans leur modèle thermique, un terme source volumique pour les gouttes d'eau soumises à une irradiation micro-ondes. En revanche, dans le cas d'une irradiation RF (radiofréquence) le terme source choisi est surfacique, situé à l'interface entre les deux phases, et rentre dans le modèle thermique par le biais des conditions aux limites. Ce choix d'un terme source surfacique pour le chauffage radiofréquence se justifie par la présence des espèces polaires adsorbées à l'interface, principales contributrices à l'échauffement aux fréquences radio. Cet article présente également des résultats comparatifs entre démulsiification micro-ondes et radiofréquence pour plusieurs émulsions pétrolières. Un même effet pour les systèmes d'extraction liquide-liquide serait envisageable, les espèces extractantes utilisées étant elles aussi polaires et, ayant une activité interfaciale, se retrouvent concentrées à l'interface entre les phases aqueuses et organiques. Les résultats des expériences de démulsiification micro-ondes et radio-fréquences obtenus en parallèle de cette modélisation sont présentés sur la Figure 2-32. En revanche, les puissances absorbées par les différents échantillons ne sont pas mesurées.

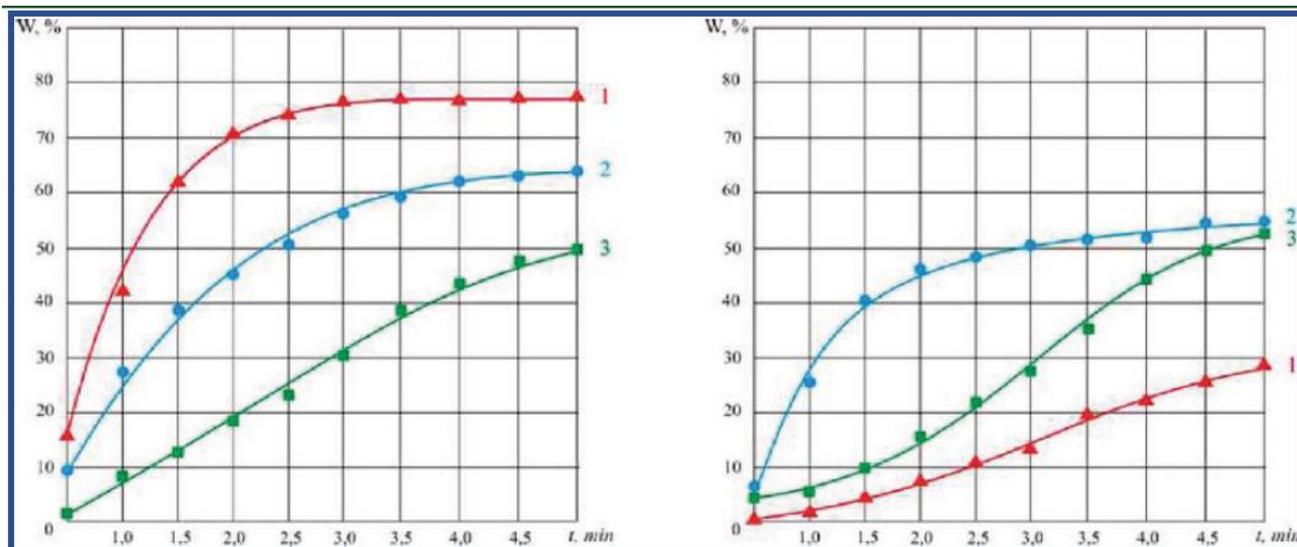


Figure 2-32 : Taux de récupération de l'eau pour plusieurs méthodes de démulsi­fication et deux émulsions eau-pétrole différentes, issu de (Kovaleva, Minnigalimov, & Zinnatullin, 2011). Ligne 1 : chauffage radiofréquence. Ligne 2 : chauffage micro-ondes. Ligne 3 : chauffage conductif conventionnel. Les émulsions diffèrent par leur diamètre initial, plus faible à droite qu'à gauche.

Sur la figure précédente, les deux émulsions varient par leur diamètre initial : les auteurs défendent que cette différence de diamètre initial influence les propriétés diélectriques, et in fine leur séparation sous irradiations à différentes fréquences. Comme le chauffage et la séparation se déroulent de manière séquentielle, un petit volume d'eau est déjà séparé à l'« instant initial ».

Il est aussi à noter que, dans les effets thermiques uniquement, la force électrostatique par unité de surface, f_{el} , dépend, par le biais de la longueur caractéristique κ^{-1} , de la température. Le potentiel Zeta évolue lui aussi avec la température.

Effets thermiques indirects

Potentiel Zeta

Le potentiel Zeta désigne le potentiel électrique effectif de la surface en question. Cette mesure est beaucoup utilisée pour analyser la stabilité des dispersions liquide-liquide ou solide liquide, l'attraction ou répulsion électrostatique influençant fortement la stabilité de ces dernières. Son rôle dans la stabilité des macro-émulsions n'est pas clarifié.

Fang et al. évoquent, dès 1988, la possibilité d'une réduction de la répulsion électrostatique par la rotation rapide des molécules d'eau. Dans leur article de 1989, ils procèdent à une mesure de mobilité électrophorétique des gouttelettes de pétrole constituant leurs émulsions, et parviennent à mettre en évidence une réduction du potentiel Zeta après l'irradiation micro-ondes.

Temp °F	Microwave Radiation	No. of Data Points	Average Electrophoretic Mobility, $mm \cdot cm/v \cdot s$	Zeta Potential, mv	Zeta Potential Reduction, %
116.8	Without	15	4.70×10^{-3}	43.3	
	With	15	4.23×10^{-3}	39.0	9.93
103.8	Without	15	5.79×10^{-3}	58.5	
	With	15	5.50×10^{-3}	55.6	4.96
96.0	Without	15	4.09×10^{-3}	44.6	
	With	15	3.73×10^{-3}	40.7	8.74

Figure 2-33 : Potentiel Zeta de gouttes de pétrole dans l'eau (issu de (Fang, et al., 1989))

Cette neutralisation du potentiel Zeta est aussi envisagée par Fortuny et ses collaborateurs (Fortuny, et al., 2007), les auteurs évoquent aussi deux autres hypothèses d'effets non thermiques : réduction de l'épaisseur du film interfacial par l'expansion thermique du volume de phase dispersée, ainsi que la perturbation par les micro-ondes des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les molécules tensio-actives.

Tension interfaciale

Parmi les effets non thermiques des micro-ondes sur les grandeurs physiques pertinentes dans les procédés d'extraction liquide-liquide, plusieurs auteurs font état d'un comportement spécifique de la tension interfaciale de systèmes diphasiques en présence d'agents de surface. Les variations de la tension de surface avec la température sont évoquées par Binner (Binner, Robinson, Silvester, Kingman, & Lester, 2014), qui fait l'hypothèse que, par le même mécanisme à l'œuvre dans le traitement chimique des

émulsions, la réduction de tension interfaciale due à l'élévation de température promeut la coalescence. Cependant, les variations de tension interfaciale avec la température, que celle-ci soit le résultat d'un chauffage conventionnel ou micro-ondes, ne sont pas triviales, et dépendent grandement des espèces chimiques présentes. Le prochain paragraphe présente les études concernant la tension interfaciale disponibles dans la littérature.

Dans un article de 2014, Parmar et al. (Parmar, et al., 2014) relèvent, pour l'eau seule, ce qui s'apparente à un effet non thermique des micro-ondes sur la tension superficielle. Le montage expérimental consiste en un dispositif de mesure de la tension interfaciale par la méthode de la goutte pendante (ADSA) intégré dans un guide micro-ondes.

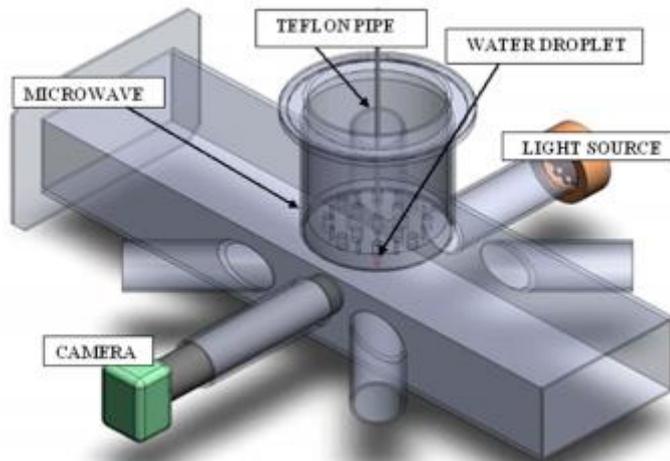


Figure 2-34 : Montage expérimental pour la mesure de tension interfaciale sous irradiation micro-ondes, tel que mise en œuvre par (Parmar, et al., 2014)

La tension superficielle est réduite lors de l'irradiation, pendant laquelle la température augmente. En revanche, lors de la phase de refroidissement, la température reprend sa valeur initiale, tandis que la tension superficielle montre un temps de relaxation plus long, avec un retour à une valeur plus faible que celle d'origine. Les auteurs notent que ce comportement est particulier à l'eau : l'éthylène glycol, sous les mêmes conditions d'irradiation, ne présente pas d'hystérésis, et seulement un effet thermique est rapporté par les auteurs.

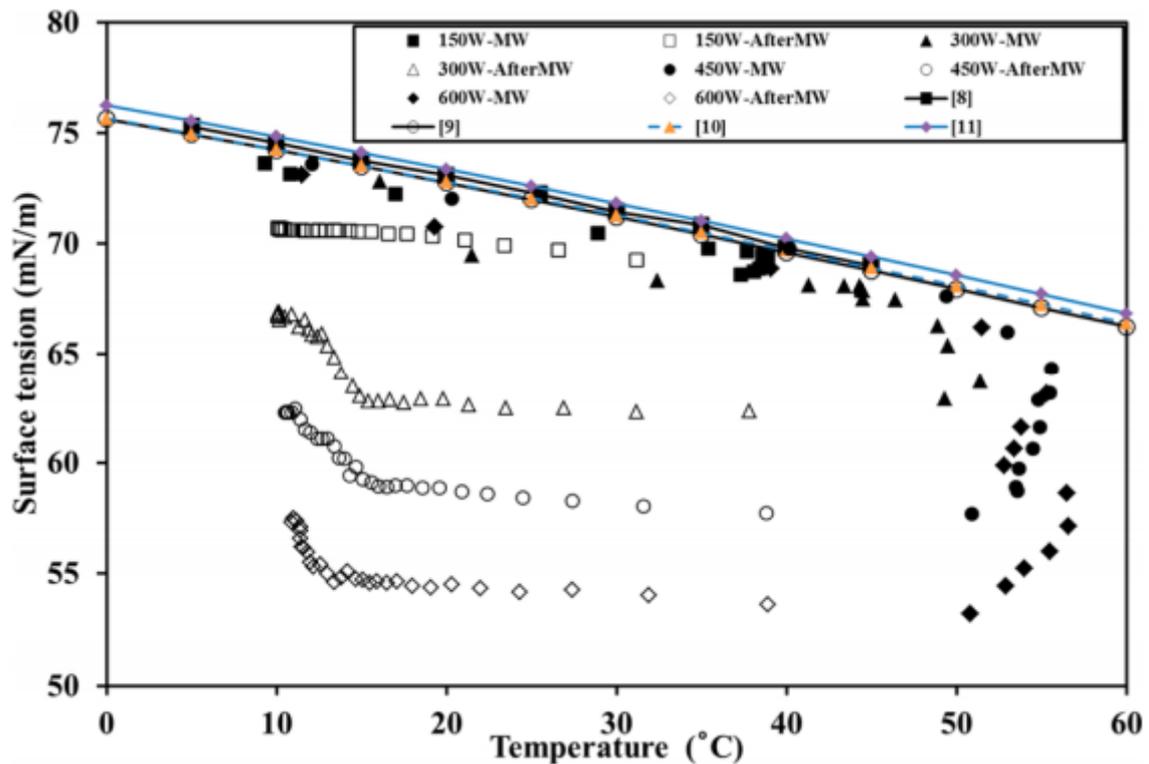


Figure 2-35 : Tension superficielle et température de l'eau sous différentes irradiation micro-ondes, issu de (Parmar, et al., 2014)

Dans leurs expériences, Parmar et al. mesurent la température directement à l'intérieur de la goutte, à l'aide d'une fibre optique passant par le capillaire en téflon d'où la goutte pend. La mesure de température est ainsi réalisée dans la goutte pendante. La tension interfaciale chute, durant l'irradiation, d'un incrément proportionnel à la puissance micro-onde appliquée. Lors des phases de refroidissement, la tension interfaciale ne retrouve pas sa valeur d'origine, se stabilisant à une valeur inférieure. Les auteurs notent aussi que lors de l'irradiation, l'équilibre thermique entre la goutte et l'air alentour n'est plus garanti, mais qu'une fois l'irradiation terminée, l'équilibre thermique se rétablit.

De la même manière, Sonobe et ses collaborateurs, dont A. Hyde, (Sonobe, et al., 2019) s'intéressent au comportement de la tension interfaciale eau-décane en présence d'un agent de surface industriel (Triton X-100). Il est rappelé dans cet article que Hyde (Hyde, Horiguchi, Minamishima, Asakuma, & Phan, 2017) avait déjà mis en évidence une hausse de la tension interfaciale en présence de Triton X-100 (0.2 mM dans la phase aqueuse) sous chauffage micro-ondes.

Pendant l'irradiation (Figure 2-37), la tension interfaciale augmente (contrairement à la tension superficielle de l'eau en Figure 2-35), avant de chuter, durant le refroidissement, à une valeur inférieure à sa valeur initiale. Les valeurs supérieures et inférieures prises par la tension interfaciale de ce système dépendent fortement de la puissance micro-ondes appliquée. Ce sont ces phénomènes qu'illustrent les Figure 2-35 et Figure 2-36. Les auteurs envisagent l'utilisation de micro-ondes dans le procédé de démulsiification, par le biais de la manipulation de tension interfaciale, possible d'après leurs résultats.

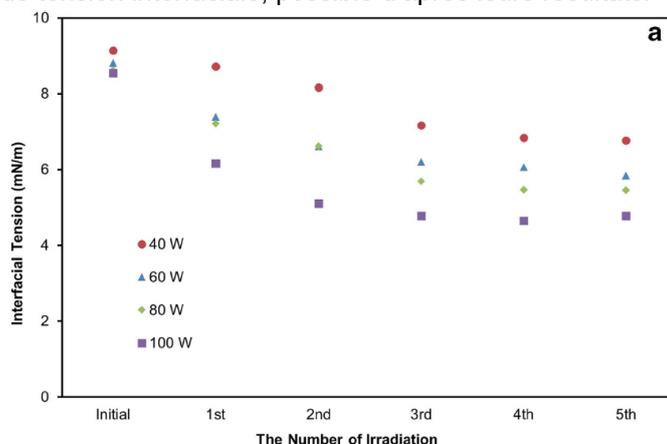


Figure 2-36 : Réduction de tension interfaciale après irradiation, pour différentes puissances micro-ondes. Issu de (Sonobe, et al., 2019). eau-décane en présence d'un agent de surface industriel (Triton X-100).

Les Figure 2-37 et Figure 2-38 illustrent les résultats, et mettent en évidence le phénomène d'hystérésis décrit par les auteurs : augmentation de la tension interfaciale durant l'irradiation, puis relaxation vers une valeur plus faible qu'à l'origine. Il est à noter que, contrairement à la réduction de la tension interfaciale après l'irradiation, l'augmentation de celle-ci durant l'irradiation est due, selon les auteurs, à la présence du surfactant industriel mentionné plus haut, et en particulier à sa désorption de l'interface sous l'effet du chauffage micro-ondes.

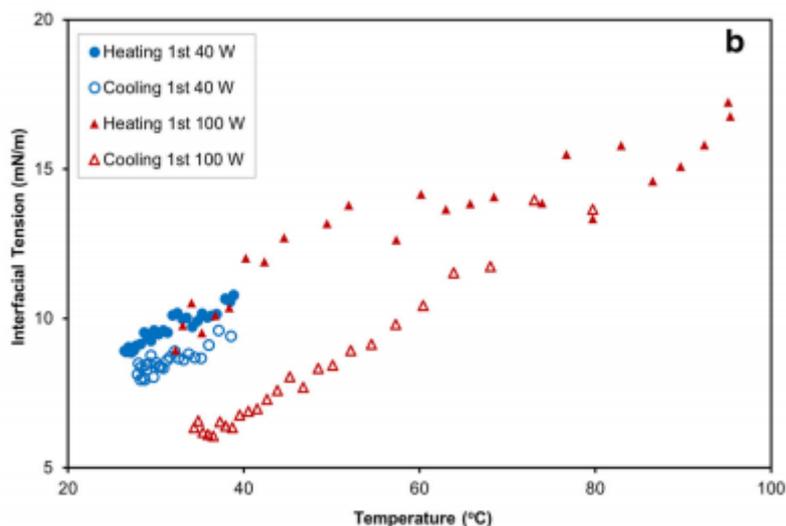


Figure 2-37 : Tension interfaciale vs. température pour différentes puissances micro-ondes montrant un hystérésis, issu de (Sonobe, et al., 2019) eau-décane et tensioactif Triton X-100.

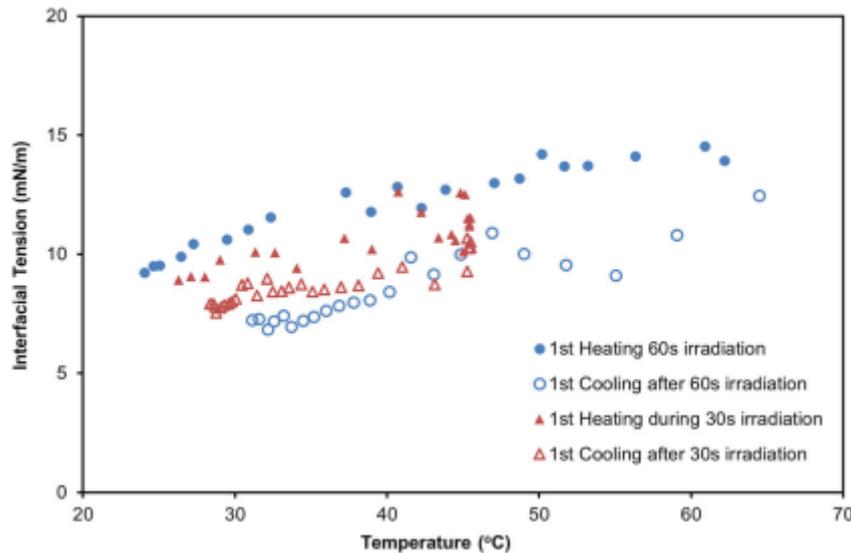


Figure 2-38 : Tension interfaciale en fonction de la température pour différents temps d'irradiation, issu de (Sonobe, et al., 2019)

En conclusion, les études expérimentales présentées jusqu'ici permettent de confirmer que, quel que soit le système utilisé, un chauffage par micro-ondes améliore bien la séparation des systèmes liquides diphasiques. En comparaison avec un chauffage conventionnel, et comme rappelé dans de nombreux articles, le chauffage par micro-ondes présente des avantages en termes de rapidité de traitement, et de maîtrise du procédé. La comparaison entre les différentes méthodes de chauffage permet de supposer l'existence d'effets thermiques non conventionnels mentionnés comme possibilité dans la littérature, tels que la réduction des potentiels Zeta ou encore la perturbation des couches de surfactants à la surface des gouttes.

Les effets thermiques directs, en particulier la réduction de viscosité, mais également la diminution de la tension interfaciale en l'absence de tensioactifs, sont reconnus par tous les auteurs comme expliquant, au moins partiellement l'efficacité des micro-ondes pour accélérer la séparation.

En comparaison avec la synthèse chimique assistée par micro-ondes, autre domaine de recherche où l'hypothèse d'effets non-thermiques a souvent été faite, la possibilité d'effets thermiques non conventionnels, en particulier sur la tension de surface, paraît ici plus crédible. Néanmoins, les différences de comportement de la tension de surface pour différents systèmes impliquent de procéder à des expériences semblables à celle décrite plus haut pour les systèmes utilisés en extraction liquide-liquide.

2.8 Conclusion

Les modèles de séparation liquide-liquide atteignent ces dernières décennies un niveau de détail élevé. Même si certaines zones d'ombre persistent, notamment en ce qui concerne les temps de drainage et les modélisations dont ils résultent (asymétrie du drainage, mobilité des interfaces, ...), les équations bilan de ces modèles proposés par Hartland puis Henschke, restent une base solide pour décrire les expériences de démulsi-fication. Ces modèles permettent la prédiction des hauteurs des différentes zones lors d'une expérience de démulsi-fication en réacteur fermé, mais également la transposition de ces résultats à un réacteur continu. Dans un cadre applicatif, et plus particulièrement dans le cadre de cette thèse, la principale prédiction à réaliser serait la hauteur de la zone dense d'émulsion (que l'on souhaite la plus petite possible) en fonction du débit imposé et des paramètres physico-chimiques (tension interfaciale, masses volumiques, viscosités), et ce pour chaque système envisagé. Cette relation doit faire apparaître les grandeurs mesurables telles que tension interfaciale ou viscosité. En revanche, ces modèles restent à éprouver face à des systèmes diphasiques réels d'extraction liquide-liquide, et a fortiori face à une évolution de la température imposée par un chauffage micro-ondes.

L'intensification de la coalescence par une irradiation micro-ondes a principalement fait l'objet d'études expérimentales, et d'hypothèses pour expliquer son efficacité. De plus, cette 'nouvelle' méthode de démulsi-fication a été presque exclusivement étudiée dans le cadre de dispersions et d'émulsions pétrolières (pétrole dispersé dans l'eau ou eau dispersée dans le pétrole). C'est sur ce second aspect de la thèse qu'un manque de ressources se fait sentir. En revanche, les hypothèses envisagées, ainsi que les résultats présentés par Hyde, Sonobe et leurs collaborateurs, ouvrent des pistes de recherche : la tension interfaciale des systèmes envisagés pourrait être mesurée sous chauffage conventionnel et sous chauffage micro-ondes, et de même pour le potentiel Zeta. Ces investigations ne peuvent en revanche avoir d'intérêt pratique qu'après avoir déterminé l'influence de ces paramètres sur la séparation des émulsions.

Malgré l'abondance de modèles concernant la séparation liquide-liquide, la bibliographie a également fait ressortir certaines contradictions et questions :

Le rôle de la tension interfaciale n'est pas clair ; faut-il une tension interfaciale élevée ou basse pour maximiser le flux de coalescence ? En effet, l'usage d'agents de surface comme démulsiants dans l'industrie pétrolière fait écrire à certains qu'une diminution de la tension interfaciale entraîne une accélération de la séparation. En revanche, dans les modèles présentés, le temps de coalescence est bien souvent inversement proportionnel à la tension interfaciale, en accord avec la pratique usuelle de chercher des tensions interfaciales élevées. La question de l'évolution des temps de coalescence avec le diamètre des gouttes considérées est elle aussi encore débattue.

L'expérience pratique au LRVE (Laboratoire de Recyclage et Valorisation pour les systèmes Energétiques, CEA) laisse à penser que les petites gouttes coalescent moins vite que les plus grosses, en revanche, l'expérience de « Coalescence en cascade », où une grosse goutte coalesce partiellement, laissant une plus petite goutte derrière elle qui à son tour coalesce, cette fois plus rapidement que la première, indique un comportement contraire.

Malgré de nombreuses études, la séparation liquide-liquide reste une opération complexe mettant en jeu des phénomènes dont les échelles de temps sont très différentes. Des composés tensio-actifs, même ajoutés en quantités très minimes, peuvent changer le comportement de coalescence de manière drastique. Le problème de drainage et de rupture du film en particulier met en jeu des mécanismes complexes (contraintes variables aux interfaces, écoulements de Marangoni s'opposant au drainage des films...) difficilement modélisables à l'échelle procédée.

Bien souvent, le temps de coalescence dépend d'une variable dans laquelle seront cachés ces effets difficilement mesurables (comme c'est le cas, par exemple, pour la variable d'asymétrie r_v chez Henschke (Henschke, Holger Schiepler, & Pfennig, 2001)). Il est alors nécessaire de caractériser cette variable pour chaque système avec lequel on souhaite expérimenter. Les effets des pollutions tensio-actives, en particulier sur le drainage et la rupture éventuelle des films, ne peuvent être pris en compte que par une expérience de séparation ou il serait présents.

Idéalement, on souhaite pour cette étude un modèle de séparation prenant en compte les variations attendues des caractéristiques physico-chimiques avec la température.

Intensification de la séparation par micro-ondes

La plupart des études citées dans les paragraphes précédents concluent à une amélioration par les micro-ondes de la séparation autant voire plus efficace que l'intensification par chauffage conventionnel. En revanche, les travaux de revue existant dans le domaine des réactions intensifiées par micro-ondes tendent à mettre en garde contre une surinterprétation de ces résultats, étant donnée la faible qualité des mesures de température effectuées sur les installations micro-ondes (répartition inhomogène du champ micro-ondes, donc de la température, présence de points chauds dus à des permittivités croissantes avec la température) et l'absence de caractérisation des puissances réellement absorbées par les milieux.

L'autre grande critique à faire à la littérature existante sur la séparation liquide-liquide serait son manque de données physico-chimiques concernant les émulsions étudiées (et notamment, les viscosités, densités et tensions interfaciales...), ainsi qu'un manque de données diélectriques, en particulier en fonction de la température.

Ces données, couplées à des études expérimentales dont les paramètres seraient au maximum maîtrisés (températures autant que faire se peut, mais également puissance micro-ondes, dont la maîtrise serait facilitée par l'emploi d'un applicateur monomode), permettraient d'explicitier la distribution de puissance à l'intérieur des systèmes expérimentaux, puis éventuellement de procéder à la mise à l'échelle de ces procédés.

Très peu de données sont disponibles sur des systèmes d'extraction liquide-liquide (hormis l'étude de Chan (Chan & Chen, 2002) concernant des émulsions doubles (gouttes d'émulsion, elles-mêmes dispersées dans une phase continue, (voir l'article cité) assez éloignées du recyclage des métaux). Aussi, la validation à échelle laboratoire sur des systèmes diphasiques proches des opérations de recyclage des métaux reste nécessaire.

Afin de pouvoir décrire la propagation et l'absorption des micro-ondes dans une émulsion, les propriétés diélectriques des produits doivent être mesurées. Concernant la caractérisation diélectrique des produits, les phases seules, ainsi que les émulsions produites, doivent être caractérisées (mesure de permittivités). La validation d'un ou de plusieurs modèles de permittivité équivalente doit aussi avoir lieu, en gardant à l'esprit les différences entre FAC et FOC pointées par la littérature. Ensuite, un modèle thermique doit être développé pour rendre compte du dépôt d'énergie par les micro-ondes. Un tel modèle thermique, couplé avec un modèle de séparation liquide-liquide, devrait enfin permettre de préfigurer la géométrie d'un séparateur intensifié par micro-ondes. Lors de cette partie de l'étude, certaines idées pourront être remises en question, comme celle du chauffage préférentiel d'une des deux phases, que la diffusion thermique à l'échelle d'une goutte semble contredire.

3 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MILIEUX ETUDIES

Ce chapitre décrit les fluides employés pour simuler des systèmes d'extraction liquide-liquide d'intérêt pour le CEA, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour mesurer les grandeurs physico-chimiques pertinentes : masse volumique, viscosités et tension interfaciale. Enfin, les résultats obtenus avec ces dispositifs seront présentés, ainsi que les conclusions pouvant en être tirées.

L'objectif de la thèse étant d'étudier et de modéliser l'effet que peut avoir un chauffage micro-ondes sur la coalescence des émulsions issues d'opérations d'extraction liquide-liquide, les paramètres physico-chimiques influant l'hydrodynamique de la séparation des phases sont à caractériser en température ; on attend en effet d'une augmentation de température qu'elle entraîne une évolution, favorable ou non, des paramètres physico-chimiques (l'évolution de la viscosité en particulier est attendue favorable). Les mesures seront donc effectuées sur une gamme de températures : pour des considérations de sécurité, les températures sont limitées par les points éclairés des différents produits employés.

3.1 Produits et systèmes diphasiques étudiés

Dans un premier temps, on détaille ici les produits utilisés dans l'étude expérimentale, ainsi que les motivations de ces choix :

3.1.1 Etudes préliminaires

Les émulsions produites doivent avoir une séparation difficile, afin de représenter les situations problématiques parfois rencontrées lors de l'opération des extracteurs liquide-liquide. La recherche de systèmes modèles s'est donc faite par observation directe du comportement de coalescence des émulsions produites.

On utilisera la nomenclature habituelle au CEA : « FOC » et « FAC » désigne les deux sens d'émulsion possibles : « fonctionnement organique continu » et « fonctionnement aqueux continu ».

L'ensemble de ces essais préliminaires a été réalisé avec un agitateur mécanique (IKA T-18) pour la production des émulsions. Celui-ci est équipé de tiges d'agitation plastiques (hydrophobes) et métalliques (hydrophiles), favorisant respectivement des modes de fonctionnement FOC et FAC (les autres facteurs favorisant une phase continue étant la solubilité préférentiel des tensio-actifs et une grande fraction volumique).

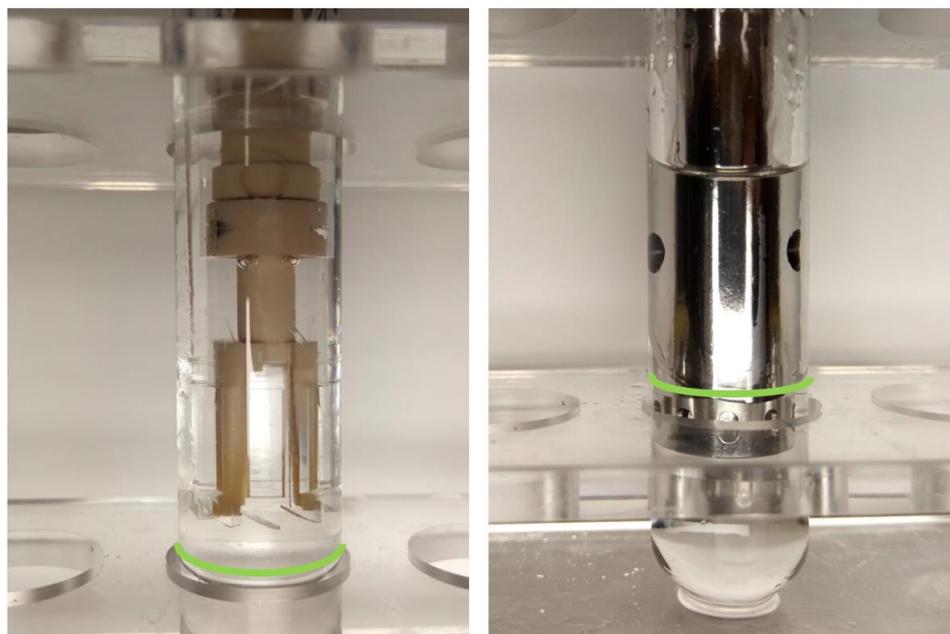


Figure 3-1 : Têtes d'agitation IKA en place dans les tubes à essai. Gauche : agitateur plastique. Droite : agitateur métal. Le trait vert marque la position de l'interface, en dessous de la section utile de l'agitateur en FOC, au-dessus en FAC.

Les paramètres de l'agitation sont identiques pour tous les essais : 5 minutes d'agitation à 10 000 tours/minute. Cette durée d'agitation est choisie volontairement longue pour garantir l'équilibrage des phases en présence, ainsi que la formation d'une émulsion la plus stable possible. Les tubes ont un volume total de 10 mL, et les volumes introduits de phase aqueuse et phase organique varient en fonction du mode souhaité (ceci afin de garantir l'immersion initiale de la tête d'agitation dans la phase devant être la phase continue) : 4 mL organique et 2 mL aqueux pour le mode FOC, 2 mL organique et 2 mL aqueux en mode FAC, afin de maximiser l'exposition des émulsions à la section utile de l'agitateur.

L'objectif étant d'obtenir des systèmes ayant un comportement de coalescence proche de ceux rencontrés en extraction liquide-liquide, il sera fait usage, pour chaque système, d'un tensio-actif permettant de

stabiliser les émulsions produites (reproduisant ainsi l'effet tensio-actif de certaines impuretés liquides ou solides). Les tensio-actifs utilisés sont issus du commerce.

Les critères d'évaluation du comportement de coalescence sont subjectifs ; on a jugé la taille des gouttes stabilisées, mais surtout la durée de vie de l'émulsion produite. Si l'on souhaite pouvoir observer l'effet d'un chauffage sur la coalescence d'une émulsion produite en batch, celle-ci doit pouvoir être maintenue stable pendant au moins quelques minutes. En revanche, une concentration trop importante en tensio-actif entraîne la formation d'une émulsion trop fine et trop stable pour pouvoir être comparable à celles rencontrées dans les appareils d'extraction liquide-liquide.

Les premières expériences de coalescence réalisées ayant montré que le comportement de coalescence dépendait de la concentration en ions de la phase aqueuse continue, et que l'eau pure peut se charger en ions par contamination (depuis l'air, en absorbant du CO₂ par exemple), on souhaite travailler avec une phase aqueuse possédant d'emblée une concentration ionique connue.

3.1.2 Fluides et systèmes diphasiques retenus

On présente dans ce sous chapitre les produits employés pour approcher les phases d'un procédé d'extraction réel, ainsi que les tensio-actifs employés pour stabiliser les émulsions. On présente ensuite les différents systèmes diphasiques retenus pour la suite de l'étude.

3.1.2.1 Présentation des produits

Tributyl-phosphate (TBP) :

Molécule extractante classique des procédés de recyclage des combustibles nucléaires, le TBP est un organophosphoré présentant une densité proche de celle de l'eau, ainsi que des viscosités élevées et des tensions interfaciales basses entraînant des séparations de phases difficiles, raison de l'emploi du diluant présenté ci-dessous.

Sa tension interfaciale avec des solutions aqueuses est de l'ordre de 10 mN/m.

Isane IP175 :

Si les viscosités et masses volumiques de la phase organique sont trop élevées, les molécule d'extraction formant la phase organique peuvent être dilués dans des alcanes inertes. L'Isane IP175 est un mélange d'alcane linéaires ramifiés constitué principalement de chaînes de 11 à 13 atomes de carbone. Ce mélange d'alcane sert de diluant aux molécules extractantes. Le TBP présente en effet des viscosités, tension interfaciales et densités entraînant des séparations difficiles (viscosité élevée, masse volumique proche de celle de l'eau, tension interfaciales basses).

Un diluant est dès lors nécessaire afin de faciliter la réalisation des opérations d'extraction liquide-liquide.

Sa tension interfaciale avec des solutions aqueuses est de l'ordre de 50 mN/m.

Marcol 82 (MARCOL) :

Huile minérale, mélange d'alcane linéaires et cycliques, de viscosité élevée (27 mPa.s à 20°C). Sa présence dans les produits étudiés est justifiée par la possibilité d'étudier l'effet de la viscosité de la phase organique (continue ou dispersée) sur la coalescence. L'ajout de ce produit à la phase organique permet notamment de simuler le comportement de nouvelles molécules extractantes, présentant des viscosités élevées.

Sa tension interfaciale avec des solutions aqueuses est de l'ordre de 30 mN/m.

KNO₃ 1M :

Dans les systèmes diphasiques rencontrés en extraction liquide-liquide des métaux, la phase aqueuse contient toujours des ions (milieu acide/basique, soluté à extraire...). Le choix d'une charge ionique s'est finalement porté sur le KNO₃, car les ions issus de sa dissolution (K⁺, NO₃⁻) ne sont pas extractibles par le TBP, les possibles effets du transfert de matière sur la coalescence étant ainsi évités (Kamp & Kraume, 2014). Il est à noter que dans cet article, l'influence du transfert de matière est démontrée dans un système dont les composants possèdent de grandes solubilités mutuelles (toluène en phase organique, eau en phase aqueuse et acétone comme soluté), l'échange de matière étant probablement beaucoup plus conséquent que dans les situations d'extraction d'ions métalliques.

Tensio-actifs :

On précise ci-après quelques caractéristiques des tensio-actifs utilisés, parmi lesquelles les concentrations molaires des produits bruts, le ratio hydrophile-lipophile (HLB, Hydrophilic-Lipophilic Balance) :

$$HLB = \frac{\text{masse tête hydrophile}}{\text{masse totale molécule}}$$

Et également la concentration micellaire critique (CMC), concentration à partir de laquelle les molécules de tensio-actif en solution s'arrangent en micelles ou agrégats, pour les tensio-actifs introduits dans la phase aqueuse. Si d'autres facteurs entrent en jeu (notamment la composition de la phase organique), cette grandeur permet d'estimer, en première approche, quel type de dispersion seront ou non stabilisées par l'emploi d'un tensio-actif en particulier ;

	Masse mol. (g/mol)	Masse volumique (g/mL)	Concentration produit commercial (mol/mL)	HLB	cmc @ 25°C
Tween 20	1228	1,095 @25°C	8,958 10 ⁻⁰⁴	16,7	0,06 mM
Span 80	428,62	0,986 @25°C	2,310 10 ⁻⁰³	4,3	/
Triton X-100	625	1,06 @25°C	1,712 10 ⁻⁰³	13,5	0,23 mM

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des tensio-actifs utilisés

Le HLB est corrélé, dans une certaine mesure, à la solubilité préférentielle des tensio-actifs, avec une solubilité préférentielle dans la phase aqueuse pour les hauts HLB (s'approchant de 20 et globalement en dessus de 10), et dans la phase organique pour les HLB faibles (en dessous de 10).

Ces résultats s'appliquent en général pour des phases organiques constitués d'huiles, et pourraient perdre en pertinence avec des phases organiques de composition plus complexe (notamment avec le tri-butyl-phosphate, molécule polaire).

3.1.2.2 Systèmes diphasiques retenus

Pour la suite du rapport, on utilisera la nomenclature suivante pour le nom des systèmes : « Phase Dispersée / Phase continue [Surfactant] ». Pour l'exemple, le premier système du tableau prendra le nom : « IP175/ KNO₃ [T20] », où la phase dispersée est donc l'IP175, la phase continue une solution de KNO₃, et le tensioactif du Tween 20.

Il pourra aussi être précisé la phase dont on présente la masse volumique ou la viscosité, avec pour l'exemple la phase organique du système précédent : « IP175 / KNO₃ [T20] orga »

Les systèmes retenus pour la poursuite de l'étude sont présentés dans le tableau suivant (les pourcentages donnés sont volumiques) :

Nom Système	Ph. Aqueuse	Ph. Organique	Tensio-actifs et phase continue
IP175/KNO ₃ [T20]	KNO ₃ , 1M	Isane IP175	Tween 20, 5.10 ⁻⁵ _{vol./vol.} dans phase aqueuse continue
KNO ₃ /IP175[S80]	KNO ₃ , 1M	Isane IP175	Span 80, 10 ⁻⁴ _{vol./vol.} dans phase organique continue
KNO ₃ /IP175(70)MARCOL(30)[S80]	KNO ₃ , 1M	Isane IP175 + Marcol (30%)	Span 80, 10 ⁻⁴ _{vol./vol.} dans phase organique continue
IP175(70)TBP(30)/KNO ₃ [T20]	KNO ₃ , 1M	Isane IP175 + TBP (30%)	Tween 20, 5.10 ⁻⁵ _{vol./vol.} dans phase aqueuse continue
KNO ₃ /IP175(70)TBP(30)[S80]	KNO ₃ , 1M	Isane IP175 + TBP (30%)	Span 80, 10 ⁻⁴ _{vol./vol.} dans phase organique continue
IP175/KNO ₃ [TX100]	KNO ₃ , 1M	Isane IP175	Triton X-100, 2.10 ⁻⁵ _{vol./vol.} dans phase aqueuse continue

Tableau 2 : Systèmes diphasiques retenus après l'étude préliminaire de séparation en réacteur fermé

Comme les études préliminaires ont été effectuées en réacteur fermé, il n'était a priori pas certain que les systèmes choisis à ce stade soient les systèmes utilisés pour une étude de la séparation sous micro-ondes, en particulier si ces essais doivent se dérouler de manière continue.

Comme montré dans ce tableau, les tensio-actifs seront toujours préférentiellement solubles dans la phase voulue continue, respectant ainsi la « règle de Bancroft », bonne pratique pour la stabilisation des émulsions. Deux systèmes sont ajoutés par la suite, après avoir employé le banc expérimental détaillé au Chapitre 5. Ceux-ci sont sélectionnés pour générer, avec les débits atteignables par les pompes

employées, des épaisseurs d'émulsion dans la colonne comparable avec la zone exposée au micro-ondes (quelques centimètres, voire Chapitre 5) :

Nom Système	Ph. Aqueuse	Ph. Organique	Tensio-actifs et phase continue
KNO ₃ /IP175(33)TBP(33) MARCOL82(33)[S80]	KNO ₃ , 1M	Isane IP175 (33%) + TBP (33%) + MARCOL 82 (33%)	Span 80, 10 ⁻⁴ _{vol./vol.} dans phase organique continue
IP175(70)TBP(30)/KNO ₃ [TX100]	KNO ₃ , 1M	Isane IP175 (70%) + TBP (30%)	Triton X-100, 5.10 ⁻⁵ _{vol./vol.} dans phase aqueuse continue

Tableau 3 : Systèmes diphasiques retenus lors de l'étude en colonne

En effet, lors des premiers emplois de la colonne en banc d'essai de coalescence, les émulsions en phase aqueuse continue stabilisées par du Tween 20 montraient un comportement de bullage et de coalescence assez inattendu : formation et stabilisation de grosse gouttes (formation de gouttes de taille centimétriques, stabilisation de gouttes extrêmement déformées de plusieurs centimètres). Les premiers essais avec du Triton X-100 comme stabilisant ont donné des comportements plus proches de ce que l'on attendait dans une séparation liquide-liquide problématique : formation de petites gouttes (2 à 3 mm) et stabilité des petites gouttes supérieure à celle des grandes.

Le comportement des émulsions stabilisées avec du Triton étant bien plus proche des situations décrites comme « problématiques » dans les situations d'extraction liquide-liquide, on a gardé, pour les essais de séparation en continu, le système aqueux continu suivant : KNO₃ 1mol/L avec 2.10⁻⁵_{vol./vol.} Triton X-100 en phase aqueuse continue, et 30%TBP dans l'Isane pour la phase organique.

A l'inverse, pour le mode organique continu, le Span 80, qui stabilisait suffisamment lors des études préliminaires les émulsions KNO₃ 1M / Isane, semble en revanche très mal stabiliser les émulsions de KNO₃ dans un mélange TBP + Isane. On a donc choisi, afin de conserver une proportion de TBP de 30% dans la phase organique, d'y ajouter 30% de Marcol 82 (huile visqueuse minérale) afin de ralentir la coalescence en augmentant la viscosité.

Pour les essais en colonne, le système finalement retenu en phase organique continue est le suivant : KNO₃ 1mol/L en phase aqueuse dispersé dans un mélange équi-volume de TBP, Isane et Marcol 82 en phase organique, avec ajout de 10⁻⁴_{vol./vol.} de Span 80 dans la phase organique continue.

3.2 Physico-chimie : Dispositifs expérimentaux

Afin de caractériser l'effet de l'augmentation de température sur les mécanismes de coalescence, on s'intéresse aux grandeurs exerçant une influence sur l'aspect hydrodynamique de la coalescence (sédimentation mais, surtout, drainage du film de phase continue séparant les gouttes). Comme les phases organiques et aqueuses sont susceptibles d'échanger de la matière, les phases ont été systématiquement contactées afin que ces échanges ne perturbent pas les différentes mesures.

Les principaux paramètres influant sur la coalescence, identifiés lors de l'étude bibliographique sont :

- La différence de masses volumiques, apparaissant dans le poids et la poussée d'Archimède, termes moteurs de la sédimentation ainsi que du drainage.
- La viscosité, apparaissant dans les termes freins de la sédimentation et du drainage.
- Enfin, la tension interfaciale (T.I.), déterminante pour la géométrie des gouttes dans la zone dense (i.e. dans la zone du décanteur ou les gouttes sont au contact), et donc dans la géométrie du film séparant les gouttes, mais également ses variations temporelles.

De plus, les variations temporelles de la tension interfaciale sur une interface nouvellement créée pourrait apporter des renseignements qualitatifs sur la présence d'effets Marangoni (recirculation de la phase continue à l'intérieur des films due aux gradients de tension interfaciale) ou de rhéologie interfaciale (gradient de tension interfaciale s'opposant à l'écoulement au niveau de l'interface, « rigidifiant » ce dernier). Afin de caractériser les produits et les systèmes diphasiques employés, ces grandeurs sont mesurées grâce à des appareils du commerce. Le point éclair le plus faible parmi les produits utilisés étant celui de l'Isane IP 175 (64 °C), les mesures sont donc effectuées sur la plage de température [20°C ; 60°C]. D'autres considérations poussent à minimiser les températures de traitement, si possible : économie

d'énergies, mais également dégradation thermique des produits employés. Comme les deux phases sont susceptibles d'échanger de la matière (par solubilité mutuelle notamment), une procédure d'équilibrage des phases doit être mise en place avant toute mesure de grandeurs physico-chimique.

Equilibrage des phases :

La séparation des phases ayant lieu après échange de matière (dans les situations réelles où c'est le but de l'opération, mais également dans les essais de coalescence envisageables, où la dispersion d'une phase dans l'autre, par la création de surface d'échange, entraîne un équilibrage), les mesures de ces propriétés physico-chimiques doivent être effectuées après un équilibrage des phases.

Comme les systèmes étudiés ont été choisis, notamment en ce qui concerne la charge ionique de la phase aqueuse, pour minimiser les transferts de matière entre les deux phases (tout en conservant la présence d'une molécule d'extraction), le seul phénomène d'équilibrage attendu est dû à la solubilité de l'eau dans le TBP (et ses mélanges avec des alcanes) et inversement. Les deux phases constituant chaque système étudié sont introduites dans deux tubes à essai (avec un ratio de phase de 20/4, avec une proportion plus importante de la phase voulue continue), agités pendant une minute, puis séparées avec une centrifugeuse). Le même équilibrage (4mL de phase dispersée pour 20 mL de phase continue) est éventuellement reproduit à l'identique en cas de manque de volume pour réaliser les deux mesures (viscosité et densité) afin que celle-ci soient effectuées dans les mêmes conditions.

3.2.1 Mesure de masse volumique

Les mesures de masse volumique ont été réalisées avec un densimètre à tube oscillant de marque Anton Paar (modèle DMA 4100 M). Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la fréquence propre d'oscillation d'un tube en U rempli du liquide à caractériser. La masse du liquide dans ce tube de volume connu, et donc la masse volumique, en sont déduites.

L'appareil utilisé fonctionne sur une plage de température allant de 10 °C à 60 °C.

La précision de mesure annoncée par le constructeur de cet appareil est de 10^{-4} g/cm³.

Les mesures sont effectuées sur les phases seules, après équilibrage avec l'autre phase constituant les systèmes décrits au 3.1.2.2.

3.2.2 Mesure de viscosité

Les mesures de viscosité ont été réalisées avec un viscosimètre MicroVISC de marque Rheosense, équipé d'une étuve pour le chauffage et le maintien en température.

Le principe de la mesure est basé sur la détermination des pertes de charge le long d'un capillaire parcouru par le liquide à une vitesse connue.

La précision annoncée par le constructeur est de 2% de la valeur lue.

Les mesures sont effectuées sur les phases seules, après équilibrage avec l'autre phase constituant les systèmes décrits au 3.1.2.2.

3.2.3 Mesure de tension interfaciale

Le tensiomètre utilisé est issu du commerce (DSA-30, Krüss). Son principe de mesure de la tension interfaciale est l'analyse de forme de goutte :

Une goutte de phase dispersée est formée au bout d'une aiguille, immergée dans la phase continue. A l'aide d'une caméra et d'un algorithme de traitement d'image, le profil de la goutte formée au bout de l'aiguille est extrait numériquement. Un profil calculé analytiquement, et dépendant des paramètres physico-chimiques des deux phases (différence de masse volumique et tension interfaciale), ainsi que du volume de la goutte, est ajusté au profil extrait et permet de remonter à la tension interfaciale : de très sphérique dans les situations où la tension interfaciale est élevée à très allongée pour des tensions interfaciales faibles.

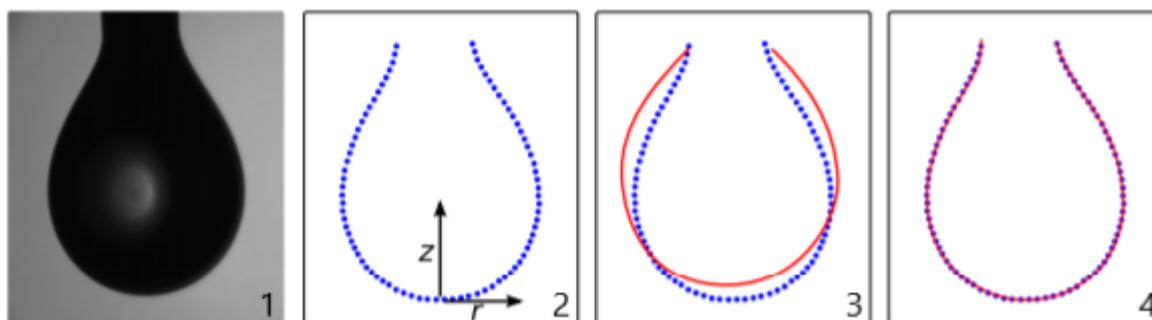


Figure 3-2 : Illustration de l'ajustement des courbes calculées aux points extraits de l'image expérimentale d'une goutte pendante, adapté de (Berry, Neeson, Dagastine, Chan, & Tabor, 2015). 1) Image prise de la goutte. 2) Extraction du profil. 3) et 4) Ajustement des courbes théoriques au profil de la goutte.

Le tensiomètre est également équipé d'une cellule thermostatée, dont la chemise est alimentée par un thermostat, présenté sur la figure suivante :

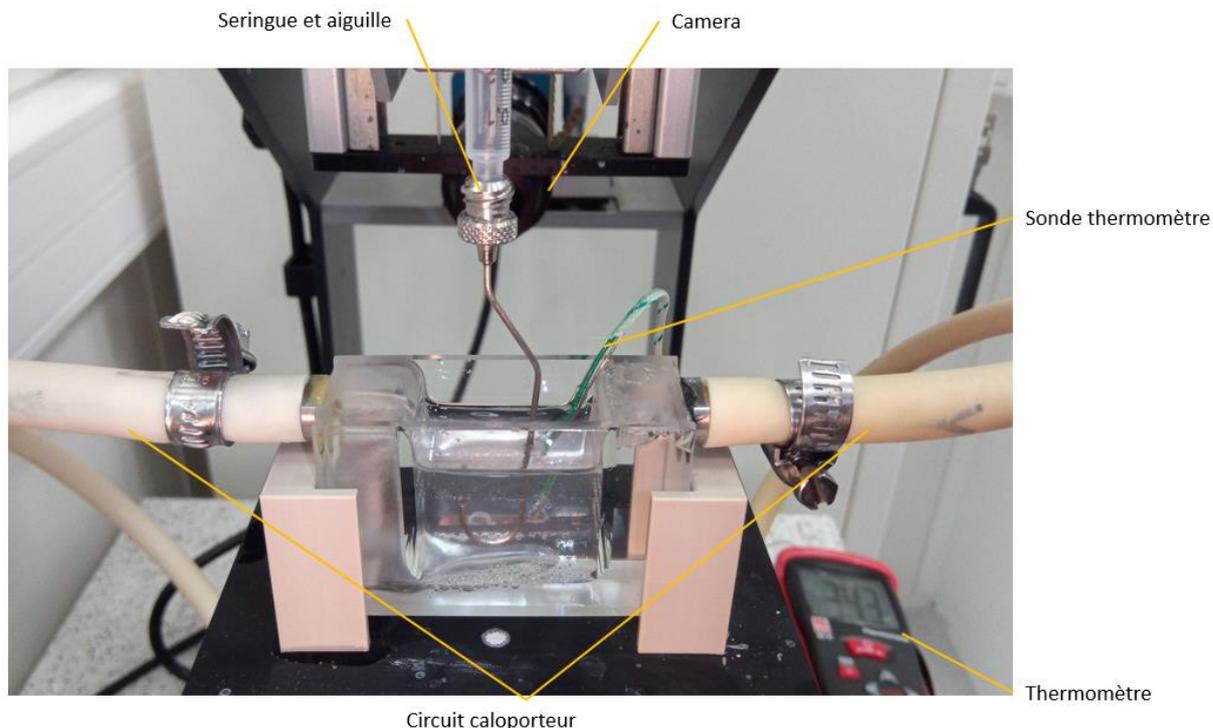


Figure 3-3 : Montage expérimental pour la mesure de tension interfaciale en température. La goutte est formée au bout de l'aiguille. Cette dernière est courbe sur la photo (adapté au mode aqueux continu, goutte « montante »).

Avant toute préparation de solutions ou systèmes diphasiques, la circulation est mise en route dans le circuit caloporteur, ainsi que le thermostat. Un thermomètre est également introduit dans la cellule de mesure, afin d'avoir la température réelle de la cellule. En fonction du mode de fonctionnement voulu pour le système diphasique, on choisira une goutte montante (goutte de phase légère immergée dans la phase lourde) ou pendante (goutte de phase lourde immergée dans la phase légère), de manière que la goutte soit constituée de phase voulue dispersée. Ce raffinement permet, en particulier, de garantir un grand volume de la phase contenant les tensio-actifs et donc une moindre influence de la quantité de tensio-actif mobilisé à l'interface des gouttes précédemment formées (lors de la chute d'une goutte, spontanée ou précipitée par l'utilisateur, celle-ci reste en cellule lors de la formation, stabilisation et mesure des gouttes suivantes).

Après un équilibrage identique à celui décrit précédemment, la cellule de mesure est remplie des 20 mL de phase continue, et la seringue remplie d'un millilitre de phase dispersée.

La température mesurée en cellule est rapportée avec les mesures de tension interfaciale : Il est à noter qu'à cause de l'inhomogénéité de température dans la cellule (légèrement supérieure à proximité de la paroi séparant les fluides étudiés du fluide caloporteur, légèrement inférieure au centre de la cellule), la lecture de température peut varier avec une incertitude d'un degré Celsius.

La tension interfaciale mesurée évolue avec le temps : la diffusion des tensio-actifs vers l'interface, ainsi que des processus de réarrangement de ces molécules tensio-actives à l'interface, peuvent entraîner une évolution de la tension interfaciale mesurée pendant plusieurs dizaines de minutes après formation de la goutte. Les tensions interfaciales sont donc mesurées toutes les 15 secondes, pour une durée totale maximale de 20 minutes.

3.3 Résultats des mesures physico-chimiques

3.3.1 Masses volumiques

Comme les phases sont préalablement équilibrées, on ne présentera pas les résultats « pour chaque phase » mais avec le nom du système en entier afin de préciser avec quelle autre phase elles ont été équilibrées. Les résultats bruts se présentent sous la forme d'un tableau avec cinq mesures pour chaque phase de chaque système, aux températures de 20, 30, 40, 50 et 60 °C.

Les phases organiques composées uniquement d'Isane IP 175 (accompagné de tensio-actifs éventuels), ne voient pas leur masse volumique varier d'un système à l'autre. Comme attendu, en l'absence d'extractant aucun transfert de matière de la phase aqueuse vers la phase organique n'a lieu :

T (°C)	ρ_o IP175/KNO3[T20]	ρ_a IP175/KNO3[T20]	$\Delta\rho$
20	0,7600	1,0591	0,2991
30	0,7527	1,0553	0,3026
40	0,7452	1,0504	0,3052
50	0,7376	1,0453	0,3077
60	0,7308	1,0406	0,3098

Tableau 4 : Masses volumiques du système IP175/KNO3[T20], g/mL

T (°C)	ρ_o KNO3/IP175[S80]	ρ_a KNO3/IP175[S80]	$\Delta\rho$
20	0,7599	1,0631	0,3032
30	0,7528	1,0593	0,3065
40	0,7457	1,0547	0,309
50	0,7383	1,0496	0,3113
60	0,7308	1,0441	0,3133

Tableau 5 : Masses volumiques du système KNO3/IP175[S80], g/mL

T (°C)	ρ_o IP175/KNO3[TX100]	ρ_a IP175/KNO3[TX100]	$\Delta\rho$
20	0,7601	1,0574	0,2973
30	0,7525	1,0536	0,3011
40	0,7453	1,0492	0,3039
50	0,738	1,0439	0,3059
60	0,7304	1,0389	0,3085

Tableau 6 : Masses volumiques du système IP175/KNO3[TX100], g/mL

Les différences de masse volumique entre ces systèmes sont très faibles, en raison des faibles proportions de tensio-actifs introduits dans tous les systèmes : de 10^{-4} (Span 80) à $5 \cdot 10^{-5}$ (TX-100) volume par volume de phase continue.

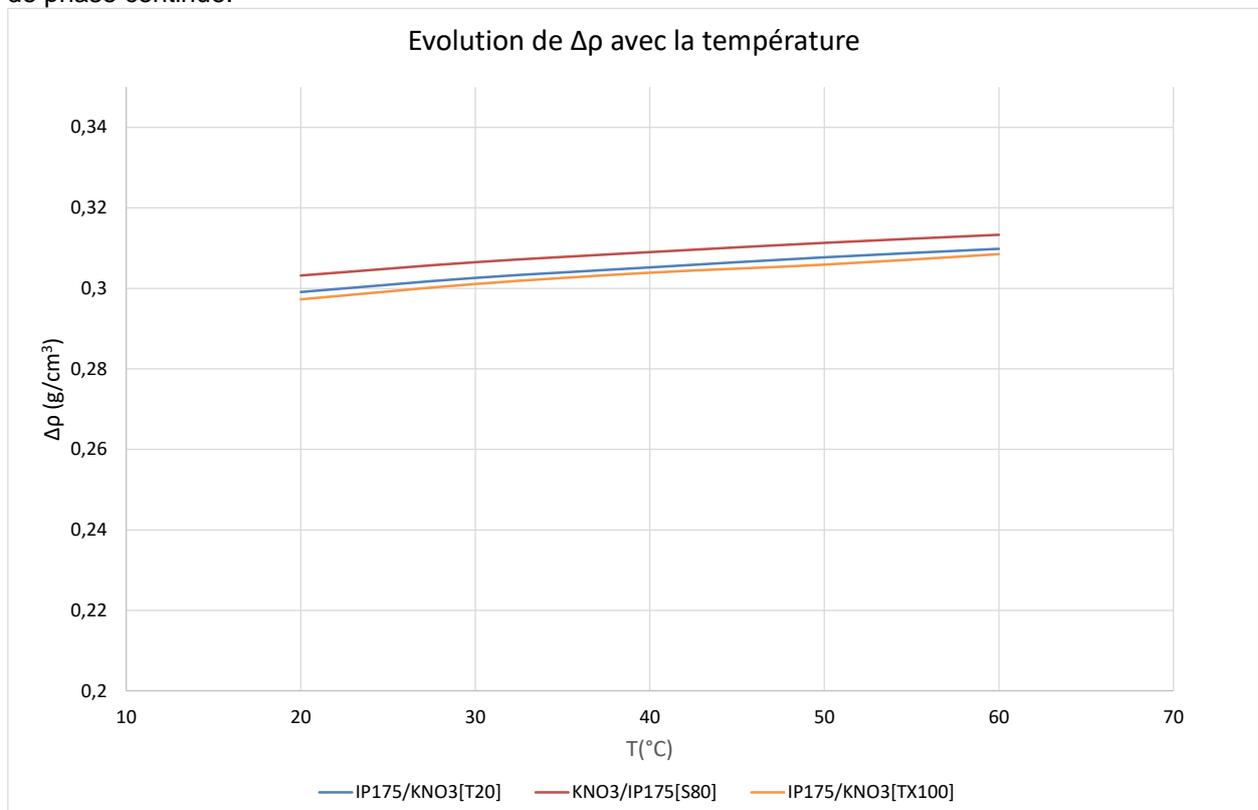


Figure 3-4 : Masses volumiques des systèmes Isane / KNO₃ : Différence de masse volumique en fonction de la température

T (°C)	ρ_o IP175(70)TBP(30)/KNO3[T20]	ρ_a IP175(70)TBP(30)/KNO3[T20]	$\Delta\rho$
20	0,8181	1,0585	0,2404
30	0,8124	1,0547	0,2423
40	0,8073	1,0503	0,243
50	0,8027	1,0453	0,2426
60	0,7989	1,0399	0,241

Tableau 7 : Masses volumiques du système IP175(70)TBP(30)/KNO3[T20], g/mL

T (°C)	ρ_o KNO3/IP175(70)TBP(30)[S80]	ρ_a KNO3/IP175(70)TBP(30)[S80]	$\Delta\rho$
20	0,8247	1,0528	0,2281
30	0,8169	1,0491	0,2322
40	0,8093	1,0446	0,2353
50	0,8018	1,0393	0,2375
60	0,7932	1,0345	0,2413

Tableau 8 : Masses volumiques du système KNO3/IP175(70)TBP(30)[S80], g/mL

Les phases organiques composées à 30% de TBP ont une masse volumique supérieure à celle de l'Isane seul. En présence de TBP, la masse volumique de la phase organique semblent dépendre de la composition de la phase aqueuse avec laquelle elle est équilibrée. On sait que le TBP et l'eau possèdent une solubilité relative faible mais non nulle (de l'ordre de 300mg/L pour le TBP dans l'eau, et 1 mol/L pour l'eau dans le TBP 30%).

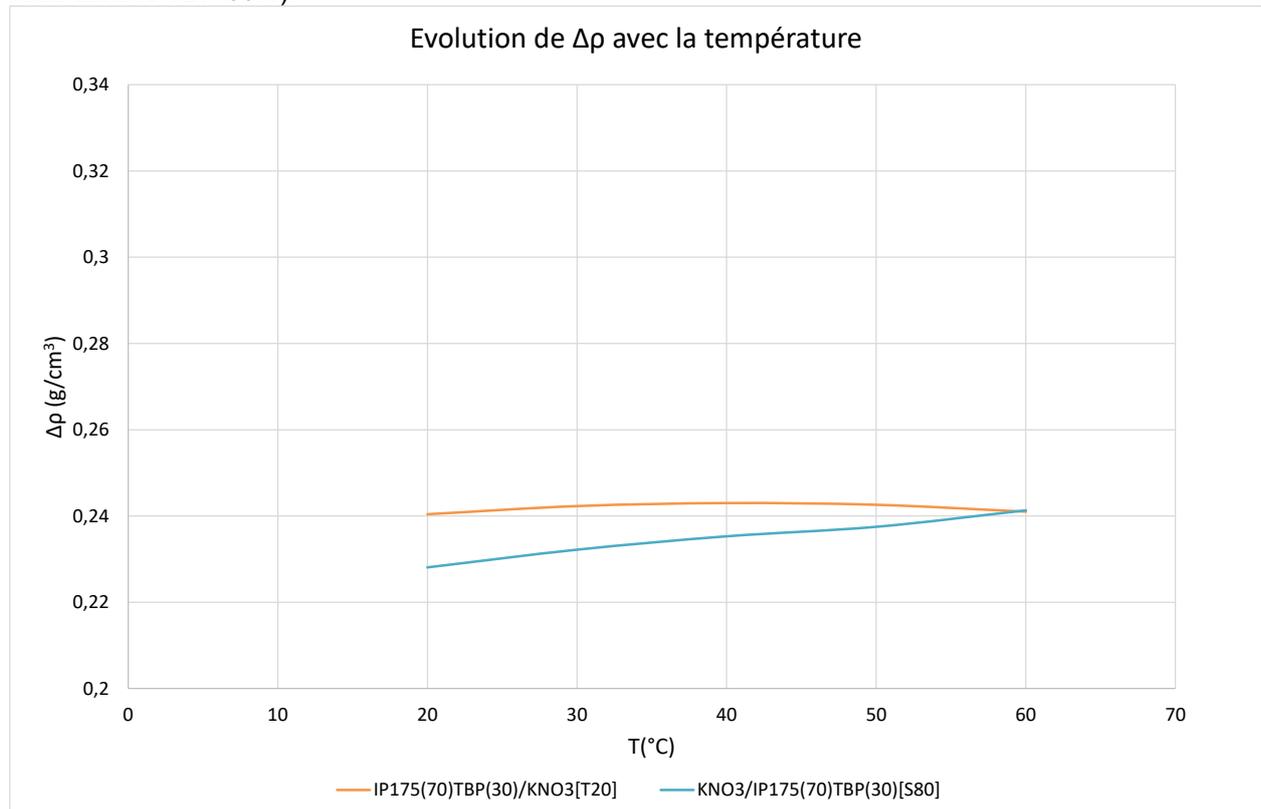


Figure 3-5 : Différences des masses volumiques pour les systèmes Isane(70) TBP(30) / KNO₃ : Différence de masse volumique en fonction de la température

Sur la Figure 3-5, les différences de masses volumiques entre les phases des systèmes 70% Isane, 30% TBP contactés avec la solution de KNO₃ 1M varient en fonction du tensio-actif employé, en particulier à basse température. Cet écart entre les différences de masse volumiques est la conséquence de différences des masses volumiques des phases organiques : celle contenant du Span 80 pourrait contenir plus d'eau après équilibre.

T (°C)	ρ_o	ρ_a	$\Delta\rho$
	KNO3/IP(33)TBP(33)MAR(33)[S80]	KNO3/IP(33)TBP(33)MAR(33)[S80]	
20	0,8625	1,0538	0,1913
30	0,8550	1,0497	0,1947
40	0,8472	1,0428	0,1956
50	0,8404	1,0380	0,1976
60	0,8325	1,0326	0,2001

Tableau 8 : Masses volumiques du système KNO3/IP175(33) MARCOL(33) TBP(33) [S80], g/mL

T (°C)	ρ_o KNO3/IP(33)+TBP(33)+MAR(33)	ρ_a KNO3/IP(33)+TBP(33)+MAR(33)	$\Delta\rho$
	20	0,8615	
30	0,8543	1,0499	0,1956
40	0,8466	1,0418	0,1952
50	0,8389	1,0381	0,1992
60	0,8313	1,0323	0,201

Tableau 9 : Masses volumiques du système KNO3/IP175(33) MARCOL(33) TBP(33) [Ø], g/mL

Concernant les phases aqueuses des systèmes modèles sélectionnés, les masses volumiques ne varient que très légèrement d'un système à l'autre ; la solubilité de la phase organique (TBP ou Isane IP 175) n'impacte pas la masse volumique de la phase aqueuse. Les phases aqueuses utilisées présentent toutes des masses volumiques très proches : la faible solubilité des molécules organiques dans l'eau, qu'il s'agisse du TBP (environ 300 mg/L) ou de l'Isane 175 (solubilité négligeable dans l'eau).

Une interpolation sous la forme :

$$\rho_i(T) = a_i T^2 + b_i T + c_i$$

Équation 3-1

de chaque série de mesures a aussi été construite, afin d'avoir des valeurs de masses volumiques sur l'ensemble de la gamme de température explorée, en vue des mesures de tension interfaciale. Les coefficients, obtenus grâce à une macro Excel, sont donnés en annexe.

Bien souvent, une interpolation linéaire permet de renseigner au logiciel pilotant les mesures de tensions interfaciales une masse volumique suffisamment précise ; l'interpolation quadratique a néanmoins été utilisée dans tous les cas.

Les faibles évolutions des masses volumiques des différentes phases employées ne laissent pas penser que l'influence de la température sur la coalescence puisse se faire au travers d'une augmentation des différences de masses volumiques pour les systèmes retenus lors de cette étude.

3.3.2 Viscosités

Pour la plupart des liquides, la viscosité diminue avec la température, et les systèmes choisis présentent tous, pour les deux phases, ce comportement. On présente d'abord les résultats obtenus pour les phases organiques composées uniquement d'Isane IP 175, puis ceux obtenus pour les phases contenant 30% de tri-butyl-phosphate. Enfin, on présente les viscosités des phases aqueuses. Les données figurées ici sont présentées sous forme de tableau dans l'Annexe 8.1.2.

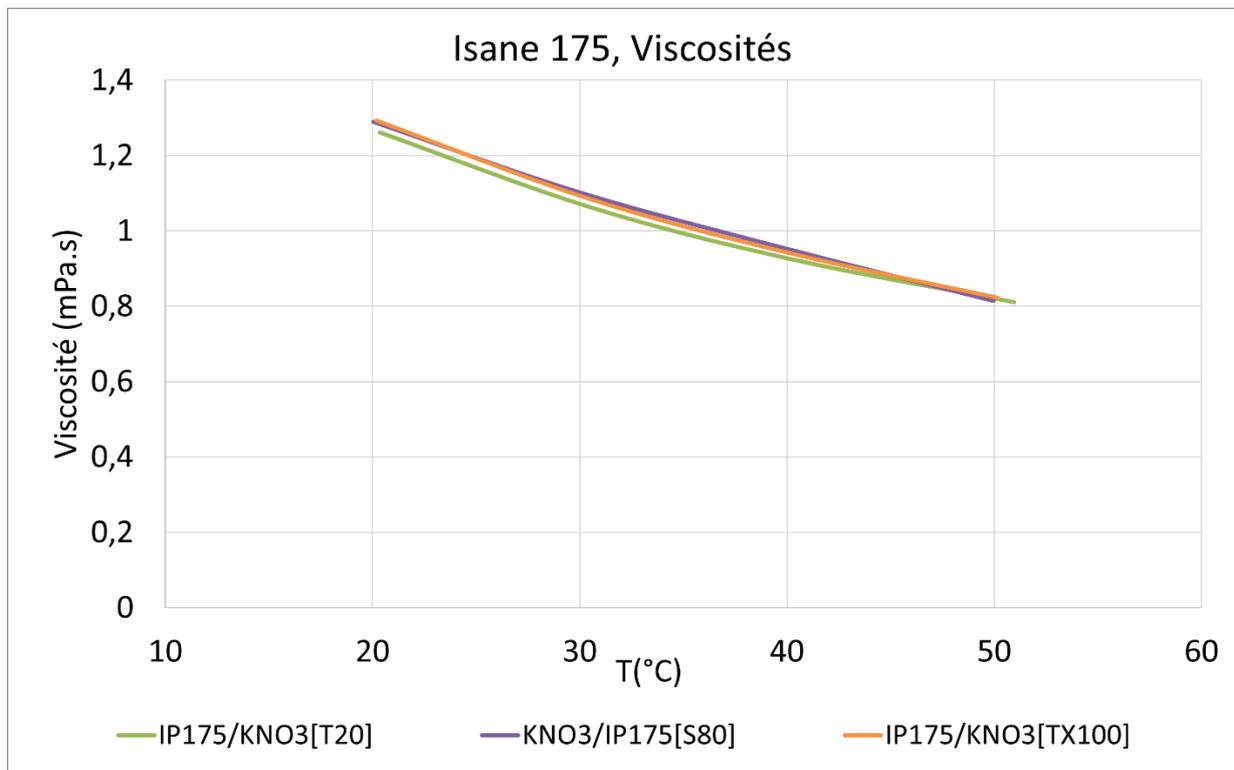


Figure 3-6 : Viscosités des phases organiques constituées d'IP175

Sur la Figure 3-7, on voit que les viscosités des phases organiques constituées d'Isane IP 175 seul ne varient pas avec la composition de la phase aqueuse avec laquelle elles sont équilibrées.

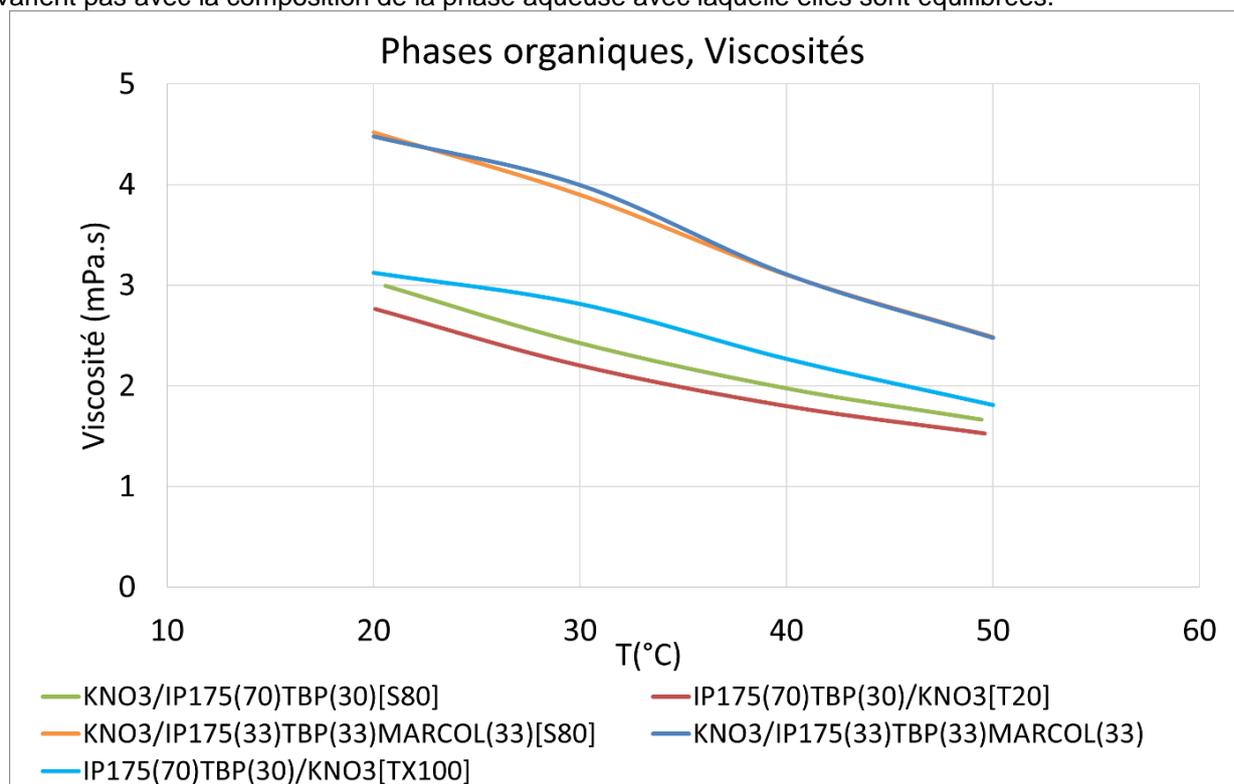


Figure 3-7 : Viscosités des phases organiques constituées de mélanges

Sur la Figure 3-7, les réductions de viscosités des phases organiques contenant du TBP lorsque la température augmente sont notables ; d'environ 3 mPa.s à 20°C à environ 1,5 – 1,8 mPa.s à 50°C. Les variations dues à la phase aqueuse avec laquelle les mélanges TBP/IP175 sont équilibrés, ou à la présence de tensio-actif dans la phase organique sont minimales. De la même manière, les phases organiques contenant du Marcol voient leurs viscosités diminuer de moitié sur l'intervalle de température étudié. Les viscosités des différentes phases aqueuses sont, elles, toutes très proches entre elles :

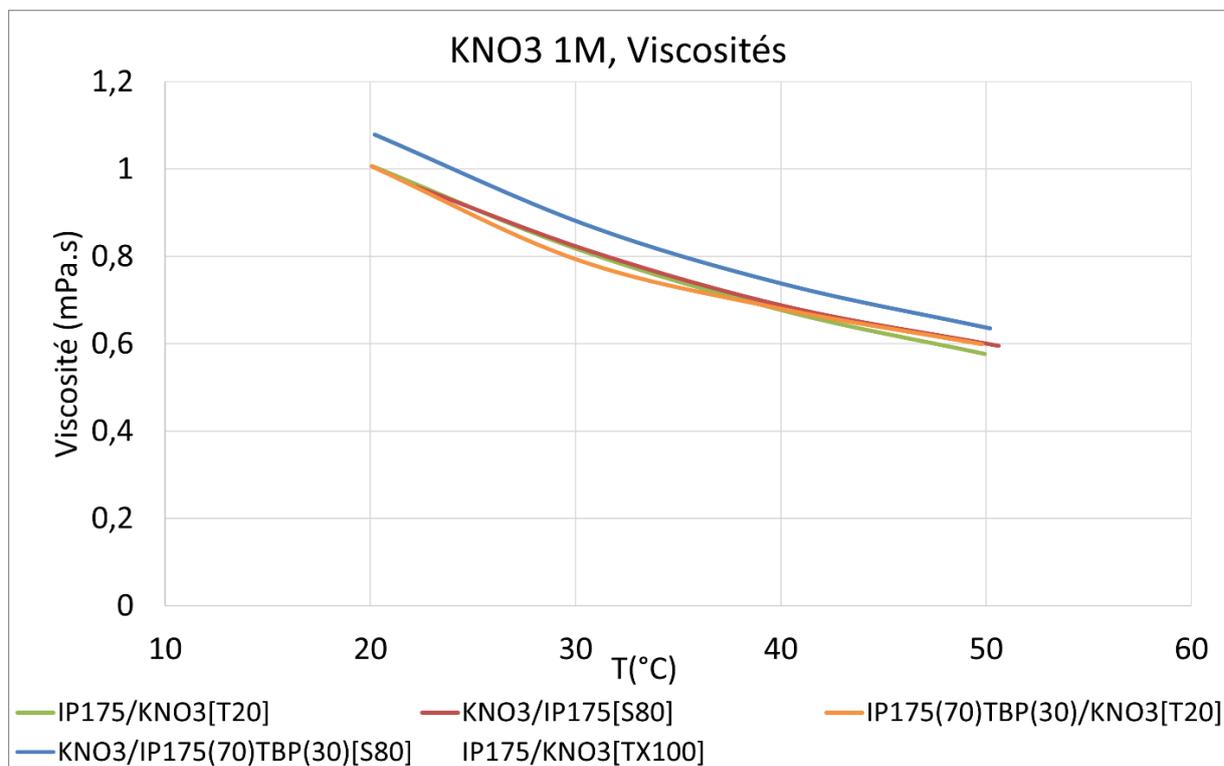


Figure 3-8 : Viscosités des phases aqueuses (KNO_3 1M + tensio-actifs divers)

Sur la Figure 3-8, pour le mode phase aqueuse continue, sur la plage de température explorée (20°C – 50°C), le chauffage permettra une réduction de moitié des viscosités des différentes phases continues. En phase organique continue également, les viscosités seront réduites de moitié ou de tiers en fonction des phases.

3.3.3 Mesures de tension interfaciale

Dans un premier temps, on souhaite déterminer une tension interfaciale « à l'équilibre » c'est-à-dire pour des gouttes ayant séjourné suffisamment longtemps dans la phase continue. Cette valeur « à l'équilibre » interviendrait a priori dans la déformation des gouttes et la géométrie des canaux où s'écoule la phase continue. On souhaite également s'intéresser aux variations temporelles de celle-ci juste après la formation d'une nouvelle interface : Les variations spatiales de la tension interfaciale entraînent, en particulier dans les films liquides fins, des transports de matière depuis les régions de faible tension interfaciale vers les régions de forte tension interfaciale. En particulier, lors du drainage du film séparant deux gouttes, l'amincissement des films pourra créer des régions de tension interfaciale plus faible (par étirement local des interfaces formant le film), entraînant alors un écoulement de l'extérieur vers l'intérieur du film au niveau de l'interface. Ces variations spatiales sont a priori le résultat des mêmes phénomènes (advection, diffusion dans la couche limite de phase continue, et éventuellement adsorption non instantanée à l'interface du tensio-actif) qui entraînent des variations temporelles lors de la mesure de tension interfaciale pour une goutte fraîchement formée (En pratique, même les expériences de tensio-métrie par goutte pendante ne mesurent pas la tension d'une interface « fraîchement formée » puisque une interface est déjà présente à l'extrémité du conduit de l'aiguille. Néanmoins, l'accroissement de la surface concernée est conséquent).

On souhaite donc non seulement déterminer une valeur d'équilibre de la tension interfaciale, mais si possible également mesurer le phénomène d'équilibrage temporel (et donc caractériser les variations temporelles pour une interface statique, mais également spatiales lors d'un drainage dynamique).

On cherche un moyen d'estimer les variations spatiales de la tension interfaciale lors des évènements de drainage des films, puisque ces gradients sont responsables de l'immobilisation des interfaces des gouttes : on suppose que ces variations peuvent être estimées si l'on connaît déjà le temps caractéristique d'évolution de la tension interfaciale, un ordre de grandeur des variations de la tension interfaciale ainsi qu'une vitesse typique du problème du drainage. On ajustera donc un modèle d'évolution temporelle de la tension interfaciale en fonction du temps pour obtenir la tension interfaciale d'équilibre, et un temps caractéristique de son évolution temporelle.

Afin de capturer ces variations de la tension interfaciales, on enregistre celle-ci pendant cinq à dix minutes après la formation d'une interface, toute les 20 secondes. Les mesures ne sont pas reproduites, les valeurs présentées (autrement que par les courbes brutes) sont des moyennes sur cinq points de mesure. Certaines mesures ont été reproduites en début d'étude, pour s'assurer de la reproductibilité de l'évolution en température notamment.

On présentera donc deux types de courbes :

- Les courbes « brutes », donnant la tension interfaciale en fonction du temps après la création d'une goutte, pour plusieurs températures différentes. Ces courbes représentent les valeurs mesurées brutes.
- Une courbe donnant la tension interfaciale en fonction de la température. Ces courbes présentent les valeurs de la tension interfaciale, moyennées sur 5 points de mesure, en fonction de la température, pour deux âges de la goutte autour desquels les moyennes sont calculées : cinq minutes et dix minutes. En effet, la norme NF EN 14210 (AFNOR, 1987) sur laquelle se basait les modes opératoires en place dans le laboratoire, préconise un temps d'équilibrage de 5 minutes, considérées comme suffisante pour atteindre un équilibre. En présence de tensio-actifs, ces temps d'équilibrage peuvent être plus longs. Ces courbes permettent de mieux visualiser l'évolution des tensions interfaciales avec la température, et d'apprécier l'éventuel effet de la température sur les cinétiques d'équilibrage.

Si l'extrapolation, d'après ces mesures, d'une tension interfaciale à l'équilibre est satisfaisante, les temps caractéristiques d'évolution obtenus par ajustement d'un modèle ne présentent pas de régularité, et ne permettent pas d'en conclure une corrélation entre variation temporelle de la tension interfaciale sur un tel essai et stabilité des émulsions.

3.3.3.1 Système IP 175 dispersé dans KNO_3 [T20]

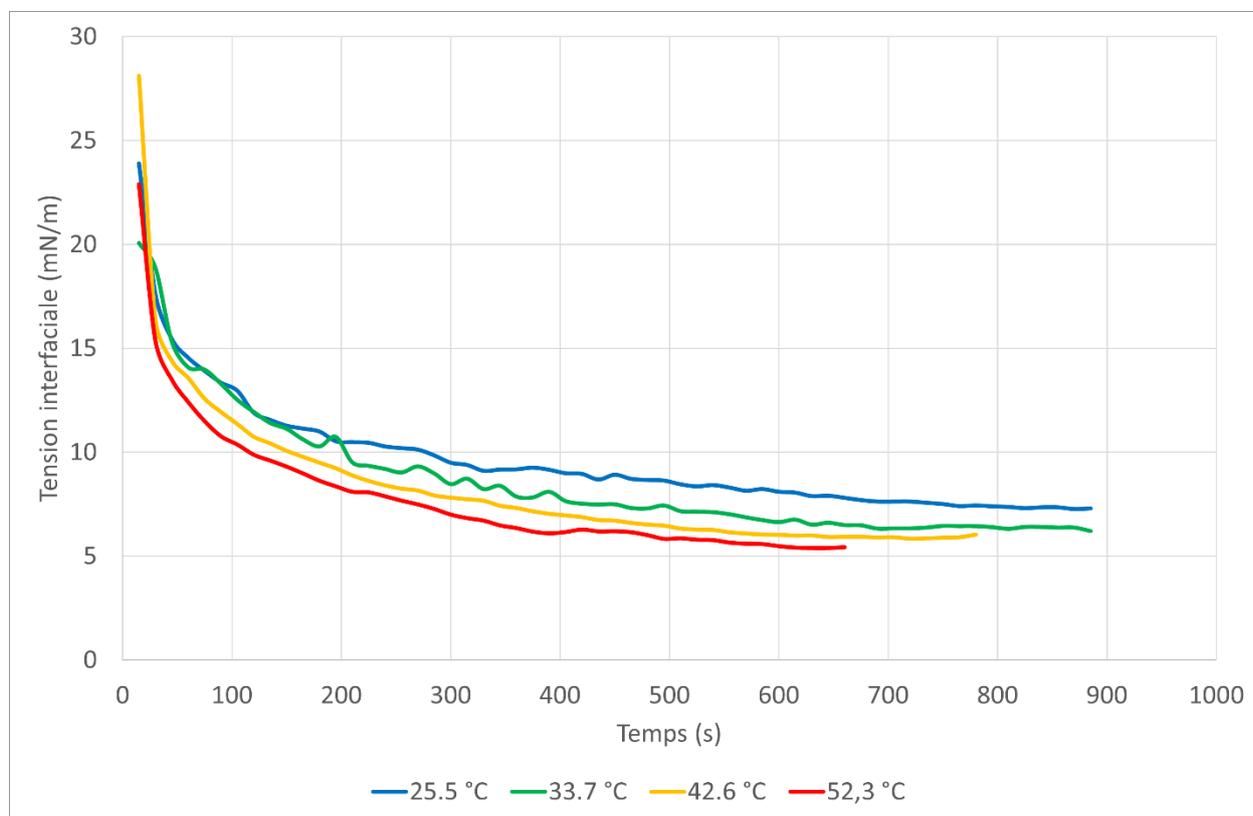


Figure 3-9 : Tension interfaciale en fonction du temps, Isane IP 175 / KNO_3 1M [T20]

Lors de la formation des gouttes, la migration vers (et adsorption sur) l'interface des tensio-actifs entraînant une diminution de la tension interfaciale, celle-ci peut s'abaisser suffisamment pour entraîner la chute de la goutte. Lorsque que la goutte se détache avant les dix minutes, mais après avoir atteint un minimum de tension interfaciale, les valeurs sont tout de même présentées sur les courbes montrant les tensions interfaciales à cinq et dix minutes, avec la mention d'âge « 10 minutes » (ce qui est le cas dans l'exemple ci-dessus, pour la courbe à 52.3°C). Les valeurs rapportées sont des moyennes sur les cinq valeurs mesurées les plus proche du temps annoncé. Le système constitué d'Isane IP 175 mis en contact d'une solution de KNO_3 et de Tween 20 (Figure 3-9) présente une décroissance légère de sa tension interfaciale avec la température, dans la plage de température explorée.

3.3.3.2 Système KNO₃ 1M dispersé dans IP 175 [S80]

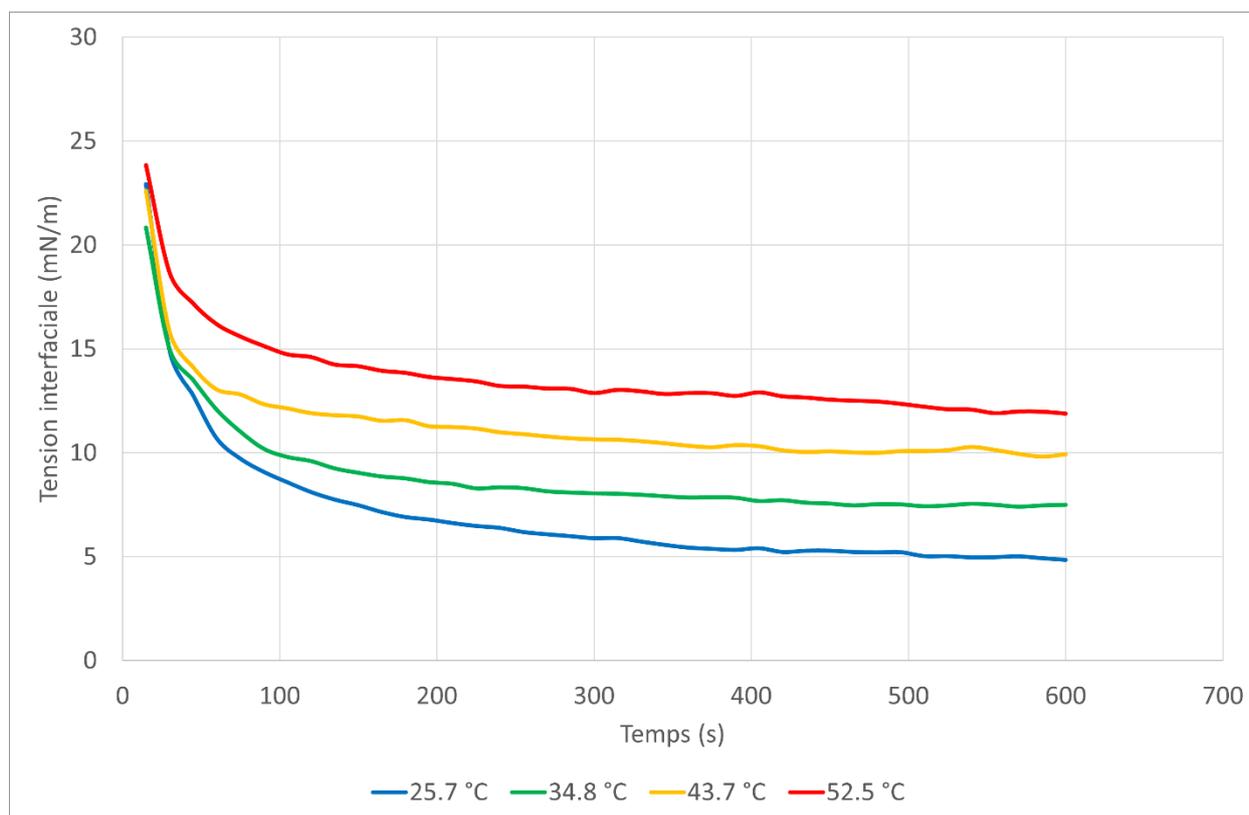


Figure 3-10 : Tension interfaciale en fonction du temps, KNO₃ 1M / Isane IP 175 [Span80]

Pour ce système en particulier (KNO₃ / Isane 175 avec Span 80, Figure 3-10), la tendance est inverse par rapport au Tween 20 : la tension interfaciale est nettement augmentée avec un chauffage. A cinq minutes comme à dix, la T.I. varie du simple au double sur une étroite plage de température [25°C,55°C]. La cinétique de diffusion / adsorption du tensio-actif vers l'interface ne semble pas être affectée par la température. Dans la mesure où l'expérience commune associe une grande tension interfaciale à la déstabilisation des émulsions, le système KNO₃ dispersé dans l'Isane IP 175 + Span80 pourrait se prêter à une intensification de sa coalescence par chauffage : à cinq minutes comme à dix, la T.I. varie du simple au double sur une étroite plage de température [25°C,55°C].

3.3.3.3 Système KNO_3 dispersé dans Marcol(30) + IP 175(70) [S80]

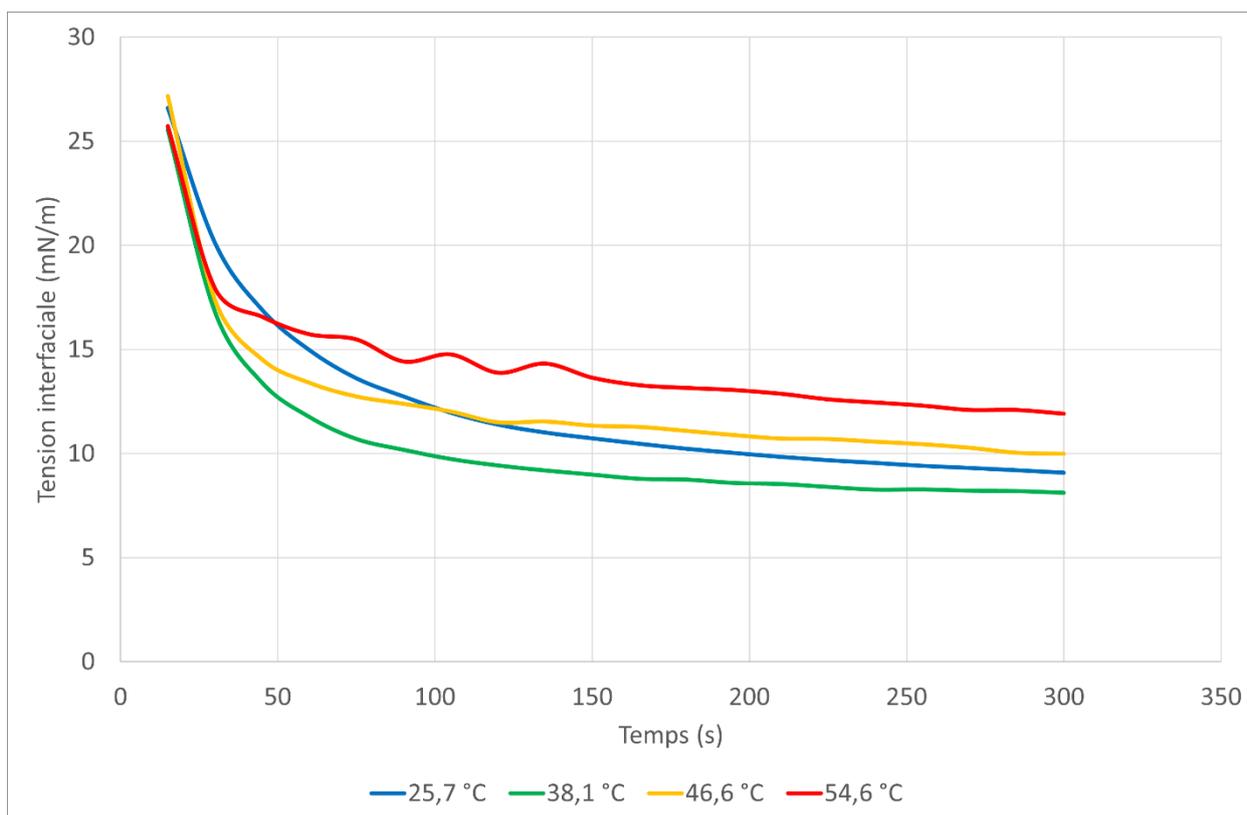


Figure 3-11 : Tension interfaciale en fonction du temps, KNO_3 1M / 30% Marcol dans l'Isane IP 175 [Span 80]

Pour ce système (KNO_3 / 30% Marcol dans IP175 avec Span 80, Figure 3-11), la phase continue contient du Marcol 82 à hauteur de 30% en volume. Les tensions interfaciales atteintes à l'équilibre varient légèrement à la hausse, l'évolution avec la température étant moins marquée que pour une phase organique constituée d'Isane seul. La hausse de la tension interfaciale avec la température laisse penser qu'un chauffage sera efficace sur ce système également.

3.3.3.4 Système TBP(30) IP175(70) dispersé dans KNO₃ [T20]

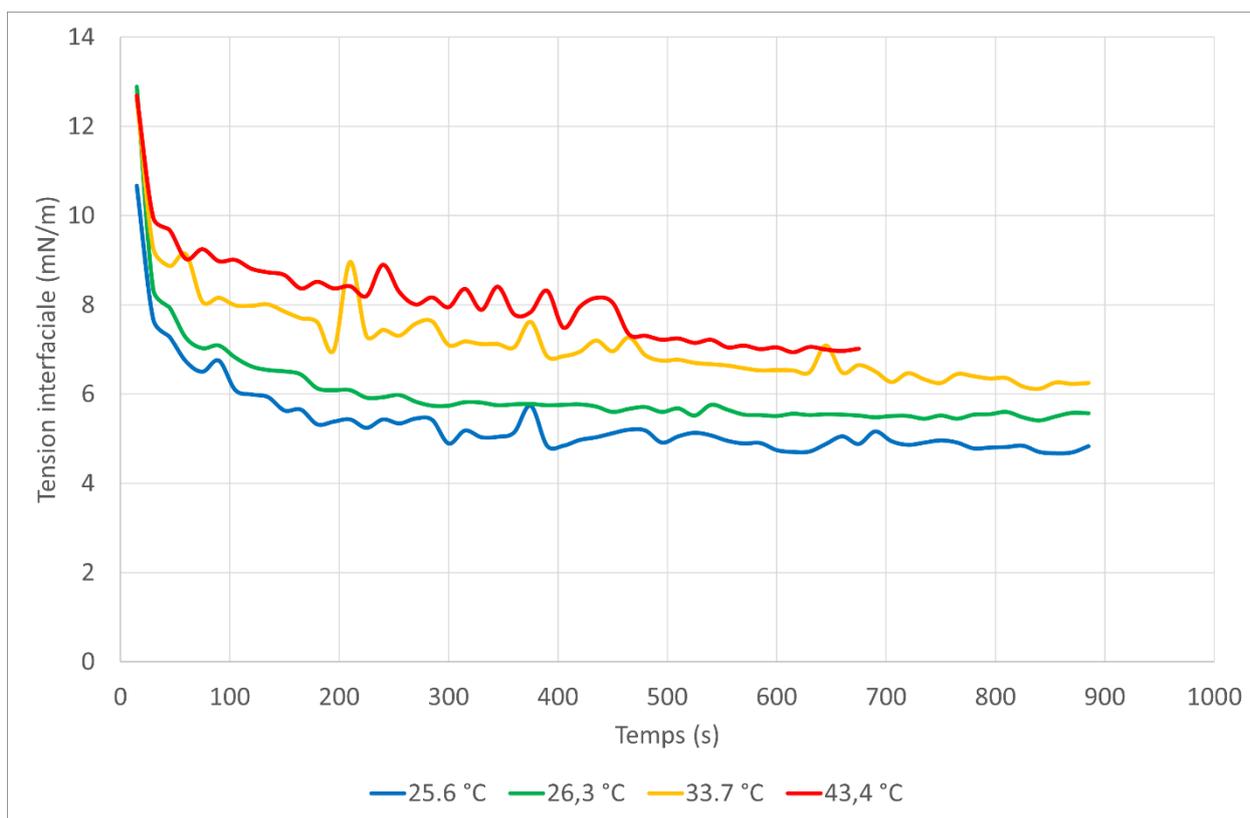


Figure 3-12 : Tension interfaciale, TBP 30% dans l'Isane IP 175 / KNO₃ 1M [Tween 20]

L'ajout de TBP aux phases dispersées organiques diminue les valeurs de tension interfaciales, comme attendu au vue de l'expérience au CEA. Cependant, à l'inverse du système IP175/KNO₃, ici (Figure 3-12, TBP 30% dans IP175, dispersé dans KNO₃ avec Tween) la tension interfaciale croît avec la température, on s'attend donc à ce que ce système ait une séparation « intensifiable » par micro-ondes. Lors de la coalescence, l'approche de deux sphères, favorisés par une grande tension interfaciale, est à priori plus rapide que l'approche de deux plans engendrés par une faible tension interfaciale. Ce système, dont la tension interfaciale croît avec la température, devrait donc se prêter à l'intensification de sa séparation par un chauffage micro-ondes.

3.3.3.5 Système KNO₃ 1M dispersé dans TBP(30) IP175(70)[S80]

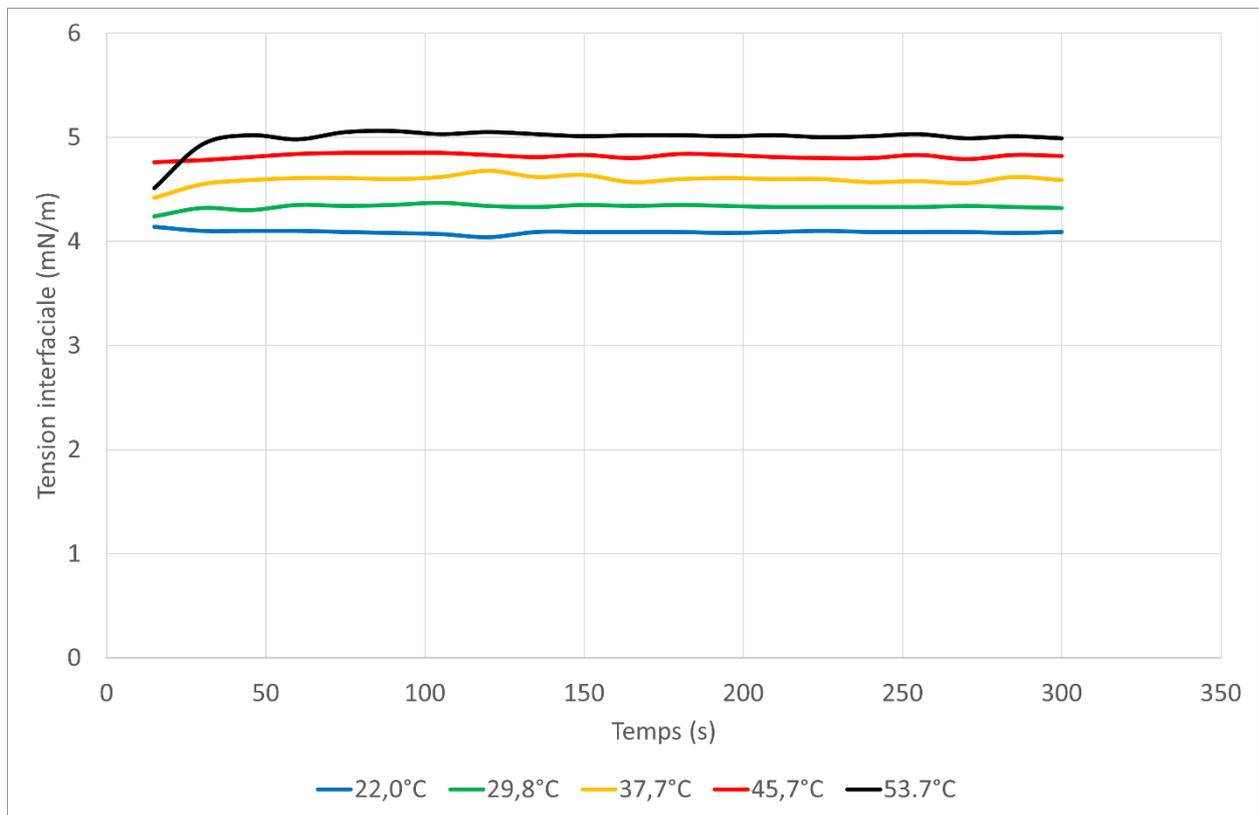


Figure 3-13 : Tension interfaciale en fonction du temps, KNO_3 / TBP(30)IP175(70)[S80]

Ici (Figure 3-13, KNO_3 dispersé dans $\text{TBP}_{30\%}$ dans IP175 avec Span 80), malgré une tension interfaciale à l'équilibre réduite par rapport au même système sans tensio-actif impliquant une présence de tensio-actifs à l'interface (le Span 80 introduit), les variations temporelles sont difficilement perceptibles. L'évolution avec la température est limitée, avec une croissance progressive de la tension interfaciale avec la température.

L'augmentation de la tension interfaciale avec le temps, constatée sur la courbe à 53.7°C en particulier, est a priori plus un artifice de mesure qu'un réel résultat ; on ne s'attend pas à voir de phénomènes de diffusion / adsorption aux interfaces liquides-liquides amenant une augmentation de la tension interfaciale. Comme pour le cas où le Span 80 était dissout dans une phase constituée uniquement d'Isane IP 175, la tension interfaciale augmente avec la température, bien que l'évolution soit moins marquée. Les temps de stabilisation très courts entraînent des valeurs identiques pour les tensions interfaciales à 5 et 10 minutes.

3.3.3.6 Système IP 175 / KNO₃ [TX100]

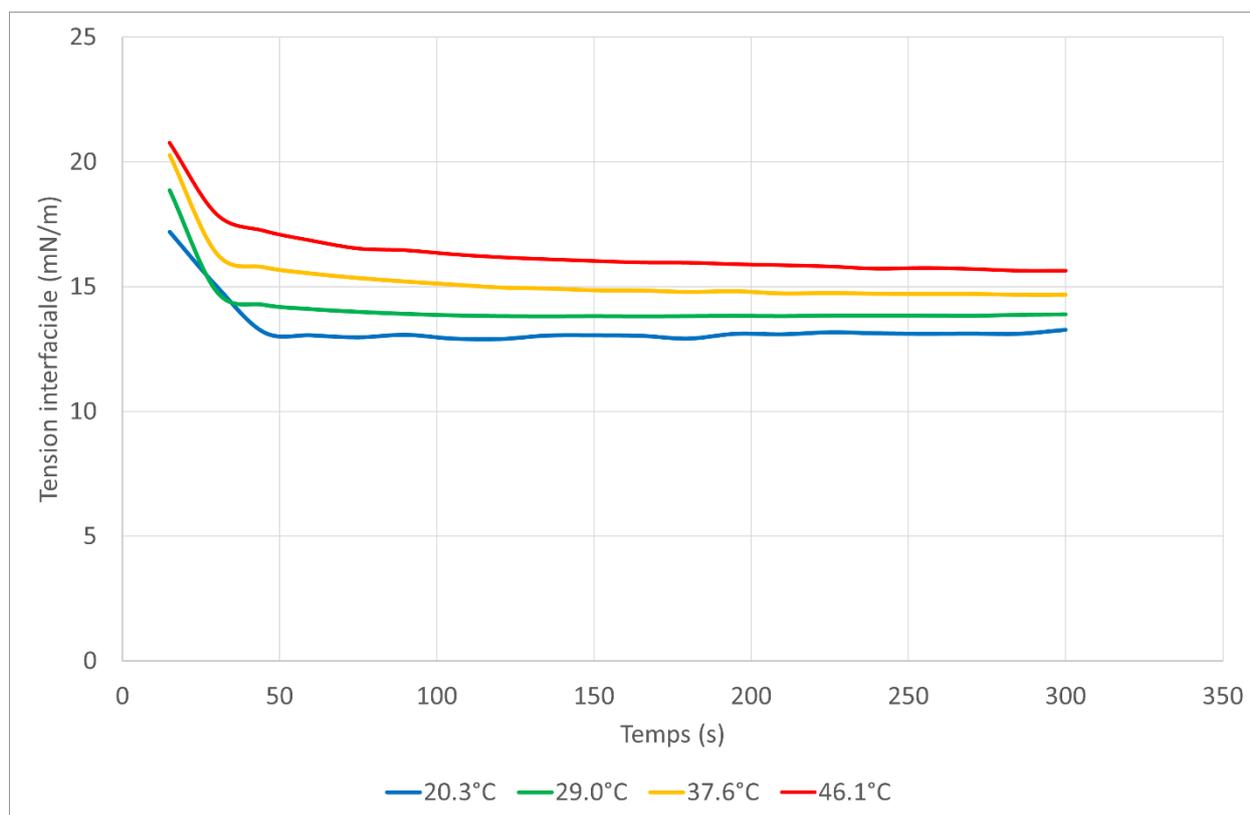


Figure 3-14 : Tension interfaciale en fonction du temps, IP 175 / KNO₃ 1M [TX-100]

Ce système (IP175 dispersé dans KNO₃, Figure 3-14) présente une évolution faiblement croissante de la tension interfaciale avec la température, ainsi que des temps de stabilisation de la tension interfaciale assez courts comparé au même système stabilisé par du Tween 20. Le triton X-100, agent de surface équilibré (HLB = 14.) présente une légère augmentation de tension interfaciale avec la température. L'augmentation de la tension interfaciale avec la température présentée par ce tensio-actif laisse à penser que la température aura un effet positif sur la coalescence.

3.3.3.7 Autre système : TBP pur, TBP_{30%} / NaOH

Afin de caractériser, pour les systèmes en contenant, l'influence de la présence de TBP sur le comportement de la tension interfaciale, une série de mesure a été effectuée avec le système TBP Seul / KNO₃ 1M. Lors des premières séries de mesures à basses températures, la tension interfaciale n'a pas varié en fonction de l'âge de la goutte ; le TBP est lui-même un tensio-actif, mais constituant une grande part de la phase organique : l'équilibrage entre la concentration en phase organique et à l'interface est instantané. Les mesures suivantes ont donc été effectuées avec une durée maximum de 10 minutes.

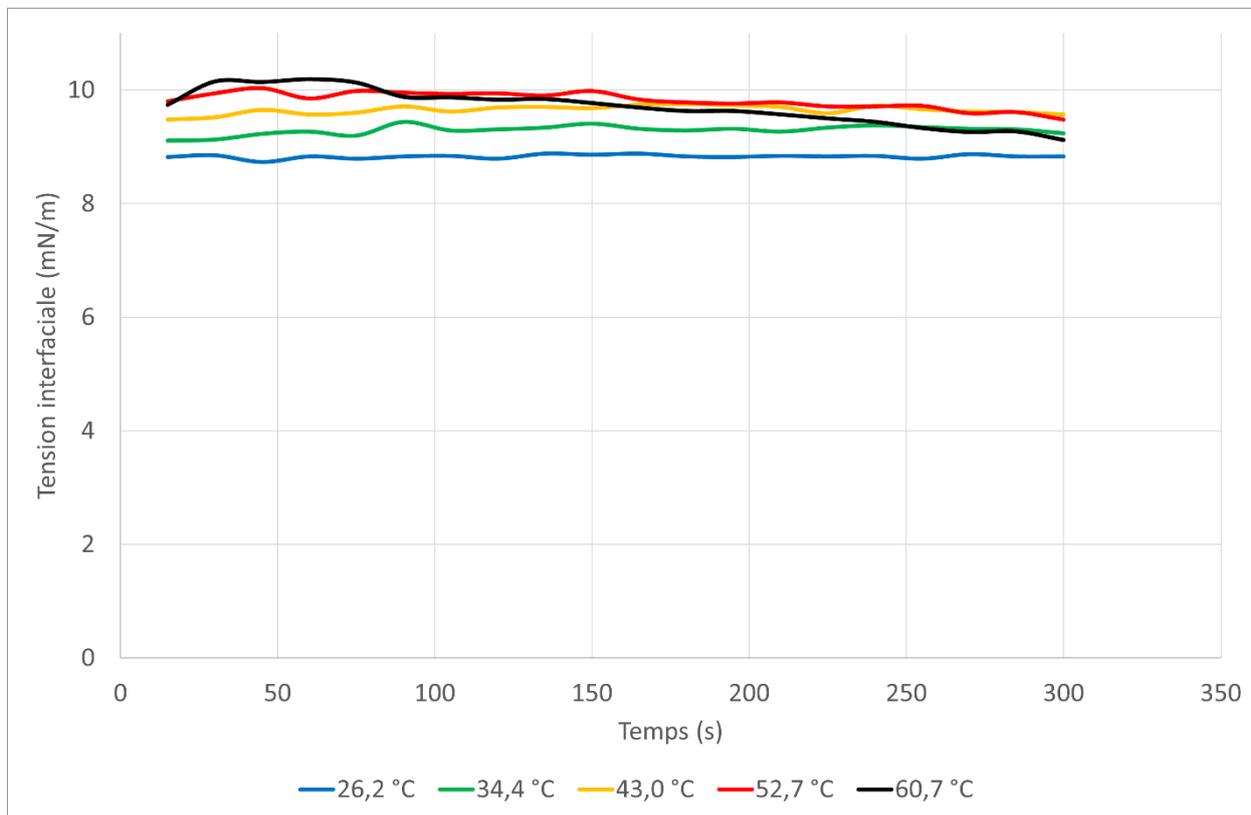


Figure 3-15 : Tension interfaciale en fonction du temps, TBP pur / KNO₃ 1M

En revanche, pour des températures supérieures à l'ambiante, une dépendance en temps fait une légère apparition. L'origine de ce phénomène de dérive est incertaine : cependant la diffusion de tensio-actifs vers l'interface peut, à priori, être exclue puisqu'aucune des phases ne contient de tensio-actif (autre que le TBP, qui constitue la totalité de la phase organique). Les fluctuations observées peuvent plutôt correspondre à l'établissement d'un nouvel équilibre entre les deux phases (l'équilibrage initial ayant été effectué à température ambiante).

De même, on a souhaité caractériser l'influence de l'âge des phases organiques sur la tension interfaciale, en comparant une phase organique (TBP_{30%} dans l'Isane IP175) âgée (quelques mois depuis le premier emploi pour des expériences en colonnes) et une phase organique neuve. On ne présente pas ici les résultats bruts pour ce système (les évolutions temporelles sont assez rapides, l'équilibre est atteint avant les 5 minutes), mais les évolutions des T.I. à cinq minutes avec la température sont présentées au paragraphe suivant (Figure 3-23).

3.3.4 Modèle pour l'évolution temporelle des tensions interfaciales

Afin de quantifier les variations temporelles de la tension interfaciale, à l'aide, principalement, d'un incrément caractéristique de tension interfaciale entre une interface naissante et une interface d'âge « infini », une tentative d'ajustement d'un modèle simple aux mesures de tensions interfaciales a également été effectuée, avec comme base le modèle de Ward et Tordai (WT). Ce modèle d'évolution de la tension interfaciale combine le mécanisme de diffusion à l'interface avec des considérations de thermodynamique d'adsorption dans un modèle donnant la tension interfaciale en fonction du temps, et faisant intervenir de nombreuses grandeurs difficilement mesurables. Le modèle présente également une divergence au temps 0, dont on souhaiterait se débarrasser pour un emploi pratique du modèle sur les temps courts. Plusieurs simplifications et modifications de ce modèle ont également été testées, notamment pour prévenir la divergence du modèle au temps 0. On souhaite également, avec ce type de modèle, approcher les valeurs d'équilibre des tensions interfaciales, au-delà des 10 minutes de mesures effectuées. Ces modifications ne sont justifiées par aucune théorie, et sont donc à voir comme des modèles empiriques.

À l'origine, deux informations importantes étaient recherchées : la limite de la tension interfaciale aux temps longs (à la vue de certaines mesures, les valeurs mesurées ne sont pas les « vraies » valeurs d'équilibre), ainsi qu'une ou plusieurs grandeurs décrivant la dépendance temporelle de la tension interfaciale.

L'équation proposée par Ward et Tordai s'écrit :

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + \frac{RT\Gamma^2}{2c} \sqrt{\frac{\pi}{Dt}}$$

Équation 3-2

Où l'on remarque que le terme variable diverge au temps 0. L'équation proposée pour supprimer la divergence en 0 est :

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + \tilde{\gamma} \frac{1}{\sqrt{1 + t/\tau}}$$

Équation 3-3

où les trois variables sur lesquelles on pourra agir pour garantir un ajustement du modèle aux données expérimentales sont γ_0 , γ_{eq} et τ . La formule donnée dans l'Équation 3-3 pourra être employée avec un γ_0 fixe et égal à la tension interfaciale des phases en question, sans tensio-actifs (il est attendu qu'à l'instant où est formée la goutte, la tension interfaciale soit celle des produits bruts).

Cette équation a été développée dans le but d'obtenir des grandeurs résumant, comme écrit au paragraphe précédent, l'évolution temporelle de la tension interfaciale (τ), ainsi que son comportement pour $t \rightarrow \infty (\gamma_{eq})$. On s'attend à ce que cette valeur à l'équilibre soit inférieure aux valeurs présentées à cinq ou dix minutes. Cette équation a été celle, parmi quelques autres modifications de l'équation de Ward et Tordai, représentant le mieux les données expérimentales. En revanche, les temps τ obtenus par ajustement des courbes expérimentales par ce modèle ne semblent pas représentatif de l'évolution de la tension interfaciale avec le temps : si l'ajustement des courbes est toujours satisfaisant, et les tensions interfaciales à l'équilibre ajustées sont proches d'une lecture « à l'œil » de celles-ci sur les courbes, les temps caractéristiques ajustés varient eux de plusieurs ordres de grandeur entre deux températures différentes pour lesquelles les courbes ont des allures très similaires. De même, le temps caractéristique renvoyé par le modèle après ajustement dépend fortement de l'initialisation des paramètres. Aussi, seules les tensions interfaciales à l'équilibre ajustées seront présentées dans la suite.

A titre d'exemple, on présente ici les résultats d'un ajustement des courbes du modèle de Ward Tordai original (ajustement à partir du temps $t=60s$), ainsi que d'un ajustement avec le modèle de Ward Tordai modifié (ajustement à partir du temps $t=0s$) :

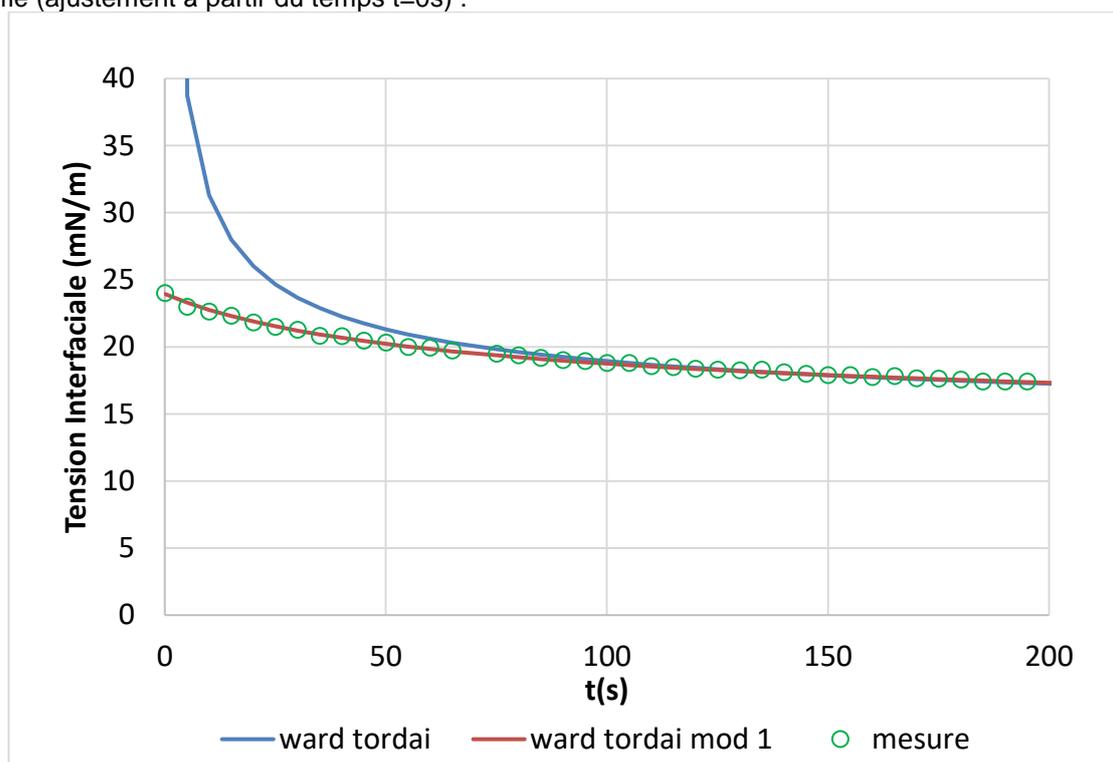


Figure 3-16 : Comparaison entre le modèle de Ward - Tordai original, l'équation modifiée de Ward - Tordai et les mesures pour le système IP175[S80] / KNO₃. A noter : le tensioactif est ici dans la goutte et non dans la phase continue (goutte montante).

Les valeurs à l'infini de la tension interfaciale (γ_{eq}) sont ensuite présentées pour tous les systèmes étudiés. Les ajustements de ces équations aux données expérimentales ont été effectués avec Excel, et ce pour tous les systèmes. On présentera ici les résultats (tension interfaciale à l'équilibre) des ajustements effectués pour chaque série de mesure. Les valeurs d'équilibre ajustées sont présentées en rouge, les valeurs mesurées à cinq minutes en bleu et à dix minutes en vert.

Les deux premiers systèmes, de part leurs compositions simples, se prêtent à une comparaison entre tensio-actifs employés. L'interface Isane 175 / Solution aqueuse de KNO₃ ne montre pas le même comportement selon le tensio-actif employé (voir pour le Tween 20 et le Span 80 respectivement la Figure 3-9 et la Figure 3-10, ainsi que les valeurs à l'équilibre extraites dans la Figure 3-17 et Figure 3-18).

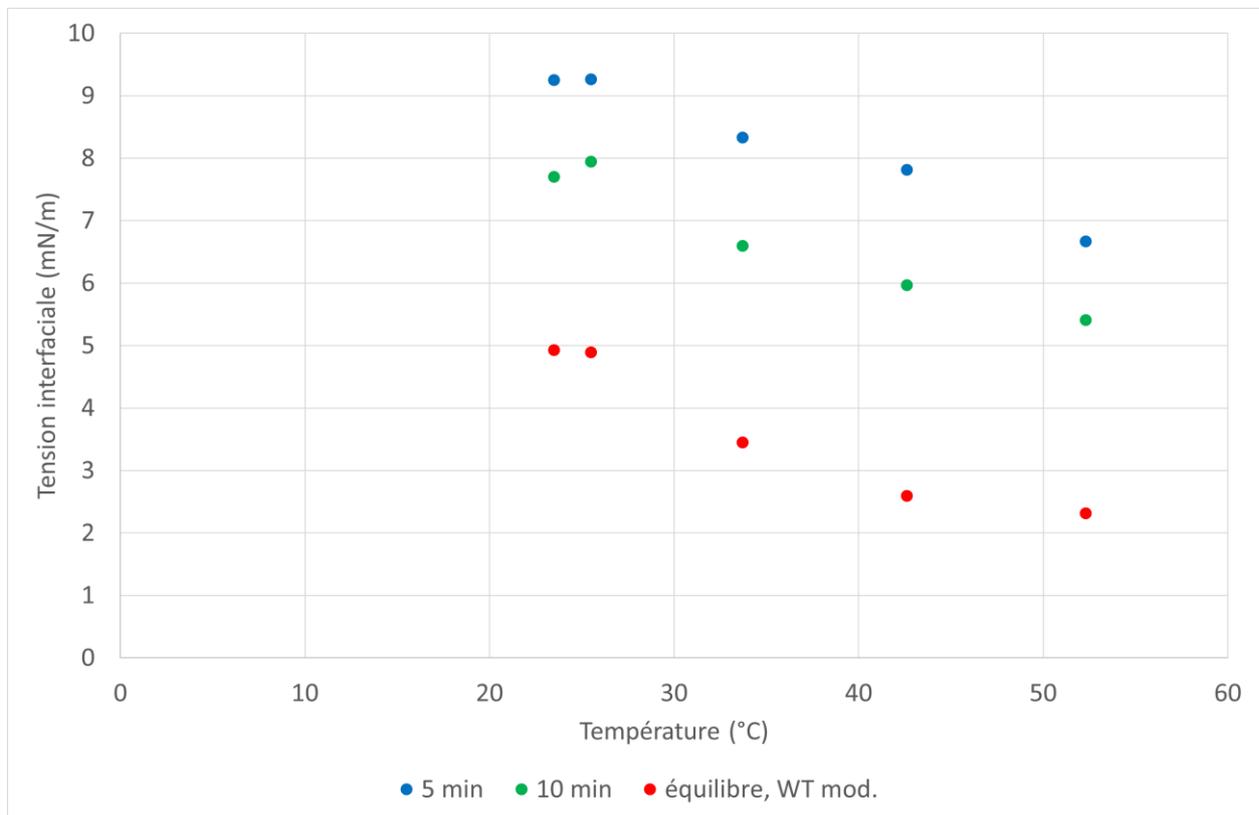


Figure 3-17 : Tension interfaciale en fonction de la température pour le système IP175 / KNO₃, Tween 20.

En présence de Tween 20, la tension interfaciale est abaissée de sa valeur pour une interface sans tensio-actif (environ 40 mN/m) à une valeur à l'équilibre proche de 5 mN/m à 20°C, et 2 mN/m à 50°C. Les mesures à 5 minutes, telles que préconisées par la norme en vigueur, sont très éloignées des valeurs d'équilibre obtenues grâce au modèle.

Pour ce système, la tension interfaciale diminue avec la température, laissant penser que sa stabilité augmente avec la température : à priori, le chauffage ne permettrait pas une intensification de la séparation par le biais de la modification de la tension interfaciale avec ce tensio-actif particulier.

De la même manière, l'écart entre mesures à 5 minutes et valeur d'équilibre issue du modèle ne semble pas varier de manière conséquente avec la température.

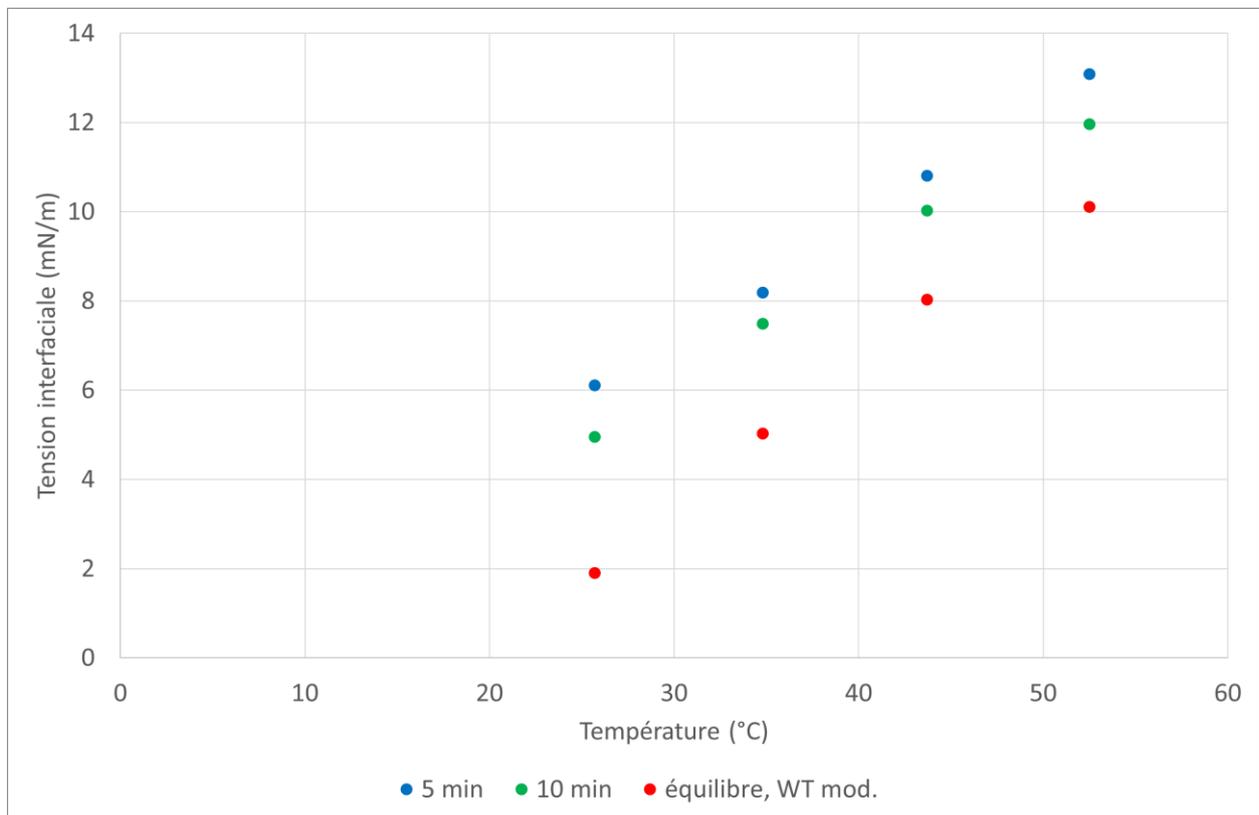


Figure 3-18 : Tension interfaciale en fonction de la température pour le système KNO_3 / IP175, Span 80.

Avec le Span 80 cette fois, l'interface KNO_3 / Isane 175 montre un comportement opposé au cas précédent : les tensions interfaciales augmentent avec la température, laissant supposer la possibilité d'une démulsi-fication par chauffage.

Ici non plus, l'écart entre les différentes séries ne semble pas varier avec la température.

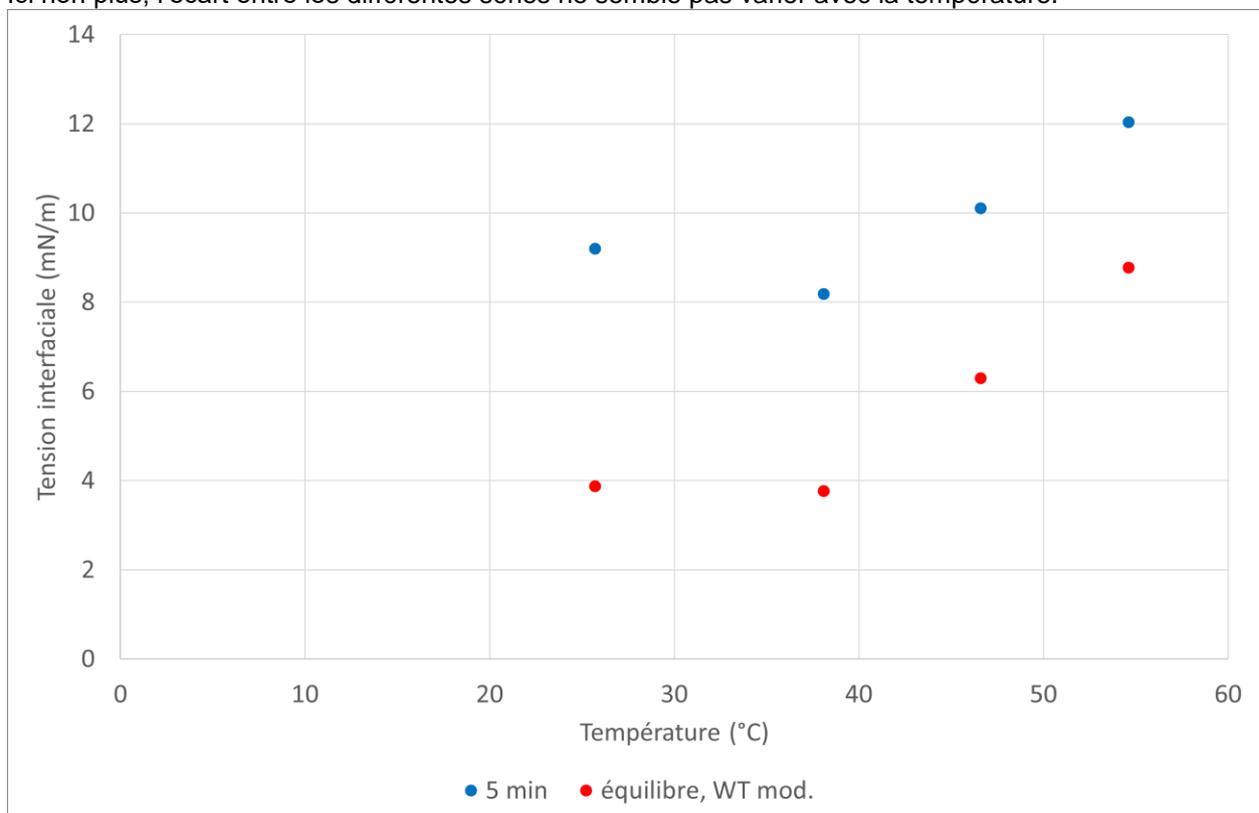


Figure 3-19 : Tension interfaciale en fonction de la température pour le système KNO_3 / IP175(70%) MARCOL (30%), Span 80.

Ici, l'effet de l'addition de 30% de MARCOL dans la phase organique comparé au cas précédent, n'influence que peu les résultats, en particulier à haute température. Contrairement au cas précédent, la tension interfaciale n'est pas croissante avec la température sur tout l'intervalle étudié.

Cette faible influence de l'ajout de MARCOL était attendue ; contrairement au TBP (voir figures suivantes), celui-ci est également un mélange d'alcane sans groupes polaires.

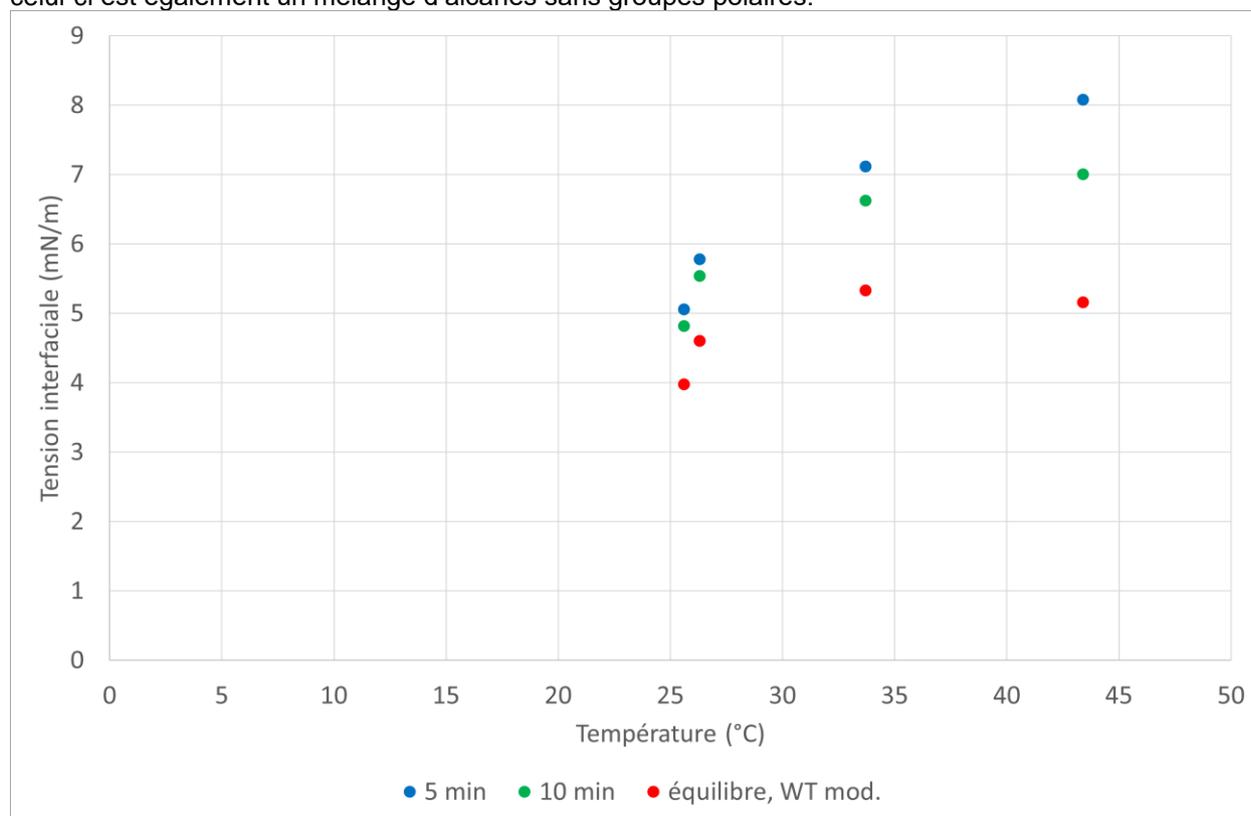


Figure 3-20 : Tension interfaciale en fonction de la température pour le système IP175(70%) TBP(30%) / KNO₃, Tween 20.

Cette fois ci, le tri-butyl-phosphate ajouté à la phase organique modifie drastiquement le comportement de la tension interfaciale avec la température. Comparé au cas avec Tween 20 et sans TBP (Figure 3-17), ici la tension interfaciale augmente avec la température. Cette évolution à la hausse de la tension interfaciale avec la température laisse penser qu'une démulscification par chauffage sera envisageable pour ce système.

Également sur la Figure 3-20, la dynamique d'évolution de la tension interfaciale semble être affectée par la température : l'écart entre les séries à 5 minutes et des valeurs d'équilibre obtenue grâce au modèle augmente avec la température.

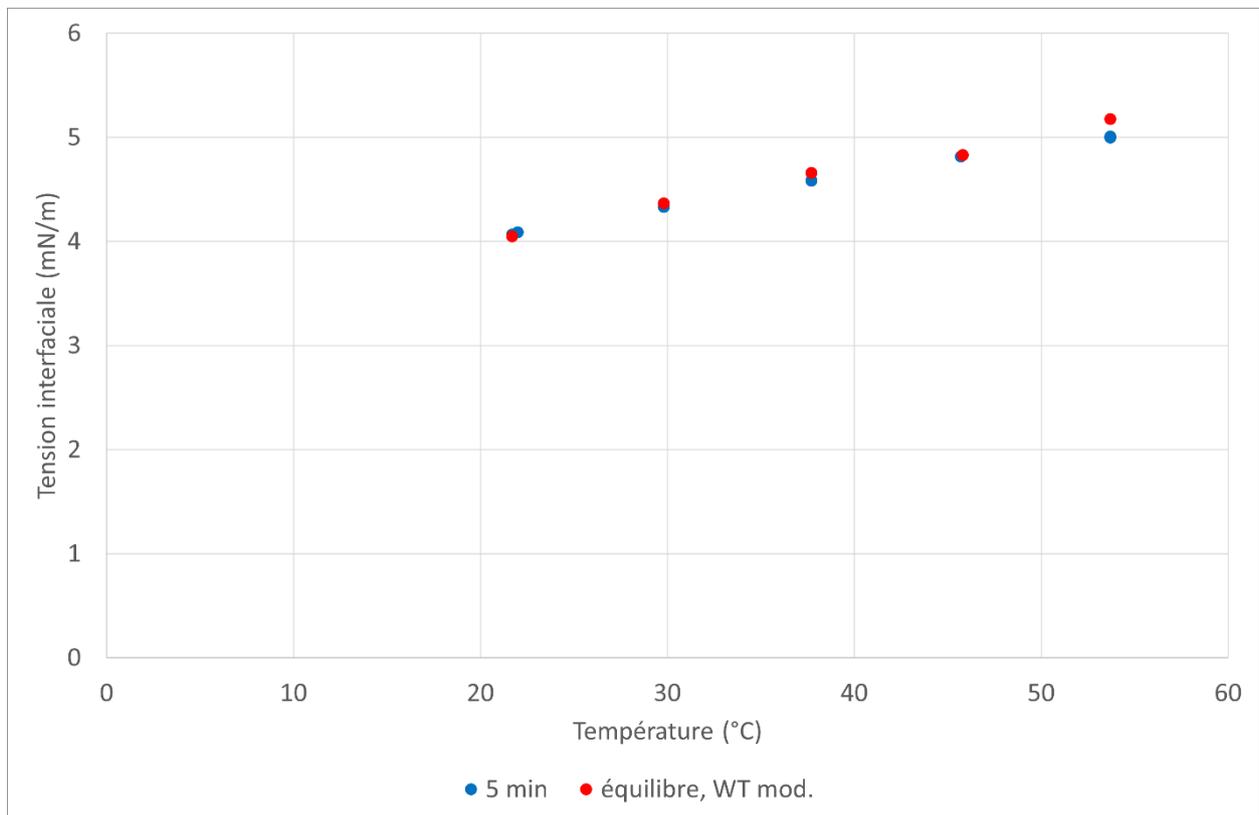


Figure 3-21 : Tension interfaciale en fonction de la température pour le système KNO_3 / IP175(70%) TBP(30%), Span 80.

Sur la Figure 3-21, en comparaison du cas présenté en Figure 3-18, l'ajout de TBP en présence de Span 80 modifie également drastiquement le comportement de la tension interfaciale. En particulier, l'augmentation conséquente de tension interfaciale avec la température dans le cas présenté sans TBP (2 à 10 mN/m) est ici beaucoup moins marquée (4 à 5 mN/m).

Plus marquant encore, malgré la présence d'un tensio-actif, malgré la preuve de son adsorption à l'interface (réduction de la tension interfaciale, attendue aux alentours de 10 ou 12 mN/m pour le IP175(70%)TBP(30%)/ KNO_3 sans tensio-actif, voir Figure 3-23), aucune dynamique d'adsorption (manifestée par la réduction progressive de la tension interfaciale) n'est visible sur la Figure 3-13, et cette absence se retrouve dans la figure précédente : les valeurs à 5 minutes et à l'équilibre renvoyées par le modèle sont presque identiques.

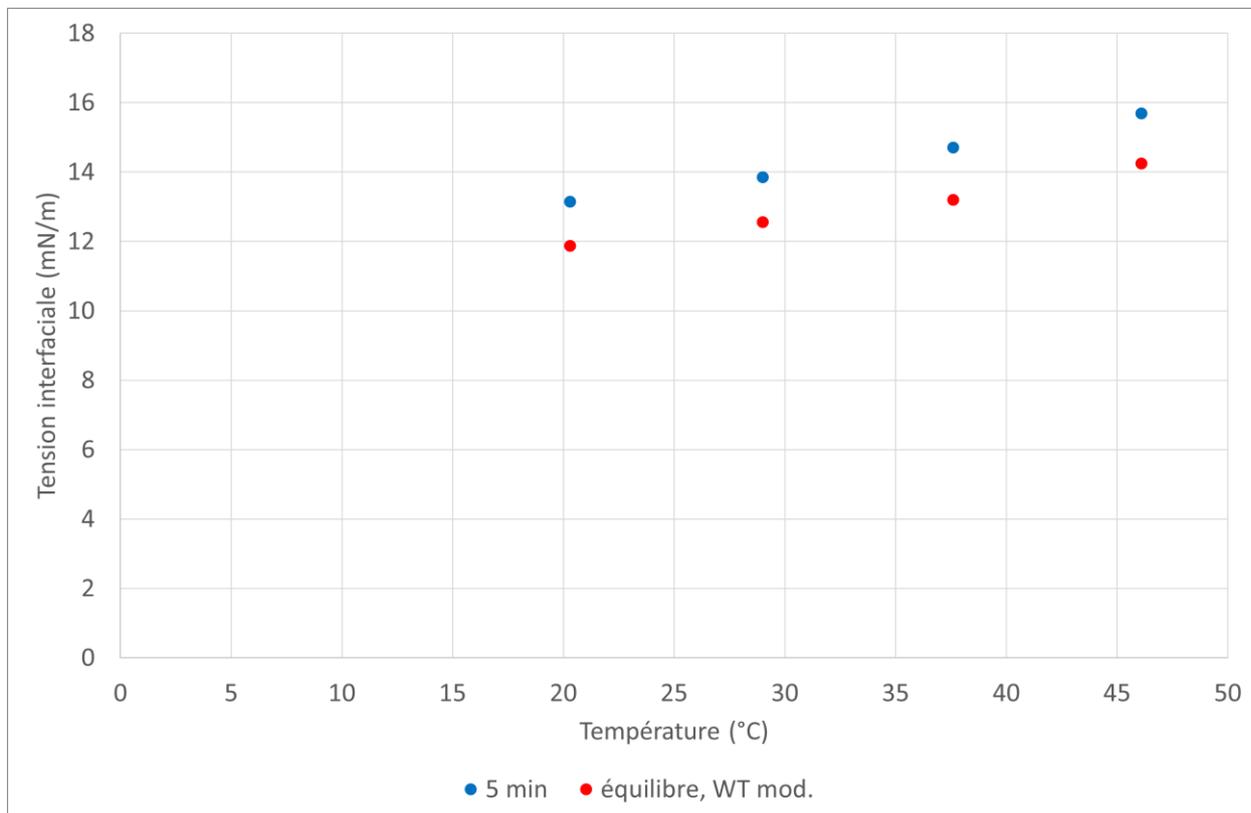


Figure 3-22 : Tension interfaciale en fonction de la température pour le système IP175 / KNO₃, Triton X100.

Sur la Figure 3-22, le Triton X100 occupant l'interface entre Isane 175 et solution de KNO₃ ne fait que peut évoluer la tension interfaciale avec la température. Sa dynamique d'adsorption est également assez rapide, la différence entre la valeur à 5 minutes et la valeur à l'équilibre déterminée par le modèle étant faible.

Une hypothèse pouvant être formulée pour expliquer les différences entre les différents tensio-actifs serait la suivante : les tensio-actifs hydrosolubles (Tween20, utilisé dans notre étude en phase aqueuse continue) gagnent en affinité avec l'interface lors d'une augmentation de la température, et réduisent donc la tension interfaciale. A l'inverse, les tensio-actifs équilibrés (Triton X-100, utilisé en phase aqueuse continue également) et/ou préférentiellement liposolubles (Span 80, utilisé en phase organique continue) perdent en affinité avec l'interface, provoquant l'augmentation de la tension interfaciale avec la température. En effet, l'affinité des tensio-actifs non ioniques pour l'eau est principalement due aux liaisons hydrogène entre les groupes polaires des molécules tensio-actives et l'eau, dont l'influence diminue grandement avec l'augmentation de l'agitation thermique.

Cette hypothèse permet d'expliquer le comportement des différents systèmes dont la tensiométrie en température a été réalisée : des augmentations de la tension interfaciale avec la température sont constatées pour les systèmes contenant des tensio-actifs équilibrés ou préférentiellement liposoluble : Triton X – 100 (équilibré) et Span 80 (préférentiellement liposoluble), ainsi que pour les systèmes dont le tensio-actif principal est la molécule extractante TBP (très liposoluble). A l'inverse, pour les systèmes contenant du Tween 20, la tension interfaciale diminue avec la température, ce qui suggère une augmentation de l'affinité avec interfaciale avec l'augmentation température pour ce tensio-actif.

Cependant, les mesures de tension interfaciale avec du TBP seul laissent à penser que son activité interfaciale n'est pas aussi simplement décrite.

Après avoir employé dans une colonne « à dispersion » (simulant un décanteur), un système constitué d'une phase dispersée organique (30% TBP dans l'Isane IP 175, recyclé d'essais antérieurs) et d'une phase continue (NaOH 1M, neuf), et avoir remarqué sa difficulté à coalescer (phénomène connu pour un contact avec une solution de soude), une caractérisation physico-chimique du système TBP_{30%}/NaOH a été réalisée. Deux systèmes différents composés de TBP à 30% contacté avec une solution de soude à une mole par litre, le premier possédant la phase organique âgée de quelques mois, l'autre possédant une phase organique de composition identique mais neuve ont été caractérisés en tensions interfaciales.

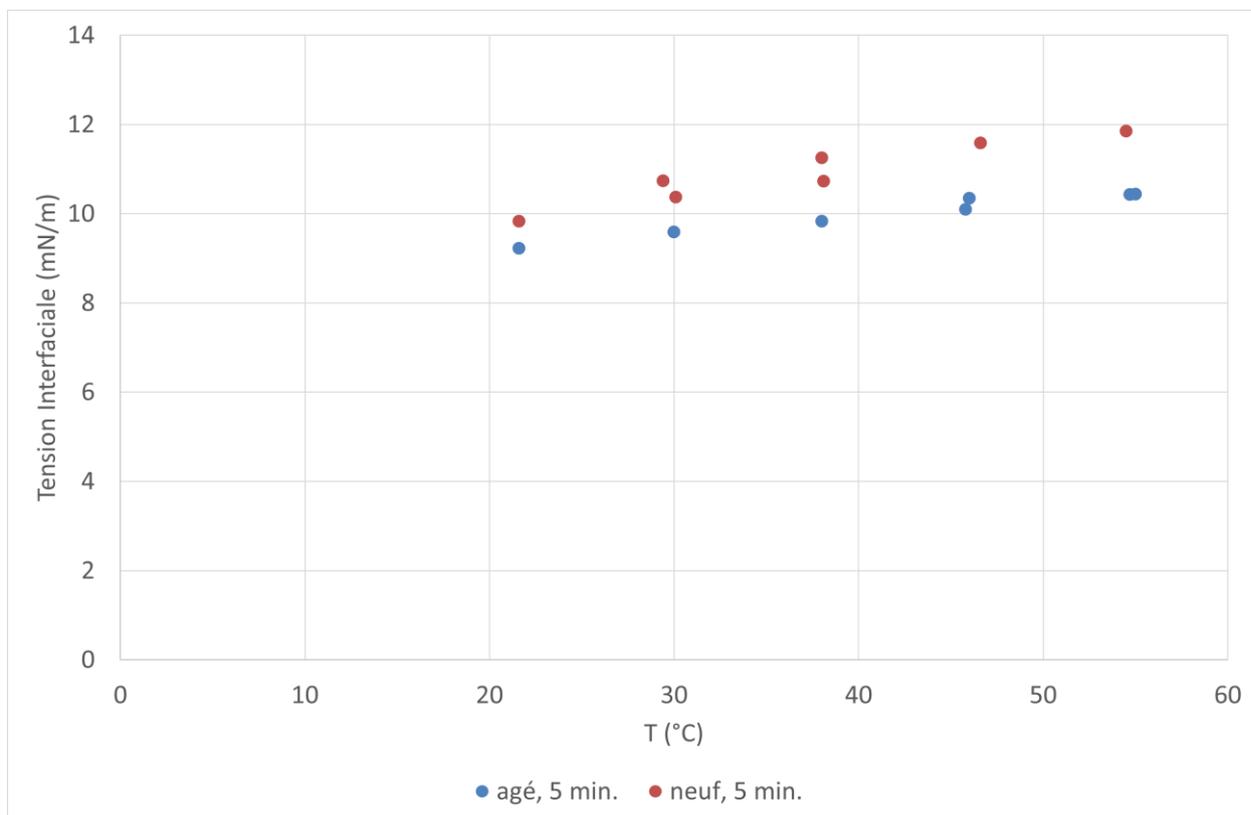


Figure 3-23 : Tension interfaciale à 5 minutes en fonction de la température, TBP 30% dans Isane IP 175 / NaOH

Sur la Figure 3-23, un résultat est à noter : l'incrément de tension interfaciale due aux pollutions accumulées par la phase organique âgée ne semblent pas sensible à la température : l'écart entre les deux séries de mesures varie peu avec la température. Si l'augmentation de la tension interfaciale avec la température devrait permettre une intensification par chauffage, les pollutions apportées par le vieillissement de cette phase organique n'y sont pas sensibles.

On récapitule dans le tableau suivant les tensions interfaciales à 300 s et d'équilibre telle qu'ajustées par le modèle de Ward-Tordai modifiée :

Système	TI (mPa.s) à 25°C		TI (mPa.s) à 55°C	
	5 minutes	Équilibre	5 minutes	Équilibre
IP175 / KNO ₃ T20	9,26	4,89	6,66	2,31
KNO ₃ / IP175 S80	6,11	1,90	13,08	10,11
KNO ₃ / IP175 _{70%} MARCOL _{30%} S80	9,20	3,87	12,03	8,77
IP175 _{70%} TBP _{30%} / KNO ₃ T20	5,06	3,98	8,08	5,16
KNO ₃ / IP175 _{70%} TBP _{30%} S80	4,07	4,05	5,00	5,18
IP175 / KNO ₃ TX100	13,15	11,87	15,69	14,24

Tableau 10 : Résumé des mesures et ajustements de tension interfaciale pour les systèmes diphasiques retenus

Les tensions interfaciales sont dans l'extrême majorité des cas décroissantes, avec l'exception du système KNO₃ / IP175_{70%} TBP_{30%} S80. Pour ce système, l'équilibre est atteint avant les mesures à cinq minutes et les valeurs mesurées et d'équilibre ajustées sont virtuellement indistinguables. Il est à noter que ce système, malgré sa faible tension interfaciale, n'était pas suffisamment stable pour les mesures envisagées au Chapitre 4, la mesure des permittivités sur plusieurs minutes, sur une émulsion en phase organique

continue contenant du TBP n'ayant tout simplement pas été possible par manque de stabilité des émulsions générées. Une faible valeur de la tension interfaciale ne garantit pas la stabilité des émulsions résultantes.

De la même manière, en comparant les deux premiers systèmes du tableau ci-dessus (le premier ayant permis des mesures de permittivité, le second ayant demandé une augmentation conséquente de sa concentration en tensio-actif), le constat d'une différence de tension interfaciale entre valeur mesurée à cinq minutes et d'équilibre calculée ne semble pas permettre de préfigurer la stabilité des émulsions vis-à-vis de la coalescence.

3.4 Conclusion sur les mesures physico-chimiques

La réduction de la tension interfaciale entre les phases et la stabilité des émulsions résultant de leur dispersion sont corrélées : On s'attend à ce que la stabilité d'une émulsion diminue lorsque la tension interfaciale augmente ; les émulsions dont la stabilité sera diminuée par la température devraient être celles pour lesquelles la tension interfaciale augmente avec la température. En particulier, les tensio-actifs utilisés pour stabiliser les émulsions provoquent toujours une diminution de la tension interfaciale en comparaison d'une interface sans tensio-actifs.

En revanche, le comportement dynamique exerce également une influence sur les mécanismes de drainage, et le lien entre décroissance de la tension interfaciale après une augmentation brutale d'aire interfaciale et stabilisation par le bais des effets Marangoni n'est pas encore, pour nous, clarifié.

Un début d'explication pourrait être à trouver dans les nombreux articles traitant du lien entre « rhéologie interfaciale » et stabilité des émulsions : En particulier, les grandeurs décrivant le lien dynamique entre changement d'aire interfaciale et évolution de la tension interfaciale, notamment le module interfacial dilatationnel (Van den Tempel & Lucassen - Reynders, 1983), semblent corrélées à la stabilité des émulsions et des mousses. On peut retrouver ces idées développées dans différents articles, principalement dans des articles traitant de stabilité des mousses mais également des émulsions. Miller (Miller, Ferri, Krägel, Mucic, & Wüstneck, 2010) présente une revue de la description de la rhéologie des interfaces. Le groupe de Georgieva (Georgieva, Cagna, & Langevin, 2009) étudie également le lien entre les grandeurs rhéologique décrite chez Miller et les modes de dégradation des émulsions (Mûrissement d'Ostwald et coalescence) avec différents tensio-actifs.

On notera également que les fortes réductions de viscosités associées à une augmentation de température pour les phases organiques contenant du TBP permettent d'envisager que le chauffage des systèmes en fonctionnement organique continu en contenant intensifiera leur démulsi-fication.

Grâce à des lois simples, les tensions interfaciales à l'équilibre ont pu être extraites des mesures réalisées sur des durées limitées. Les valeurs de masses volumiques, de tensions interfaciales et de viscosités doivent entrer dans un modèle permettant de prédire, à partir des lois données pour le temps de coalescence, l'évolution des diamètres et le flux de coalescence en résultant, afin de prédire la relation entre diamètre des gouttes, débit imposé à la colonne et hauteur d'émulsion en résultant.

En revanche, les mêmes lois simples n'ont pas permis d'extraire des mesures de tension interfaciale des grandeurs temporelles décrivant l'évolution de la tension interfaciale avec le temps lors de la formation d'une goutte. En particulier, les temps ajustés ne semblent pas être corrélés au temps d'équilibrage estimé à l'œil à partir des courbes.

4 CARACTERISATION DIELECTRIQUE DES EMULSIONS : EXPERIENCES ET MODELISATION

On présente dans ce chapitre les mesures de permittivités effectuées sur les fluides et émulsions sélectionnées lors de l'étude. Comme décrit lors de l'analyse bibliographique, cette grandeur décrit de manière macroscopique les interactions entre micro-ondes et matière, et est essentielle dans la prédiction de la propagation des ondes dans les matériaux. Les expériences et les résultats obtenus dans ce chapitre sont en partie repris dans une publication intitulée « Microwave enhanced demulsification of metal ion extraction emulsions : From permittivity modeling to proof of concept for solvent extraction processes » publié dans le Journal Chemical Engineering Research and Design (CHERD). Le texte de la publication est en Annexe 8.7.

4.1 Matériels et protocoles opératoires

4.1.1 Mesures de permittivité

Le principe des mesures de permittivité est celui d'une méthode en réflexion : une onde électromagnétique se propage dans un câble coaxial et est émise dans le milieu à caractériser. En fonction de la composition du milieu se trouvant à l'extrémité ouverte du câble, cette onde est réfléchiée ou transmise dans des proportions variables. En pratique, il sera fait usage d'un Analyseur de Réseau Vectoriel (VNA, Vectorial Network Analyser) de Marque Agilent.

Différents modèles de sonde (qui jouent alors le rôle d'extrémité du câble coaxial en contact avec le matériau à tester) sont disponibles pour utilisation avec le VNA. Il sera fait usage des sondes « slim form », sondes cylindriques de 20 cm de long pour 2 mm de large. Le volume de mesure peut alors être identifié à un cylindre de 2 mm de large pour une hauteur dépendant de la permittivité du matériau testé, allant de quelques millimètres à 1 cm (Agilent, 2003).

En mesurant l'onde réfléchiée pour plusieurs matériaux étalons (usuellement un court-circuit, l'air libre et un liquide de permittivité connue : eau à température donnée), puis pour le matériau à tester, les propriétés diélectriques du matériau à tester sont déduites.

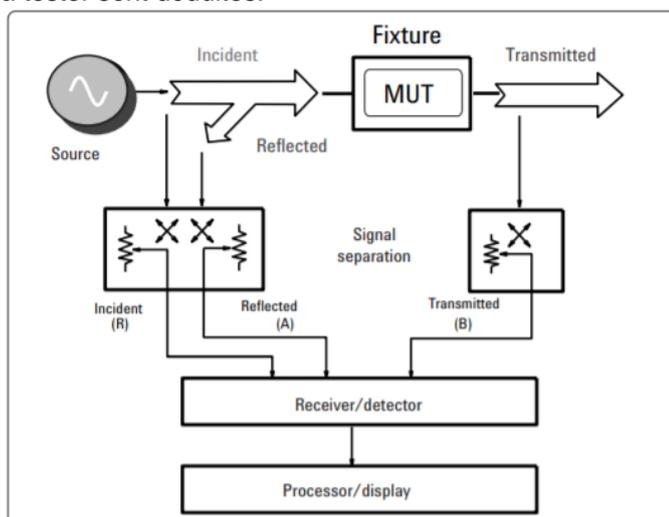


Figure 4-1 : Schéma de principe pour une mesure de permittivité, issue de la documentation Agilent "Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials", MUT = Material Under Testing.

Les incertitudes de mesure ont été estimées par une méthode statistique pour laquelle la mesure a été répétée un grand nombre de fois (plus de 100) sur un échantillon de permittivité connue, lors d'études précédentes faites au LSPC. La valeur moyenne et les écarts observés nous permettent de considérer une erreur de 0,05 unité pour les faibles valeurs des permittivités et 5% de la valeur mesurée pour les grandes valeurs de permittivités.

Les mesures des permittivités des produits purs sont effectuées dans un bécher, le chauffage éventuel des produits avant mesure est effectué dans le bécher, sur une plaque chauffante, et la température est mesurée avec une fibre optique, également placé dans le bécher.

Pour les mesures en émulsion, on s'attend, d'après l'étude bibliographique et notamment à la lecture de (Hanai, 1960), (Thomas, Perl, & Wasan, 1990)), à observer des variations des paramètres diélectriques de l'émulsion avec la fraction de chaque phase, en particulier quand les deux phases présentent des propriétés diélectriques très différentes. On s'attend donc à pouvoir observer une variation de la fraction de phase avec la hauteur à l'intérieur de la zone d'émulsion dense, soit temporelle, résultant de la dynamique du drainage de la phase continue, soit spatiale, résultant de la déformation statique des gouttes une fois le drainage terminé.

Aussi, lors des mesures de permittivité, un paramètre que l'on souhaite pouvoir faire varier est la hauteur à laquelle les mesures seront effectuées. Le « banc de mesure » est donc constitué d'un élévateur, d'une

éprouvette et de la sonde de mesure dont la hauteur est fixe. Il est alors possible de translater l'éprouvette le long de l'axe de la sonde, le choix de déplacer l'éprouvette plutôt que la sonde s'expliquant par de possibles perturbations de la mesure en cas de déplacement de la sonde (Agilent, 2003).

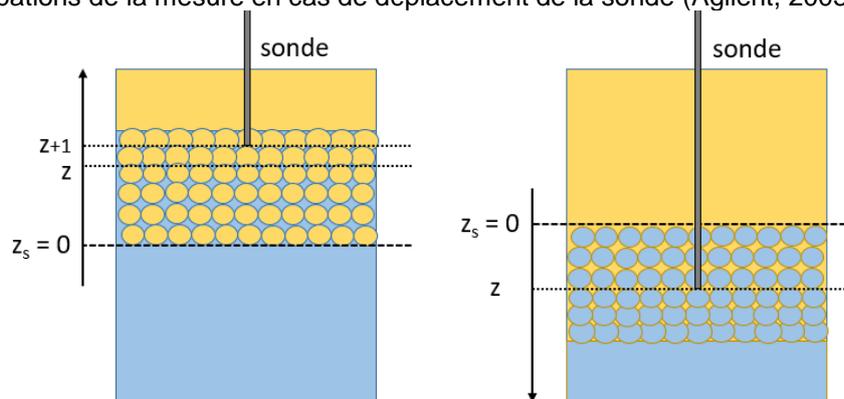


Figure 4-2 : Schéma montrant les hauteurs où sont effectuées les mesures (gauche = phase aqueuse continue, droite = phase organique continue)

Sur la Figure 4-2, il est à noter que la référence ou le zéro pour les hauteurs rapportées est l'« interface » de sédimentation (séparant la phase continue de l'émulsion). Cette interface est susceptible de se déplacer lors des mesures, mais sert néanmoins de référence : en effet, c'est à cette hauteur qu'on s'attend à avoir des gouttes sphériques (et idéalement monodisperse) et donc une fraction de phase connue proche de 0,64.

4.1.2 Production des émulsions

Les différents fluides utilisés pour l'étude sont :

- Une solution aqueuse de nitrate de potassium à 1 mol/L (KNO_3), ou bien de l'eau distillée seule.
- De l'Isane IP175 seul, ou d'un mélange volumique 30% tri-butyl-phosphate 70% Isane 175, ou encore d'un mélange de 30% Marcol 82 et de 70% d'Isane 175, choisi pour sa capacité à stabiliser des émulsions en colonne.
- Les tensio-actifs employés sont ceux décrits au paragraphe 3.1.2, employés dans les mêmes concentrations.

Les émulsions sont produites grâce à un appareil du commerce (LDC-1, Micropore) dont le corps a été modifié (voir Figure 4-3) de façon à permettre un fonctionnement continu. Le diamètre des gouttes obtenu avec cette méthode est reproductible (et représentatif de certaines situations d'extraction liquide-liquide : 300 μm environ estimé visuellement). La phase à disperser s'écoule au travers d'une membrane, au-dessus de laquelle un agitateur à pale droite crée un écoulement de cisaillement dans la phase continue, facilitant le détachement des gouttes de phase dispersée.

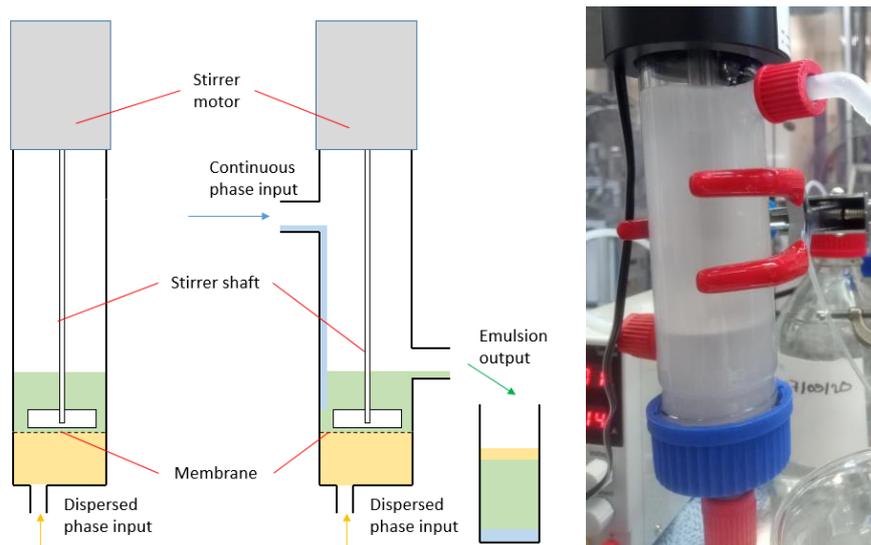


Figure 4-3 : appareil LDC-1, système d'origine (schéma de gauche), adaptation au fonctionnement continu (schéma de droite et photo)

Stabilité des émulsions produites

Les émulsions produites, bien que stabilisées avec des tensio-actifs, ($2 \cdot 10^{-5}$ pour le triton X-100, $5 \cdot 10^{-5}$ pour le Tween 20, $1 \cdot 10^{-4}$ pour le Span 80, vol./vol. de phase continue) sont sujettes à une évolution temporelle lente, par drainage de la phase continue et coalescence. Une teneur plus conséquente en tensio-actifs aurait conduit à une stabilité plus importante, mais également à des diamètres de gouttes trop faibles et donc non représentatifs. Pour des mesures de permittivités, un arbitrage représentativité / stabilité a dû être fait. Aussi, les mesures ont été réalisées 2 et 10 minutes après arrêt de l'agitation.

Les mesures à 2 et 10 minutes, ainsi que les mesures à différentes hauteurs, ont été effectuées afin de valider la possibilité d'observer des évolutions de fraction de phase par une mesure de permittivités.

Protocole opératoire :

Préparation des phases

Chacune des phases est préparée en volume suffisant (200 mL), par dissolution du nitrate de potassium dans l'eau pour la phase aqueuse, et par mélange de l'alcane et du TBP si nécessaire pour la phase organique, puis par préparation d'une solution de tensio-actifs dans la phase voulue continue.

Alimentation dans LDC-1 et mise en émulsion

Cent millilitres de chacune des deux phases séparées sont introduits dans les réservoirs alimentant le LDC-1. Les pompes et l'agitation du LDC-1 sont mis en marche. L'émulsion résultante est recueillie dans une éprouvette graduée en cm. Due aux limitations des pompes employées, le ratio volume dispersé - volume continu est d'environ un pour deux (33% de phase dispersée environ rapportée au volume total).

Mesure de permittivité de l'émulsion

La température est mesurée par introduction de la fibre optique dans le milieu puis, après une courte période de sédimentation (2 min), une première série de mesures est effectuée : on mesure 3 fois, pour chacun des 5 points espacés de 1 cm, les permittivités de l'émulsion. Les points de mesure seront localisés par rapport à l'interface de sédimentation (interface entre la zone dense et la zone occupée par la phase continue seule).

Puis, après 8 minutes d'attente supplémentaire, une deuxième série de mesure est effectuée de la même manière.

Mesure des permittivités des phases seules

Pour s'assurer des mesures fiables et reproductibles, on mesure trois fois, une fois la séparation suffisamment avancée, la permittivité de chaque phase. Les températures auxquelles ces mesures sur les phases seules sont effectuées sont également notées.

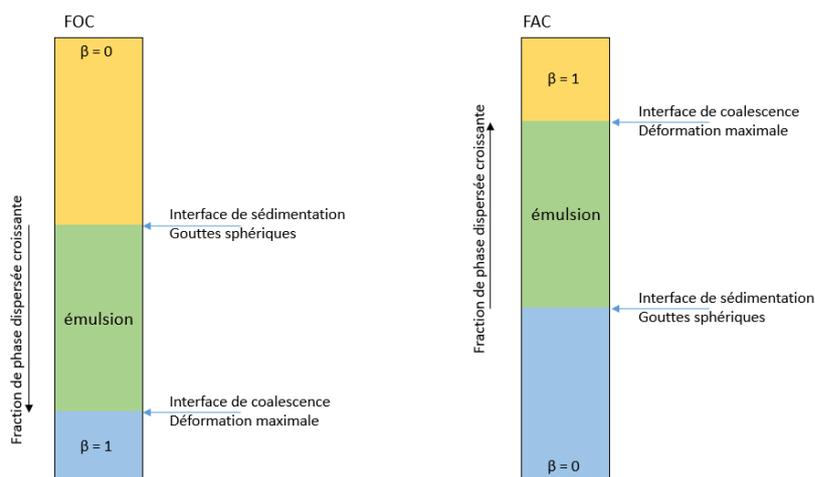


Figure 4-4 : Schéma résumant les différents interfaces et sens d'évolution de β , fraction de phase dispersée, dans le cas phase organique continue (gauche) et dans le cas aqueux continue (droite).

La hauteur de l'interface de sédimentation variant au cours de l'évolution de l'émulsion, cette hauteur est donnée relativement à l'interface *au moment de la mesure*.

En pratique, on ne connaît pas la fraction de phase réelle au point de mesure dans les émulsions denses ; les mesures de permittivités dans les zones denses ne peuvent donc pas être associées à des mesures de fraction de phase. On souhaite donc effectuer des mesures de permittivité dans des situations où la fraction de phase est connue, afin de valider les résultats des différents modèles. C'est l'objet de la section suivante.

4.1.3 Mesures en bécher agité

Afin de valider les modèles de permittivité décrits en bibliographie face à des mesures pour lesquelles les fractions de phases sont connues (ce n'est pas le cas des émulsions denses, dont la fraction de phase dépend de l'équilibre entre pression de Laplace et gravité), des mesures de permittivité en bécher agité ont également été effectu es.

Après préparation des phases seules et calibration usuelle de l'analyseur de réseau, 30 mL de la phase voulue continue et 10 mL de la phase voulue dispers e (mesure avec éprouvette gradu e) sont introduits dans un bécher de 150 mL.

Une burette contenant 50 mL supplémentaires de phase dispers e est pr par e et install e en dessus du bécher, la sonde (slim form) connect e à l'analyseur de réseau est install e dans le bécher, ainsi que la tête d'agitation (modèle plastique, et plac e à distance de la sonde, pour réduire son influence sur la mesure au minimum) de l'agitateur IKA. L'agitation est lanc e et un temps d'agitation de deux minutes est observé avant mesure.



Figure 4-5 : Montage final pour les mesures en bécher agité, montrant la sonde de mesure (gris), la fibre optique de mesure de température (vert) et l'agitateur.

La mesure est tripl e, puis 5mL de phase dispers e sont ajoutés depuis la burette. 2 minutes d'agitation sont à nouveau observ es, puis une nouvelle mesure est effectu e. Cette procédure est r p t e jusqu'à épuisement des 50 mL de phase voulue dispers e présente dans la burette.

Les fractions de phases « théoriques » lors de chaque mesure sont alors :

	Vol. cont.	Vol. disp.	fraction disp.
m0	30	10	0,250
m1	30	15	0,333
m2	30	20	0,400
m3	30	25	0,455
m4	30	30	0,500
m5	30	35	0,538
m6	30	40	0,571
m7	30	45	0,600
m8	30	50	0,625
m9	30	55	0,647
m10	30	60	0,667

Figure 4-6 : numéro de mesure et fraction de phase dispers e associ e

Ajustement par le modèle de Hanai et comparaison fraction réelle / fraction ajustée

Le code python détaillé en Section 4.3 est alors employé afin d'obtenir une fraction de phase ajustée par le modèle de Hanai, donnant pour chaque système employé une série de couple de fraction de phase : (β réelle ; β ajustée.) C'est sur l'accord entre ces deux séries de fractions de phases que sera validé (ou non) le modèle employé jusqu'ici.

Les permittivités des phases aqueuses et organiques utilisées en entrée du code python pour les calculs des permittivités de l'émulsion sont issues des mesures réalisées le jour même, sur les solutions employées lors de l'émulsification après équilibre.

Pour les essais où aucune température n'est mentionnée, les mesures sont effectuées à température ambiante (24 - 26 °C). L'élévation de température due à l'agitation n'excède pas deux degrés pour les séries complètes (10 points de mesure).

4.2 Mesures monophasiques

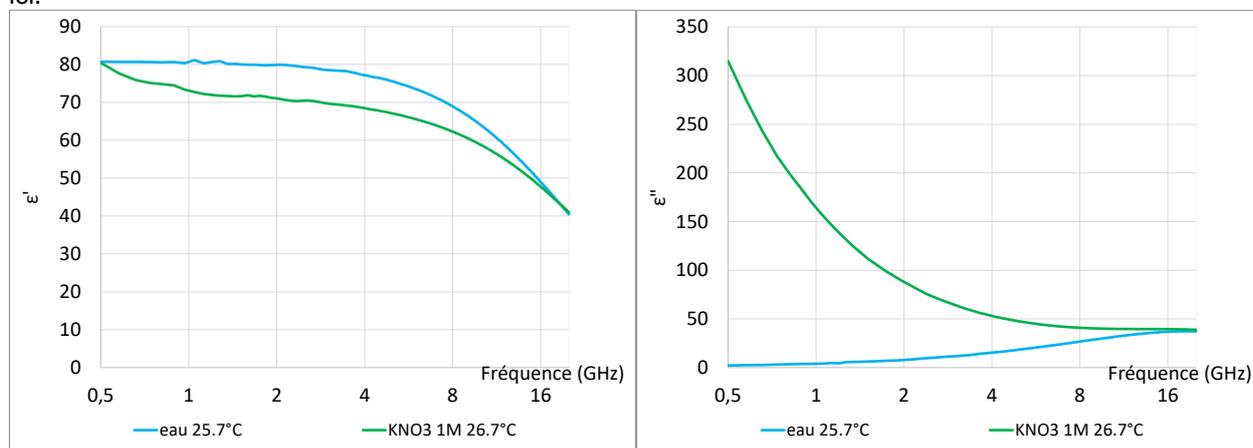
Dans un premier temps, les produits purs (Isane IP175 et TPB) et la solution aqueuse de nitrate de potassium ont été caractérisés. Pour chaque produit étudié, ses permittivités ont été mesurées entre 0,5 et 20 GHz, afin d'obtenir un spectre en fréquence et d'inclure d'autres fréquences I.S.M. (*industrial, scientific, medical*), parmi lesquelles 915 MHz et 5.8 GHz. Les températures vont de l'ambiante (~20°C) à la température maximale autorisée (64°C, point éclair pour l'Isane IP175).

Lors du contact entre les différentes phases organiques et aqueuses, certains transferts de matière peuvent avoir lieu : en particulier, le TBP et l'eau possèdent une petite solubilité mutuelle. Les mesures monophasiques présentées dans les paragraphes 4.2.1 et 4.2.2 sont effectuées sans équilibre préalable, dont l'effet sur les permittivités est abordé au 4.2.3. Les mesures sont répétées 3 fois, et la moyenne des trois mesures est présentée.

4.2.1 Phases aqueuses

La phase aqueuse principalement utilisée est la solution de nitrate de potassium 1M (en vert ci-dessous). Les permittivités de l'eau sont également représentées pour comparaison.

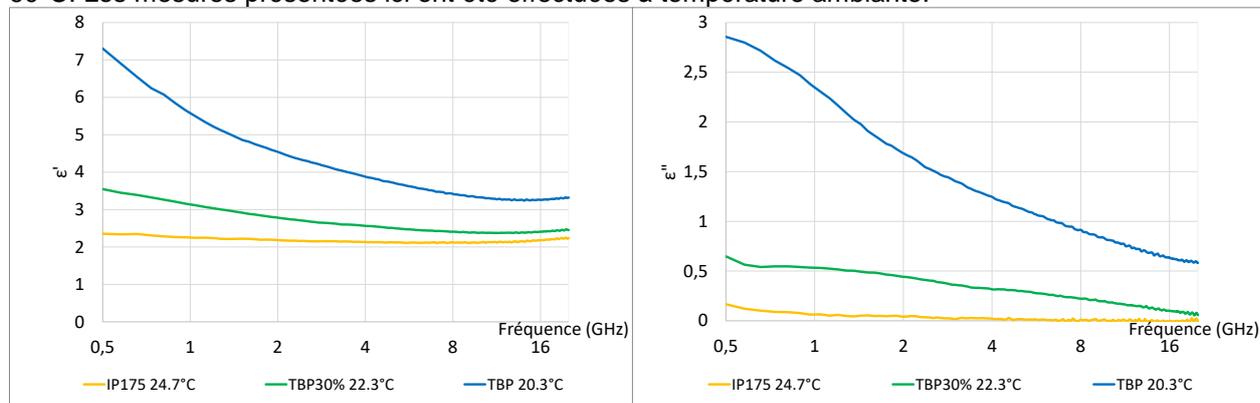
D'autres mesures ont été effectuées à différentes températures (jusqu'à 55°C) mais ne sont pas présentées ici.



Les permittivités de la solution de KNO3 se différencient de celles de l'eau par une forte valeur de la partie imaginaire. L'effet de la conduction ionique sur la constante de pertes ϵ'' est ici bien visible par la forte augmentation de la partie imaginaire de la permittivité, à basse fréquence. De son côté, l'eau pure possède une relaxation bien connue aux alentours de 20 GHz.

4.2.2 Phases organiques

Les permittivités des phases organiques ont été mesurées pour différentes températures entre 20°C et 60°C. Les mesures présentées ici ont été effectuées à température ambiante.



Ici apparait nettement l'effet d'un groupe polaire sur les permittivités des composés organiques : le TBP, avec son groupe phosphate polaire, possède ainsi une relaxation à basse fréquence dans le spectre micro-ondes (500 MHz environ), autorisant son échauffement sous micro-ondes. A l'inverse, l'Isane IP175 ne possédant aucun groupe polaire, a une permittivité imaginaire presque nulle sur tout l'intervalle de fréquence parcouru.

Il est aussi intéressant de noter les différences de permittivités entre phases aqueuses et organiques : lors de leur mise en émulsion, les phases aqueuses exerceront à priori une influence prépondérante sur la permittivité de l'émulsion.

Enfin, la permittivité à basse fréquence du TBP est tout à fait cohérente avec les valeurs statiques (à fréquence nulle) de la littérature. Richaud (Richaud, 1978) donne une permittivité statique ($f = 0$) de 7,79, avec la tendance basse fréquence de nos mesures sont cohérentes.

4.2.3 Effet des tensio-actifs, de l'équilibrage chimique

Effet des tensio-actifs

Comme il sera fait usage d'agents de surface (tensio-actifs) lors des mesures de permittivité des émulsions (afin de stabiliser ces dernières pendant le temps de la mesure), on souhaite connaître l'influence de ces tensio-actifs sur les permittivités mesurées. Des mesures pour des solutions de tensio-actifs aux concentrations élevées (10^{-2} en volume, contre $5.10^{-5} - 10^{-4}$ en volume lors des essais de coalescence) ont été effectuées.

Ces mesures, non-présentées ici, ont permis de valider l'absence d'effet notable de l'ajout de tensio-actifs sur les permittivités des phases seules. Les différences de permittivités entre les produits purs et les solutions à 1% de tensio-actifs étaient systématiquement inférieures à la précision de mesure. Les solutions de tensio-actifs employés étant dix fois moins concentrées, on garantit l'absence d'influence des tensio-actifs sur les permittivités des phases seules employées.

Effet de l'équilibrage chimique

Lors de la mise en contact des phases, certains transferts de matière peuvent avoir lieu (solubilité mutuelle, extraction ...). Dans notre cas, les ions présents en phase aqueuse ont été choisis pour leur caractère non extractible par le TBP (K^+, NO_3^-). Le seul effet attendu de l'équilibrage entre les phases est donc celui de la solubilité mutuelle entre l'eau et le TBP. Dans les situations réelles d'extraction liquide-liquide en revanche, le soluté en particulier va être transféré entre les deux phases. Les permittivités pourraient alors présenter de plus amples variations avec l'équilibrage des phases.

Si la présence de TBP dans la phase aqueuse ne modifie que peu les permittivités de cette dernière, la présence d'eau (de permittivité réelle proche de 70, et de solubilité en phase organique 18g/L) dans la phase organique devrait modifier sensiblement les permittivités de cette dernière.

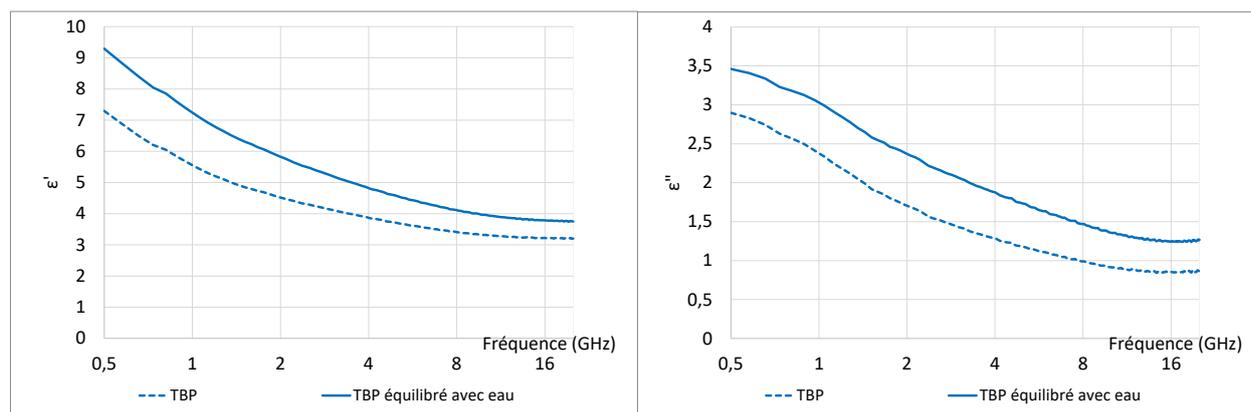


Figure 4-9 : Permittivités du TBP pur, avant (pointillés) et après contact (traits pleins) avec l'eau, gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

On constate effectivement sur la figure l'effet de l'équilibrage sur la permittivité de la phase organique : les permittivités réelles comme imaginaires sont toutes deux augmentées d'une ou deux unités, presque indépendamment de la fréquence. Par conséquent, afin de se prémunir de cet effet lorsque les mesures en émulsion seront comparées aux mesures sur les phases seules, les permittivités des phases constituant les émulsions seront toujours mesurées après équilibrage. Les phases organiques composées de TBP pur et dilué à 30% dans l'Isane sont les seules pour lesquelles un effet de l'équilibrage a pu être mis en évidence.

4.2.4 Conclusions sur les mesures monophasiques

Ces premiers résultats pointent une différence notable entre les permittivités des phases aqueuses et organiques ce qui rendra différente l'absorption des micro-ondes lors des deux modes de fonctionnement : Lorsque la phase continue est très majoritaire, les profondeurs de pénétration seront très différentes entre les modes FOC et FAC. De plus, une plus forte concentration en espèces ioniques (K^+ , NO_3^- , ...) va réduire la distance d'atténuation pour la phase aqueuse : l'hypothèse de chauffage homogène, principal avantage d'un chauffage micro-ondes sur un chauffage conventionnel, sera peut-être inapplicable à ce type de systèmes sans modification des dimensions des déviateurs.

La conclusion pouvant être faite après les essais avec tensio-actifs est que l'addition de tensio-actifs, même dans des proportions dix à vingt fois supérieures à celles employées pour les essais préliminaires, ne modifie pas la permittivité mesurée de manière significative. On pourra donc ignorer les tensio-actifs introduits pour stabiliser les émulsions lorsque l'on s'intéresse aux propriétés diélectriques de ces dernières.

En revanche, l'effet de l'équilibrage chimique devra être pris en compte afin de prédire la permittivité des émulsions avec un modèle notamment. Pour les phases employées ici, le caractère non extractible du nitrate de potassium et la faible solubilité des organiques dans l'eau laissent la solubilité de l'eau dans les mélanges alcane-TBP comme seul effet observable de l'équilibrage chimique entre les phases, dont les composants ont été choisis, entre autres, avec le critère de minimiser ces échanges pour des considérations de simplicité d'analyse.

Une fois les permittivités des différentes phases pures mesurées, on souhaite se donner un modèle capable de prédire, à partir de ces permittivités monophasiques, la permittivité d'une émulsion de fraction de phase (et de sens, eau-dans-huile vs. huile-dans-eau) donnée.

4.3 Modèle de permittivités

Le premier modèle proposé pour prédire la permittivité d'une dispersion d'objets sphériques est celui de Maxwell (Maxwell, 1892). Dans le modèle de Maxwell, la permittivité de l'émulsion (ϵ_m) dépend de la permittivité de la « phase » ou milieu continu (ϵ_c) et de la permittivité et fraction volumique de la « phase » ou milieu dispersé (ϵ_d et β) :

$$\epsilon_m = \epsilon_c \frac{\epsilon_d}{\epsilon_d + \beta(\epsilon_c - \epsilon_d)}$$

Équation 4-1

Avec une approche basée sur des contraintes mathématiques, (la fonction ϵ_m des variables ϵ_c , ϵ_d et β doit être continue, monotone et différentiable pour les trois variables) Lichtenecker et Rother (Lichtenecker & Rother, 1931) proposent :

$$\ln(\epsilon_m) = \beta \ln(\epsilon_d) + (1 - \beta) \ln(\epsilon_c)$$

Équation 4-2

En revanche, l'échange des rôles des phases continue et dispersée dans l'équation qu'ils proposent (« inversion de l'émulsion », $\epsilon_c \rightarrow \epsilon_d$, $\epsilon_d \rightarrow \epsilon_c$, $\beta \rightarrow 1 - \beta$) ne change pas la valeur obtenue pour la permittivité de l'émulsion, en désaccord avec les observations expérimentales.

Néanmoins, Erle et al. (2000) le rapportent comme adapté à la description des émulsions à phase aqueuse continue. La présence d'interfaces entre phases isolantes et conductrices, et en particulier l'isolement de particules de phases conductrices dans une matrice isolante en phase organique continue, devrait cependant entraîner des polarisations absentes dans le cas d'une phase organique continue. Tout modèle symétrique ne peut prendre en compte cet aspect expérimental, et sera donc ignoré dans la suite. Wagner (Wagner, 1914) propose, en considérant une distribution de gouttes éloignées les unes des autres :

$$\epsilon_m = \epsilon_c \frac{2\epsilon_c + \epsilon_d - 2\beta(\epsilon_c - \epsilon_d)}{2\epsilon_c + \epsilon_d + \beta(\epsilon_c - \epsilon_d)}$$

Équation 4-3

Ce modèle est souvent employé en modèle type dans la littérature, auquel d'autres modèles sont comparés. Puisque ce modèle suppose un éloignement des gouttes entre elles, il n'est valable que pour de faibles fractions de phase dispersée. Hanai propose de le généraliser en l'appliquant à des ajouts incrémentaux de phase dispersée ($d\beta'$). En intégrant entre $\beta' = 0$ et $\beta' = \beta$ (voir paragraphe 2.5.3 de la bibliographie) donne le modèle de Hanai, ou modèle de Wagner itéré :

$$\frac{(\epsilon_d - \epsilon_c)^3 \epsilon_m}{(\epsilon_d - \epsilon_m)^3 \epsilon_c} = \frac{1}{(1 - \beta)^3}$$

Équation 4-4

ϵ_m peut alors être estimé par une recherche de zéro d'une fonction (complexe) bien choisie, comme proposé par Thomas (Thomas, Perl, & Wasan, 1990). En combinant les approches de Maxwell pour les sphères et celle de Rayleigh (1892) pour les cylindres, Mudgett et al. (Mudgett, Wang, & Goldblith, 1974) proposent une expression plus générale, qui, à l'aide d'un coefficient permet de prendre en compte des objets allongés ($a = 1$) ou des objets sphériques ($a = 2$).

$$\underline{\epsilon_m} = \underline{\epsilon_c} \frac{\underline{\epsilon_d}(1 + a\beta) + \underline{\epsilon_c}a(1 - \beta)}{\underline{\epsilon_c}(a + \beta) + \underline{\epsilon_d}(1 - \beta)}$$

Équation 4-5

Dans le second cas ($a = 2$), cette équation est identique à celle proposée par Wagner. Dans tous les cas, ses limites en $\beta = 0$ et $\beta = 1$ restent valides.

Böttcher (1944) propose, pour les poudres (dispersions de solides dans une phase continue, l'air) une équation permettant de lier la permittivité de la poudre (ϵ_m ici), avec sa fraction de phase solide ainsi que la permittivité du solide en question. Son modèle est aussi présenté comme applicable aux émulsions par Erle, une fois pris en compte la permittivité relative de la phase continue (Erle, Regier, Persch, & Schubert, 2000).

$$\frac{\underline{\epsilon_m} - \underline{\epsilon_c}}{3\underline{\epsilon_m}} = \beta \frac{\underline{\epsilon_d} - \underline{\epsilon_c}}{2\underline{\epsilon_m} + \underline{\epsilon_d}}$$

Équation 4-6

A nouveau, le calcul de ϵ_m demande la résolution d'une équation de type $f(\epsilon_m) = 0$, avec f un polynôme de degré 3, dans une procédure similaire à celle détaillée pour le modèle de Hanai dans la section qui suit.

4.3.1 Implémentation en langage Python

Dans un premier temps, l'objectif visé avec le développement de ce code a été de prédire les permittivités d'une émulsion à partir des permittivités des phases seules et de la fraction de phase. L'architecture de cette version du code est présentée succinctement dans la figure suivante à gauche.

Dans un second temps, le code a été complété par une section effectuant la recherche, à partir des permittivités calculées et d'une mesure sur une émulsion, de la fraction de phase donnant le meilleur accord entre permittivités calculées et mesurées. L'architecture de cette seconde version est présentée à droite, en particulier, l'étape de *best fit search* est une boucle calculant, pour chaque fraction de phase et série de permittivités calculées associées, l'écart entre les données expérimentales et calculées (au sens des erreurs explicitées dans les Équation 4-11 et Équation 4-12), et finit par sortir la fraction de phase pour laquelle le meilleur accord a été trouvé.

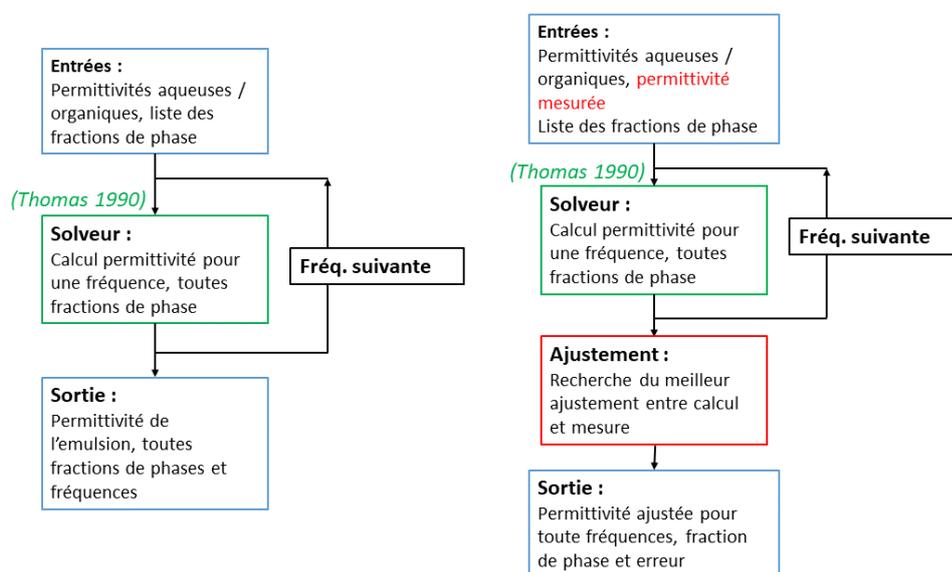


Figure 4-10 : Architecture du code python développé, gauche = emploi en calculateur de permittivités, droite = emploi en ajustement de fraction de phase. L'étape encadrée en vert peut faire usage de différents modèles.

Les différents modèles disponibles pour rendre compte de la permittivité des émulsions varient par leur degré de complexité. La plupart de ces modèles font l'hypothèse que les particules sphériques dispersées dans le milieu sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas perturber le champ électrique subi par les autres particules. Une telle hypothèse ne peut être valide que dans des dispersions peu denses

(typiquement 10 à 20 % de phase dispersée). Le modèle de Hanai (Hanai, 1960) a été choisi pour sa prise en compte, par un mécanisme d'ajout incrémental de phase dispersée, de l'influence des gouttes sur le champ électrique moyen subi par leurs voisines. Sa mise en application suit le travail effectué par Thomas (Thomas, Perl, & Wasan, 1990).

On présente ici la procédure permettant d'obtenir l'équation type $f(\epsilon_m) = 0$ pour le modèle de Hanai, les autres modèles implicites seront traités de la même manière. L'équation de Hanai faisant le lien entre permittivités des phases seules, fraction de phase et permittivité de l'émulsion résultante s'écrit :

$$\frac{(\epsilon_d - \epsilon_c)^3 \epsilon_m}{(\epsilon_d - \epsilon_m)^3 \epsilon_c} = \frac{1}{(1 - \beta)^3}$$

Équation 4-7

Lorsque l'inconnue de l'équation est la permittivité de l'émulsion ($m = \text{émulsion}$), cette équation implicite peut être résolue grâce à une recherche de zéro. C'est la résolution proposée par Thomas et al. La séparation de l'équation précédente en deux équations (partie réelle et partie imaginaire), ainsi que sa réécriture avec les variables géométriques ($\mathbf{R}, \boldsymbol{\theta}$) permet d'obtenir un système de deux équations à deux inconnues, possible à résoudre grâce à un algorithme de Newton par exemple. Cette procédure est effectuée dans le cadre vert de la figure précédente.

$$\begin{cases} F_1(R_m, \theta_m) = (1 - \beta)R_m^{1/3} \cos(\theta_m/3) + R_t R_m \cos(\theta_t + \theta_m) - R_d R_t \cos(\theta_t + \theta_d) \\ F_2(R_m, \theta_m) = (1 - \beta)R_m^{1/3} \sin(\theta_m/3) + R_t R_m \sin(\theta_t + \theta_m) - R_d R_t \sin(\theta_t + \theta_d) \end{cases}$$

Équation 4-8

Où θ_t et R_t sont calculés à partir de θ_c , R_c et θ_d , R_d par la formule :

$$\epsilon_t = \epsilon_c^{1/3} \frac{1}{\epsilon_c - \epsilon_d}$$

Équation 4-9

Les deux équations homogènes ainsi obtenues s'écrivent :

$$\begin{cases} (1 - \beta)R_m^{1/3} \cos(\theta_m/3) + R_t R_m \cos(\theta_t + \theta_m) - R_d R_t \cos(\theta_t + \theta_d) = 0 \\ (1 - \beta)R_m^{1/3} \sin(\theta_m/3) + R_t R_m \sin(\theta_t + \theta_m) - R_d R_t \sin(\theta_t + \theta_d) = 0 \end{cases}$$

Équation 4-10

On recherche ensuite les variables \mathbf{R}_m et $\boldsymbol{\theta}_m$ telles que les deux membres de gauche s'annulent. Cette recherche est effectuée avec la fonction *root* de la bibliothèque *scipy.optimize*.

Pour chaque fraction de phase, on réalise cette recherche de 0 en modifiant le terme β . On recommence ensuite cette procédure, pour une fréquence différente, en mettant à jour les coefficients \mathbf{R}_t , $\boldsymbol{\theta}_t$, \mathbf{R}_d , $\boldsymbol{\theta}_d$ recalculés à partir des valeurs de permittivité mesurées à cette fréquence.

La Figure 4-11 présente la prédiction de la permittivité de deux émulsions, présenté sous forme du diagramme de Cole-Cole (ϵ'' en fonction de ϵ'). Ces deux émulsions sont composées de 50% d'Isane IP175 et 50% d'eau pure en volume mais l'une est en FAC (à gauche) et l'autre en FOC. En effet, pour certaines fractions de phases, une même proportion de phases peut conduire à l'un ou l'autre du sens de l'émulsion (FOC ou FAC), dépendant principalement du mode de préparation.

Les permittivités de la phase organique sont représentées par le point vert. En pratique, les permittivités de la phase organique varient également avec la fréquence de l'onde, en revanche, les valeurs très faibles de ces permittivités comparées à celle de la phase aqueuse sont très petites et leurs variations encore plus.

On observe bien qu'à fraction de phases organiques (ou aqueuses) égales, les permittivités calculées par le code python ne sont pas identiques : le sens de l'émulsion (FAC ou FOC) exerce une influence directe sur la permittivité, ce qui est également observé expérimentalement. On présente ici les résultats dans des diagrammes dits « de Cole-Cole », présentant la permittivité représentée sur un plan complexe (abscisse permittivité réelle, ordonnée permittivité imaginaire). En traçant sur un tel graphique l'évolution de la permittivité avec la fréquence, certains mécanismes de relaxation présentent des profils très reconnaissables, comme c'est le cas de l'eau pure (arc de cercle, voir figure suivante).

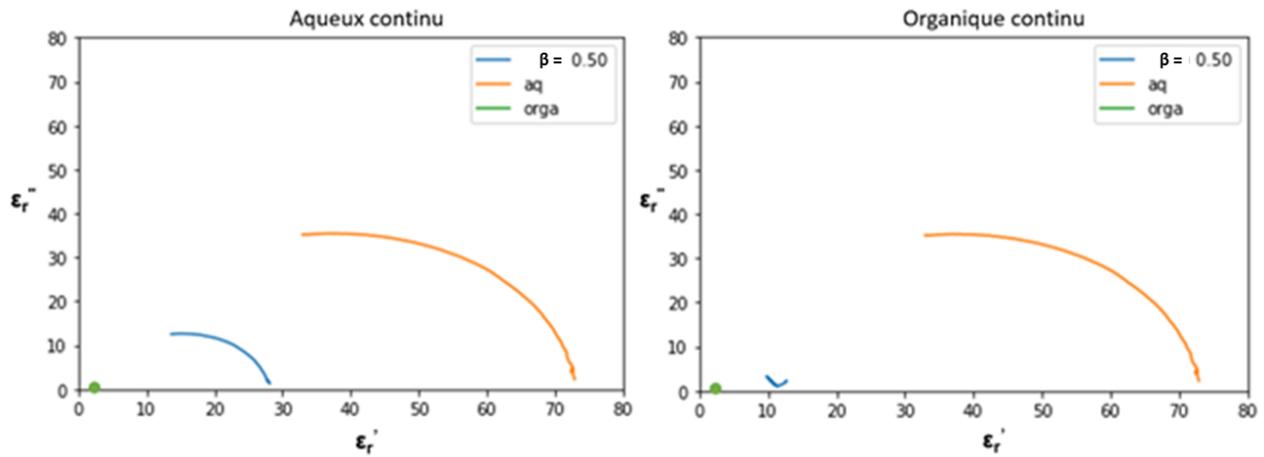


Figure 4-11 : Prédiction du modèle de Hanai pour les permittivités des émulsions 50/50 (aqueux continu à gauche / organique continu à droite) IP175 et Eau pure.

Le modèle de Hanai prédit, à ratio organique/aqueux égal (fraction de phase égale à 0.5 dans les deux cas), des permittivités très différentes entre les modes aqueux continu et organique continu : en particulier, la phase continue semble jouer un rôle déterminant sur la permittivité de l'émulsion résultante : à gauche, la permittivité calculée d'une dispersion en phase aqueuse continue montrant les mêmes évolutions en fréquence que la phase aqueuse (tracé orange). La permittivité calculée pour la dispersion en phase organique continue est elle beaucoup plus rapprochée des permittivités de la phase organique (point vert en raison de la faible évolution avec la fréquence). L'évolution en tendance avec la fréquence est également très différente.

La Figure 4-12 montre les familles de courbes, calculées à partir du modèle de Hanai, correspondant aux permittivités des émulsions constituées de KNO_3 1M pour la phase aqueuse et de TBP dilué à 30% dans l'Isane pour la phase organique. On trace pour plusieurs valeurs de fraction de phase échelonnées entre 0.1 et 0.9. Les permittivités des phases seules sont également tracées pour servir de cas limite :

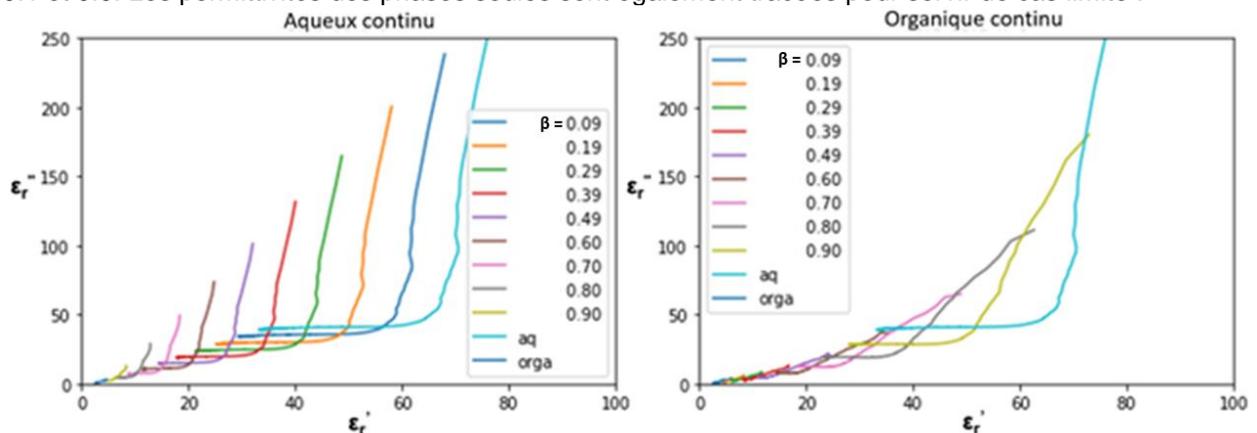


Figure 4-12 : Prédiction par le modèle de Hanai des permittivités des émulsions de KNO_3 1M et 30% TBP dans l'IP175.

Les permittivités calculées sont comprises entre les permittivités des phases « constituant » les dispersions. Elles s'échelonnent également des permittivités de la phase continue à celle de la phase dispersée, dans le sens de fraction de phase dispersée croissante (de droite à gauche en mode aqueux continu, de gauche à droite en mode organique continu), point sur lequel tous les modèles s'accordent. Sur les diagrammes de Cole-Cole, aux deux modes (FAC, FOC) correspondent deux familles de courbes différentes : à composition (ratio organique / aqueux) égale, les émulsions directes et inverses sont distinguables. Ce modèle prédit donc bien cette différence, qui sera observée expérimentalement au Chapitre 4.4.

On notera également que l'hypothèse de sphéricité des gouttes, hypothèse partagée par tous les modèles de permittivité des émulsions employés, ne sera pas forcément respectée dans nos émulsions : les résultats des modèles pour des fractions de phase élevées sont à prendre avec du recul. Néanmoins, les résultats à basse fréquence en mode organique continu (à droite) montrent une augmentation des permittivités réelles (aux dépens des permittivités imaginaires) lorsque l'on se rapproche du point extrême (500 MHz), effet qui pourrait être attribuable à un mécanisme de polarisation supplémentaire lié à la présence d'interfaces.

Implémentation de la recherche de fraction de phase dispersée

Après avoir validé l'allure générale des courbes produites par le code python, une autre validation nécessaire est celle concernant les fractions de phase dispersée. On souhaite trouver, parmi les résultats du calcul de permittivités effectuées pour cent fractions de phases différentes, laquelle des permittivités calculées ajuste au mieux la mesure, et ce afin d'en déduire la fraction de phase au point de mesure.

Comme les permittivités calculées par le code python contiennent déjà les résultats pour chaque fraction de phase contenue dans la liste des fractions de phase, on parcourt ce tableau des permittivités en faisant varier jusqu'à obtenir le meilleur ajustement des données mesurées.

Le choix de l'erreur unitaire (pour une seule fréquence) à minimiser s'est d'abord porté sur une norme dans l'espace des complexes :

$$\text{err}_1 = \frac{|\overline{\epsilon_{\text{calc.}}} - \overline{\epsilon_{\text{mes.}}}|}{|\overline{\epsilon_{\text{mes.}}}|}$$

Équation 4-11

Cette erreur à minimiser donne en revanche un poids démesuré aux permittivités réelles si celles-ci sont très supérieures aux permittivités imaginaires. Le calcul des erreurs a donc été revu pour prendre la forme :

$$\text{err}_2 = \left(\frac{\text{Re}(\overline{\epsilon_{\text{calc.}}}) - \text{Re}(\overline{\epsilon_{\text{mes.}}})}{\text{Re}(\overline{\epsilon_{\text{mes.}}})} \right)^2 + \left(\frac{\text{Im}(\overline{\epsilon_{\text{calc.}}}) - \text{Im}(\overline{\epsilon_{\text{mes.}}})}{\text{Im}(\overline{\epsilon_{\text{mes.}}})} \right)^2$$

Équation 4-12

où les erreurs relatives sur les parties réelles et imaginaires de la permittivité sont calculées séparément avant d'être sommées pour toutes les fréquences.

Le code finit par écrire, dans un fichier « results », le résultat du meilleur ajustement (au sens de la somme des erreurs présentés plus haut) au même format que les mesures des phases seules utilisées en entrée (.pm, format de fichier expérimental exporté par le logiciel Agilent).

4.3.2 Validation en béccher agité

Afin de valider les résultats du modèle sur des émulsions dont la fraction de phase est connue, des mesures ont été réalisées dans un béccher agité, où le volume de chaque phase est maîtrisé. Ces mesures ne sont pas présentées, mais les fractions de phases associées, issues de l'emploi du code Python détaillé plus haut, le sont, afin de comparer les modèles aux résultats expérimentaux avec une fraction de phase maîtrisée.

Le MARCOL 82, une huile visqueuse, s'est révélé particulièrement utile pour obtenir des émulsions FOC homogènes, aussi, comme la phase organique employée, par ses faibles permittivités comparée à la phase aqueuse, n'a que peu d'influence sur les permittivités des émulsions (pourvu que les produits employés soient des alcanes linéaires sans groupes polaires, de permittivités sensiblement comparables), il sera fait usage d'une phase organique composée de 30% de MARCOL 82 et de 70% d'Isane 175 pour les émulsions en FOC.

En effet, le Marcol 82 étant lui-même un alcane dépourvu de groupes polaires, sa permittivité est très similaire à celle de l'Isane 175.

En revanche, il n'a pas été possible de se prémunir totalement de la présence de bulles d'air dans le mélange. Cette présence d'air peut expliquer une partie des écarts entre les fractions de phase « théoriques » et ajustées : en réduisant les permittivités du mélange, les bulles donnent lieu à une surestimation de la fraction de phase **organique**, et ce quel que soit le mode de fonctionnement (FAC ou FOC).

La figure suivante présente les résultats, à 2,45 GHz, des mesures effectuées en béccher agité (point bleus), et des calculs effectués à partir des permittivités des phases seules avec différents modèles (lignes) par le code python :

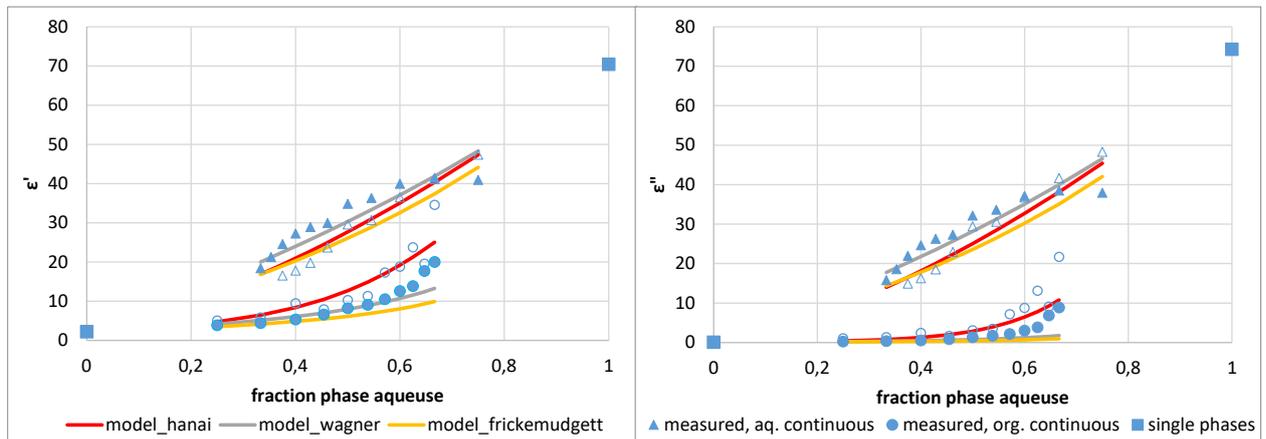


Figure 4-13 : Permittivités d'émulsions obtenues bécher agité, 2.45GHz. Les symboles pleins et vides représentent deux séries de mesures issues de conditions opératoires similaires. Les lignes continues représentent les prédictions des différents modèles.

Si le modèle de Hanai permet de prédire de manière satisfaisante, à partir des mesures de permittivités d'une émulsion, la fraction de phase dispersée introduite (le modèle de Hanai étant, à la lecture des différents articles constituant la bibliographie, le plus « abouti » des modèles) on a également fait usage d'autres modèles afin de valider le choix de celui de Hanai. Les modèles de Wagner et de Fricke-Mudgett étant les deux autres modèles présentés comme adaptés dans la littérature, le modèle de Hanai leur est ici comparé.

Après avoir mesuré des émulsions pour laquelle la fraction de phase était connue a priori, on s'attache à mesurer les émulsions telles qu'elles se présentent dans un séparateur : stagnantes, gouttes au contact (fraction de phase supérieure à 0.64). En particulier, on s'attend à voir dans ces émulsions un changement de fraction de phase en fonction de la profondeur (ou hauteur) à laquelle la mesure est réalisée dans l'émulsion.

4.4 Mesures d'émulsions denses

On présente maintenant les résultats obtenus sur des émulsions sédimentées, dont les gouttes sont au repos et au contact.

La production des émulsions, ainsi que le principe de fonctionnement de l'appareil en question, sont présentés à la Section 4.1.2, Production des émulsions. Le principe et le protocole de la mesure de permittivité sont présentés en 4.1.1, Mesures de permittivité.

Les résultats des mesures, à savoir les moyennes sur trois séries de mesures, sont présentés dans les paragraphes suivants. Les distances sont mesurées à partir de l'interface de sédimentation (phase continue / émulsion) en direction de l'interface de coalescence (émulsion / phase dispersée coalescée). Sur la Figure 4-2, en mode aqueux continu, la sonde est rehaussée d'un cm au-dessus de la hauteur annoncée, et ce afin de s'assurer que la mesure effectuée pour le point '0 cm' est bien effectuée en émulsion et non dans la phase continue seule.

Les températures auxquelles ont été effectuées ces mesures sont l'ambiante laboratoire, qui a varié dans la gamme [18°C ; 23°C] lors de ces séries de mesure.

Cette section ne présente que le résultat des mesures, leur ajustement par le code présenté en section précédente sera effectué en section 4.5.

4.4.1 Phase aqueuse continue

Système IP175 / KNO₃ [Tween20]

On présente dans un premier temps les permittivités des émulsions constituées de l'alcane ramifié seul (Isane IP175) dispersé dans la solution aqueuse de nitrate de potassium. Les températures des phases sont ici de 20°C avant agitation, la température de l'émulsion résultante étant de 21 à 22°C.

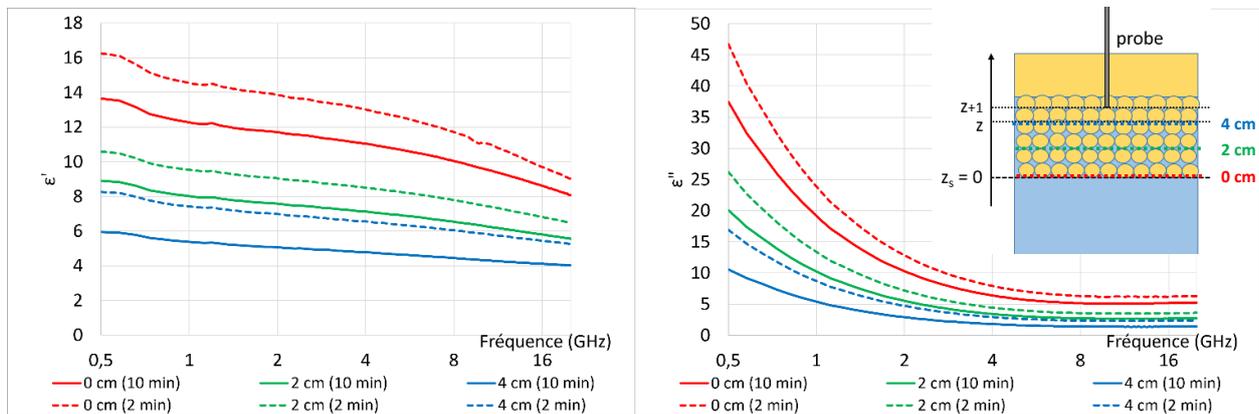


Figure 4-14 : Permittivités de l'émulsion IP175/KNO₃[T20], gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

Les couleurs illustrent les évolutions avec la hauteur (rouge proche de la phase continue, vert 2 cm plus haut, et bleu 4 cm plus haut). Les tirets montrent l'évolution temporelle, le trait plein montrant la mesure 8 minutes après celle en pointillés.

La mesure effectuée proche de la phase continue, en rouge à 0 cm, présente les permittivités les plus élevées. La mesure effectuée la plus proche de l'interface de coalescence (et donc de la phase organique) présente les permittivités les plus faibles.

Il apparaît déjà clairement que les allures en fréquence des permittivités des émulsions seront principalement déterminées par la phase aqueuse.

Système IP175 (70%)+TBP (30%) / KNO₃ [Tween 20]

Les mêmes résultats sont maintenant présentés pour une dispersion du mélange Isane IP 175 (70%) et TBP (30%) dans la solution de KNO₃.

Les températures des phases sont ici de 20°C avant agitation, la température de l'émulsion résultante étant alors de 21°C.

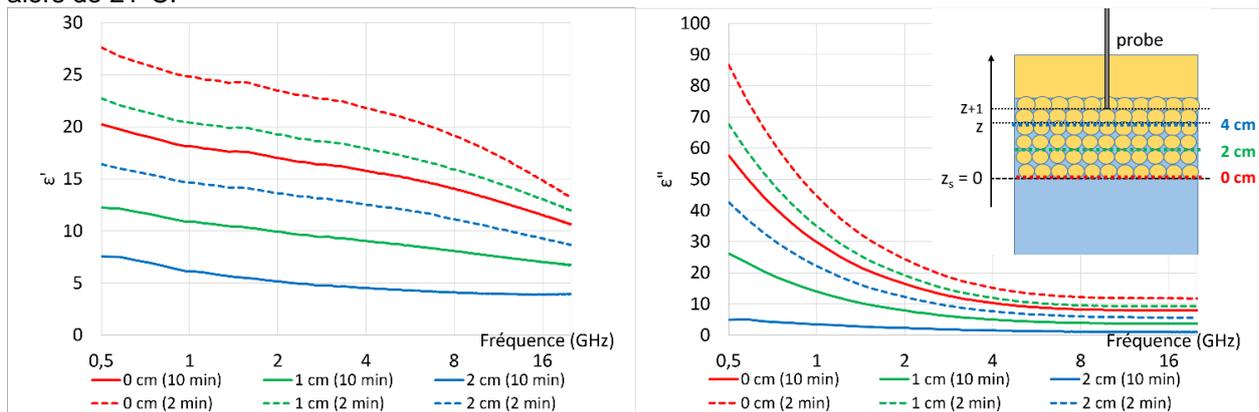


Figure 4-15 : Permittivités de l'émulsion IP175(70)TBP(30)/KNO₃[T20], gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

La lecture est identique à celle des résultats présentés précédemment, et montre encore une fois une diminution progressive des permittivités avec la hauteur et le temps, en accord avec le drainage progressif de la phase continue. Le changement de phase organique de l'Isane seul pour un mélange Isane / TBP ne fait que peu évoluer les permittivités des émulsions résultantes, en raison notamment de la permittivité très supérieure de la phase aqueuse utilisée.

Les effets de la hauteur du point de mesure et du temps écoulé entre deux mesures sont qualitativement identiques à ceux évoqués pour l'émulsion IP175 / KNO₃ 1M : drainage de la phase continue (aqueuse, fortes permittivités) avec le temps et gradient de fraction de phase dispersée (organique, faibles permittivités) positif dans le sens des z croissants.

Une émulsion d'Isane 175 dispersé dans l'eau pure a également été caractérisée. Les résultats de ces mesures ne sont pas présentés ici, mais serviront ultérieurement lors de la validation du code développé pour calculer les permittivités des émulsions.

4.4.2 Phase organique continue

Système KNO₃ / IP175 [Span80 + Tween20]

La stabilisation par le Span80 n'étant pas suffisante pour effectuer deux séries de mesures séparées par 10 minutes de drainage, on a choisi d'employer dans le même temps du Tween 20 dans la phase continue

en tant que co-surfactant. Le LDC-1 a été utilisé, avec un dosage en tensio-actif de 10^{-3} (vol./vol.) de Span 80 dans la phase organique, ainsi que de $5 \cdot 10^{-5}$ en volume de Tween 20 dans la phase aqueuse. Lors de ces mesures, les températures des phases aqueuses et organiques étaient respectivement de 22°C et 21°C , la température de l'émulsion produite étant de 23°C .

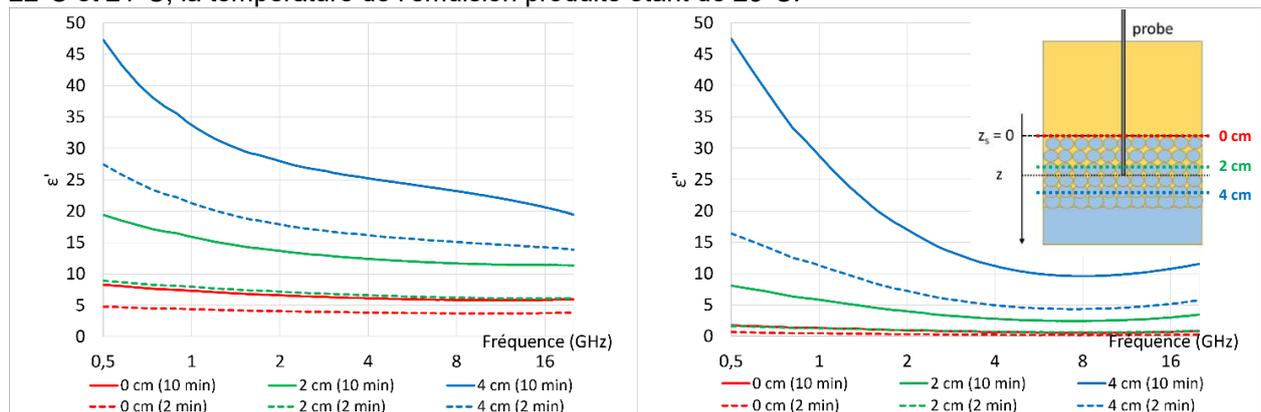


Figure 4-16 : Permittivités de l'émulsion $\text{KNO}_3/\text{IP175}[\text{S80}+\text{T20}]$, gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

Cette fois ci, le drainage progressif de la phase (organique) continue donne lieu à une augmentation des permittivités avec le temps. Il est également à noter qu'aux basses fréquences, une augmentation significative des permittivités réelles a lieu, qui pourrait correspondre à des effets de « polarisation interfaciale » rapportés dans la littérature : les gouttes aqueuses conductrices se polarisent sous l'effet du champ électrique, par conduction et accumulations des ions aux interfaces. Cet effet est attendu à basse fréquence.

Lors de la production de cette émulsion, la sédimentation a été très lente, avec une évolution des fractions de phase mesurées jusqu'à deux heures après la production de l'émulsion. L'excès de tensio-actif peut expliquer la sédimentation lente et le drainage lent de phase continue constatés, par la formation de petites gouttes aux interfaces pleinement immobilisées. Il est à noter que deux heures après la formation de l'émulsion, aucune phase dispersée coalescée n'est formée en bas de l'éprouvette.

Une émulsion d'eau pure dans l'Isane 175 a également été caractérisée, ces résultats servant à appuyer la validation du modèle sur des phases de permittivité différentes de celles de la solution de KNO_3 .

4.5 Comparaison Mesure / Calcul

Afin de caractériser les différences entre les permittivités mesurées et les permittivités calculées, on montre ici, pour les mesures effectuées avec le LDC-1 dix minutes après production, les résultats de l'ajustement du modèle de Hanai aux mesures. On reprend donc ci-après toutes les mesures présentées en Section 4.4, en présentant également les résultats de l'ajustement de fraction de phase dispersée par le code python présenté en Section 4.3. Le choix de mesure à 10 minutes est justifiée par la volonté de comparer les profils de fraction de phase ajustées aux mesures de permittivités, aux profils théoriques devant s'établir dans une émulsion (voir 2.4.1.2) par équilibre entre les forces de gravité et la pression de Laplace. On souhaite donc effectuer cette comparaison après un temps de drainage suffisant.

Ces graphiques permettent d'illustrer le bon accord entre le modèle de Hanai, retenu après emploi de différents modèles de la littérature, et les mesures effectuées. En particulier, l'accord sur une large gamme de fréquences (de 0.5 GHz à 20 GHz) permet d'employer ce modèle pour prédire les permittivités des émulsions à plusieurs fréquences employées dans les applications industrielles (915 MHz, 2,45 GHz).

Enfin, les résultats des ajustements de fraction de phase à 10 minutes, pour chaque série, sont présentés ensemble, en fonction de la profondeur de mesure, sur la Figure 4-22.

4.5.1 Phase aqueuse continue

Système IP175/ KNO_3

On présente ici les résultats de l'ajustement des permittivités mesurées à 10 minutes pour le système Isane dispersé dans KNO_3 1M, stabilisé avec Tween 20.

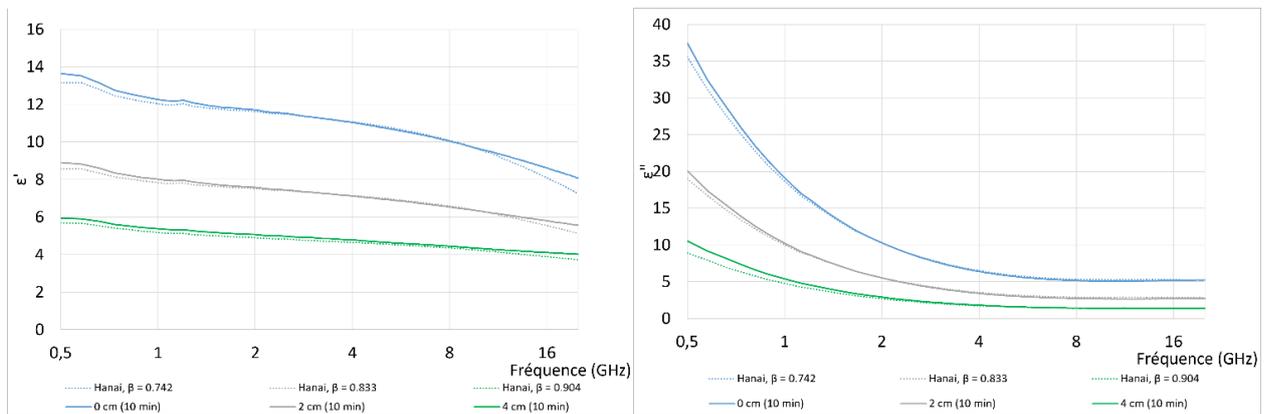


Figure 4-17 : Permittivités mesurées (trait plein) et ajustées (pointillés) IP175/KNO₃[T20], gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

Ici, les valeurs de la fraction de phase dispersée donnant les meilleurs résultats sont cohérentes pour une mesure effectuée en zone dense, les fractions de phases se trouvant dans l'intervalle 0.6 – 1.0. Dans toutes les figures de cette section, les traits pleins correspondent à des mesures, tandis-que les pointillés correspondent aux permittivités calculées par le code.

IP175 / KNO ₃		
profondeur (cm)	β 2 min	β 10 min
0	0,71	0,74
1	0,79	0,81
2	0,80	0,83
3	0,83	0,88
4	0,85	0,90

Tableau 11 : Résumé des ajustements de fraction de phase pour le système IP175/KNO₃

Système IP175 (70%)TBP (30%)/KNO₃

L'ajustement de fraction de phase aux mesures effectuées à 10 minutes sur le système 30% TBP dispersé dans une solution de KNO₃ 1M sont présentés :

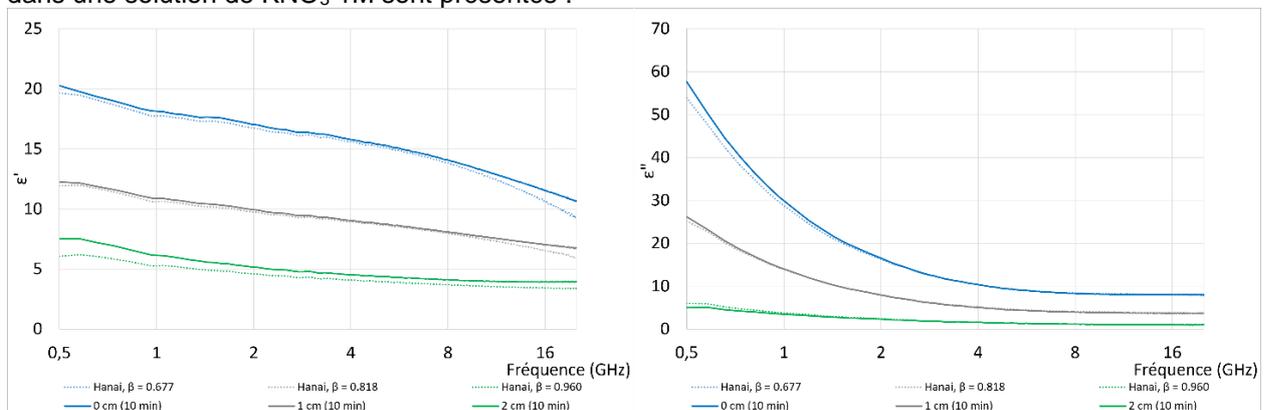


Figure 4-18 : Permittivités mesurées (trait plein) et ajustées (pointillés) IP175(70)TBP(30)/KNO₃[T20], gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

Ici encore, les fractions de phase ajustées sont appropriées pour une zone dense (0,6 – 1,0)

30%TBP - 70%IP175 / KNO3		
profondeur (cm)	β 2 min	β 10 min
0	0,57	0,68
1	0,64	0,82
2	0,75	0,96
3	0,83	/
4	0,91	/

Tableau 12 : Résumé des ajustements de fraction de phase pour le système IP175+TBP / KNO3. Le symbole / indique des hauteurs auxquelles l'émulsion a déjà coalescé complètement.

Système IP175/Eau

Comme la permittivité des phases aqueuses est très grande devant celle des phases organiques (même composée à 30% de TBP), des mesures de permittivité ont été réalisées sur des émulsions dont la phase aqueuse est de l'eau distillée, et ce afin de valider les résultats du code python sur des systèmes diphasiques dont la phase aqueuse possède des permittivités différentes de celle d'une solution de KNO₃ 1 mol/L.

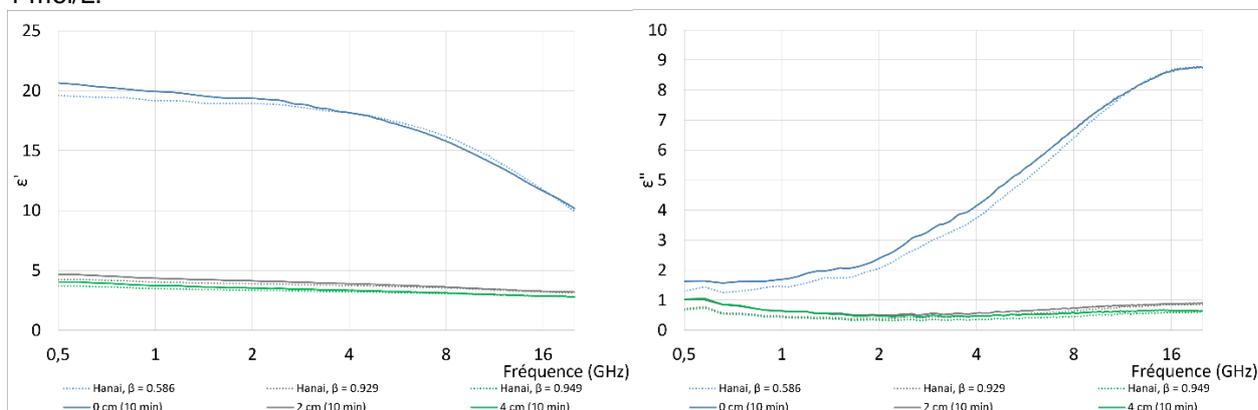


Figure 4-19 : Permittivités mesurées (trait plein) et ajustées (pointillés) IP175/Eau[T20], gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

IP175 / Eau		
profondeur (cm)	β 2 min	β 10 min
0	0,60	0,59
1	0,77	0,75
2	0,85	0,93
3	0,96	0,94
4	0,94	0,95

Tableau 13 : Résumé des ajustements de fraction de phase pour le système IP175/Eau

Les fractions de phase calculées par le code sont ici plutôt réalistes. En revanche, la proximité, en termes de permittivité et de fraction de phase, des mesures à 2 et 4 cm est surprenante au vu des évolutions attendues de la fraction de phase avec la hauteur.

4.5.2 Phase organique continue

Système KNO₃ / IP175

Afin d'obtenir une émulsion suffisamment stable pour pouvoir effectuer deux séries de mesures séparées par 10 minutes de drainage, le LDC-1 a été utilisé avec un dosage en tensio-actif de 10⁻³ vol. vol. de Span 80 dans la phase organique, ainsi que de 5.10⁻⁵ en volume de Tween 20 dans la phase aqueuse (co-surfactant).

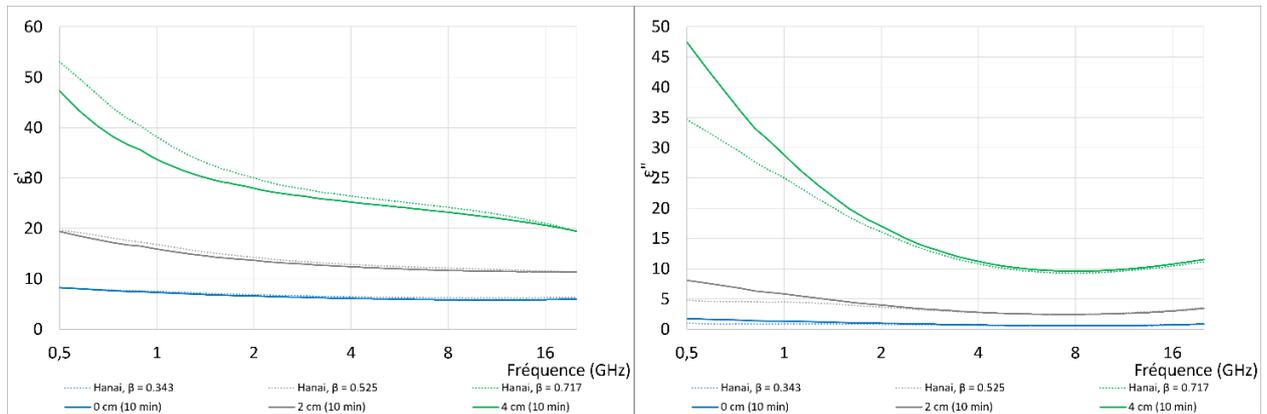


Figure 4-20 : Permittivités mesurées (trait plein) et ajustées (pointillés) KNO₃/IP175 [S80], gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

Pour cette série de mesure, le premier point à 0 cm correspond, d'après les ajustements, à une fraction de phase trop faible pour une zone dense. Il est également à noter que la polarisation (hausse de la permittivité réelle, baisse de permittivité imaginaire comparé à l'allure de la solution de KNO₃ seule) aux basses fréquences, prévue par le code est plus marquée que celle constatée lors des mesures.

On constate également un écart plus important entre les mesures et les ajustements à basse fréquence et faible fraction de phase : si cet écart est limité à la fréquence d'intérêt pour cette thèse (2,45 GHz), l'emploi d'onde radio-fréquence (typiquement 915 MHz) pour le chauffage demanderait un modèle plus approprié à ces fréquences.

KNO ₃ / IP175			
profondeur (cm)	β 2 min	β 10 min	β 120 min
0	0,22	0,34	0,67
1	0,31	0,42	0,87
2	0,35	0,53	0,92
3	0,48	0,67	0,83
4	0,60	0,72	0,94

Tableau 14 : Résumé des ajustements de fraction de phase pour le système KNO₃/IP175

Systeme Eau/IP175

Avec un dosage en tensio-actif de 10^{-4} en volume dans la phase continue, la stabilité de l'émulsion formée n'est pas suffisante pour effectuer deux séries de mesures à 2 et 10 minutes sur ce système.

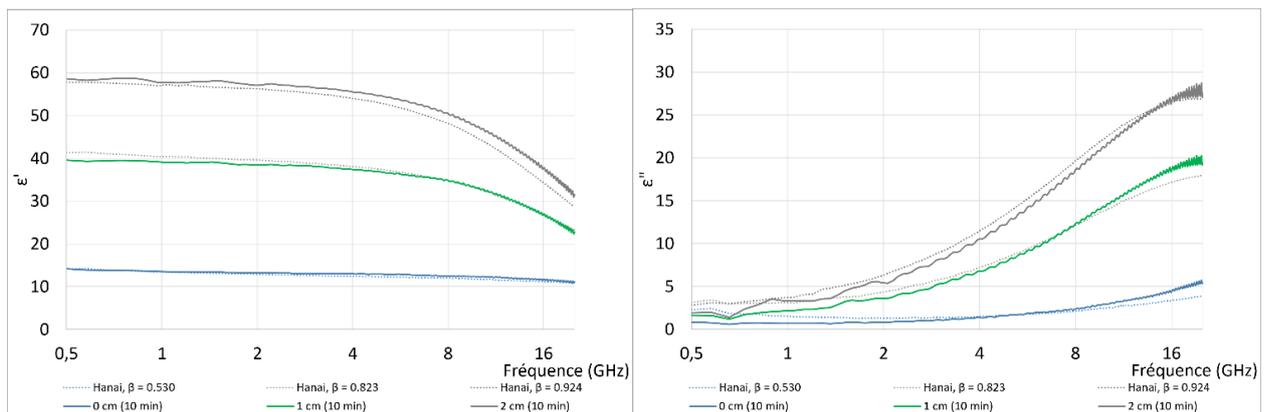


Figure 4-21 : Permittivités mesurées (trait plein) et ajustées (pointillés) Eau/IP175[S80], gauche = partie réelle, droite = partie imaginaire

Les fractions de phases ajustées sont satisfaisantes pour une zone dense, hormis le point de mesure à l'interface de sédimentation, qui correspond à une fraction de phase inférieure à 0,64. Cet apparent défaut de phase dispersée peut s'expliquer par la proximité de l'interface de sédimentation.

Eau / IP175		
profondeur (cm)	β 2 min	β 10 min
0	0,58	0,53
1	0,89	0,82
2	0,92	0,92
3	0,96	0,92
4	0,96	/

Tableau 15 : Résumé des ajustements de fraction de phase pour le système Eau/IP175

4.5.3 Ajustements de fraction de phase

On présente ci-après les résultats des ajustements en fraction de phase pour tous les systèmes présentés plus haut. Pour tous les systèmes, les fractions de phase ajustées sont tracées en fonction de la profondeur dans l'émulsion (axe orienté, comme précédemment, de l'interface continue / émulsion vers l'interface émulsion / dispersée).

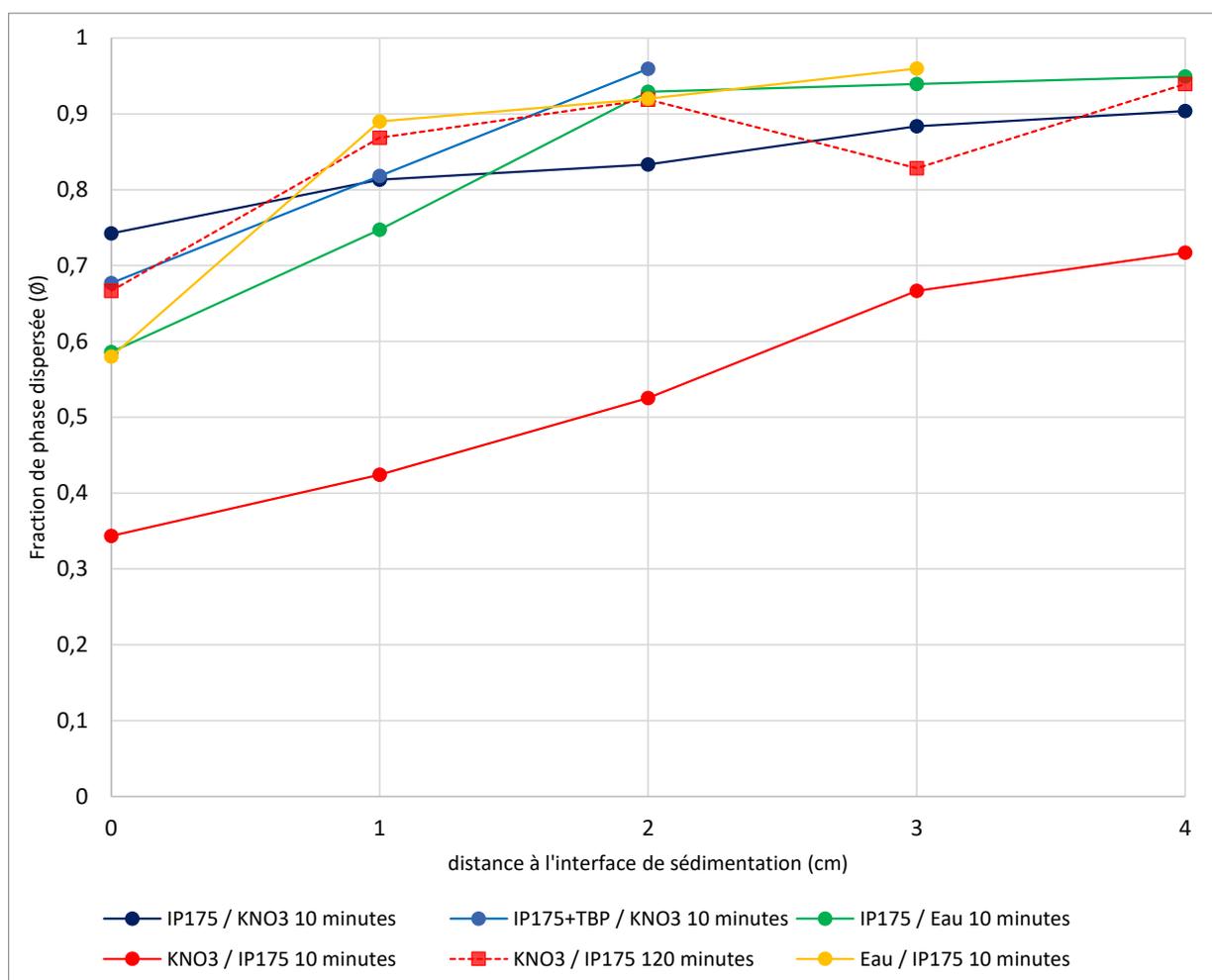


Figure 4-22 : Résumé des ajustements de fraction de phase par mesure de permittivité à 10 minutes

De façon générale, plus on s'éloigne de l'interface continue/émulsion, plus la fraction de phase dispersée augmente. Les estimations de fraction de phase dispersée par mesure des permittivités (présentées ci-dessus) illustrent bien cette tendance.

Hormis l'émulsion pour laquelle les dosages en tensio-actif ont été augmentés d'un facteur 10 (KNO₃/IP175 + 10⁻³ vol/vol Span 80 et 10⁻⁵ vol/vol Tween 20 en co-surfactant), toutes les courbes de fraction de phase en fonction de la profondeur dans l'émulsion tendent vers une courbe commune à 10 minutes. Après 120 minutes de drainage, cette dernière émulsion à haut dosage en tensio-actif rejoint elle aussi un profil comparable aux autres émulsions.

En l'absence de coalescence (hypothèse approximativement valide, le drainage de phase continue étant plus rapide que la coalescence dans toutes les émulsions pour lesquelles ont été effectués ces ajustements de fraction de phase), la fraction de phase à l'équilibre est le résultat d'une compétition entre gravité, poussant la phase continue à s'écouler, et pression de Laplace, issue de la déformation des gouttes, et retenant la phase continue dans l'émulsion par capillarité.

En revanche, quantifier cet équilibre théorique entre pression hydrostatique et pression de Laplace demande de se donner la fonction $r_{pb}(\beta)$ faisant le lien entre rayon des canaux reliant les films et fraction de phase de l'émulsion (sous l'hypothèse que les films, très fins, ne contribuent pas à la fraction de phase continue). De plus, au-delà d'une fraction de phase critique (0,64 pour des gouttes de diamètres identiques), l'augmentation de fraction de phase dispersée ne peut se faire que par une déformation des gouttes, alors que les modèles supposent que les gouttes sont sphériques.

L'équation d'équilibre entre pression de Laplace et pression hydrostatique s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\gamma}{r_{PB}(\beta(x))} \right) - \Delta \rho g = 0$$

Équation 4-13

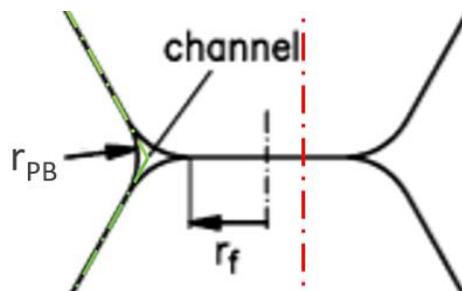


Figure 4-23 : Film et canaux de phase continue séparant les gouttes. La courbure de l'interface au niveau des canaux détermine la pression de Laplace.

Les résultats des ajustements de fraction de phase doivent *in fine* être comparés à la solution de cette équation, correspondant à une émulsion à l'équilibre hydrostatique : en l'absence de coalescence, le drainage de la phase continue contenue dans les canaux devrait amener la fraction de phase vers ce profil d'« équilibre ». Les émulsions produites présentant une coalescence relativement lente, leur profil de fraction de phase devrait s'en rapprocher. Néanmoins, les ordres de grandeur des fractions de phase dispersée obtenues sont satisfaisants : de 0,6 à 0,99, avec une croissance de la fraction de phase dispersée avec la profondeur de mesure.

4.6 Conclusion, Impact pour le travail de thèse

Comme présenté dans le paragraphe « Production des émulsions », les variations observées des permittivités en fonction de la hauteur du point de mesure ainsi que de l'instant de mesure sont cohérentes avec l'évolution attendue de la fraction de phase dispersée dans la zone dense : on observe une évolution spatiale des permittivités correspondant à l'effet attendu des différents gradients de fraction de phase : permittivités plus faibles proche de la phase organique, et à l'inverse plus élevées proche de la phase aqueuse.

L'évolution temporelle (une diminution progressive des permittivités en mode aqueux continu, et une augmentation progressive en organique continu) est, dans les deux cas, la conséquence du drainage de la phase continue.

Les mesures présentées ci-dessus peuvent être utilisées de deux manières différentes :

- Comme données d'entrée pour une modélisation du chauffage micro-ondes des émulsions. Les points de mesures proches de l'interface et aux temps courts devraient être les plus adaptés ; les émulsions « réelles », dans un décanteur en fonctionnement continu, sont a priori assez peu denses (fraction de phase continue non négligeable puisque son drainage est en cours).
- Comme calibrations pour une mesure de fraction de phase indirecte, par mesure de permittivités. Afin d'étudier plus finement cette possibilité, le paragraphe 4.3.2 présente des mesures en bac agité, pour lesquelles la fraction de phase est connue. Associés à un modèle de permittivité

implémenté tel que celui présenté au paragraphe 4.3.1, ces résultats laissent entrevoir l'utilisation de mesures de permittivités pour effectuer le suivi de la fraction de phase (dispersée ou continue) dans un décanteur. Cette possibilité est d'autant plus marquée que le contraste entre les permittivités des deux phases sera élevé.

La plupart des mesures de permittivité des émulsions présentées ici ont été effectuées pour des zones denses : a priori, si le drainage est complet (gouttes au contact), la fraction de phase dispersée doit être comprise entre 0,64 et 0,99 ; 0,64 correspondant à un empilement de sphères de diamètre identiques. Certaines mesures présentent, après ajustement par les modèles de permittivité des émulsions, des fractions de phase dispersée anormalement basses. Ces anomalies peuvent être expliquées par la mouillabilité préférentielle de la sonde par les phases organiques, ainsi que par l'incertitude de mesure des permittivités, qui se propage pour donner une incertitude sur les mesures de fractions volumiques de phase dispersée.

En dehors des zones denses, on s'attend à ce que les permittivités soient dominées par la phase continue : le traitement volumique par micro-ondes d'une dispersion inverse (eau-huile) est envisageable. On démontre ici que les permittivités obtenues permettent l'absorption de l'énergie électromagnétique dans les deux configurations (FAC ou FOC). Cependant, les valeurs élevées de la phase aqueuse vont entraîner de faibles longueurs de pénétration dans le milieu. Le traitement volumique par micro-ondes d'une dispersion inverse (phase aqueuse dans la phase organique) est parfaitement envisageable.

Le modèle choisi pour représenter les permittivités des émulsions renvoie, en mode recherche de fraction de phase dispersée, une fraction de phase ajustée proche de la fraction de phase réellement introduite. La présence de bulles d'air sur les premiers points de mesure, ainsi que d'autres problèmes tels que les inhomogénéités de l'émulsion et le bruit associé aux mesures dans un système agité, participent aux désaccords entre modèle et mesures.

Néanmoins, le modèle utilisé reproduit fidèlement les tendances d'évolution des permittivités, avec la fréquence comme avec la fraction de phase.

Les permittivités mesurées, ainsi que le modèle, vont pouvoir in fine être utilisés pour modéliser le chauffage micro-ondes des émulsions produites en colonne lors des expériences de séparation intensifiée par micro-ondes.

5 DEMULSIFICATION MICRO-ONDES EN COLONNE DE LABORATOIRE

5.1 Contexte et objectifs

L'étude bibliographique présentée dans cette thèse fait ressortir l'absence de tentative d'appliquer le chauffage micro-ondes à la séparation liquide-liquide, directement dans la zone de coalescence. Appliquée aux émulsions pétrolières, où bien souvent la sédimentation est aussi limitante que la coalescence, la séparation intensifiée par micro-ondes est très majoritairement pratiquée en deux temps : chauffage dans une section, puis écoulement vers un bassin de décantation.

La coalescence est la plupart du temps limitante pour la séparation dans les décanteurs d'extraction liquide-liquide pour les systèmes propres à l'extraction des métaux classiques ou nucléaires. Aussi, nous allons chercher à intensifier spécifiquement le phénomène de coalescence. Pour ce faire, on souhaite avoir un séparateur continu dont la zone dense (zone dans laquelle les gouttes sont au contact) est soumise à un chauffage micro-ondes. Lors de campagnes d'essais préliminaires pour choisir un montage expérimental permettant d'apprécier l'influence de paramètres opératoires sur la coalescence, l'idée d'employer la relation entre débit imposé et hauteur d'émulsion résultante a été retenue, au détriment des méthodes se basant sur le « temps de séparation » en réacteur fermé.

5.2 Matériel

Dans cette section, on présentera dans un premier temps la colonne à dispersion, banc d'essai de coalescence retenu, puis son intégration dans un « guide d'onde », cavité dans laquelle se propagent les micro-ondes.

Au début de cette thèse, après des essais préliminaires en réacteur fermé (tubes à essais agités, cellule d'observation remplie d'émulsion à séparer), il est apparu nécessaire de procéder à des essais en séparateur continu. Suivant une idée proposée par Kopriwa (Kopriwa, 2014) dans sa thèse de 2013, et en reconnaissant qu'un essai de séparation en réacteur fermé est difficilement reproductible, un disperseur / séparateur de géométrie très simple, constitué de sections de colonne DN25 et d'une plaque percée de trous de 0,5 mm de diamètre et un nombre total de 13 trous, pour la génération des gouttes est employé comme banc d'essai de coalescence.

Dans cette configuration, le liquide jouant le rôle de phase continue stagne dans la colonne, tandis que celui jouant le rôle de phase dispersée circule, en étant dispersé sous forme de gouttelettes millimétriques au travers de la plaque percée. Cette immobilité de la phase continue est la principale différence avec une l'hydrodynamique d'une colonne réelle, où les deux phases sont en circulation. Néanmoins, les décanteurs de colonne pris isolément présentent une hydrodynamique similaire à ce dispositif. Nous avons choisi de travailler avec la phase continue stagnante afin de simplifier l'ensemble du dispositif expérimental sans sacrifier la représentativité. Les zones où ont lieu la séparation dans les colonnes d'extraction sont en effet soumises à des conditions de flux global identiques, entre l'injecteur de phase continue et la surverse de phase dispersée, le seul flux présent est celui de phase dispersée.

Ce système permet de fabriquer une émulsion dense reproductible, ce qui a été vérifié tout au long des essais préliminaires : en alimentant à un débit donné en phase dispersée, la hauteur stable d'émulsion dense générée est identique. L'incertitude sur cette hauteur est en générale de 1 ou 2 mm en fonction de la position des deux interfaces. La hauteur est lue visuellement sur une échelle graduée de millimètre en millimètre, appliquée à l'extérieur du guide d'onde.

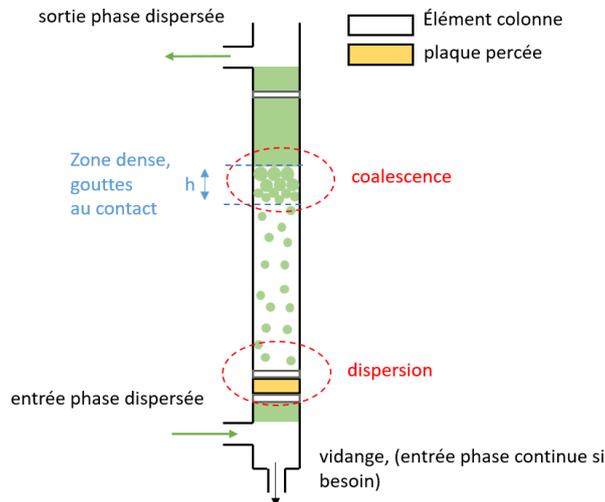


Figure 5-1 : Schéma de principe de la colonne à dispersion, en FAC.

On souhaite alors étudier la relation entre le débit imposé, et la hauteur d'émulsion dense qui en résulte pour chaque système diphasique.

La colonne à dispersion sera placée dans un guide d'ondes rectangulaire du type WR340, afin d'appliquer une puissance micro-ondes sur la zone dense pouvant entraîner un chauffage. Ses dimensions sont de 86,36 par 43,18 mm. Le générateur micro-ondes employé est un magnétron de marque SAIREM, relié au guide par un câble coaxial. Il délivre une puissance maximale de 260 W, à la fréquence fixe de 2,45GHz.

Dans une première version, la phase dispersée sortant de la colonne rejoignait directement son réservoir, celui-ci n'étant pas calorifugé ou équipé d'un système d'échange de chaleur. Afin d'approcher au maximum le fonctionnement d'un véritable appareil d'extraction, dans lequel la phase dispersée n'est pas recirculée dans la colonne, un échangeur de chaleur a été mis en place entre la phase dispersée sortant et un circuit d'eau de refroidissement.

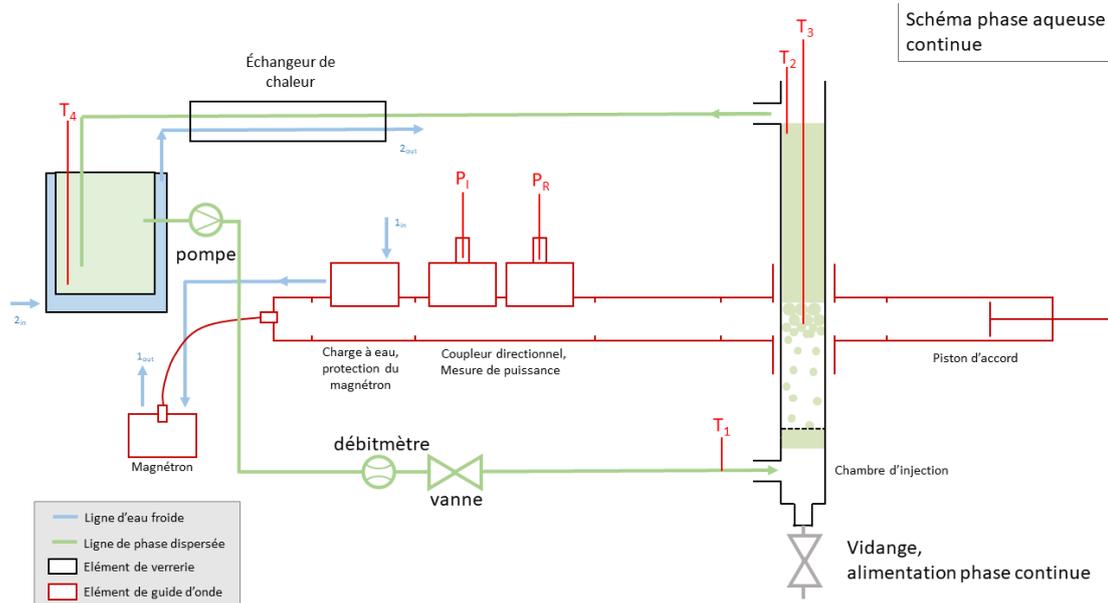


Figure 5-2 : Schéma de l'installation expérimentale, mode phase aqueuse continue

La Figure 5-2, détaille l'installation expérimentale dans son mode de fonctionnement aqueux continu. L'onde émise par le magnétron se propage dans le guide d'onde et est réfléchi sur le piston d'accord en bout de guide. Des capteurs de puissances mesurent les puissances incidente et réfléchi et des sondes de température sont placées en différents points. Ces grandeurs sont enregistrées toutes les secondes. La charge à eau absorbe la puissance réfléchi afin qu'elle ne retourne pas vers le magnétron.

Le circuit vert correspond à la phase dispersée dont le débit est réglé à l'aide d'un rotamètre et d'une pompe. Les deux circuits bleus transportent de l'eau de refroidissement. En mode aqueux continu, la hauteur à débit nul de l'interface de sédimentation peut être maîtrisée par une alimentation ou une vidange de phase continue par le sommet de colonne ou la ligne de vidange respectivement.

Sur la figure suivante (Figure 5-3), on présente le même système tel qu'employé en mode phase organique continue. Le fluide représenté en vert est cette fois-ci la phase aqueuse. En phase organique continue, une seringue est connectée au sommet de colonne afin de pouvoir retirer progressivement l'air initialement présent dans la colonne lors de l'alimentation de celle-ci.

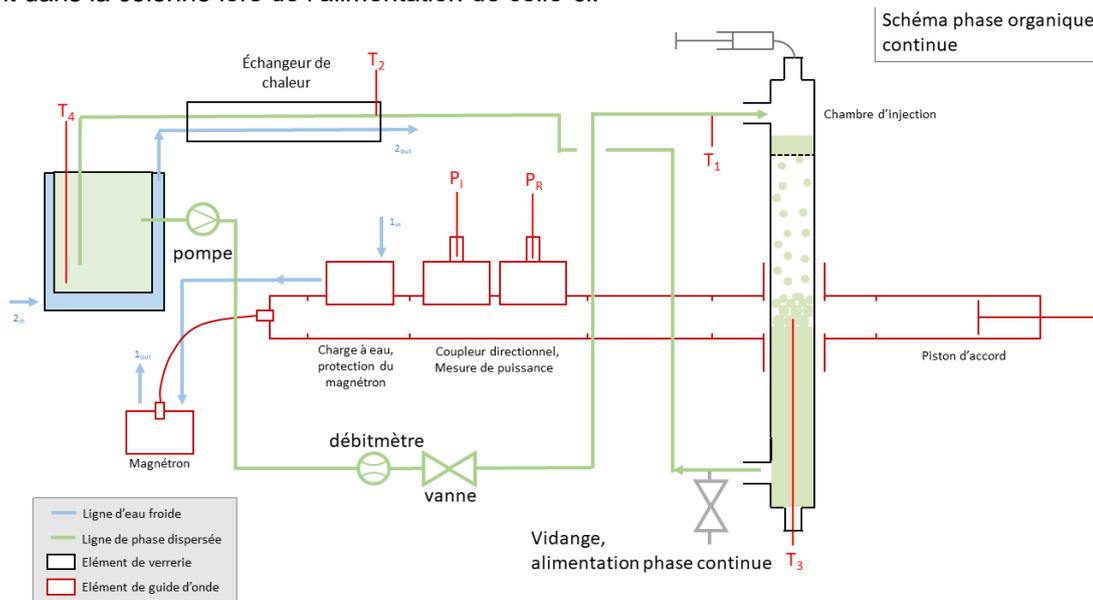


Figure 5-3 : Schéma de l'installation expérimentale, mode phase organique continue

En phase organique continue, une jambe de retour est réalisée avec un tube remontant depuis le bas de colonne jusqu'au niveau de la chambre d'injection (volume en amont de la plaque percée faisant office de disperser) avant de laisser la phase aqueuse traverser l'échangeur thermique. En mode organique continu, une seringue permet l'injection de phase continue par la chambre d'injection, permettant également de faire varier le contenu en phase organique de la colonne et donc la hauteur d'interface. (à la baisse en chassant la phase aqueuse dispersée par la phase organique, à la hausse par entrée de phase aqueuse et extraction de phase organique depuis le sommet de colonne).

En pratique, l'ajustement de l'interface est fait une première fois au débit minimum de l'expérience du jour, et n'est plus touché ensuite. La circulation de phase dispersée amène à un déplacement de l'interface par « gonflement » de la zone de sédimentation due à la présence de gouttes en cours de sédimentation. Cet effet déplace de quelques centimètres l'interface de sédimentation entre la situation à débit nul et les situations expérimentales. En pratique, l'interface de sédimentation est positionnée en entrée de guide : au niveau de la face supérieure du guide en FOC, et de sa face inférieure en FAC.

Les puissances appliquées sont calculées après un premier essai de coalescence en colonne permettant d'estimer le débit nécessaire pour obtenir une épaisseur d'émulsion de 2 centimètres et plus (hauteur approximative du guide d'onde). Cette phase de recherche de paramètres d'étude aboutit à des gammes de débit et de puissance résumés ainsi :

En phase aqueuse continue :

- Débit de phase organique : 2,5 à 4 L/h
- Puissances incidentes appliquées : 32 et 50 W

En phase organique continue :

- Débit de phase aqueuse : 3 à 4 L/h
- Puissance incidente appliquée : 100W

Lors des premiers emplois de la colonne en banc d'essai de coalescence, les émulsions en phase aqueuse continue stabilisées par du Tween 20 montraient un comportement de bullage et de coalescence assez inattendu : formation et stabilisation de grosses gouttes (formation de gouttes de tailles centimétriques, stabilisation de gouttes extrêmement déformées de plusieurs centimètres). Les premiers essais avec du Triton X-100 comme stabilisant, ont donné des comportements plus proches de ce que l'on attendait : formation de petites gouttes (2 à 3 mm) et stabilité des petites gouttes supérieure à celle des grandes.

Le comportement des émulsions stabilisées avec du Triton étant bien plus proche des situations décrites comme « problématiques » dans les situations d'extraction liquide-liquide, les essais de coalescence en continu sous micro-ondes seront, dans le mode aqueux continu, effectués avec les phases suivantes :

KNO_3 1mol/L + $2 \cdot 10^{-5}$ Triton X-100 en phase aqueuse, et 30%TBP dans l'Isane IP 175 pour la phase organique. Ce système, lors de son emploi en colonne, permet la présence d'un matelas dense de petites gouttes, situation problématique qu'on souhaite intensifier dans ce travail de thèse.

A l'inverse, pour le mode organique continu, le Span 80, qui stabilisait suffisamment lors des études préliminaires les émulsions KNO_3 1M / Isane, semble en revanche très mal stabiliser les émulsions de KNO_3 dans un mélange TBP + Isane IP 175. On a donc choisi, afin de conserver une proportion de TBP dans la phase organique, d'y ajouter 30% de Marcol 82 (huile visqueuse minérale) afin de ralentir la coalescence en augmentant la viscosité.

In fine, le système retenu pour les essais en phase organique continue est le suivant : KNO_3 1mol/L en phase aqueuse, et mélange équi-volume de TBP, Isane IP 175 et Marcol 82 en phase organique. La présence de Span 80, en tant que tensio-actif stabilisant les émulsions organiques continues, n'a pas permis une amélioration substantielle de la stabilité des émulsions contenant du TBP. Aussi, les deux séries expérimentales en phase organique continue présentées plus loin (avec Span 80 et sans) ne diffèrent que très peu.

5.3 Travaux préliminaires

5.3.1 Considérations thermiques

Une première grandeur d'intérêt dans le procédé est la température atteinte par la phase dispersée en sortie de colonne. La phase dispersée étant la seule à circuler dans la colonne, on s'attend, en régime établi, à ce que la température de la phase continue soit stable (dans une expérience à débit constant) et à ce que la phase dispersée évacue la totalité de la puissance absorbée (en faisant abstraction des échanges thermiques entre le verre de la colonne et l'air ambiant). Aussi, pour respecter les contraintes de sécurité, la puissance doit être telle que la phase dispersée ne dépasse pas son point éclair. L'isane IP 175 présente le point éclair le plus bas parmi les produits utilisés, à savoir 64°C .

Une fois le régime permanent atteint, et en négligeant les transferts de chaleur des fluides vers la colonne et de la colonne vers l'air extérieur, il vient que toute la puissance fournie au système est évacuée par la phase dispersée. On peut écrire le bilan thermique suivant :

$$\rho_d c_{p,d} Q_d \Delta T = P$$

Équation 5-1

On peut ainsi calculer la puissance minimale à fournir au système pour un débit fixé et une ΔT (différence de température entre l'entrée et la sortie) souhaitée. Ce bilan ignore les échanges par conduction – convection avec l'air, et suppose que la température de la phase continue est stabilisée : sous ces hypothèses, toute la puissance est transmise à la phase dispersée circulant dans la colonne.

Un exemple :

En FAC, la phase dispersée est du TBP 30% +IP175. Les données sont : c_p (30% IP175 / 70% TBP) = $1,8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, et $\rho = 0,8 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ à 1000 mL/h pour échauffer de 50°C :

$$P = 1000/3600 * 1.8 * 0.8 * 50 = 25 \text{ W}$$

Ces calculs permettent en particulier de limiter la puissance appliquée à une valeur garantissant un échauffement limité à 40°C de la phase dispersée. Avec une température d'entrée de 20°C (ambiante), on garantit ainsi que le point éclair de l'Isane IP 175(64°C) n'est jamais atteint. De plus, en pratique, les pertes thermiques contribueront à une température en sortie réelle plus faible que la valeur prédite par le calcul.

5.3.2 Temps de résidence dans la zone dense

Une autre grandeur, temporelle cette fois, d'intérêt, est le temps de résidence de la phase dispersée dans la zone dense. En supposant un écoulement piston, le temps de résidence est le ratio entre le volume de phase dispersée contenue dans la zone dense et le débit de phase dispersée. Ce temps de résidence est à priori, une fois l'équilibrage chimique effectué entre les phases, comparable au temps caractéristique d'équilibrage de la hauteur de zone dense lors d'un changement de débit.

Afin d'estimer ce temps de résidence, on peut alors calculer, pour un couple débit (Q_d) / hauteur d'émulsion (h_p), le temps de résidence théorique de la phase dispersée dans la zone dense, en considérant une rétention totale ($\beta = 1$) par la formule suivante (sous l'hypothèse que la phase dispersée occupe tout le volume de la zone dense) :

$$T_{\text{résidence}} = \frac{h_p S}{Q_d}$$

Équation 5-2

Où S représente la section du décanteur. Les temps calculés s'échelonnent de 5 à 550 secondes, les 550 secondes correspondant à la situation jamais rencontrée où 0,5 L/h de phase dispersée passant dans la colonne génèrent 20 cm d'émulsion dense (en pratique, les temps de résidence dans la zone dense sont toujours inférieurs à la minute). Ceci permettra d'assurer un temps de stabilisation suffisant à chaque changement de débit lors des essais expérimentaux (en théorie nous attendrons 3 fois ce temps de résidence ou 1000 secondes). En pratique, les différentes gouttes ne résident pas durant la même durée dans la zone dense, et les temps de résidence suivent une distribution, non étudiée ici.

Ce calcul permet de s'assurer qu'après un changement de débit, les hauteurs mesurées le sont après un temps d'équilibrage suffisant de la zone dense.

5.4 Protocole des essais

Les systèmes finalement retenus pour l'étude sont présentés au 3.1.2, avec les considérations ayant amené à leur emploi, en particulier le fait que la stabilité en batch et en continu demande des compositions différentes. Des essais de coalescence (alimentation de la colonne à une plage de débit, et mesure de la hauteur d'émulsion en résultant) sont réalisés d'abord sans irradiation micro-ondes, puis sous irradiation continue micro-ondes et sous irradiation discontinue (signal de puissance carré avec une période de 20 secondes).

Ce mode d'irradiation est testé afin d'étudier la possible influence du niveau de puissance micro-ondes, indépendamment de la température atteinte, certaines contributions dans la bibliographie faisant référence à des effets directs de la puissance micro-ondes, en particulier sur la tension interfaciale (voir la Section 2.7.3).

Pour rappel, les deux systèmes retenus suite aux discussions du 5.2 sont :

En fonctionnement aqueux continu : **KNO_3 1mol/L + $2 \cdot 10^{-5}$ Triton X-100 en phase aqueuse, et 30%TBP dans l'Isane pour la phase organique.**

En fonctionnement organique continu : **KNO_3 1mol/L en phase aqueuse, et mélange équivalent de TBP, Isane et Marcol 82 en phase organique, + 10^{-4} Span 80.**

Alimentation des phases

Après vérification de la propreté de la colonne et du circuit d'injection, la colonne est alimentée par son sommet en phase continue jusqu'à atteindre le bas du guide d'onde.

(Nota : en fonctionnement organique continu, le sommet de la colonne n'est pas disponible pour une alimentation simple des phases. Les deux phases doivent être alimentées par la pompe. La seringue placée sur la chambre d'injection peut servir à ajuster le niveau de phase, mais est surtout utilisée pour forcer la purge de l'air présent.)

Purge de la chambre d'injection et ajustement de l'interface

La volonté de cette série d'expérimentations étant de tester l'efficacité des micro-ondes lors d'un chauffage direct de la zone dense (zone dans laquelle les gouttes sont au contact). Aussi, la maîtrise de la hauteur de l'interphase en l'absence de débit de phase dispersée, et plus encore après l'établissement de ce dernier, est d'importance. On souhaite donc se doter de moyens pour agir sur le contenu de la colonne sans devoir la vidanger entièrement :

La chambre d'injection, en régime permanent, est majoritairement remplie de phase continue. Afin de s'approcher de cette condition de régime permanent et de limiter l'échange de phases entre la chambre d'injection et la colonne lors des expériences, la chambre d'injection doit être remplie, avant lancement des essais, uniquement de phase continue (cet ajustement se fait par alimentation et purge des phases présentes, avec la seringue en mode organique continu). La phase dispersée est alimentée dans son réservoir, et la circulation de cette dernière est lancée.

Une fois la phase dispersée arrivée dans la chambre d'injection, elle en chasse dans un premier temps l'air (en fac), qui bulle dans la colonne (*en foc, de la même manière que lors de l'alimentation en phase continue, en l'absence de tirage d'air par la seringue, la phase dispersée ne remplace pas l'air : il faut alors tirer l'air par la seringue depuis la chambre d'injection*).

Après la génération des premières gouttes de phase dispersée, l'interface aqueux / organique apparaît, son ajustement pouvant être fait par vidange ou remplissage de phase continue.

Equilibrage

Une fois le bon contenu de colonne obtenu, la circulation de phase dispersée est établie au débit voulu au début de l'essai et la phase dispersée circule pendant trois temps de séjour (voir 5.3.2) afin d'effectuer l'équilibrage chimique des phases. Une fois cet équilibrage fait, la hauteur de l'interface de sédimentation est corrigée si nécessaire, par alimentation / vidange de phase continue.

Détermination des hauteurs d'émulsion dense sans et avec irradiation micro-ondes

Le débit de phase dispersée est augmenté progressivement depuis le débit minimal jusqu'au débit maximal de l'essai, par pas de 200 mL/h. La mesure de la hauteur de l'émulsion dense se fait visuellement à l'aide d'un régllet.

Le même protocole est appliqué sous irradiation micro-ondes. Dans ce cas, le chauffage micro-ondes est appliqué simultanément à la circulation de phase dispersée. **Après atteinte de l'équilibre thermique** (stabilisation des températures mesurées), la longueur du piston d'accord est ajustée pour minimiser la puissance réfléchie.

Avec ce réglage de puissance, les changements de débits par incrément de 200 mL/h sont reproduits, en maintenant autant que possible, manuellement, une puissance absorbée constante par ajustement de la puissance incidente.

Lors des essais avec puissance incidente hachée, le magnétron est piloté par un module sous Labview imposant une période de 20 secondes, en alternant chauffage à 2 fois la puissance de consigne et 10 secondes sans chauffage.

Avant d'arrêter la circulation des phases, les points extrêmes des premiers essais du jour sont répétés, afin de vérifier la répétabilité des résultats ainsi que la stabilité des solutions sur la durée de l'expérience.

5.5 Résultats

On présente ici les principaux résultats de démulsi-fication en colonne obtenus sous micro-ondes. On présente alternativement, pour chaque série d'essais, d'abord une figure représentant la hauteur de l'émulsion dense obtenue en fonction du débit, en régime permanent, puis une figure représentant les puissances absorbées et les températures mesurées dans la zone dense en régime transitoire.

Diagrammes Hauteur-débit

Les diagrammes hauteur – débit illustrent, pour chaque condition d'expérience la relation entre le débit imposé et la hauteur d'émulsion dense résultante, en régime établi. Les hauteurs d'émulsion sont échantillonnées toutes les 200 secondes, et, en particulier, près de 200 secondes s'écoulent entre le changement de débit et la mesure de hauteur suivante : La règle donnée en 5.3.2 est ainsi respectée et les hauteurs mesurées le sont « en régime établi ». Ces diagrammes sont typiquement constitués d'une série à température ambiante (sans chauffage), d'une série avec chauffage micro-ondes continu, de deux séries donnant les hauteurs maximales et minimales obtenues avec un chauffage haché (avec un chauffage haché, la hauteur d'émulsion varie entre un maximum après les périodes sans chauffage et un minimum après les périodes avec chauffage), puis de quelques points de reproduction de l'essai à température ambiante afin de valider l'absence d'évolution des solutions (en particulier des tension-actifs) au cours de l'essai.

Chronogrammes

Les chronogrammes présentent, sur un axe commun du temps, les mesures de débits et de hauteur d'émulsion dense, ainsi que les enregistrements d'intérêt effectués en parallèle des mesures de hauteur : on présente les températures en cœur (zone irradiée, T_3 sur les graphiques), la température en sortie de colonne (T_2), mais les températures relevées dans le réservoir de phase dispersée et en sortie d'échangeur sont omises par clarté, la température d'entrée étant stabilisée grâce à l'échangeur de chaleur : Lors de tous les essais, les températures d'entrées sont comprises entre 17°C et 23°C, les températures d'entrées variant de moins de trois degrés Celsius entre les situations avec ou sans chauffage. Les mesures de puissances se résument à la puissance absorbée, différence entre les enregistrements de puissance incidente et réfléchie ($P_{\text{absorbée}} = P_I - P_R$).

Comme la puissance micro-ondes est imposée lors des essais avec chauffage, l'augmentation progressive du débit au cours des essais entraîne une diminution progressive des températures, la phase dispersée évacuant au cours de l'essai autant de chaleur dans de plus grands volumes.

Nota : en fonctionnement organique continu, la présence de la jambe de retour a imposé de mesurer la température « de sortie » T_2 en entrée d'échangeur, soit un mètre en aval de la sortie colonne à proprement parler.

5.5.1 TBP+Alcanes dispersé dans KNO_3 1M, $2 \cdot 10^{-5}$ Triton X-100 :

On présente les résultats sous deux formes : d'abord dans un graphique donnant la hauteur d'émulsion dense lue en fonction du débit imposé à la colonne sous les différentes conditions étudiées, puis des graphiques complets (*chronogrammes*) détaillant en fonction du temps les débits imposés, hauteurs lues, puissances absorbées et température.

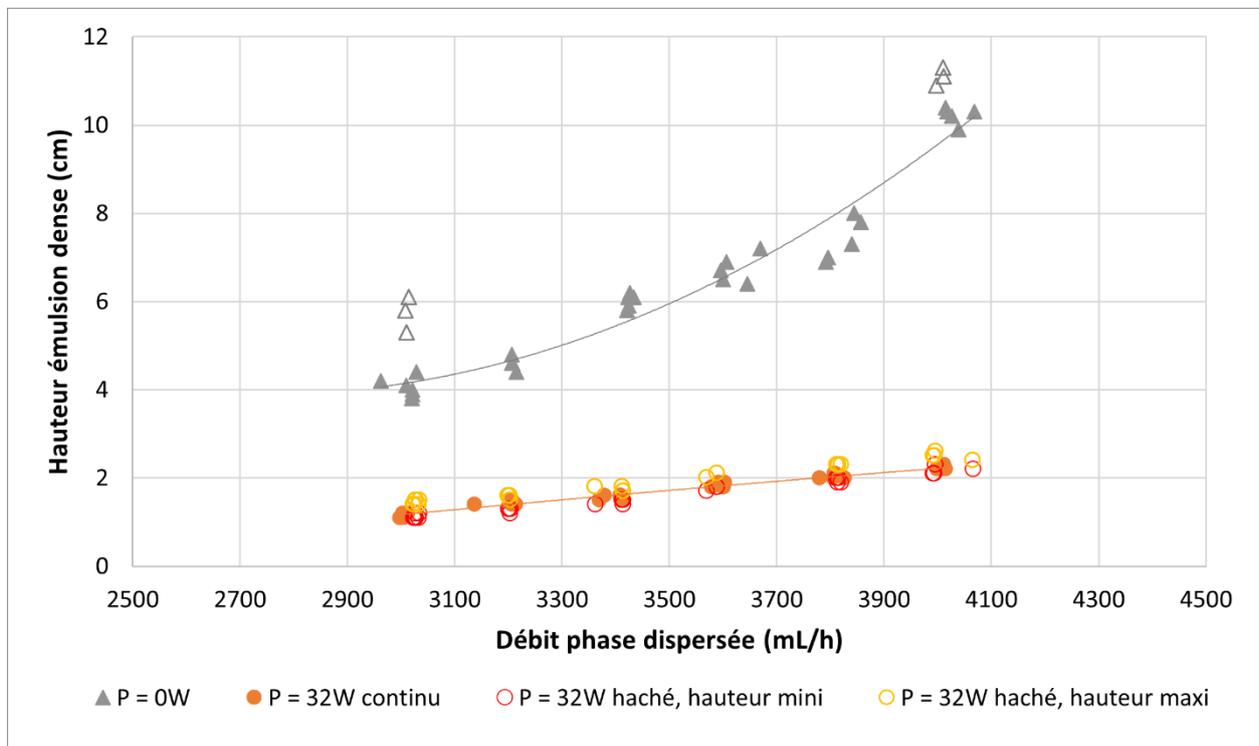


Figure 5-4 : Résultats des essais de coalescence sous micro-onde, TBP_{30%}/KNO₃ 1M, 17-03-2022.

Les courbes sont réalisées sur une seule journée, et une répétition des premiers points est faite après retour à température ambiante à la fin de chaque série. Sur cette première série de résultats, pour une élévation modérée de température, on constate déjà une réduction conséquente des hauteurs d'émulsion. Il apparaît aussi que le mode haché, tel qu'essayé dans tous les cas (cycles de 20 secondes avec facteur de cycle de 0,5 ; dix secondes de chauffage, dix secondes de refroidissement sans irradiation), ne présente pas d'intérêt pour accélérer la coalescence de nos dispersions, comparé avec un chauffage continu.

Plus en détail, les hauteurs mini et maxi rapportées l'ont été respectivement en fin et en début de cycle de chauffage, en encadrant les hauteurs constatées dans les mêmes conditions pour un chauffage continu : après les 10 secondes d'irradiation, la température cœur est maximale et la hauteur d'émulsion dense minimale, après les 10 secondes sans irradiation, la température est minimale et la hauteur d'émulsion dense maximale.

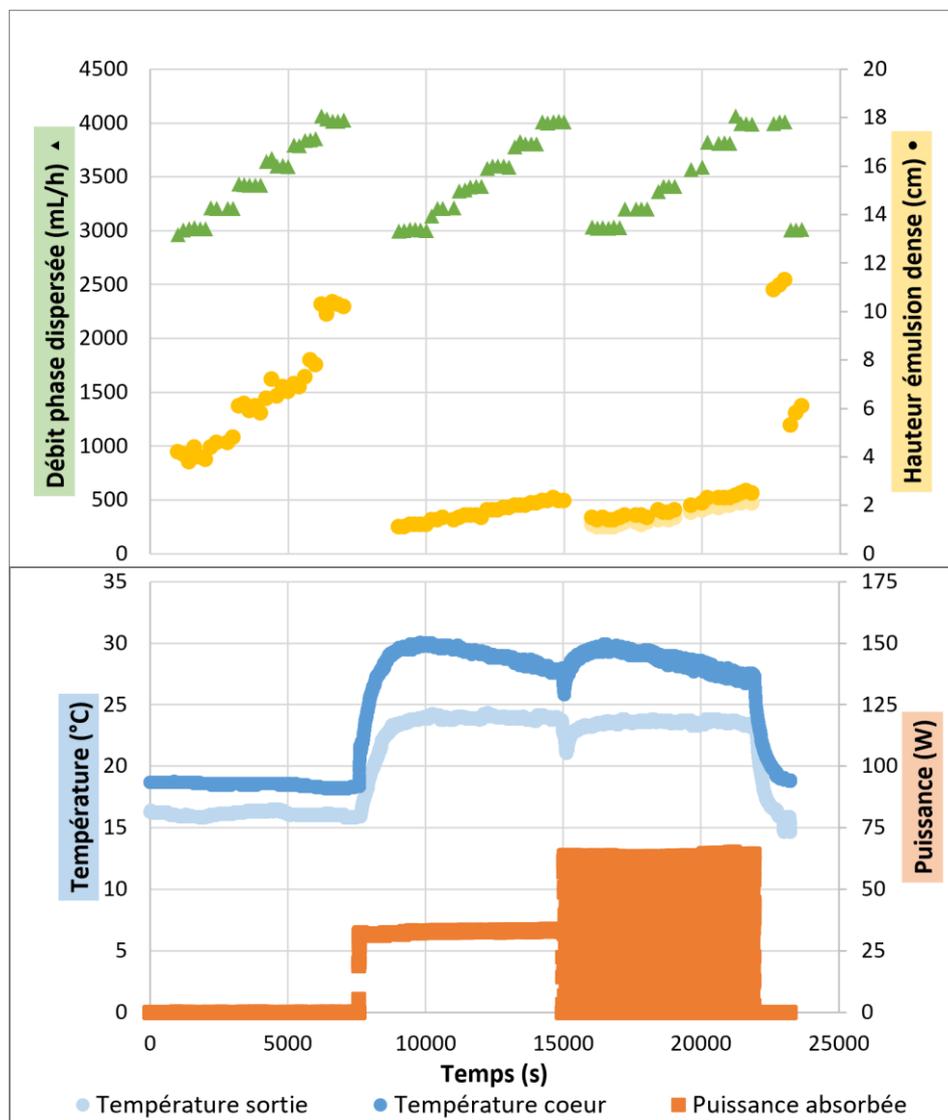


Figure 5-5 : Chronogramme complet de l'essai de coalescence sous micro-onde, TBP_{30%}/KNO₃ 1M, 17-03-2022.

La figure précédente présente, dans sa moitié supérieure, les débits imposés en vert (lus sur le débitmètre), les hauteurs d'émulsion en jaune. Sa moitié inférieure présente, en bleu, les températures mesurées en zone dense (« cœur », bleu sombre) ainsi qu'en sortie de colonne (bleu clair). La puissance absorbée (calculée à partir des puissances incidentes et réfléchies mesurées) est elle représentée en orange. La partie « remplie » de la courbe de puissance correspond à l'essai en puissance hachée.

Les débits (en vert) suivent des incréments de 200mL/h, les variations entre les cinq points d'un même plateau sont dues à la dérive du débit imposé par la pompe et aux corrections apportées pour les compenser.

Les hauteurs lues, en jaune, sont réparties sur trois séries bien distinctes. Sur la troisième (d'environ 16000 à 24000 secondes), correspondant à l'essai sous irradiation hachée, les points en jaune pâle correspondent au minimum lue (après phase d'irradiation).

Les derniers points (4 verts, 4 jaunes, temps 2400 environ) correspondent aux points de reproduction de l'essai sans chauffage.

Le chronogramme montre des différences entre température cœur et température en sortie de colonne. La position de la sonde de température en zone de traitement (centrée dans le guide, mesurant donc la température au centre du guide et pas à un point où toute la puissance est déjà reçue par le fluide), ainsi que les fuites de puissance micro-ondes le long des cheminées pourraient expliquer ces différences : la mesure en bleu foncé n'est pas effectuée en aval de la zone de traitement mais au milieu de celle-ci. La courbe orange correspond aux puissances absorbées, la région remplie correspondant à l'expérience sous puissance micro-ondes hachée, de période 20 s.

Les fractions de puissance absorbée calculées à partir des puissances incidentes et réfléchies sont étonnamment proches de 1 : de l'ordre de 0,97 à 0,98. Ces résultats pourraient être attribués au manque de sensibilité des capteurs de puissance, en particulier réfléchi. Les puissances mesurées lors des essais avec chauffage haché sont moins satisfaisantes encore : avec les différents retards de capteurs, et la variation rapide de la puissance fournie par le magnétron, le calcul d'une puissance absorbée réaliste est difficile : instantanément, la valeur enregistrée pour la puissance réfléchie peut excéder la valeur enregistrée pour la puissance incidente, les chaînes de mesures présentant un certain retard.

On a doublé cette expérience par une deuxième série de mesure en fonctionnement aqueux continu. Les niveaux de puissance sont également plus élevés, ainsi que les températures atteintes par les différents points du système expérimental, après que la première série d'expérience a montré une marge conséquente à la température de sécurité (de l'ordre 30°C quand le premier point éclair est à 64°C). La différence entre températures cœur et sortie est discutée plus loin.

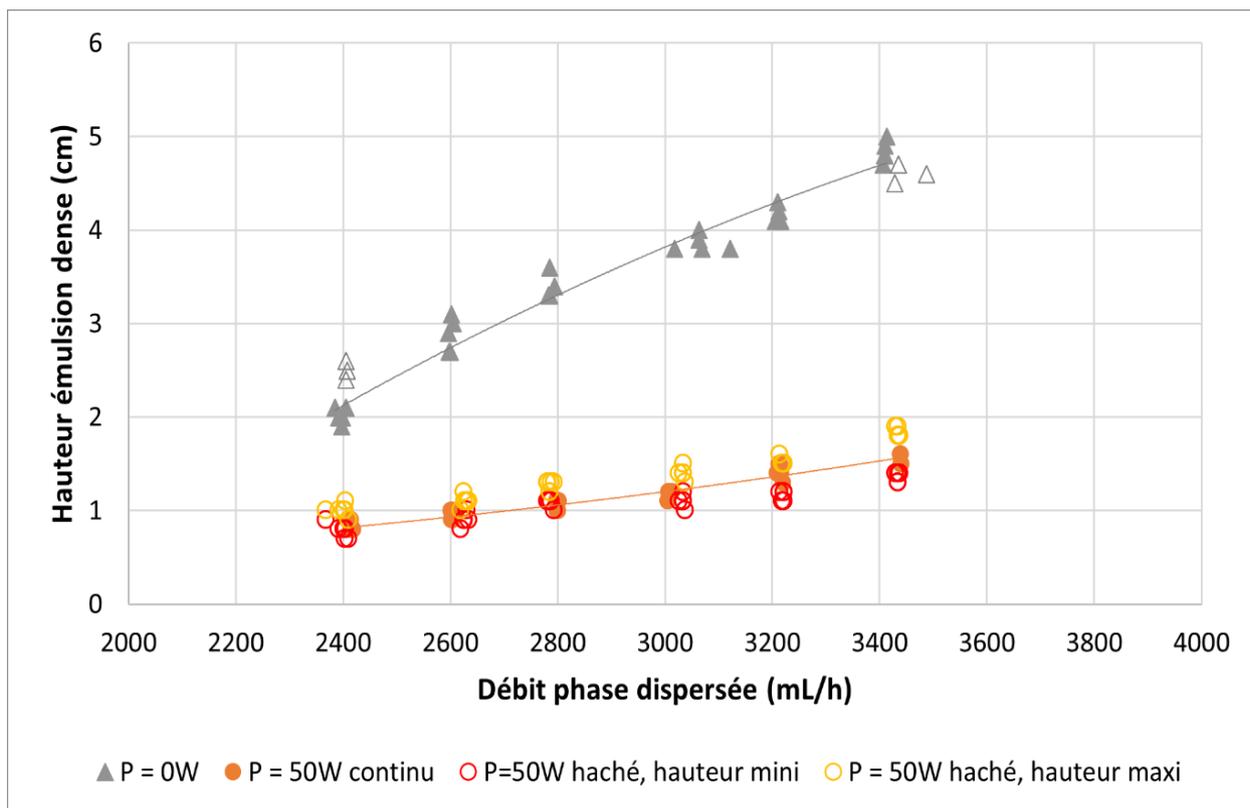


Figure 5-6 : Résultats des essais de coalescence sous micro-onde, TBP_{30%}/KNO₃ 1M, 03-05-2022.

Les conclusions générales sont les mêmes que pour l'essai précédent, qu'elles portent sur l'efficacité des micro-ondes à intensifier la coalescence, ou sur l'absence de différence claire entre chauffage pulsé et continu. La reproduction des points extrêmes à température ambiante est cependant plus réussie que dans l'expérience précédente.

On note également, en comparant les Figure 5-6 et Figure 5-8, que les deux séries à température ambiante se concatènent bien : les mesures de hauteur effectuées à 3000 mL/h sont aux alentours de 4 cm, et les points à 3400 mL/h sont aux alentours de 5 – 6 cm. Les séries avec chauffage micro-ondes ont en revanche été effectuées avec de puissances différentes et sont donc plus difficilement comparables.

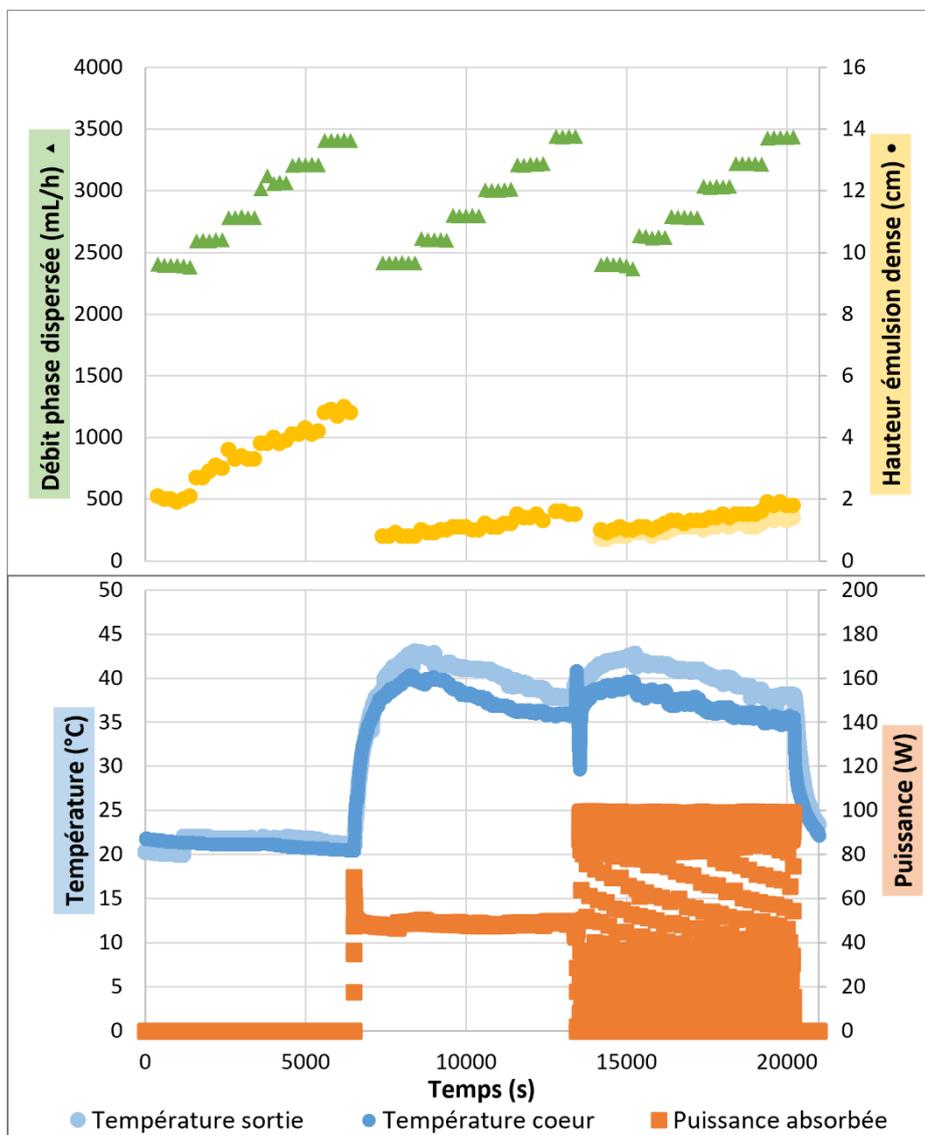


Figure 5-7 : Chronogramme complet de l'essai de coalescence sous micro-onde, TBP_{30%}/KNO₃ 1M, 03-05-2022.

L'histogramme montre tout de même la principale différence entre ces deux expériences ; la deuxième atteint, par ses débits restreints et sa puissance appliquée plus élevée, des températures (enregistrées en zone de traitement ou en sortie de colonne) plus élevées que la précédente.

Malgré ces différences de paramètres entre les deux essais, la réduction de hauteur (en prenant en exemple les différents points à débit de 3 L/h pour les deux séries) est comparable dans les deux cas. En témoignent les points réalisés à 3000 mL/h : les deux séries sans chauffage sont comparables (environ 4 centimètres, ce qui témoigne d'une bonne reproductibilité des essais, au moins pour ce système), et les séries avec chauffage également (un peu plus d'un centimètre dans les deux cas) : Ces deux séries de résultats prises ensemble pointent vers un potentiel effet de seuil sur la puissance appliquée ; une faible puissance démulserait de manière satisfaisante.

5.5.2 KNO₃ 1M dispersé dans mélange TBP/MARCOL/Isane IP175 :

On présente maintenant les deux séries obtenues avec une solution de KNO₃ 1M dispersé dans le mélange équivalent TBP, Isane IP175 et Marcol 82. Bien que les débits soient proches de ceux employés lors des essais en phase aqueuse continue, les puissances employées en phase organique continue sont plus élevées : la phase dispersée (aqueuse) évacue plus de puissance à débit et élévation de température comparable, puisque sa capacité thermique est plus élevée.

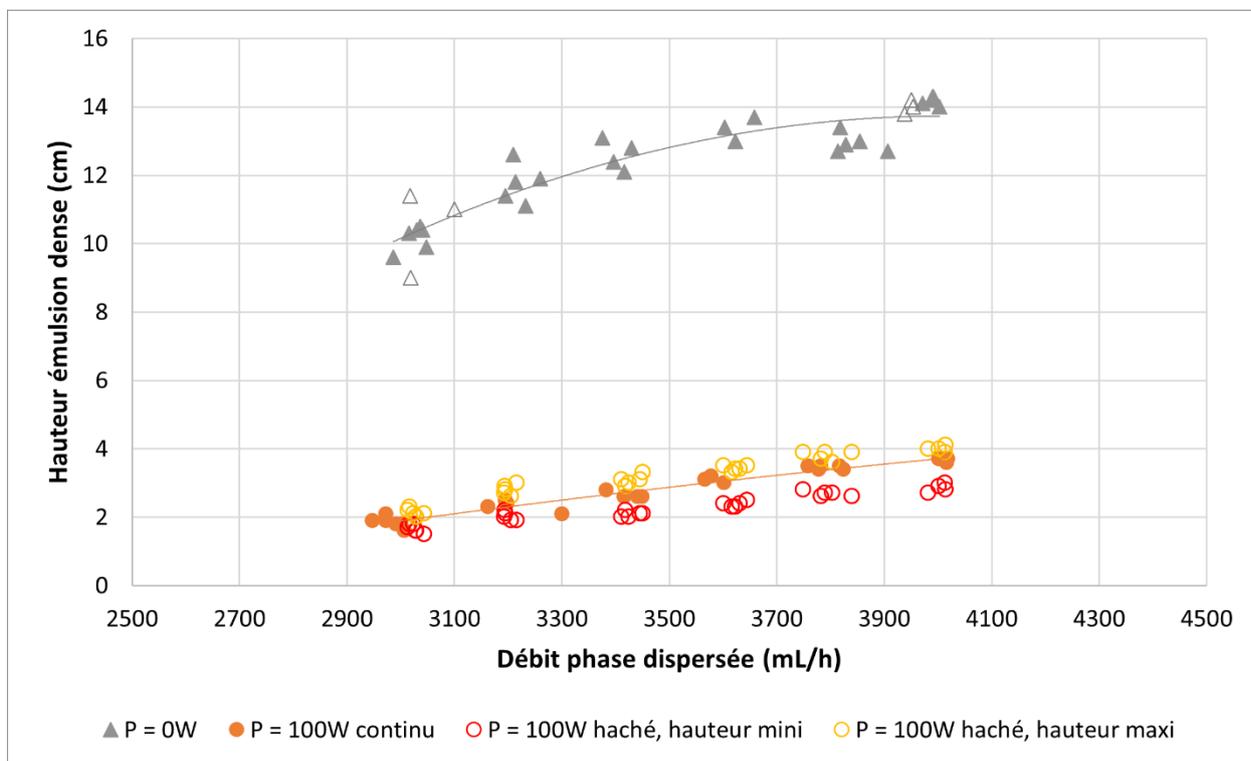


Figure 5-8 : Résultats des essais de coalescence sous micro-onde, $\text{KNO}_3/\text{TBP}+\text{Alkane}+\text{Marcol}$, sans tensio-actifs, 08-03-2022.

En phase organique continue, l'effet de réduction des hauteurs est encore plus évident qu'en phase aqueuse continue. De la même manière, le chauffage pulsé ne montre aucune différence significative avec le chauffage continu pour la réduction en continu des hauteurs.

De la même manière qu'en fonctionnement organique continu, aux débits explorés, une augmentation limitée de la température (de 17°C pour l'essai sans chauffage à 30°C pour l'essai avec chauffage) provoque une réduction conséquente des hauteurs d'émulsion dense (d'un facteur 4).

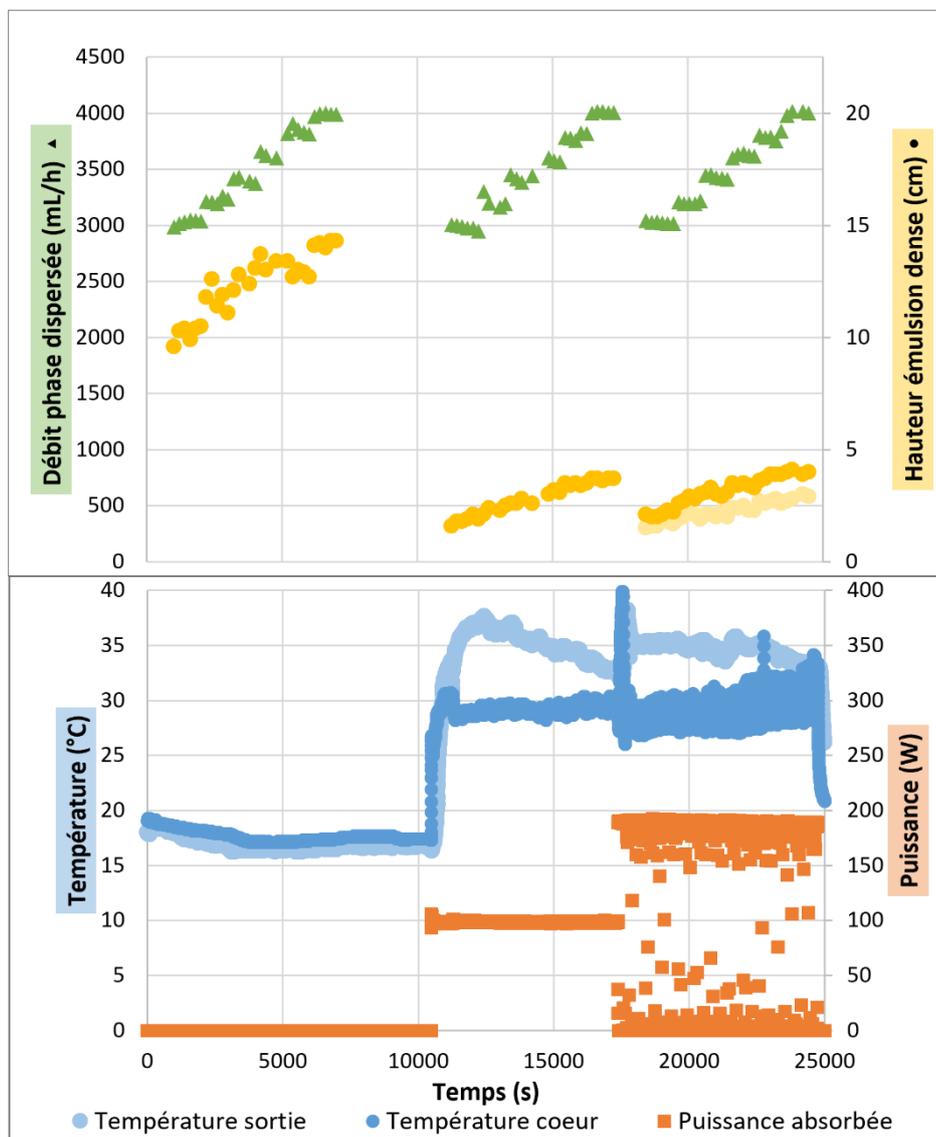


Figure 5-9 : Chronogramme complet de l'essai de coalescence sous micro-onde, KNO_3 1M dispersé dans TBP+MARCOL+Isane, sans tensio-actifs, 08-03-2022.

Ce chronogramme présente une particularité : la température 3 (prise dans la zone d'irradiation micro-onde) augmente légèrement avec l'augmentation des débits, alors que l'inverse était attendu (et constaté partout ailleurs). En revanche, la température en sortie de colonne est bien décroissante avec le débit.

Par ailleurs, les températures sont, lors des essais avec chauffage et en particulier de l'essai avec chauffage haché, plus variables qu'en phase aqueuse continue : l'inertie plus faible de la phase aqueuse stagnante, l'évacuation plus efficace d'énergie par la phase dispersée de grande inertie thermique, et enfin l'emploi de puissances plus importantes entraînent cet effet.

Cette expérience a été reproduite à une autre date avec l'addition de Span80. Comme on l'avait constaté pour les mesures de permittivité au 4.4, la présence de Span80 semble ne pas stabiliser les émulsions en présence de TBP.

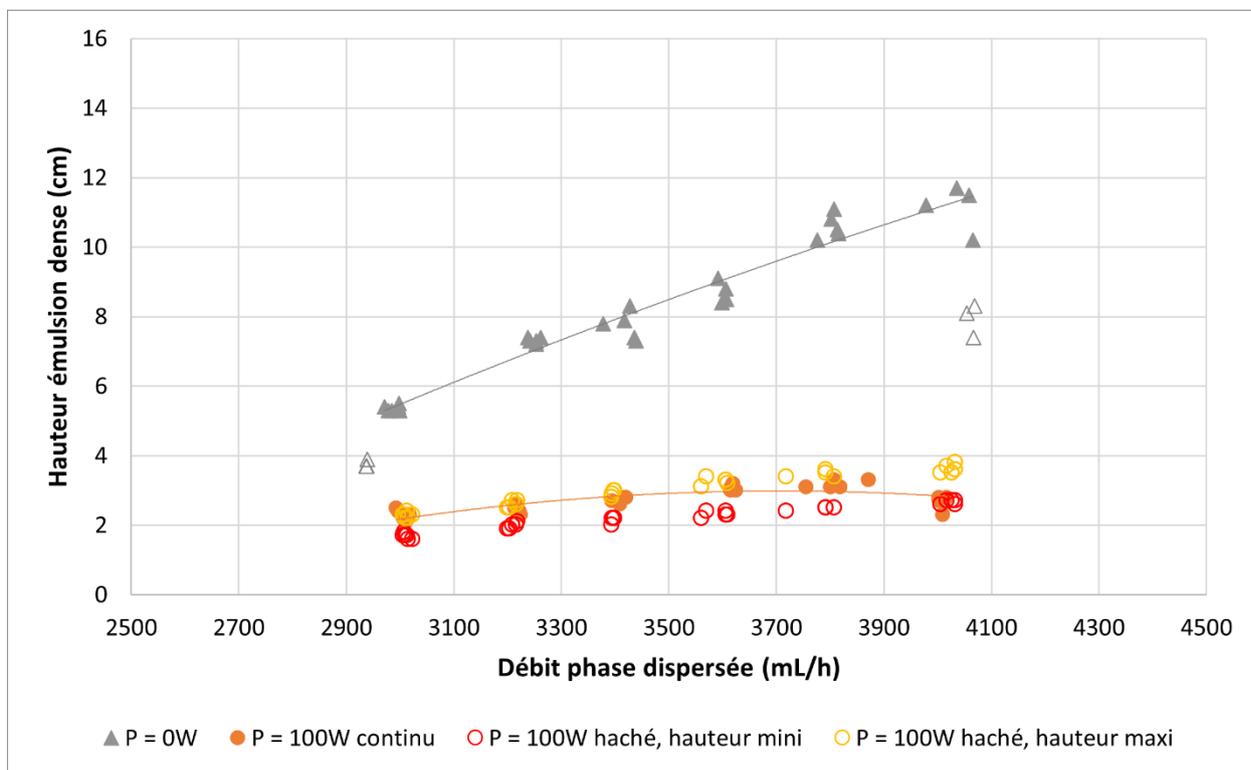


Figure 5-10 : Résultats des essais de coalescence sous micro-onde, $\text{KNO}_3/\text{TBP}+\text{Alkane}+\text{Marcol}$, avec Span 80 29-04-2022.

Encore une fois, l'effet du chauffage micro-ondes est clair, et la différence entre chauffage pulsé et continu est trop faible pour être discutée.

Les points de reproduction de la série sans micro-ondes (symboles gris ouverts) sont en revanche très loin de reproduire les hauteurs constatées le matin. Si les températures sont différentes (très légèrement inférieures à 20°C au début de l'expérience, très légèrement supérieures en fin d'expérience, le réseau d'eau servant au refroidissement ainsi que le laboratoire n'étant pas thermostatés), elles semblent trop proches pour justifier une telle différence de hauteur d'émulsion dense. La dégradation du tensio-actif employé au cours de l'essai (par chauffage et exposition à l'air) pourrait expliquer cette reproduction difficile des points sans chauffage.

De plus, les deux séries réalisées en FOC laissent apparaître un effet inattendu ; en les comparant, on remarque que la série ayant fait emploi d'un tensio-actif pour « stabiliser » l'émulsion est celle pour laquelle les hauteurs mesurées sans chauffage sont les plus basses. Le Span 80 n'apparaît donc pas comme un stabilisant efficace pour les émulsions avec TBP, comme cela avait été constaté lors des mesures de permittivité des émulsions.

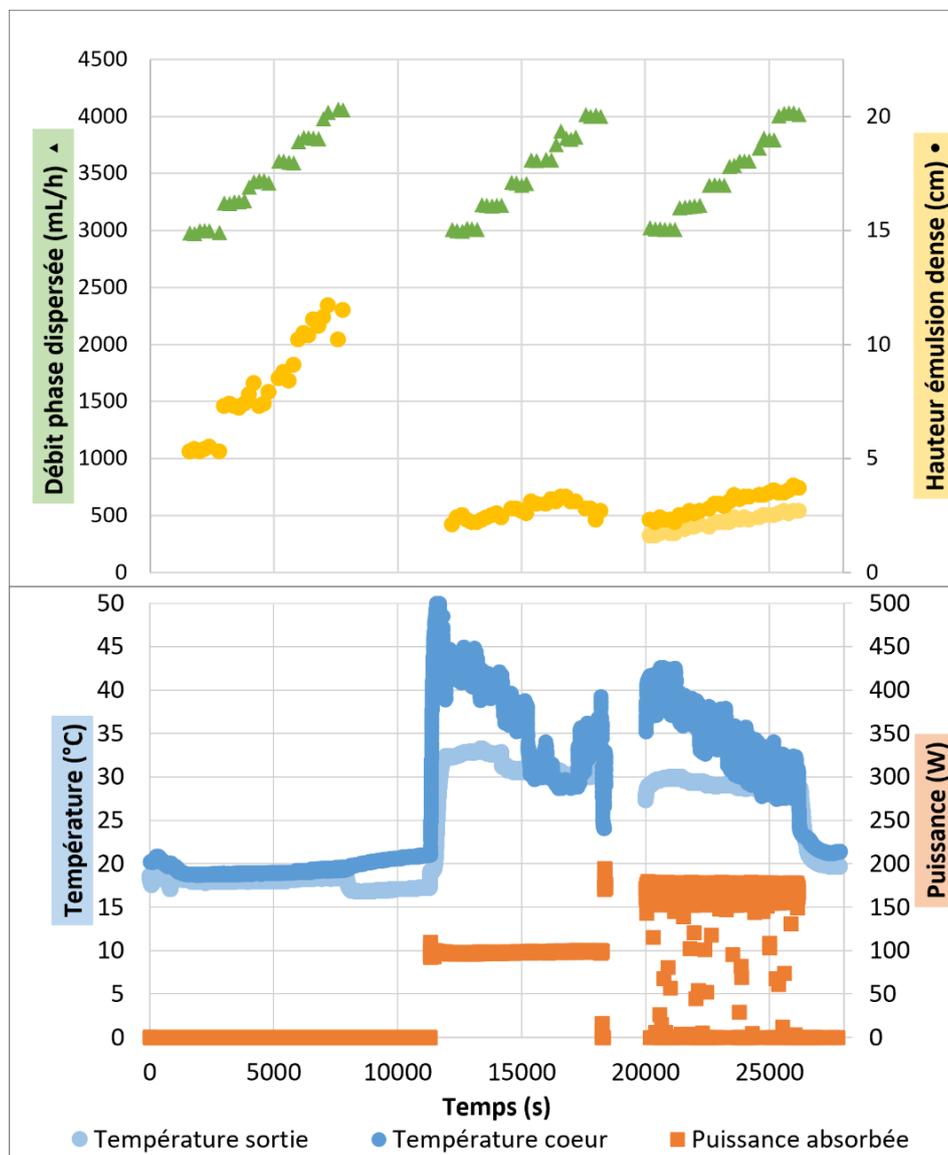


Figure 5-11 : Chronogramme complet de l'essai de coalescence sous micro-onde, KNO₃ 1M dispersé dans TBP+MARCOL+Isane, 29-04-2022.

Ce chronogramme montre approximativement le même comportement que les deux présentés en FAC : la température de sortie de colonne et aussi en cœur d'émulsion, à puissance constante, diminue avec le débit. La série à puissance continue montre cependant une corrélation entre température et efficacité du chauffage sur la déémulsification : les derniers points de la série à puissance continue sont anormalement bas et correspondent à des mesures de température anormalement hautes dans la zone dense, sans que l'origine de cette augmentation inattendue de la température soit bien identifiée.

En revanche, en fonctionnement organique continu, le positionnement de la sonde de température « cœur » (T_3 sur les schémas présentés au 5.2) est rendu compliqué par son passage au travers du bas de la colonne (en particulier, son centrage radial dans la colonne n'est pas garanti). Les différences notables dans les enregistrements de la température cœur entre les deux séries présentées en fonctionnement organique continu sont la conséquence de cette difficulté à centrer la sonde.

5.6 Conclusions

L'irradiation microondes montre un effet très satisfaisant sur la séparation liquide-liquide en augmentant la température de l'émulsion dense et réduisant la hauteur de celle-ci, et ce, dans les deux modes FAC et FOC pour les systèmes spécifiquement étudiés. Sans contact direct avec les produits, à l'aide d'une faible puissance appliquée entraînant une élévation de température modérée (10°C suffisent), les émulsions « s'écroulent » rapidement, parfois en quelques secondes et atteignent une nouvelle hauteur d'équilibre.

Des puissances qui conduiraient à une température de sortie de la phase dispersée proche de 64°C (point éclair de l'Isane) n'ont jamais été nécessaires afin de constater un effet satisfaisant des micro-ondes.

Si les courbes de hauteur d'émulsion en fonction du débit, à puissance discontinue et continue ne sont pas distinguables en mode aqueux continu, l'effet du chauffage discontinu devient visible en mode organique continu : en effet, la plus faible inertie de la phase continue stagnante, ainsi que la plus forte capacité thermique de la phase dispersée entraînent, en imposant l'utilisation de plus grandes puissances, des variations de température plus importantes : cet effet est encore plus visible aux hauts débits. Bien que les températures atteintes restent relativement faibles, l'effet du chauffage micro-ondes sur la coalescence est marqué. En revanche, l'exploration de plus hauts débits aurait permis de caractériser l'effet du chauffage micro-ondes sur les situations où la séparation est limitée par les phénomènes de sédimentation et de drainage : à haut débit, la distinction entre zone de sédimentation et zone de coalescence disparaît, et il n'est pas clair qu'un chauffage permette d'améliorer nettement la séparation dans ces cas-ci. Ces réductions importantes de hauteur à débit donné avec le chauffage micro-ondes permettent d'entrevoir son application pour les situations où la rupture du film limite la coalescence, telles que celles étudiées lors de ces expériences.

Dans la zone dense, la coalescence de gouttes tend à provoquer « l'écroulement » du reste de la zone dense avoisinante. En particulier, lorsque le chauffage est mis en route pour chauffer 10 centimètres d'émulsion, seulement la base de cette émulsion reçoit de la puissance et commence à coalescer. Néanmoins, la coalescence de la base de cette émulsion provoque très rapidement l'écroulement du reste qui se retrouve dans la zone de chauffage. En fonctionnement aqueux continu, cet effet est d'autant plus marqué : la formation de grosses gouttes ainsi que leur augmentation de température favorisent leur remontée dans le matelas d'émulsion. A l'inverse, en phase organique continue, l'augmentation de température (et la réduction de densité qui va avec) s'oppose à l'effet de l'augmentation de diamètre : les grosses gouttes ainsi formées sont moins susceptibles de chuter à travers le matelas.

Le même genre de remarque peut être fait pour le chauffage préférentiel du côté « incident » de la colonne : l'émulsion détruite d'un côté sera remplacée par l'excédent d'émulsion laissé non-coalescé, s'écroulant à sa place. En effet, la propagation des ondes depuis le côté incident implique une déposition plus importante d'énergie du côté incident, cet effet est illustré dans les figures du paragraphe 6.2. Si le chauffage, plus important côté onde incidente, parvient à faire coalescer complètement l'émulsion d'un côté de la colonne, l'émulsion occupant l'autre côté va alors s'y effondrer et prendre sa place.

Le même genre de remarque peut être fait pour le chauffage préférentiel du côté « incident » de la colonne : l'émulsion détruite d'un côté sera remplacée par l'excédent d'émulsion non-coalescée, s'écroulant à sa place. En effet, la propagation des ondes depuis le côté incident implique une déposition plus importante d'énergie du côté incident, cet effet est illustré dans les figures du paragraphe 6.2. La coalescence du lit d'émulsion dense dans sa totalité aura lieu, même si un chauffage micro-ondes non homogène se trouve appliqué.

6 SIMULATIONS DE L'INTERACTION DES MICRO-ONDES SUR LES EMULSIONS ET PERSPECTIVES POUR UN DECANTEUR INTENSIFIE

Les mesures de permittivité présentées au Chapitre 4 permettent de représenter l'émulsion par un milieu homogène, possédant une permittivité diélectrique globale. Dans un premier temps, cette approche à échelle « macroscopique » est utilisée afin de simuler la propagation des micro-ondes dans des géométries simples, afin de mettre en évidence les capacités d'absorption des micro-ondes (et donc d'échauffement) des différentes émulsions étudiées.

Le chapitre 6.1 est issu de la publication « Microwave enhanced demulsification of metal ion extraction emulsions : From permittivity modeling to proof of concept for solvent extraction processes », publié dans le journal Chemical Engineering Research and Design (CHERD). Le texte de la publication est en Annexe 8.7.

6.1 Chauffage micro-ondes d'un milieu modèle homogène représentant l'émulsion

Des simulations numériques de la propagation des ondes électromagnétiques ont été entreprises pour des géométries de cavités simplifiées contenant pour partie des matériaux de permittivités représentatives des émulsions étudiées en Section 4.4. Les traitements micro-ondes de laboratoire se déroulent en général dans des cavités fermées monomodes. Le but de ces premières simulations est d'étudier la manière dont les variations de permittivité des émulsions, en phase aqueuse ou organique continue, influence la propagation des ondes électromagnétiques, et in fine la génération d'énergie thermique dans le milieu. Les grandeurs calculées et analysées sont donc les distributions de champ électrique instantanées, ainsi que la puissance absorbée instantanée, sous les conditions d'irradiation initiale. L'élévation de température des matériaux résultant de cette absorption d'énergie n'a pas été étudiée.

Les simulations ont été réalisées grâce au module « RF » (radio-fréquence) de la plateforme de simulation « COMSOL Multi-physics » ; on résout l'équation de propagation des ondes électromagnétiques (Équation 6-1), avec des conditions aux limites appropriées (en particulier l'Équation 6-2, modélisant une paroi conductrice parfaite), et en utilisant les permittivités mesurées en Section 4.4, pour les deux modes d'émulsion :

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \mathbf{E} = \mathbf{0}$$

Équation 6-1

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E} = \mathbf{0}$$

Équation 6-2

Les dimensions de la cavité considérée (86,36 mm x 43,18 mm) sont celles du standard WR340, adapté aux micro-ondes (de fréquence 2,45GHz). Deux situations sont considérées et étudiées ; une première, dans laquelle l'émulsion occupe toute la section du guide d'onde au-delà d'une distance de 0,8 m depuis le port d'entrée(Figure 6-1). Puis une seconde, dans laquelle l'émulsion occupe seulement un cylindre à l'intérieur du guide (Figure 6-2), avec la présence d'un piston permettant l'accord entre l'échantillon à chauffer et le générateur (voir Figure 5-2 Figure 5-3). Bien que ces géométries ne soient pas des représentations réalistes de séparateurs intensifiés par micro-ondes, elles servent à confirmer des remarques faites plus tôt sur les distances de pénétration et leur influence sur la distribution de puissance absorbée à l'intérieur du matériau. Les simulations sont effectuées pour les deux modes d'émulsion, en FOC et en FAC. Les permittivités sont supposées homogènes dans tout l'échantillon représenté, et sont issues des mesures sur les émulsions les plus stables ; IP175 dispersé dans KNO₃ 1M (fraction de phase dispersée = 0,90) en mode aqueux continu, et KNO₃ 1M dispersé dans IP175 (fraction de phase dispersée = 0,75) en mode organique continu. La puissance incidente est fixée à 50W, mais les conclusions tirées s'appliquent à tous niveaux de puissance, l'augmentation de celle-ci ne modifiant que l'amplitude des distributions de champ électrique et de puissance dissipée, pas leur répartition spatiale.

Comme l'objectif plus général de cette thèse est d'utiliser les micro-ondes dans une expérience de séparation continue, un modèle complet devrait faire intervenir les phénomènes de convection et conduction dans chacune des phases, ainsi que le transfert de chaleur entre les deux phases. Ici, seul le champ électrique a été étudié, sous l'hypothèse que les temps de transformation de l'énergie électromagnétique en énergie thermique sont négligeables devant les temps de transfert de l'énergie thermique (par diffusion et convection). Cet argument est développé en Annexe 8.6.

Après résolution de l'équation précédente, la puissance dissipée dans les différents matériaux est calculée par la formule (où $\epsilon'' = \epsilon_0 \epsilon_r''$) :

$$\langle p_v \rangle = \frac{\omega}{2} |\vec{E}|^2 \epsilon''$$

Équation 6-3

6.1.1 Guide d'onde semi-infini

La première situation considérée consiste simplement en un guide d'onde, dont l'intégralité de la section est remplie de l'émulsion étudiée. L'objectif est de valider les simulations en retrouvant les résultats analytiques de longueur d'onde et de longueur de pénétration. La longueur de guide occupée par l'émulsion (30 cm) a été choisie bien supérieure aux distances de pénétration anticipées afin d'exclure la présence d'onde réfléchie par la paroi terminale du guide. La lecture des profondeurs de pénétration et des longueurs d'onde est ainsi simplifiée.

Il est à noter qu'à fréquence égale, les longueurs d'onde pour la propagation en guide d'onde et en espace libre diffèrent. La longueur d'onde en guide est (Pozar, 2012) :

$$\lambda_{\text{guide}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_{\text{crit}}}}} \lambda_0$$

Équation 6-4

Où λ_0 correspond à la longueur d'onde en espace libre, et λ_{crit} est la longueur d'onde de coupure du guide, dépendant de la géométrie exacte et des dimensions de sa section. Cette longueur d'onde critique est aisément accessible pour les guides d'onde standards.

En l'absence d'onde se propageant depuis la paroi terminale (garanti par les dimensions des échantillons très supérieures aux profondeurs de pénétration), le ratio entre deux maxima successifs du champ électrique dans les matériaux dépend de la profondeur de pénétration par la formule :

$$\left| \frac{E(x)}{E\left(x - \frac{\lambda}{2}\right)} \right| = e^{\frac{-\lambda}{2d_p}}$$

Équation 6-5

Cette équation permet, par lecture graphique, de remonter à la profondeur de pénétration (la lecture de la longueur d'onde pouvant se faire entre deux maxima du champ). Cette décroissance exponentielle du champ électrique est bien sûr analogue à la loi de Beer-Lambert, à la différence près que Beer-Lambert s'intéresse à l'intensité lumineuse (proportionnelle à la puissance de l'onde et donc au carré de la norme du champ électrique), d_p et $\alpha_{\text{Beer-Lambert}}$ sont liées par : $d_p = 2 / \alpha_{\text{Beer-Lambert}}$.

La Figure 6-1 montre l'intensité du champ électrique le long de l'axe central du guide pour une émulsion d'IP175 dispersée dans une solution de KNO₃, pour une fraction de phase dispersée de 0,9 et pour une émulsion de KNO₃ 1M dispersé dans l'IP175, de fraction de phase dispersée 0,72. Un changement drastique de longueur d'onde au passage de la partie vide à la partie remplie du guide (x=0,8m) est bien observé, et l'application des deux formules précédentes donne pour les longueurs d'onde et de pénétration :

	Air	IP175/KNO ₃ 0,9	KNO ₃ /IP175 0,72
λ (cm)	17,35	5,59	2,30
d_p (cm)	/	3,44	1,40
P (W)	/	35,5	19,63

Tableau 16 : Longueurs d'onde, profondeurs de pénétration et puissance dissipée dans la situation du guide d'onde semi-infini

On attend donc, comme les permittivités le laissaient penser, un échauffement des deux types d'émulsions sous irradiation micro-onde, bien que l'émulsion de KNO₃ dans l'Isane, par son contenu en eau (et donc en ions), présente une réflexion de l'onde plus importante et une longueur de pénétration réduite. Les longueurs d'onde extraites des résultats des simulations sont en accord avec les calculs effectués plus haut, en particulier dans l'air. Les longueurs de pénétration et les puissances absorbées (illustrant dans ce cas le coefficient de réflexion à l'interface plan) laissent penser que l'échauffement des émulsions sera bien possible, mais que des optimisations géométriques seront possibles et souhaitables pour maximiser la puissance absorbée dans la zone d'émulsion dense.

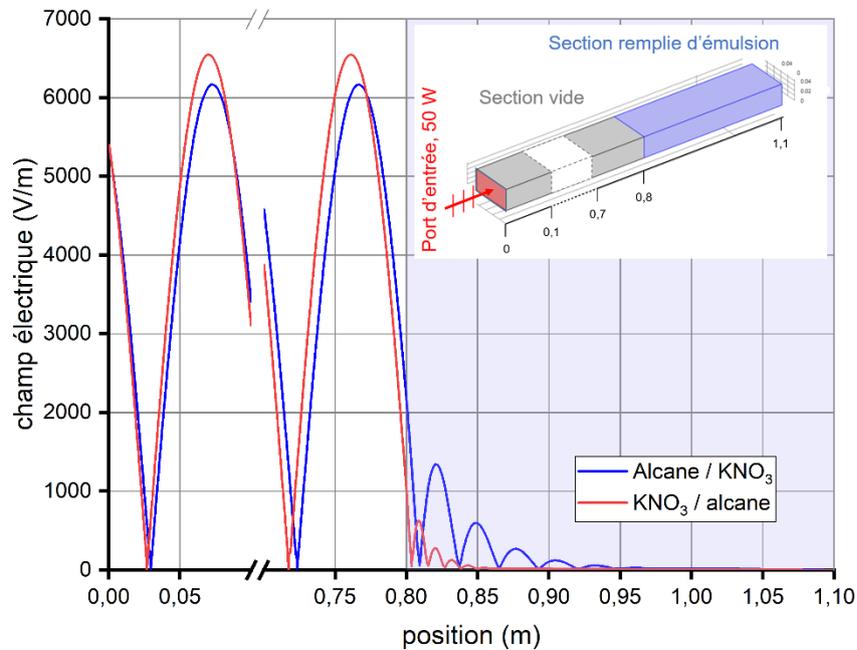


Figure 6-1 : Valeur absolue du champ électrique instantané au centre du guide en fonction de la distance au port d'entrée, la portion bleutée du graphique correspond à la section de guide occupée par les émulsions.

Une première vérification peut être faite en constatant que le champ à 110 cm est nul : il n'y a pas de propagation dans le sens des x croissants et les équations des longueurs d'onde et de pénétration présentées plus haut sont valides. Les deux milieux étudiés sont susceptibles de s'échauffer sous micro-ondes (de par la présence d'un champ électrique non nul dans un matériau de permittivité imaginaire non nulle), en revanche, comme énoncé précédemment, les différences de permittivité amènent à une différence drastique de puissance absorbée : en particulier, les distances de pénétration restreintes dans les émulsions dont la phase aqueuse possède un fort contenu ionique peuvent limiter le caractère volumique du chauffage : On visualise aisément cette différence entre les longueurs de pénétration.

Une autre remarque, corollaire de la première : le champ électrique dans la section en air est plus intense dans le cas $\text{KNO}_3/\text{Alcane}$, puisque résultat de la superposition d'un champ incident identique au cas $\text{Alcane}/\text{KNO}_3$, et d'un champ réfléchi plus important.

6.1.2 Géométrie cylindrique

La deuxième géométrie étudiée consiste en un cylindre d'émulsion placé en travers du guide d'onde. Cette géométrie sert de première approximation pour l'étude de systèmes réels, tels que la colonne décrite au Chapitre 5. Plusieurs rayons de cylindre sont considérés entre 0,5 et 2 cm. Comme la propagation des ondes se fait jusqu'au fond du guide, la position de ce fond de guide est aussi ajustée sur plus d'une longueur d'onde, afin de maximiser la puissance absorbée (rôle joué par le piston d'accord en pratique).

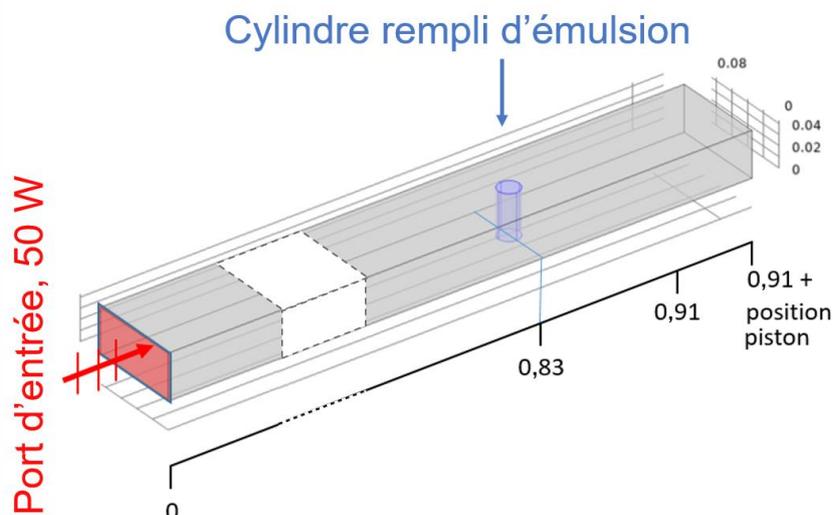


Figure 6-2 : Schéma présentant la géométrie simulée avec un cylindre d'émulsion placé au centre du guide d'onde.

On présente ci-après des cartes de champs électrique et de puissance dissipée, dans un plan orthogonal au cylindre d'émulsion, à mi-hauteur du guide.

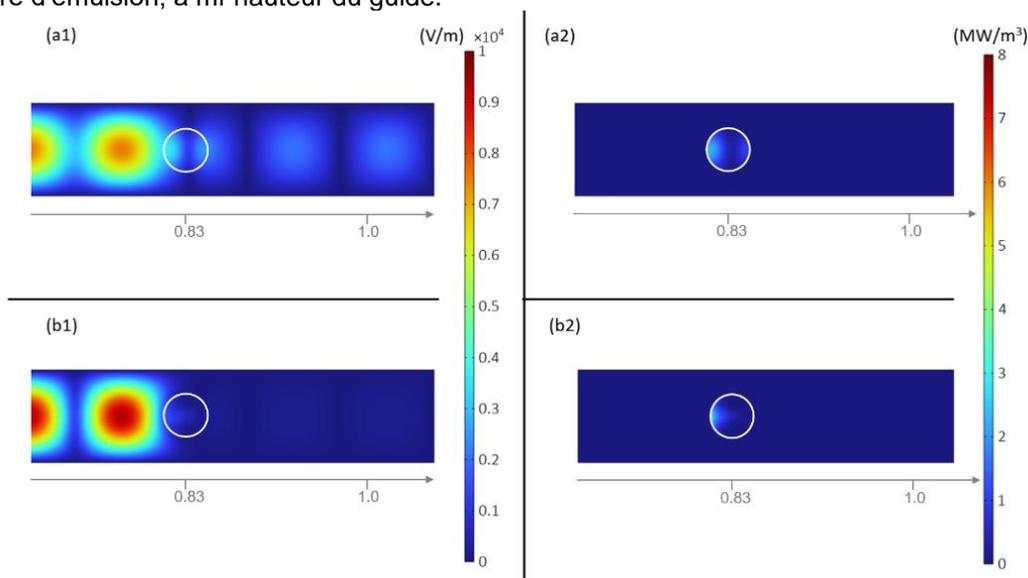


Figure 6-3 : Champ électrique (gauche) et puissance dissipée (droite) dans la cavité et le cylindre d'émulsion pour les émulsions Alcane/KNO₃ (a) et KNO₃/Alcane (b). Rayon du cylindre = 0,02 m.

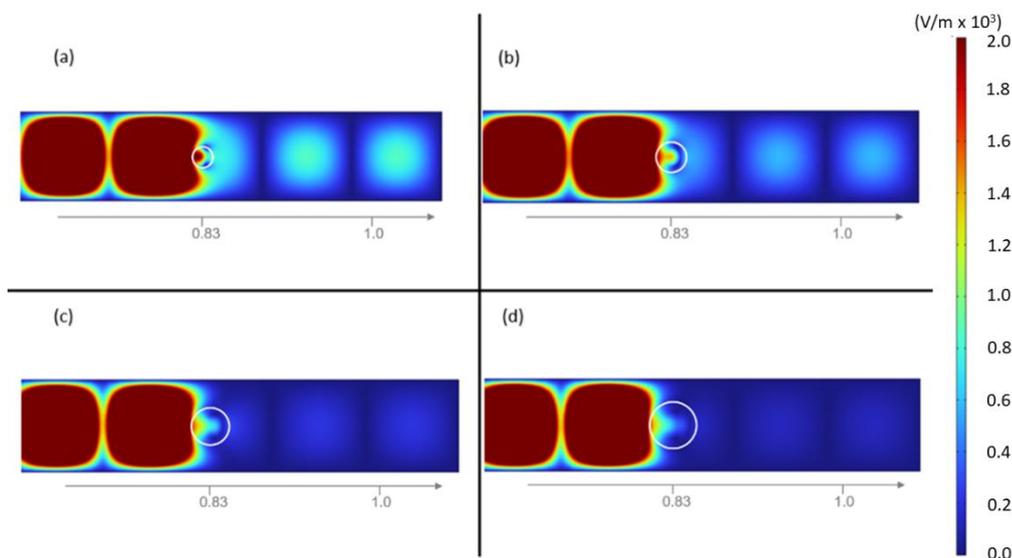


Figure 6-4 : Effet du rayon du cylindre. Champ électrique dans et autour d'un cylindre de KNO₃/Alcane ($\beta = 0,72$) obtenu pour des rayons de (a) 0,01m, (b) 0,014 m, (c) 0,018 m, and (d) 0,022m.

La Figure 6-3 compare les intensités de champ électrique obtenues avec les deux types d'émulsion, la Figure 6-4 illustre elle l'effet de la variation de diamètre du cylindre. Le Tableau 17 liste les puissances maximales absorbées en fonction du diamètre du cylindre, la puissance rapportée correspondant à un réglage optimal du piston.

	Rayon du cylindre			
	0,5 cm	1 cm	1,5 cm	2 cm
Alkane / KNO ₃ 0,9	40,4	49,4	47,9	42,1
KNO ₃ / Alcane 0,72	23,0	27,9	23,4	21,8

Tableau 17 : Résumé des puissances maximales absorbées (W) dans les émulsions étudiées (correspondant à un réglage optimal du piston). La puissance incidente est identique dans tous les cas (50 W).

Par ses permittivités plus élevées, l'émulsion KNO₃/Alcane empêche le champ électrique de se propager à droite du guide d'onde, bien que les cylindres n'occupent qu'une petite partie du guide d'onde. En l'absence de champ électrique à proximité du piston d'accord, le déplacement de celui-ci n'a pas d'influence sur la puissance absorbée. Ce résultat souligne la dépendance de la "géométrie idéale" aux permittivités des émulsions qu'elle doit accueillir. Pour l'émulsion Alcane/KNO₃, les microondes se propagent au travers

de l'échantillon, rendant possible l'accord par le piston. En fonction du diamètre du cylindre, les puissances optimales absorbées varient entre 80,8% et 98,8% de la puissance incidente. La Figure 6-4 montre que les plus grands cylindres empêchent le champ de se propager au-delà de l'échantillon, réduisant l'accord possible par le piston. Globalement, les échantillons possédant de trop hautes permittivités, ou occupant un volume trop grand dans la cavité, empêchent la propagation des ondes vers l'arrière de celle-ci et par la même la possibilité d'un accord optimal entre charge (échantillon) et applicateur.

6.1.3 Conclusion pour les simulations "simplifiées"

Les résultats de ces premières simulations montrent que, dans le cadre d'un traitement en guide d'onde (donc monomode), le chauffage ne sera effectif que sur des échantillons de dimensions comparables aux longueurs de pénétration. Ce constat est d'autant plus important que les phases aqueuses employées ne contiennent que 1 mol par litre de KNO_3 (et donc 1 mole par litre de K^+ et 1 mole par litre de NO_3^-), valeurs faibles comparées aux solutions réelles d'extraction, pouvant contenir jusqu'à 6 mol/L de HNO_3 .

En revanche, l'étude de la coalescence sous micro-ondes à une échelle laboratoire, dans une colonne de quelques centimètres de diamètre, est bien envisageable comme le montre nos résultats.

Pour améliorer la représentativité de ces simulations vis-à-vis des expériences dans un premier temps, puis leur caractère prédictif de l'application de micro-ondes à un décanteur intensifié dans un second temps, des simulations de la puissance déposée dans un décanteur avec trois régions matérielles distinctes (phase organique, émulsion, et phase aqueuse) doivent être réalisées. De plus, dans la préfiguration d'un décanteur intensifié, il faudra autant que possible s'assurer que la puissance micro-ondes déposée l'est dans une région restreinte autour de l'interface de coalescence, où elle est mise à contribution pour intensifier la séparation. Les opérations réelles de séparation liquide-liquide impliquent également une épaisseur variable d'émulsion dans le décanteur, pouvant aller typiquement jusqu'à quelques centimètres.

6.2 Simulations de la géométrie de laboratoire

Dans ce sous chapitre, on souhaite utiliser COMSOL Multiphysics pour retrouver les mesures de puissances absorbées lors des expériences de démulscification sous micro-ondes, ainsi que d'étudier l'homogénéité du dépôt de puissance dans l'installation décrite au Chapitre 5. L'objectif final étant bien sûr de valider COMSOL Multiphysics, ainsi que les mesures de permittivités effectuées, comme outil de prédiction du chauffage micro-ondes des émulsions.

La géométrie est intégralement tirée de l'expérience réelle présentée au Chapitre 5, les seules simplifications étant :

- Le guide d'onde est tronqué en aval de l'isolateur.
- La colonne est tronquée, approximativement à 10 cm de la fin des cheminées.

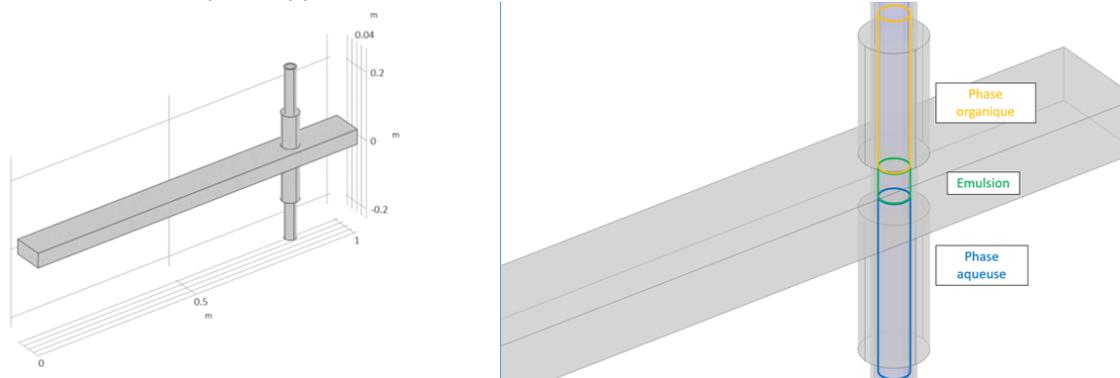


Figure 6-5 : Géométrie réelle tronquée pour l'étude COMSOL, Géométrie complète à gauche, détail de la zone d'application à droite

Comme pour le cas précédent, on s'intéresse ici principalement à la fraction de puissance absorbée, la puissance incidente est donc fixée à 50W. Les permittivités utilisées sont dans un premier temps les mêmes que dans les simulations précédentes, issues directement des mesures décrites au Chapitre 4.

6.2.1 Phase aqueuse continue

Afin de correspondre au mieux aux situations réelles, on choisit une épaisseur d'émulsion de 2 centimètres (hauteur fréquemment observée lors des essais de séparation sous micro-ondes avec chauffage, en mode aqueux continu comme organique continu) pour le mode phase aqueuse continue. Le contenu de la colonne est séparé en trois régions de permittivités homogènes (régions aqueuse, d'émulsion, et organique).

Comme pour les simulations précédentes, on parcourt une plage de longueurs de piston de l'ordre d'une demi-longueur-d'onde, afin de couvrir toutes les situations (accord satisfaisant ou non). On distingue également deux calculs pour les puissances absorbées ; la puissance absorbée uniquement par l'émulsion, cylindre de hauteur 2 cm centré dans le guide d'onde, et celle absorbée par l'ensemble des trois zones remplies de fluides :

Longueur piston (m)	Puissance dissipée, émulsion (W)	Puissance dissipée, fluides (W)	P_{abs}/P_i
0,1	14,23	46,91	0,938
0,11	13,78	46,63	0,933
0,12	13,29	44,95	0,899
0,13	12,90	42,92	0,858
0,14	12,64	40,89	0,818
0,15	12,56	39,13	0,783
0,16	12,83	38,52	0,770
0,17	13,61	40,89	0,818
0,18	14,26	45,31	0,906

Tableau 18 : Puissances dissipées en géométrie réelle, fonctionnement aqueux continu

Par rapport à la situation fictive étudiée en Section 6.1, ici, une grande fraction de la puissance totale est absorbée. Les travaux préliminaires présentés en Section 6.1.2 avaient montré qu'un cylindre rempli d'émulsion de dimensions raisonnables (n'occupant qu'une petite partie de la section du guide) et placé dans le guide d'onde permettait d'obtenir des puissances absorbées satisfaisantes. Ici en revanche, seulement un tiers de la puissance dissipée l'est dans le volume de l'émulsion. Cette distribution est cohérente avec les mesures de fuite d'onde effectuée en amont de l'emploi de la colonne : on avait en effet mesuré des fuites d'onde localisées dans les cheminées, en particulier lorsque la colonne est remplie de phase aqueuse. Ces fuites sont le résultat de la propagation d'une partie du champ E.M. le long des cheminées. Celles-ci sont conçues pour ne pas propager d'onde lorsqu'elles sont remplies d'air, mais le contenu aqueux permet cette propagation lors de la présence de la colonne (voir la Figure 6-6, qui illustre cet effet, et notamment la différence de propagation dans les cheminées haute (en phase organique) et basse (en phase aqueuse)).

Il existe bien une position optimale du piston permettant d'absorber un maximum de puissance (46,91 W absorbés dans les fluides pour $L=0,10$ m). Cette position correspond également à un maximum de puissance absorbée par l'émulsion. Ce constat conforte la décision de maximiser la puissance absorbée en jouant sur le piston d'accord lors des essais décrit au Chapitre 5 : d'après ces simulations, c'est également la situation qui maximise la puissance absorbée par l'émulsion dense.

On présente sur la figure suivantes les distributions de champ électrique (haut) et de puissance (bas) pour les cas de puissance absorbée maximale (gauche) et minimale (droite) dans l'émulsion.

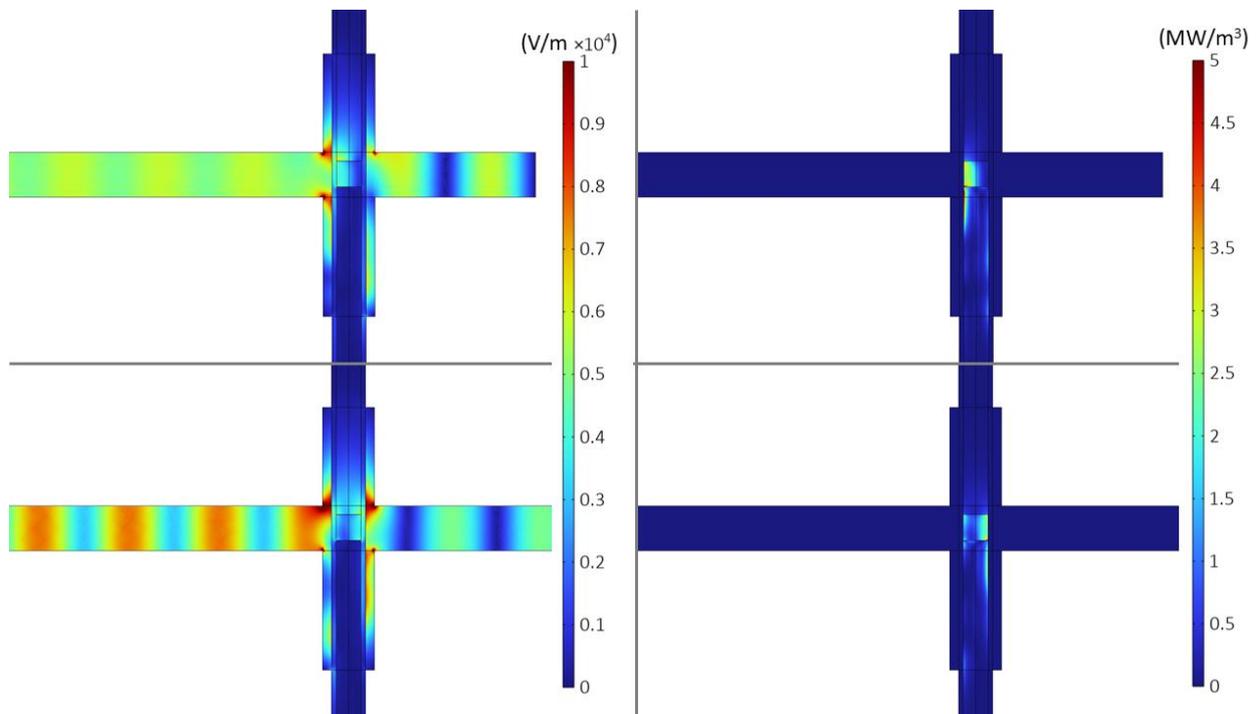


Figure 6-6 : Norme du champ électrique (gauche, 10 kV/m) et puissance dissipée (droite, 5MW/m³) pour deux réglages du piston (0,1 haut correspondant au max de puissance absorbée, 0,15 bas correspondant au min de puissance absorbée), phase aqueuse continue.

De ces premières simulations de la géométrie réelle en phase aqueuse continue, plusieurs commentaires peuvent être faits : dans les deux situations montrées ici, le chauffage n'est pas homogène, avec dans le premier cas une dissipation de puissance concentrée du côté onde incidente, et du côté onde réfléchie dans le second cas.

6.2.2 Phase organique continue

Encore une fois, l'épaisseur d'émulsion est prise égale à 2 cm, telle que mesurée en fonctionnement normal lors des essais avec chauffage micro-ondes.

On étudie dans un premier temps, l'influence de la position du piston et l'optimisation de la puissance absorbée.

Longueur piston (m)	Puissance dissipée, émulsion (W)	Puissance dissipée, fluides (W)	% _{absorbé}
0,10	17,32	45,24	0,905
0,11	16,95	43,57	0,871
0,12	16,02	42,85	0,857
0,13	15,18	42,71	0,854
0,14	14,52	42,93	0,859
0,15	14,03	43,46	0,869
0,16	13,87	44,40	0,888
0,17	14,55	45,76	0,915
0,18	16,47	46,25	0,925

Tableau 19 : Puissances dissipées en géométrie réelle, fonctionnement organique continu

Encore une fois, on remarque qu'une grande fraction de la puissance incidente est absorbée, en comparaison avec le cas fictif du guide rempli présentée en section 6.1.1. En mode organique continu, et dans cette géométrie, il apparaît qu'un compromis est à trouver entre puissance totale absorbée, et puissance absorbée par la partie émulsion ; en effet, le maximum de puissance absorbée toutes zones confondues (46,25 W absorbés au total pour L= 0,18m) n'est plus obtenu pour la même longueur de piston au maximum de puissance absorbée par l'émulsion (17,32 W absorbés dans l'émulsion pour 0,1 m).

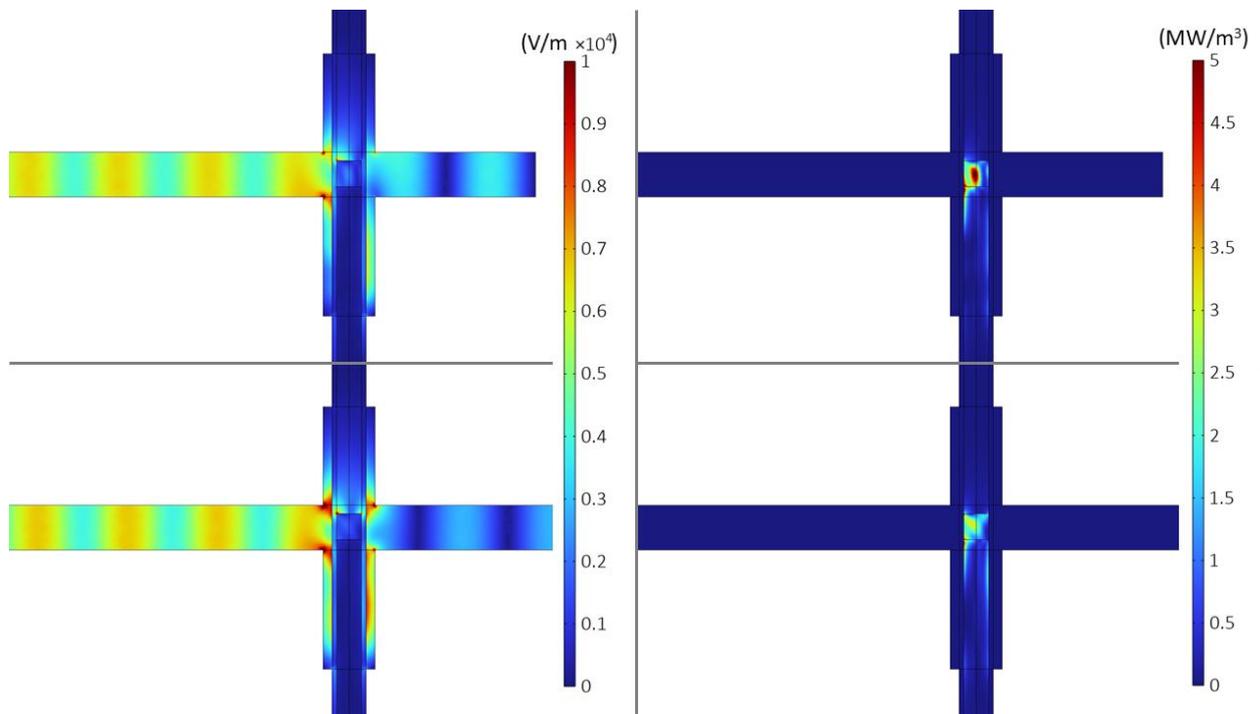


Figure 6-7 : Norme du champ électrique (gauche, 10kV/m) et puissance dissipée (droite, 5MW/m³) pour deux réglages du piston (0,1 haut correspondant au max de puissance absorbée, 0,16 bas correspondant au min de puissance absorbée), phase organique continue.

On peut également faire plusieurs remarques communes aux deux modes de fonctionnement : Les tracés de champ électrique montrent une propagation du champ le long de la colonne en bas : la présence de solution de KNO₃ 1M favorise cette propagation qui n'existe presque pas en haut. Cette prédiction d'une propagation des ondes le long de la cheminée du bas, contenant de la phase aqueuse, est cohérente avec les mesures de fuite de puissance micro-ondes effectuées sur l'installation réelle : on a pu constater, lors de la mise en route de l'installation et des premières expériences avec micro-onde, des fuites de puissance plus importante côté phase aqueuse.

Ce dépôt d'énergie, au sein de la cheminée basse, dans la phase aqueuse seule va en revanche rendre complexe l'interprétation des températures mesurées (pour rappel, une mesure est effectuée au milieu de la zone de coalescence (T₃), une en sortie de colonne / entrée d'échangeur (T₂), une en entrée de colonne (T₁).

En phase aqueuse continue, cet apport de puissance dans la zone aqueuse a lieu en amont de la mesure en zone dense (T₃), dans ces circonstances, l'écart T₃ – T₁ devrait être adapté à l'estimation de puissance thermique, la mesure T₃ étant situé en aval de tout l'apport de puissance. L'estimation de puissance devrait ainsi être peu perturbé par les pertes thermiques. A l'inverse, en phase organique continue, cet apport de puissance dans la zone aqueuse a lieu en aval de la mesure T₃. La différence entrée-sortie (T₂-T₁) sera alors plus adaptée à l'estimation de la puissance thermique, bien que plus sensible aux pertes thermiques du fait de la longueur totale de tuyauterie séparant les deux points de mesure.

6.2.3 Comparaison des puissances absorbées : Mesures vs. Simulation

Dans un premier temps, on souhaite comparer les puissances mesurées par les coupleurs (et en particulier le taux de puissance absorbée) aux puissances simulées avec COMSOL. Deux séries de points représentatifs de la situation simulée, ont été extraites des mesures de puissances effectuées lors des essais de coalescence sous micro-onde :

- En fonctionnement aqueux continu : la série du 17-03 présentée en Figure 5-5, et en particulier ses points 13200 à 13800, correspondant à l'essai sous chauffage micro-ondes à 3800 mL/h et 2 centimètres d'émulsion dense. Les températures mesurées lors de ces points sont relativement stables.
- En fonctionnement organique continu : la série du 08-03 présentée en Figure 5-9, et en particulier ses points 16454 à 17054, correspondant à l'essai sous chauffage micro-ondes à 4000 mL/h et une hauteur d'émulsion dense proche de deux centimètres. Encore une fois, les températures sont relativement stables lors de cet essai.

On calcule alors les puissances absorbées mesurées par les coupleurs comme la différence entre les valeurs de puissance incidente et réfléchie, et les puissances simulées par COSMOL seront reprises de la section précédente. On ajoute également aux comparaisons les puissances thermiques calculées par le biais des températures mesurées, et de l'Équation 5-1.

Aqueux continu (17-03) :

La fraction de puissance absorbée sur l'essai est proche, d'après les mesures de puissance micro-onde, de 99,9%. Pour les simulations, le pourcentage de puissance absorbée allait de 85% avec l'accord charge – magnétron le plus défavorable, à 94% avec l'accord le plus favorable.

Sur le même essai, les températures enregistrées en entrée de colonne (T_1) et dans la zone dense (T_3) permettent de calculer la puissance thermique reçue par la phase organique circulante. La moyenne de la puissance thermique calculée par cette méthode sur la période considérée est de 13.7 W, soit 41% de la puissance incidente de 32 W dans cette expérience.

Organique continu (08-03) :

Ici, la fraction de puissance absorbée d'après les mesures de puissance micro-ondes sur l'essai est de 99,6%. Pour les simulations, le pourcentage de puissance absorbée allait de 77% avec l'accord charge – magnétron le plus défavorable, à 93% avec l'accord le plus favorable.

Sur le même essai, les températures enregistrées en entrée de colonne (T_1) et en entrée d'échangeur / sortie de colonne (T_2) permettent de calculer la puissance thermique reçue par la phase aqueuse circulante. Ce choix des points de mesure de température se justifie par la distribution de puissance obtenue par simulation : une partie non négligeable de la puissance est apportée au fluide en aval de la zone dense dans ce mode de fonctionnement. La moyenne de la puissance thermique calculée par cette méthode sur la période considérée est de 65,2W, soit 66% de la puissance incidente, très légèrement inférieure à 100W dans cette expérience.

Les expériences ayant été réalisées en tentant de maximiser le taux de puissance absorbée grâce au piston d'accord, les fractions de puissance absorbées mesurées et simulées aux meilleurs accords charge-magnétron sont assez cohérentes. Une explication possible de l'écart est à trouver dans la sensibilité des capteurs de puissance : les valeurs de puissance réfléchie sont faibles, parfois inférieure au seuil (la valeur non nulle la plus faible enregistrée est de 0,18W), en particulier dans l'essai aqueux continu se déroulant à faible puissance incidente.

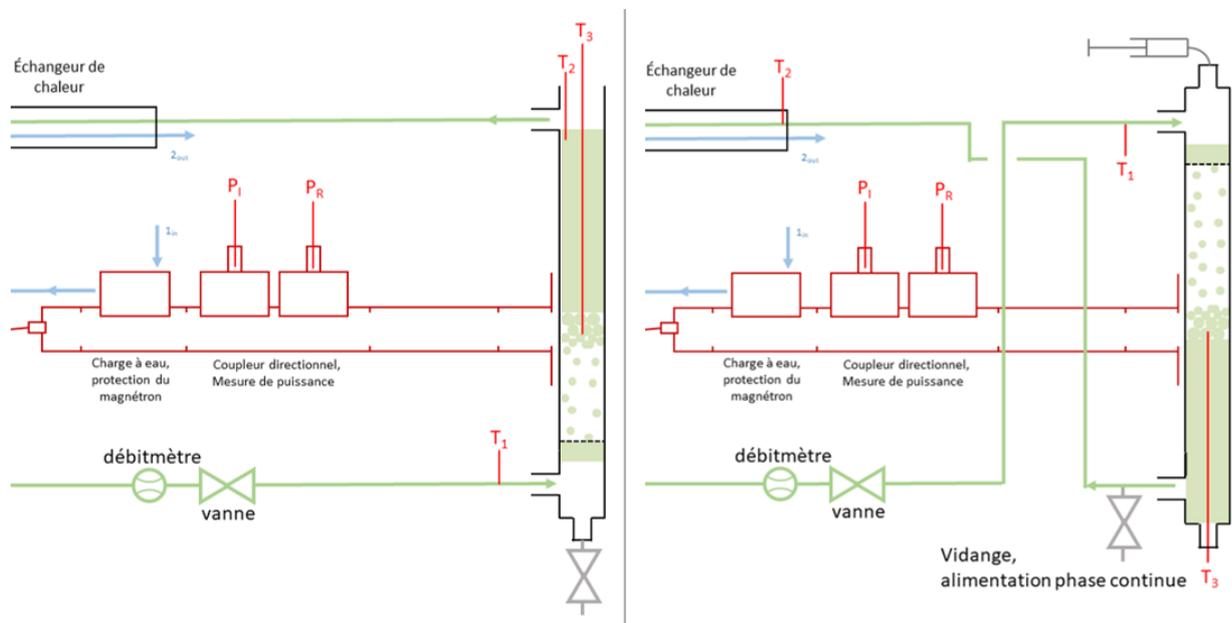


Figure 6-8 : Rappel de la position des mesures de température dans l'installation expérimentale.

Les mesures de température, qu'elles soient utilisées pour se faire une idée de l'évolution des paramètres physico-chimiques à l'intérieur de l'émulsion, ou pour vérifier les puissances effectivement absorbées par les fluides, laissent globalement à désirer. Le centrage de la sonde (T_3) dans le fût de colonne était convenable en fonctionnement aqueux continu (colonne ouverte au sommet favorisant la pose d'une sonde), mais non garanti en fonctionnement organique continu (insertion par le bas de colonne nécessairement fermé). La sonde de mesure de T_2 , bien positionnée en sortie de colonne en fonctionnement aqueux continu, a dû être déplacée à l'entrée de l'échangeur de chaleur (ajoutant des

pertes thermiques non prises en compte dans le calcul précédent). Les échanges de chaleur entre la colonne et l'air environnant ne sont également pas pris en compte. De surcroît, la mesure de température T_3 , se faisant en zone d'irradiation micro-onde, est soumise à la fluctuation de la puissance reçue localement, ainsi qu'à l'arrivée de gouttes « froides » depuis la zone de sédimentation.

Fractions de puissance absorbée, FAC			Fractions de puissance absorbée, FOC		
Simulée	Mesurée	Estimée (Équation 5-1)	Simulée	Mesurée	Estimée (Équation 5-1)
0,85 – 0,94	0,99	0,41	0,77 – 0,93	0,99	0,66

Tableau 20 : Résumé des fractions de puissance absorbées telles que simulées, mesurées, et estimée

Globalement, les puissances absorbées prédites par les simulations COMSOL semblent en accord, en ordre de grandeur au moins, avec les mesures de puissances obtenues sur le montage expérimental. Si les puissances estimées avec l'Équation 5-1 sont éloignées des puissances simulées et mesurées, cette équation ne prend pas en compte les pertes thermiques, les échanges entre fluides et colonne, et entre colonne et air, expliquent ces différences.

6.2.4 Ouverture

Si on a pu, dans ce chapitre, confirmer un accord partiel entre les simulations réalisées sur COMSOL et mesurées lors des expériences de coalescence sous micro-ondes, certaines difficultés dans les mesures d'une part, et les simulations d'autre part, compliquent l'analyse des résultats obtenus.

On l'a vu dans la section précédente, les puissances simulées avec COMSOL, mesurées avec les capteurs de puissance micro-ondes, et estimées à partir du bilan thermique, ne sont qu'en accord partiel. Une première différence est à trouver dans le « contenu » de la colonne simulée : les permittivités équivalentes des émulsions ont été mesurées sur des émulsions générées avec le LDC-1 : les gouttes sont donc plus petites qu'en colonne (200-300 μm contre 1 à 2 mm en colonne), les émulsions sédimentent pour une plus grande durée.

Si on a pu, au travers de l'Annexe 8.6, démontrer que le dépôt d'énergie sur un cycle du champ micro-ondes n'entraîne pas une augmentation suffisante de la température pour modifier les permittivités, par la distribution irrégulière de la puissance micro-ondes, mais également par la diffusion et advection complexe de la chaleur dans la zone dense par la phase dispersée circulante, la température est loin d'être homogène dans le séparateur, et des variations axiales, radiales, et même à l'échelle des gouttes (voir l'Annexe 8.5) sont attendues.

Pour aller plus loin, la température doit être mesurée ou estimée dans tout l'appareil, et dans les deux phases de manières différentes. En revanche, une telle description requiert la modélisation de l'advection de température dans les deux phases, et donc un modèle hydrodynamique complet de la séparation liquide-liquide. De même, l'effet de gradients de température dans l'émulsion dense, entraînant de possibles gradients de tension interfaciale, est peut-être à prendre en compte.

6.3 Vers le décanteur micro-ondes industriel

On a pu, lors des chapitres précédents, estimer la puissance déposée dans les émulsions, notamment grâce aux résultats des mesures de permittivité, ainsi qu'observer, au moins qualitativement, l'effet de ces niveaux de puissance sur la séparation des émulsions. Ces mêmes outils doivent maintenant être mis en œuvre pour le passage à l'échelle industrielle.

Les puissances absorbées dans la géométrie expérimentale employée sont satisfaisantes, à savoir que le pourcentage de la puissance qui est réfléchi est faible et qu'une partie conséquente de cette puissance est absorbée dans l'émulsion. Si une partie non négligeable de la puissance se distribue, dans les simulations avec deux centimètres d'émulsion dense, dans les autres phases (et en particulier dans la phase aqueuse), une épaisseur plus importante d'émulsion entraînerait une fraction de puissance absorbée plus importante dans le volume d'émulsion.

En revanche, la section horizontale disponible pour la séparation est assez limitée. On souhaite, dans ce chapitre, étudier des pistes permettant de concilier les besoins des deux fonctions d'un séparateur micro-ondes : former, à partir des dispersions (inévitavelmente) générées à l'étage de mélange, une émulsion dense, puis la chauffer par micro-ondes. Après avoir vu les mesures de permittivités réalisées au Chapitre 4, et surtout les profondeurs de pénétration des micro-ondes dans les émulsions typiques qui en découlent (quelques centimètres au plus), on comprend que ces deux objectifs peuvent s'opposer dans une certaine mesure : un décanteur de section horizontale plus élevée favorise, par les faibles vitesses et les grands

temps de séjour en résultant, la sédimentation et la coalescence. A l'inverse, la pénétration des micro-ondes dans l'ensemble du volume des émulsions à traiter requiert des dimensions relativement petites. La géométrie expérimentale employée, outre le fait de réutiliser des composants expérimentaux « classiques » (colonne en verre standard DN25, guide d'onde standard WR340 avec section à cheminée standard...), favorisait donc, par ses dimensions restreintes, la contrainte d'absorption des micro-ondes.

6.3.1 Contraintes liées aux permittivités

Les permittivités élevées des phases aqueuses et des émulsions limitent, on l'a vu, la fraction de puissance absorbée par les émulsions ainsi que la répartition homogène de cette puissance dans les fluides. Deux effets sont à distinguer : Les effets liés aux profondeurs de pénétration d'une part, amenant à une distribution inhomogène de la puissance déposée : forte côté incidente et faible côté transmis, ou encore forte à l'extérieur et faible à « cœur » pour des géométries cylindriques ou sphériques. D'autre part, les effets liés aux réflexions : perte de puissance absorbée car une grande partie se trouve réfléchi vers le magnétron.

Distances de pénétration

Les distances de pénétration sont courtes, dans notre exemple la composition des phases est relativement conciliante : 2 mol/L d'ions au total dans la phase aqueuse. Les distances de pénétration sont attendues plus courtes encore pour des phases aqueuses plus concentrées en ions (K^+ , NO_3^- dans notre cas). Les géométries à développer doivent donc tenir compte de ce paramètre afin de déposer l'énergie thermique au plus près des régions où se déroule la coalescence, i.e. dans la zone dense.

Matériau	ϵ'	ϵ''	λ (cm)	d_p (cm)
1 M KNO_3 26,7°C	70,43	74,25	1,32	0,49
30%TBP – 70%alkane, 22,3°C	2,70	0,41	7,42	15,86
Alkane / KNO_3 , 21°C $\beta=0,90$	4,99	2,49	5,32	3,60
KNO_3 / alkane, 21°C $\beta=0,72$	26,92	14,74	2,28	1,42

Tableau 21 : Permittivités relatives des fluides et émulsions étudiés à 2,45GHz, avec les longueurs d'onde et de pénétration correspondantes, calculées par les Équation 6-6 Équation 6-7.

Si les études sur le chauffage et la séparation des émulsions sous micro-ondes ont été effectuées à une fréquence de 2,45GHz, où les distances de pénétration sont comparables avec les dimensions de l'appareil (diamètre interne de la colonne 25 mm) une première considération à avoir lors du passage à l'échelle industrielle est celle de la fréquence employée. Dans la plage de fréquence employée pour les mesures de permittivité décrites au Chapitre 4, on trouve deux fréquences ISM (bande réservée à des usages hors communication) supplémentaires : 915MHz et 5,8GHz. De la même manière qu'on a pu calculer, à 2,45GHz, les longueurs d'onde et de pénétration par les formules :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \cos\left(\frac{1}{2} \text{Atan}\left(-\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)\right)}$$

Équation 6-6

$$d_p = \frac{-\lambda_0}{2\pi \sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \sin\left(\frac{1}{2} \text{Atan}\left(-\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)\right)}$$

Équation 6-7

On peut calculer pour ces deux autres fréquences ISM les longueurs d'onde et de pénétration avec les mêmes formules (en mettant à jour ϵ_r et λ_0) :

Matériau	ϵ'	ϵ''	λ (cm)	d_p (cm)
KNO ₃ 1M, 26,7°C	65,85	44,55	0,61	0,32
30%TBP – 70%alkane, 22,3°C	2,47	0,28	3,29	9,40
Alcane / KNO ₃ , 21°C $\beta=0.90$	4,59	1,52	2,38	2,34
KNO ₃ / Alcane, 21°C $\beta=0.72$	24,15	9,92	1,03	0,83

Tableau 22 : Permittivités relatives des fluides et émulsion étudiés à 5,8GHz, avec les longueurs d'onde et de pénétration correspondantes

Matériau	ϵ'	ϵ''	λ (cm)	d_p (cm)
KNO ₃ 1M, 26,7°C	74,12	179,21	2,83	0,67
30%TBP – 70%alkane, 22,3°C	3,19	0,54	18,28	34,73
Alcane / KNO ₃ , 21°C $\beta=0,90$	5,43	5,87	12,66	4,60
KNO ₃ / Alcane, 21°C $\beta=0,72$	35,12	30,82	5,13	2,17

Tableau 23 : Permittivités relatives des fluides et émulsion étudiés à 915MHz, avec les longueurs d'onde et de pénétration correspondantes

Les longueurs de pénétration à 915 MHz sont légèrement supérieures à celles obtenues à 2,45 GHz, en particulier en phase organique où la longueur de pénétration double avec cette réduction de fréquence. Les gains potentiels en volume de traitement sont relativement limités, néanmoins, la longueur de pénétration obtenue dans la phase organique à 915MHz permet d'envisager un doublement des dimensions traitable pour ces émulsions et produits.

On a pu, lors des chapitres précédents, estimer la puissance déposée dans les émulsions, notamment grâce aux résultats des mesures de permittivité et les simulations associées, ainsi qu'observer, au moins qualitativement, l'effet de ces niveaux de puissance sur la séparation des émulsions.

Coefficients de réflexion

Une autre conséquence des permittivités élevées des phases aqueuses est le coefficient de réflexion défavorable aux interfaces air-phase aqueuse, comme mis en évidence lors des simulations de chauffage micro-ondes avec un guide rempli (voir 6.1.1).

En effet, le coefficient de réflexion entre deux milieux pour une onde plane varie avec la permittivité des milieux en question. Les lois gouvernant ces phénomènes sont analogues à celle d'une réflexion en optique, et des réflexions importantes sont attendues lors de changement brusque de permittivité.

A priori, la présence d'une enveloppe bien choisie (et de toute manière nécessaire à l'isolation des matières dans la cavité pourrait permettre un meilleur accord de puissance).

On précise ici l'influence qu'ont les permittivités des matières à traiter sur les coefficients de réflexion aux interfaces, dans le cas simplifié de permittivités réelles uniquement. On trouve chez Pozar (Pozar, 2012) et Martinazzo (Martinazzo, 2021) les éléments classiques de transmission – réflexion aux interfaces, qui concernent des ondes planes progressives monochromatiques.

Deux cas sont encore à distinguer, en fonction de l'orientation relative de l'interface considérée, du champ électrique et du vecteur d'onde.

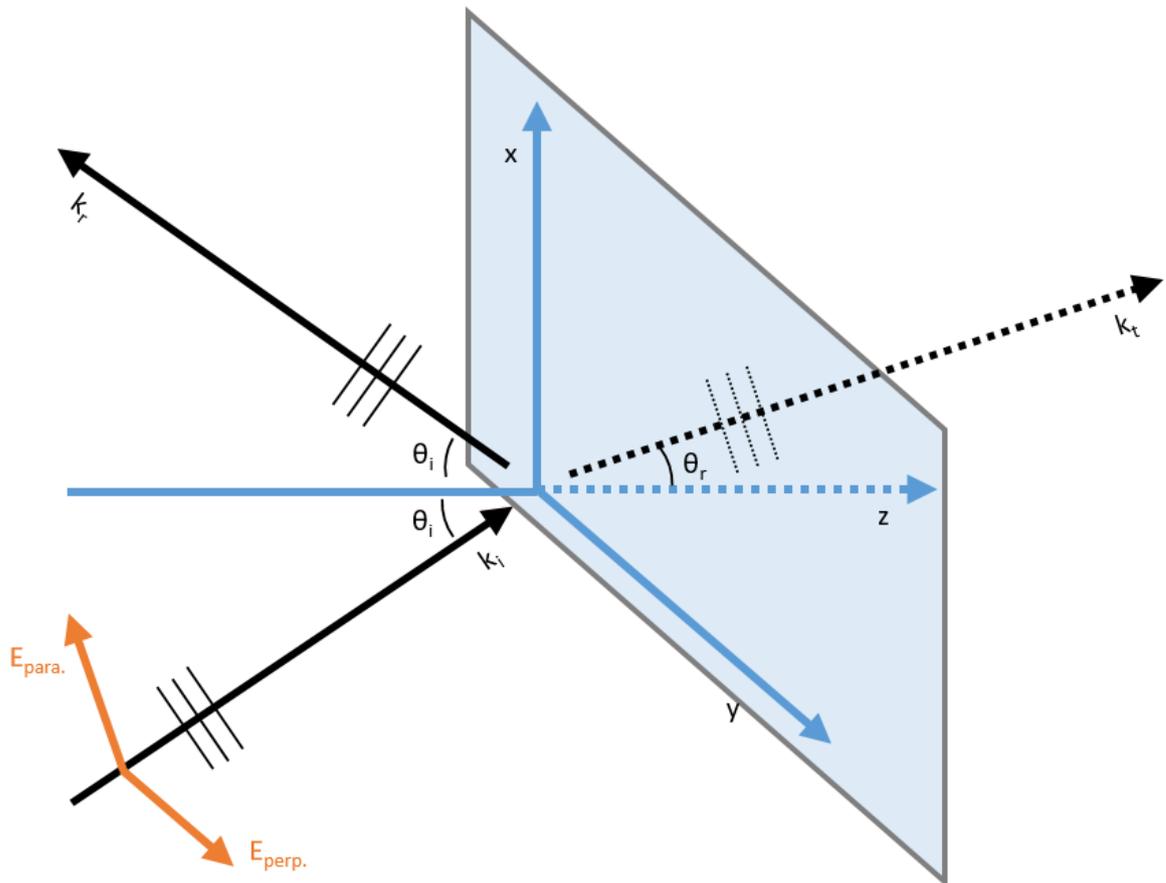


Figure 6-9 : Géométrie du problème de réflexion aux interfaces

Sans perte de généralité pour l'instant, on suppose que les vecteurs d'onde incidents, transmis et réfléchis sont contenus dans un plan (x,z). On peut alors, d'après Martinazzo ainsi que Pozar, distinguer deux cas :

- 1) Le champ électrique est lui aussi contenu dans le plan (x,z), on parle alors de polarisation parallèle.
- 2) Le champ électrique est perpendiculaire au plan (x,z).

Ces deux situations sont, en pratiques, réalisées en choisissant l'orientation relative du guide d'onde par rapport aux interfaces entre les matériaux. Les cas plus généraux peuvent être traités comme des combinaisons linéaires des deux précédents. En écrivant les conditions de continuité des champs au niveau de l'interface, les coefficients liant les amplitudes et champs incidents et transmis peuvent être écrits en fonction des permittivités des milieux.

On résume ici les résultats habituellement présentés pour les onde planes, progressives, monochromatiques :

Polarisation parallèle :

Dans cette situation, le coefficient de réflexion en amplitude s'écrit :

$$\Gamma_{\text{para.}} = \frac{|Z_m \cos(\theta_t) - Z_0 \cos(\theta_i)|}{|Z_m \cos(\theta_t) + Z_0 \cos(\theta_i)|}$$

Équation 6-8

Où Z désigne l'impédance du milieu en question, exprimée en fonction de la permittivité comme :

$$Z_{\text{matière}} = \frac{Z_0}{\sqrt{\epsilon_r}}$$

Équation 6-9

Et :

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$$

Équation 6-10

Les angles des vecteurs d'onde avec l'axe z sont liés par la loi de Descartes, identique à celle utilisée en optique classique :

$$\sin(\theta_t) = \frac{\sin(\theta_i)}{\sqrt{\epsilon_r}}$$

Équation 6-11

Dans le cas de la polarisation parallèle, il existe un angle pour lequel le coefficient de réflexion est 0, appelé l'angle de Brewster.

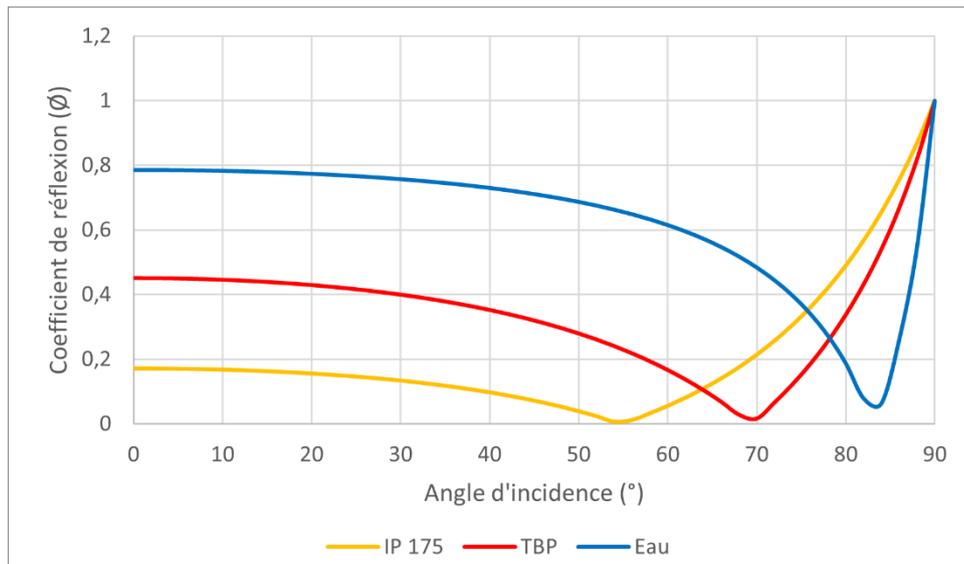


Figure 6-10 : Norme du coefficient de réflexion en fonction de l'angle d'incidence, polarisation parallèle. Exemple pour plusieurs permittivités réelles (2,0, 7,0 et 70,0)

La figure précédente fait apparaître les angles de Brewster pour trois matériaux distincts (Eau, TBP, Isane). Ces angles sont respectivement d'environ 85, 70 et 55 °. En outre, on retrouve le constat fait à partir des simulations COMSOL (et dans une moindre mesure par les expériences de chauffage avec les phases seules) que les réflexions aux interfaces augmentent avec la permittivité.

Polarisation perpendiculaire

Dans cette configuration, le coefficient en amplitude s'écrit :

$$\Gamma_{\text{perp.}} = \frac{Z_m \cos(\theta_i) - Z_0 \cos(\theta_t)}{Z_m \cos(\theta_i) + Z_0 \cos(\theta_t)}$$

Équation 6-12

Et il est apparent qu'il n'y aura pas de phénomène comparable à celui de l'angle de Brewster, au vu du numérateur de l'équation précédente.

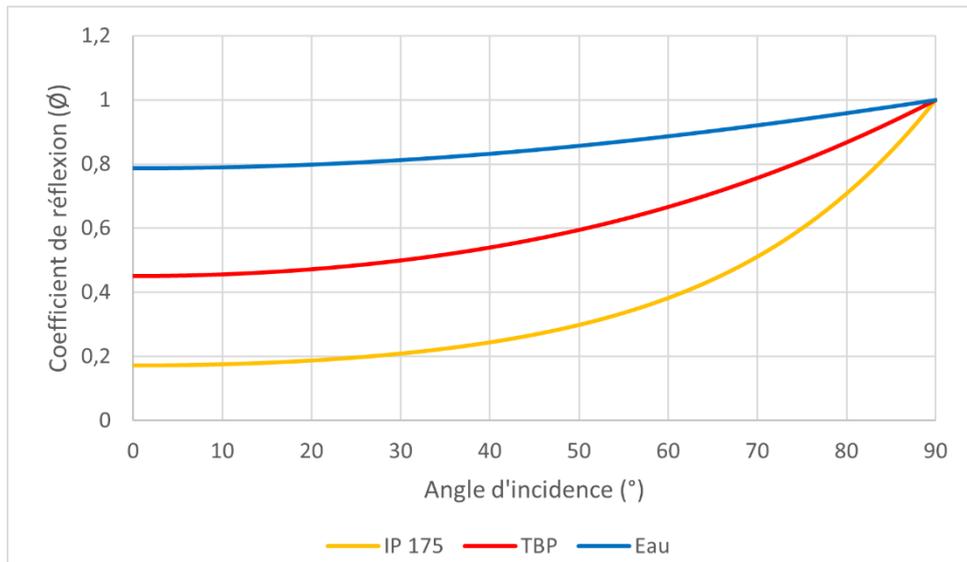


Figure 6-11 : Norme du coefficient de réflexion en fonction de l'angle d'incidence, polarisation perpendiculaire. Exemple pour plusieurs permittivités réelles (2,0, 7,0 et 70,0)

Une partie de la solution pourrait alors être de concevoir un séparateur profitant de ces coefficients de réflexion plus faibles : dans les guides d'onde employés, le champ est polarisé selon l'axe le plus court du guide, rendant possible le choix de polarisation parallèle entre l'onde et l'interface. L'existence d'angles entre le vecteur et la normale à l'interface tel que le coefficient de réflexion soit nul dans le cas de la polarisation parallèle, permet d'envisager des géométries maximisant la puissance absorbée même en l'absence de mécanismes d'accord charge-magnétron.

6.3.2 Quelques solutions « élémentaires »

Distances de pénétration

On l'a vu, les permittivités, à la fois mesurées pour une phase aqueuse de concentration en ions modérée, et pour des phases aqueuses envisagées plus concentrées encore, limitent la pénétration de l'énergie micro-ondes dans les milieux. Si les phases aqueuses présentent des coefficients de réflexion importants à leur interface avec l'air, les phases organiques présentent, elles, des coefficients de réflexion plus faibles. En fonctionnement aqueux continu, l'interface de coalescence est située juste en dessous de la phase organique : une irradiation micro-ondes « par le dessus » serait a priori idéale pour chauffer le milieu à proximité de cette interface.

Coefficient de réflexion

Nous avons discuté de la transmission de puissance à travers une interface entre deux milieux de permittivité très différente. Pour minimiser les réflexions, de manière analogue à l'optique, une solution consiste à arranger les matériaux de façon à faire traverser à l'onde un milieu présentant un gradient d'indices de réfraction. Les séparateurs liquide-liquide se prêtent particulièrement bien à cette architecture, puisqu'on s'attend à avoir, quel que soit les produits traités, une superposition d'une phase organique (de permittivité faible mais supérieure à 1), suivie d'une interface la séparant d'une émulsion (dont les permittivités évoluent progressivement vers celle de la phase aqueuse), et enfin d'une phase aqueuse. De plus, la phase organique possède a priori une interface libre avec l'air.

Comme montré par les simulations du chapitre précédent, les phases aqueuses présentent des coefficients de réflexion élevés, en particulier avec l'air. Ces phases ioniques étant généralement la phase lourde, elles seront a priori encadrées par d'autres matériaux, comme une colonne en verre, diminuant le coefficient global air-phase aqueuse. En particulier, malgré le fort contenu ionique des émulsions traitées, l'absorption de puissance était satisfaisante lors des expériences en colonne : La présence d'une enveloppe en verre borosilicate autour des matières à traiter a permis ce taux de puissance absorbée.

Guide d'onde oblique

Comme montré dans le paragraphe précédent, le coefficient de réflexion (et/ou de transmission) au passage d'une interface dépend des impédances des deux milieux, mais aussi de l'angle d'incidence entre le vecteur \mathbf{k} et l'interface considérée. En outre, deux situations distinctes sont à différencier selon que le champ \mathbf{E} sera contenu dans le plan (\mathbf{k}, \mathbf{n}) , \mathbf{n} étant la normale à l'interface, ou perpendiculaire à ce dernier.

On étudie donc une géométrie comparable au cas le plus simple du chapitre précédent, le guide est rempli de matière sur une section de longueur suffisante pour se prémunir des réflexions en fin de guide. Cette

géométrie simulée sert principalement à illustrer l'influence de l'angle entre le vecteur d'onde et la normale à l'interface, en guide d'onde.

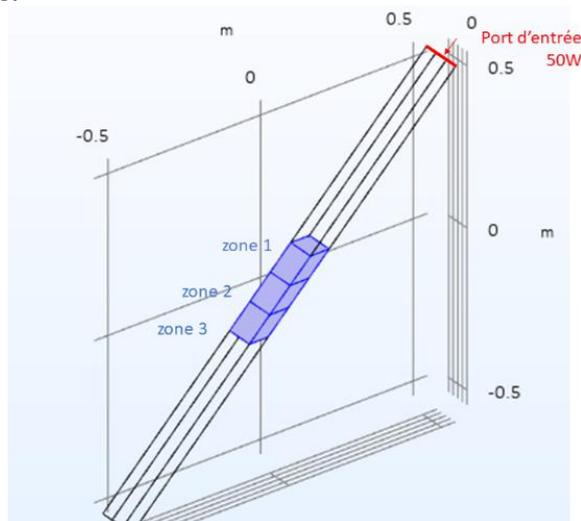


Figure 6-12 : Géométrie du séparateur incliné simplifié, les 3 zones de matière à traiter ont une épaisseur de 20/3 cm chacune.

On rappelle également ici que dans un guide d'onde WR340 à 2,45GHz, un seul mode du champ électrique se propage, dans lequel le champ électrique est en tout point parallèle avec le petit côté du guide : On peut donc, en orientant le guide comme sur le schéma précédent, réaliser une « polarisation parallèle », ou, en pivotant le guide à 90° autour de son axe central, une « polarisation perpendiculaire ».

On montre ici les résultats obtenus pour cette géométrie en « polarisation parallèle », avec des matériaux simulés correspondant aux deux situations envisagées avec les matériaux utilisés lors de la thèse : une émulsion (organique continu ou aqueux continu, issue des mesures en zone dense, en zone 2) entre les phases légères organique (en haut, zone 1), et lourde aqueuse (en bas, zone 3).

Z_1 : TBP 30% / Z_2 : KNO ₃ / Alcane, 21°C $\beta=0,72$ / Z_3 : KNO ₃				
Angle	Puissance absorbée totale (W)	Puissance absorbée zone 1 (W)	Puissance absorbée zone 2 (W)	Puissance absorbée zone 3 (W)
22,5	44,85	33,10	11,74	5,48E-04
45	47,70	37,63	10,07	7,34E-05
67,5	49,93	46,42	3,51	7,00E-08
Z_1 : TBP 30% / Z_2 : Alcane / KNO ₃ , 21°C $\beta=0,90$ / Z_3 : KNO ₃				
Angle	Puissance absorbée totale (W)	Puissance absorbée zone 1 (W)	Puissance absorbée zone 2 (W)	Puissance absorbée zone 3 (W)
22,5	44,63	29,51	14,98	0,14
45	48,08	36,63	11,40	0,05
67,5	49,93	45,87	4,06	2,5E-04

Tableau 24 : Puissances totales et dans chaque zone absorbées par les matériaux dans la géométrie en guide d'onde oblique. Superpositions phase organique – émulsion – phase aqueuse, FAC et FOC.

Si l'augmentation de l'angle entre la normale et le vecteur d'onde incidente permet bien d'optimiser la fraction de puissance traversant la première interface (air-TBP 30%), comme en témoigne la puissance totale absorbée, elle entraîne également une concentration du dépôt de puissance dans la première épaisseur (phase organique). La propagation des ondes dans la partie remplie du guide d'onde semble perturbée par l'asymétrie entraînée par l'angle d'inclinaison, et l'essentiel de la puissance est déposée dans la première épaisseur de matière simulée.

La concentration du dépôt de puissance dans la zone 1 compromet le chauffage des zones inférieures, d'autant que dans cette zone, « remplie » de phase organique, les longueurs de pénétration restent importantes. L'inclinaison progressive, si elle permet d'améliorer la transmission de puissance air-phase organique, réduit en revanche la pénétration des micro-ondes dans les autres zones. Si cette géométrie extrêmement simplifiée ne permet pas d'optimiser la puissance absorbée par la zone d'émulsion, on peut en revanche se convaincre que les phénomènes de réflexion à l'interface entre matériau dépendant de

l'angle d'incidence (qu'on a présenté dans le cadre des ondes planes, et de deux milieux semi-infinis) ont des équivalents dans le cadre d'une propagation en enceinte fermée. Même dans un guide d'onde, l'angle d'incidence semble avoir un effet sur la transmission de puissance à travers une interface.

« Fenêtre d'adaptation »

Les coefficients de réflexion augmentent avec la différence de permittivité entre les deux milieux, et on peut, en choisissant une épaisseur d'un matériau (en pratique de permittivités intermédiaires entre le matériau à traiter et l'air), minimiser les réflexions globales en superposant deux interfaces dont le produit des coefficients de transmission est supérieur au coefficient de transmission air – matériau à traiter. Pour exemple, on peut prendre une simulation comparable à celles effectuées au 6.1.1.

Toujours sous COMSOL, on simule la situation suivante ; un guide d'onde WR340 est rempli, dans sa section finale, de KNO_3 1M sur une longueur suffisante pour se prémunir des réflexions en fin de guide. Son interface avec la section remplie d'air est soit directe (air – KNO_3 1M), ou bien occupé par une « fenêtre » en verre borosilicate d'épaisseur de 2 cm (propriétés issues de la base de données COMSOL). Sous une puissance incidente toujours égale à 50W, la puissance absorbée est de 11.26 W dans le premier cas et de 26.8W dans le second. Cette solution est bien sûr déjà en œuvre dans le système expérimental décrit au Chapitre 5.

« Gradient des indices de réfraction »

En suivant la même logique qu'au paragraphe précédent, on peut imaginer un séparateur intensifié par micro-ondes où l'onde incidente serait apportée par un guide vertical, et traverserait successivement les épaisseurs de phase organique, puis d'émulsion, puis enfin de phase aqueuse. Un tel arrangement des matières à traiter minimiserait à la fois la réflexion de puissance à la première interface air – matière à traverser, mais également l'absorption de puissance à l'extérieur de l'émulsion.

6.3.3 Conclusion

Si les idées décrites dans les paragraphes précédents permettent, en théorie, de maximiser la puissance absorbée de manière passive (i.e., sans adaptateur d'impédance tel que le piston d'accord utilisé dans les expériences décrites au Chapitre 5), leur application pratique reste à étudier. En exemple, le guide d'onde oblique rempli décrit plus haut permet bien de maximiser la puissance traversant la première interface air – matière, la distribution de puissance à l'intérieur des matériaux est très inégale ; la propagation du champ est perturbée par l'asymétrie du contenu du guide d'onde, et l'essentiel de la puissance est déposée dans la première zone. Une géométrie plus complexe de la partie contenant les matières à traiter du guide, qui dépendra certainement des permittivités des matières considérées, doit être recherchée, l'objectif étant de maximiser, pour toutes les situations que pourrait rencontrer le décanteur, la puissance absorbée dans la zone d'émulsion dense : chacune de ces solutions semble pouvoir améliorer le bilan de puissance, mais leur application concrète demande une étude approfondie de la géométrie de la cavité dans laquelle se déroulera le traitement micro-ondes.

7 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Grace à la bibliographie effectuée en entrée de thèse, et avec l'existence de séparateurs de phases radiofréquences en opération dans l'industrie pétrolière, il apparaissait qu'une application des micro-ondes à l'intensification de la séparation des phases était envisageable. Jusqu'ici, les quelques études effectuées pour appliquer cette méthode d'intensification aux procédés d'extraction liquide-liquide étaient principalement effectuées en batch. Certaines études mentionnent les permittivités des émulsions et dispersions, et s'attachent à les mesurer, mais pas dans le cadre de l'intensification de leur séparation. Les seules études se rapprochant d'un traitement continu sous micro-ondes des émulsions en vue de leur séparation étaient celles de Binner et al., effectuées de manière semi-continue (chauffage en continu lors du transfert vers le « séparateur » qui fonctionne lui en « batch »). Cette étude mettait en revanche déjà en œuvre une colonne classique traversant un guide d'onde, combinée avec le séparateur modèle présenté par Kopriwa, ces deux idées ont mené au séparateur intensifié présenté dans cette thèse, dont la principale innovation est de procéder à l'irradiation de la zone d'émulsion dense directement.

Les études effectuées avec ce « séparateur modèle intensifié par micro-ondes » ont montré l'intérêt d'un chauffage micro-ondes pour aider à la démulscification des émulsions issues d'opération d'extraction liquide-liquide. Le Chapitre 5 présente en particulier des résultats de démulscification obtenus à des températures modérées (de l'ordre de 50°C maximum, avec un ΔT entrée sortie de 30°C maximum). Le choix, effectué en début de thèse, de s'intéresser à l'intensification de la coalescence même, en chauffant par micro-ondes une zone dense formée en continu, est une originalité en comparaison des études décrites dans la bibliographie. Nous avons observé une dynamique rapide de diminution de la zone dense lors de l'irradiation, comme l'attestent les variations de hauteur sur 10 secondes de chauffage, puis de refroidissement lors des expériences à puissance hachée. Ceci permet d'entrevoir la possibilité de traiter des problèmes transitoires de séparation des phases, ce qu'un chauffage et une séparation séquentielle (chauffage dans un premier temps, puis séparation dans un second, en particulier par un chauffage des fluides avant leur entrée dans le séparateur) ne permettent pas avec la même flexibilité. De même, le chauffage direct de la zone dense pourrait réduire les besoins en énergie thermique, en ne chauffant que le flux de phase dispersée traversant le séparateur (dans une colonne, typiquement, la zone de désengorgement n'est traversée que par un flux de phase dispersée).

En début de thèse, il était prévu de chauffer les différents matériaux employés à des températures allant jusqu'au plus bas des points éclairés des produits utilisés, environ 60°C, voir même plus. Un inertage à l'azote avait même été envisagé. Les températures mesurées dans les zones denses (et à fortiori en sortie de colonne) lors de l'emploi de la colonne, n'ont jamais excédé 45°C, avec des résultats tout à fait satisfaisants en termes d'intensification de la séparation.

On a donc pu valider, avec l'emploi de cet équipement à échelle laboratoire, l'influence positive des micro-ondes sur la séparation des émulsions issues d'opérations d'extraction liquide-liquide. Ces résultats ont toutefois été obtenus avec une géométrie particulièrement adaptée à l'absorption de puissance par le système (faibles dimensions notamment). Afin d'aller vers l'industrialisation de cette méthode d'intensification de la séparation, des géométries de dimensions supérieures doivent être développées. Préliminairement, les permittivités des fluides doivent être mesurées afin de déterminer les longueurs de pénétration, ainsi que les coefficients de réflexion avec différents matériaux. En particulier, le contenu ionique de la phase aqueuse détermine dans une large mesure les longueurs de pénétration dans les émulsions. Le contenu général en phase aqueuse détermine lui les coefficients de réflexion aux interfaces.

Concernant les mesures de permittivité, le modèle de Hanai, employé lors de cette thèse, donne des résultats satisfaisants. En particulier, en généralisant la résolution proposée par Erle, on a pu prédire des permittivités satisfaisantes sur une large plage de fréquences. Le modèle de Hanai permet de prédire, à partir des permittivités des phases seules (aisément mesurables sans besoin de stabiliser les émulsions), les permittivités des émulsions et dispersions générées à partir de ces dernières sur une large plage de fractions de phase. En particulier, ce dernier semble toujours valide en dessus de la fraction de phase dispersée (0,64) à partir de laquelle des gouttes de diamètre identiques sont au contact. Une comparaison avec d'autres modèles issus de la littérature a donné lieu au choix de celui de Hanai. Comme la mesure indirecte du contenu de la colonne est d'intérêt dans les procédés d'extraction liquide-liquide, un premier résultat intéressant est la possibilité de déterminer, à partir d'une mesure de permittivité, les fractions de phase aqueuse et organique du volume de mesure pourvu qu'on connaisse les permittivités des phases seules. Si les sondes employées à cet effet présentent quelques défauts empêchant un tel emploi (nécessité de calibrer avec des standards connus difficiles à gérer dans des géométries complexes, mesure très locale), d'autres technologies de mesure (en particulier en cavité résonante) peuvent permettre de réaliser un suivi des permittivités en colonne de petit diamètre, qui mettent en œuvre des volumes de mesure plus conséquents.

On notera également l'intérêt de mesurer les permittivités sur une grande plage de fréquences : en fonction des liquides à traiter, d'autres fréquences ISM (*industrielles, scientifiques, et médicales*) que le standard micro-ondes 2,45 GHz pourraient être employées (915 MHz, 5,8 GHz, ...), ce qui modifierait les distances de pénétration en particulier. On peut envisager, comme c'est souvent le cas lors de l'industrialisation des procédés micro-ondes et radiofréquences, un changement de fréquence employée lors du changement d'échelle.

A l'aide de simulations de puissance micro-ondes absorbée avec COMSOL, on peut ainsi préfigurer la déposition d'énergie dans les différents fluides et dispersions présents dans un séparateur liquide-liquide. En reprenant les différents éléments soulevés dans la Section 6.3.2, il serait possible de concevoir un séparateur liquide-liquide intensifié par micro-ondes à échelle au moins pilote. Idéalement, pour donner suite à ce travail de thèse, on devrait développer une géométrie dans laquelle on puisse maximiser la section horizontale donnée à l'émulsion pour décanter, ainsi que la concentration des micro-ondes dans la zone d'émulsion dense : la géométrie employée dans la thèse était la plus simple envisageable pour que les mécanismes à l'œuvre soient simples (quasi 1D, un seul fluide en circulation), et que l'irradiation se déroule en zone dense.

Concernant les perspectives de recherche, la lecture d'articles en cours de thèse, mais également la difficulté rencontrée à corréler les propriétés physico-chimiques aux temps de séparation, a fait apparaître quelques axes de recherche supplémentaires. En mesurant les propriétés physico-chimiques d'équilibre, les densités et les viscosités rapportées peuvent être prises telles quelles dans les modèles de séparation. En revanche, les mécanismes à l'origine de l'évolution temporelle de la tension interfaciale (adsorption progressive de tensio-actif) jouent, d'après plusieurs articles, un rôle prépondérant dans le drainage des films (voir l'Annexe 8.3). Plus généralement, la dynamique du drainage et de la rupture éventuelle des films apparaît nettement plus complexe que les descriptions qui en sont faites dans les divers modèles, et la littérature traitant des mousses semble être plus fournie sur le thème particulier de la rhéologie interfaciale.

Si de nombreux modèles de séparation liquide-liquide existent, en particulier en réacteur fermé, leur approche « compte-goutte » centrée sur le suivi de la phase dispersée, et donc l'absence de traitement de l'écoulement de la phase continue ont poussé à chercher des modèles construits sur des bases plus « fondamentales » : L'approche « drift flux », dont le développement appliqué aux émulsions est présenté en Annexe 8.4 en combinant divers éléments de la littérature, semble être un cadre facilement manipulable pour décrire les écoulements relatifs des deux phases dans les séparateurs. A ce jour, la prise en compte de la coalescence dans ce cadre n'a pas été investigué, et seule la description de l'écoulement de phase continue est achevée.

Concernant les interactions entre micro-ondes et émulsions (ou de manière plus générale dispersions), un axe de recherche intéressant serait celui exploré dans l'Annexe 8.5 ; quelques éléments bibliographiques y sont présentés, d'après lesquels on pourrait s'attendre à avoir, lors du chauffage par micro-ondes des dispersions et émulsions, des points chauds à l'échelle des gouttes, même millimétriques. Les résultats de simulations de gouttes seules ou en couple irradiées par micro-onde, y sont également présentés : la déposition d'énergie à la surface même des gouttes pourrait également jouer sur les bons résultats de la démulsi-fication micro-ondes.

8 ANNEXES

8.1 Mesures Physico-chimiques

8.1.1 Densités

On présente ici les résultats des ajustements de l'Équation 3-1 aux mesures de densité.

IP175-KNO ₃ -TX100					
a	b	c	a	b	c
-2,357E-06	-0,0002784	1,06398	-7,143E-08	-0,0007333	0,77472

IP175-KNO ₃ -T20					
a	b	c	a	b	c
-1,429E-06	-0,0003557	1,06694	6,4286E-07	-0,0007864	0,77556

KNO ₃ -IP175-S80					
a	b	c	a	b	c
-2,786E-06	-0,0002541	1,06934	-7,857E-07	-0,0006641	0,77348

Tableau 25 : coefficients ajustés pour les systèmes IP175 KNO₃

TBP+IP175-KNO ₃ -T20					
a	b	c	a	b	c
-2,714E-06	-0,0002489	1,06458	3,0714E-06	-0,0007267	0,83142

KNO ₃ -TBP+IP175-S80					
a	b	c	a	b	c
-2,143E-06	-0,0002926	1,05962	-1,071E-06	-0,0006953	0,83892

Tableau 26 : coefficients ajustés pour les systèmes IP175+TBP KNO₃

MARCOL+IP175-KNO ₃ -S80					
a	b	c	a	b	c
-2,857E-06	-0,0002254	1,05766	-1,429E-07	-0,0006966	0,8017

Tableau 27 : coefficients ajustés pour le système KNO₃ IP175+MARCOL

TBP+IP175-NaOH âgé					
a	b	c	a	b	c
-3,167E-06	-0,000195	1,04786667	-1E-06	-0,00079	0,9121

TBP+IP175-NaOH neuf					
a	b	c	a	b	c
-3,333E-06	-0,00019	1,04683333	-1,667E-07	-0,000835	0,91196667

Tableau 28 : coefficients ajustés pour les systèmes IP175+TBP NaOH

TBP pur-KNO ₃					
a	b	c	a	b	c
-2,833E-06	-0,000265	1,08813333	-3,333E-07	-0,00087	0,99763333

Tableau 29 : coefficients ajustés pour le système TBP pur KNO₃

8.1.2 Viscosités

On présente ici les mesures de viscosités effectuées au 3.3.2.

IP175/KNO ₃ [T20]			
phase organique		phase aqueuse	
T (°C)	μ (mPa.s)	T (°C)	μ (mPa.s)
20,36	1,261	20,12	1,006
30,62	1,061	30	0,818
40,38	0,923	40,29	0,674
50,97	0,811	49,94	0,577

Tableau 30 : Viscosités pour le système IP175/KNO₃[T20]

KNO ₃ /IP175[S80]			
phase organique		phase aqueuse	
T (°C)	μ (mPa.s)	T (°C)	μ (mPa.s)
20,04	1,289	22,2	0,96
29,93	1,103	30,84	0,81
40,09	0,951	40,45	0,683
49,97	0,814	50,62	0,595

Tableau 31 : Viscosités pour le système KNO₃/IP175[S80]

IP175/KNO ₃ [TX100]			
phase organique		phase aqueuse	
T (°C)	μ (mPa.s)	T (°C)	μ (mPa.s)
20,2	1,292	20,04	1,009
30,35	1,087	29,72	0,828
39,99	0,943	39,81	0,688
50,15	0,823	49,57	0,596

Tableau 32 : Viscosités pour le système IP175/KNO₃[TX100]

IP175(70)TBP(30)/KNO ₃ [T20]			
phase organique		phase aqueuse	
T (°C)	μ (mPa.s)	T (°C)	μ (mPa.s)
23	1,671	20,05	1,006
30	1,4655	29,96	0,794
40	1,255	39,7	0,683
50	1,079	49,79	0,599

Tableau 33 : Viscosités pour le système IP175(70)TBP(30)/KNO₃[T20]

KNO ₃ /IP175(70)TBP(30)[S80]			
phase organique		phase aqueuse	
T (°C)	μ (mPa.s)	T (°C)	μ (mPa.s)
20,59	1,7	20,22	1,079
29,86	1,447	30,48	0,873
39,8	1,2635	40,18	0,736
49,44	1,0955	50,2	0,635

Tableau 34 : Viscosités pour le système KNO₃/IP175(70)TBP(30)[S80]

KNO ₃ /IP175(70)MARCOL(30)[S80]			
phase organique		phase aqueuse	
T (°C)	μ (mPa.s)	T (°C)	μ (mPa.s)
19,97	3,097	20,2	1,017
29,86	2,461	30,5	0,815
39,64	2,008	40,38	0,722
49,43	1,68	49,21	0,641

Tableau 35 : Viscosités pour le système KNO₃/IP175(70)MARCOL(30)[S80]

8.2 Mesures de permittivité en bécher agité

8.2.1 Résultats : Phase aqueuse continue

On présente ici les résultats de trois séries de mesures sur une dispersion du mélange 70% Isane 175 /30% TBP dans la solution de KNO₃ 1M.

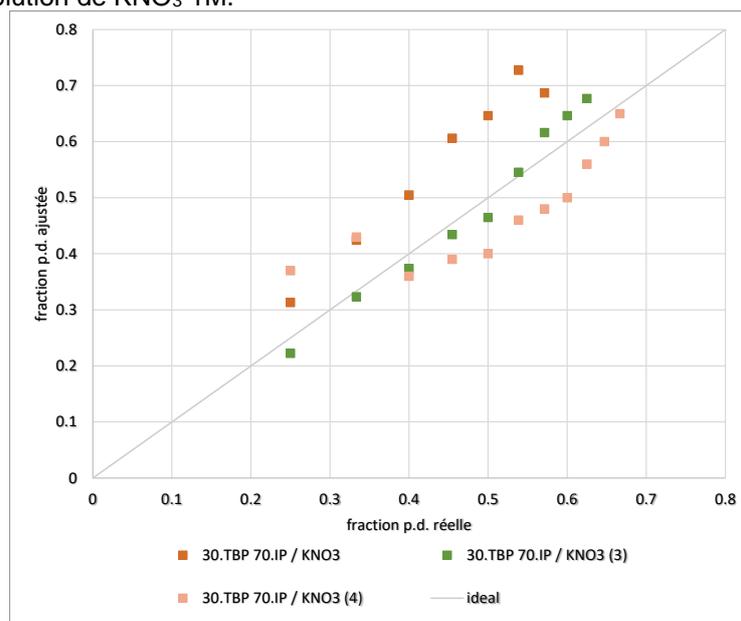


Figure 8-1 : Résumé des ajustements, TBP(30)IP175(70)/KNO₃ 1M [T20], fraction de phase ajustée vs. réellement introduite

La première série (en brun) ayant été effectu e avant les modifications port es à la tête d'agitation pour limiter l'entrainement d'air, il est probable que son écart à l'idéal soit le résultat de la présence d'air, abaissant les permittivités mesurées, se traduisant in fine par une fraction de phase dispers e (organique) ajustée excessive.

8.2.2 Résultats : Phase organique continue

On présente trois séries de mesures et ajustements pour une dispersion de la solution de KNO₃ 1M dans le mélange 70% IP175 et 30% Marcol.

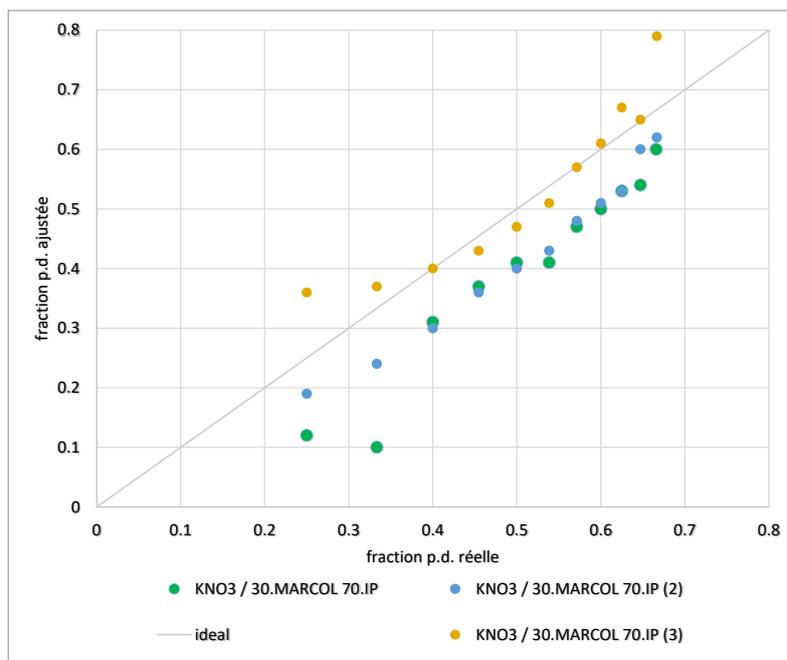


Figure 8-2 : Résumé des ajustements, KNO₃/IP175(70)MARCOL(30), fraction de phase ajustée vs. réellement introduite

Ces deux expériences ont été réalisées pour valider le modèle de Hanai face à des mesures pour lesquels la fraction de phase dispersée introduite dans le bécher est connue : on trace alors, en fonction de la fraction de phase dispersée réellement introduite, la fraction de phase dispersée ajustée avec le modèle de Hanai. Si les variations de phase dispersée ajustée sont satisfaisantes, la plupart des séries présentent un offset les éloignant de la droite attendue. Les écarts entre valeur ajustée et valeur expérimentale de la fraction de phase dispersée peuvent en partie être expliqués par des phénomènes physiques survenus au cours des mesures.

D'une part, des bulles d'air peuvent être présentes dans l'émulsion, en particulier en fonctionnement organique continue où l'agitateur, centré dans la phase organique, est proche de la surface et peut plus facilement entraîner de l'air. D'autre part, le volume effectif de phase dispersée dans l'émulsion peut être inférieur au volume introduit, par suite d'une dispersion non totale ou d'une sédimentation partielle.

Lors de ces essais, on a également pu mettre en évidence un changement brusque de permittivité des émulsions lors d'une inversion de phase (en bécher agité, passé une certaine fraction de phase critique, la phase dispersée et la phase continue échangent de rôle). Ce phénomène a en particulier empêché les mesures en bécher agité pour des fractions de phase dispersée supérieures à 0,8.

8.2.3 Résultats à 50°C

Afin de vérifier que les prédictions du modèle restent valables même à « haute » température, deux séries de mesures sont effectuées avec le bac agité sur une plaque chauffante, la température étant maintenue proche de 50°C.

La composition des émulsions est identique aux résultats en bac agité précédemment présentés ; IP175 + TBP 30% / KNO₃ en phase aqueuse continue, KNO₃ / IP175 + MARCOL 30% en phase organique continue.

L'objectif de ces mesures étant de valider qu'à température plus élevées, les modèles utilisées restent adaptés à la prédiction des permittivités.

Phase aqueuse continue

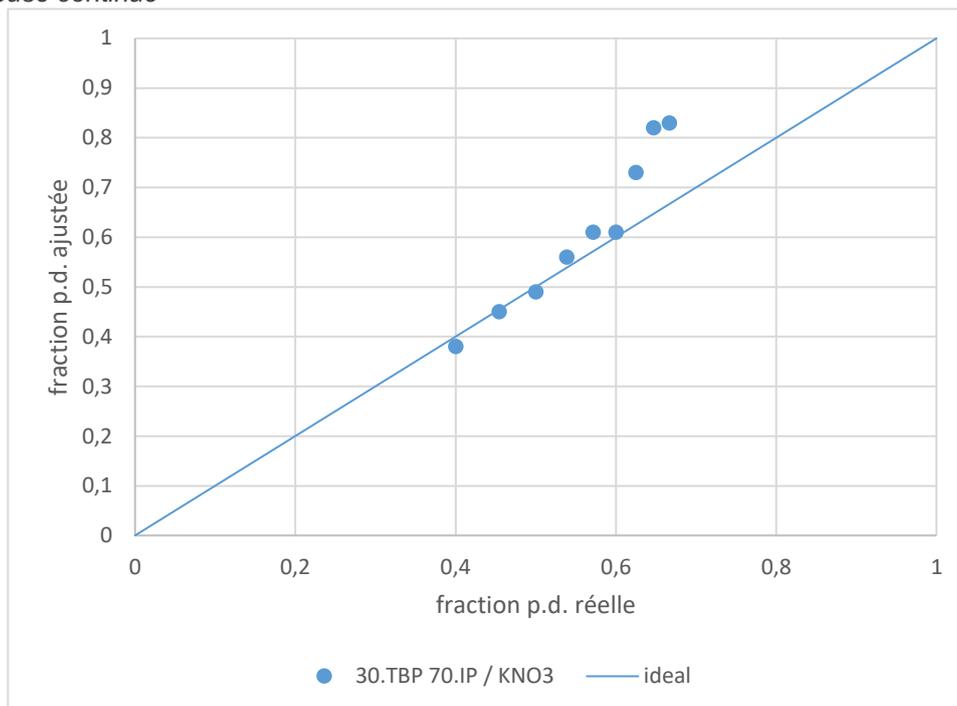


Figure 8-3 : Mesures à 50°C, IP175(70%)TBP(30%)/KNO3 1M, fraction de phase ajustée vs. réellement introduite

Les températures oscillent ici entre un minimum de 50.7°C et un maximum de 53.7°C, les ajustements étant réalisés avec les mesures effectuées sur les phases seules à 52°C.

Phase organique continue

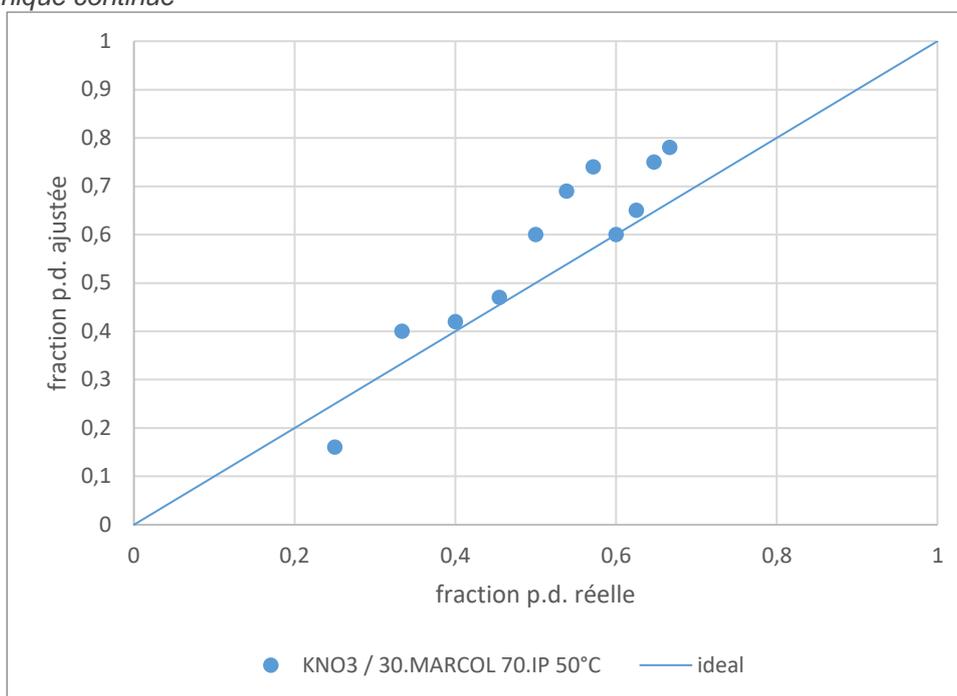


Figure 8-4 : Mesures à 50°C, KNO3 1M/ IP175(70%)MARCOL(30%), fraction de phase ajustée vs. réellement introduite

Les températures oscillent ici entre 47.8°C et 54.3°C, les ajustements étant également faits avec les mesures à 52°C des phases seules. Les oscillations sur les courbes ajustées sont issues de mesures sur les phases organiques ; les faibles permittivités donnent une place démesurée aux erreurs de mesure, et ces erreurs se retrouvent dans les permittivités calculées.

Ces deux dernières figures illustrent l'accord partiel, même à haute température, entre les mesures effectuées et les résultats du modèle. Le modèle utilisé dans ce travail pour prédire les permittivités des émulsions reste employable à plus haute température.

8.3 Rhéologie interfaciale

Idéalement, on aurait voulu avoir un modèle de séparation liquide-liquide dont le temps de coalescence dépend des variations temporelles de la tension interfaciale, telle que mesurée par les méthodes de gouttes pendantes et montantes décrites au Chapitre 3. Le travail entrepris pour extraire des grandeurs temporelles de variation de la tension interfaciale s'inscrivait dans cette démarche.

Si, toute chose égales par ailleurs, une tension interfaciale élevée favorise la coalescence, l'existence de déémulsifiants chimiques, s'adsorbant à l'interface et abaissant la tension interfaciale par rapport à la même interface propre, met en évidence une contribution à la stabilité des films qui ne peut être décrite par la seule valeur d'équilibre de la tension interfaciale.

Dans la modélisation classique du drainage, la phase continue contenue dans les films s'écoulement radialement entre les deux interfaces immobiles, selon un profil parabolique. C'est en particulier ce type de modélisations qui amènent à l'Équation 2-18. Si cette modélisation peut éventuellement être satisfaisante pour les émulsions pétrolières, dont les molécules tensio-actives semblent effectivement rigidifier les interfaces (Kovaleva, Minnigalimov, & Zinnatullin, 2011), les émulsions rencontrées en extraction liquide-liquide ne semblent pas relever de cette situation. En particulier, Bazhlekov (Bazhlekov, Chesters, & van de Vosse, 1999) présente dans la figure suivante la combinaison des vitesses possibles dans le problème du drainage des films.

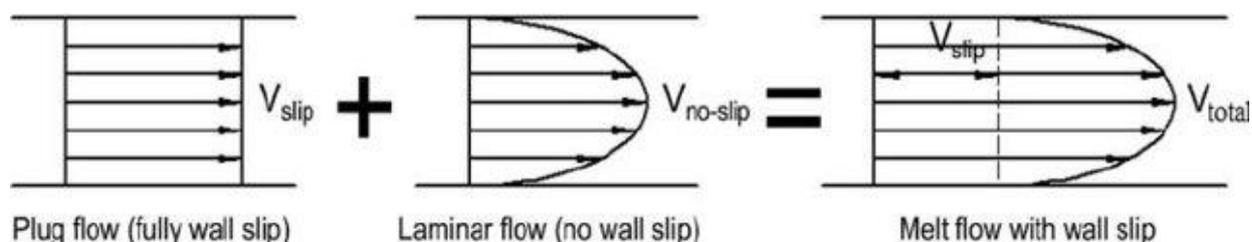


Figure 8-5 : Combinaison des vitesses pour le problème du drainage des films

Si le profil de vitesse « laminar flow » correspond effectivement aux modélisations amenant à l'Équation 2-18 (en particulier par la vitesse nulle imposée aux interfaces), Le profil de vitesse « plug flow » correspond lui à un écoulement de la phase continue, mais également de la phase dispersée contenue dans les gouttes. Bazhlekov effectue la distinction entre ces deux profils d'écoulements afin de préciser l'influence de la viscosité de la phase dispersée sur le drainage de la phase continue. Cette prise en compte de la circulation de la phase dispersée dans les gouttes s'apparente beaucoup à celle effectuée pour aboutir à l'Équation 2-6.

Si l'écoulement de la phase dispersée à l'intérieur des gouttes permet un drainage plus rapide des films (par la contribution « plug flow » à l'écoulement tel que décrit sur la Figure 8-5), son immobilisation peut se dérouler selon deux mécanismes : une phase dispersée très visqueuses comparée à la phase continue, ou un gradient radial de tension interfaciale sur les films. Ces variations de tensions interfaciales sont dues aux dilatations locales de l'interface sous l'effet de l'écoulement de la phase continue, en particulier au centre. Ces effets de rigidification due à des gradients de tension interfaciale sont étudiés dans une partie de la littérature consultée après le début de la thèse : On parle de « rhéologie interfaciale » le domaine des sciences interfaciales qui s'attache à décrire le lien entre variation de surface d'une interface fluide-fluide et variation de tension interfaciale en résultant. Ces grandeurs « rhéologiques interfaciales » (Van den Tempel & Lucassen - Reynders, 1983), semblent pouvoir être corrélées à la stabilité des émulsions et des mousses. On peut retrouver ces idées développées dans différents articles, principalement dans des articles traitant de stabilité des mousses mais également des émulsions. Miller (Miller, Ferri, Krägel, Mucic, & Wüstneck, 2010) présente une revue des modèles et des méthodes de mesure de rhéologie des interfaces. Le groupe de Georgieva (Georgieva, Cagna, & Langevin, 2009) étudie également le lien entre les grandeurs rhéologiques décrites chez Miller et les modes de dégradation des émulsions (coalescence mais également murissement d'Ostwald), stabilisées avec différents tensio-actifs.

Ces idées de lien entre dynamique de la tension interfaciale lors d'une évolution de l'aire interfaciale et résistance des films à la coalescence sont à l'origine des études réalisées lors de cette thèse, et rapportées en Section 3.3.4. En revanche la modélisation rapportée dans cette section ne permettait probablement pas de rendre compte de manière satisfaisante des évolutions temporelles de la tension interfaciale, et le

dispositif expérimental ne permettait pas de maîtriser les changements d'aire interfaciale imposée aux interfaces étudiées

A la lecture de la littérature évoquée ici, il apparaît qu'une étude de ces mécanismes avec le formalisme déjà développé dans la littérature et des dispositifs expérimentaux adaptés à ces mesures de rhéologie interfaciale, tel que les tensiomètres à goutte oscillante, pourrait éclairer les mécanismes entraînant des films excessivement stables, et donc certaines problématiques de séparation rencontrées dans les décanteurs.

8.4 Modélisation « drift flux » pour les séparateurs verticaux

8.4.1 Contexte et objectifs

Dans le cadre de la thèse, on souhaite se doter d'un modèle décrivant la séparation liquide-liquide faisant intervenir l'ensemble des paramètres physico-chimiques pertinents pouvant être mesurés : masses volumiques des liquides, viscosités, tension interfaciale. L'objectif d'une telle modélisation, à long terme, serait de développer un modèle de séparation prenant en compte la dynamique du drainage de la phase continue.

Les développements présentés ici se limitent à cet aspect particulier : on souhaite appliquer aux décanteurs le cadre général des modélisation « *Drift-Flux* », déjà largement décrits dans la littérature (Brennen, 2008) et en particulier appliqués à la description des phénomènes de sédimentation. En particulier, on souhaite appliquer ces modèles également aux zones dense des décanteurs, dans lesquelles l'évolution du contenu en chaque phase dépend surtout de la dynamique du drainage de la phase continue.

Si in fine, dans le cadre de l'intensification de la séparation des phases dans les opérations d'extraction liquide-liquide, on souhaite surtout retrouver des grandeurs décrivant l'évolution des hauteurs d'interface (Flux de coalescence à l'interface notamment), celui-ci dépend de l'évolution des diamètres dans toute la phase organique. Cette évolution est pilotée par les temps de coalescence, qui eux même sont influencés par l'avancement du drainage de la phase continue. On souhaite donc se doter d'un modèle décrivant ce drainage de la phase continue, afin de rendre compte de l'influence de ce drainage sur la coalescence des gouttes entre elles, et in fine avec le volume de phase dispersée coalescée.

8.4.1.1 Drainage et temps de coalescence

En détaillant les modèles issus de la littérature (voir Section 2.4 de la Bibliographie dans le texte principal), un paramètre clé de ces modèles est le temps de coalescence binaire, correspondant au temps moyen mis par deux gouttes pour se réunir (coalescer). Ce temps est généralement donné comme la somme d'un temps d'approche (nul dans le cadre des émulsions denses, les gouttes étant déjà au contact), d'un temps de drainage (durant lequel le film de phase continue séparant les deux gouttes doit se drainer), puis d'un temps de rupture du film, souvent négligeable.

Il apparaît alors deux points :

- Les temps de drainage du film retenu entre les gouttes ne sont que rarement supposés constant (dans l'espace et le temps) : ils dépendent notamment de la géométrie des interfaces formant les deux gouttes en question.
- La géométrie des interfaces est le résultat du drainage plus ou moins effectif de la phase continue, s'écoulant entre les gouttes. Cette idée est notamment développée dans des modèles s'intéressant au drainage des mousses (voir (Bhakta & Ruckenstein, 1997), (Verbist, Weaire, & Kraynik, 1996) (Rouyer, Pitois, Lorenceau, & Louvet, 2010)).

En particulier, on retrouve dans le modèle développé par Henschke, l'introduction de deux grandeurs géométriques : le rayon du film formé entre deux gouttes (r_a), ainsi que le rayon de courbure des interfaces formant les canaux (r_{PB}).

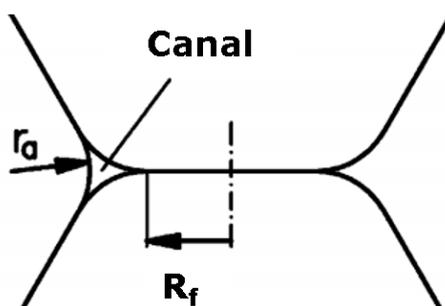


Figure 8-6 : Géométrie des interfaces formant deux gouttes au contact dans une émulsion dense

La hausse du premier de ces deux rayons influence à la hausse le temps de coalescence : toute chose égales par ailleurs, un film plus large séparant les deux gouttes se drainera plus lentement. Le deuxième rayon influence également le temps de drainage : le rayon de courbure des canaux, par le biais de la pression de Laplace, détermine la différence de pression entre le centre du film et sa bordure, influençant ainsi sa vitesse de drainage.

En revanche, dans ce même article de Henschke, ces rayons des canaux et des films, sensés à priori dépendre du drainage plus ou moins rapide de la phase continue, sont décrit par des profils spatiaux immuables (ne dépendant pas, en particulier, du débit de phase dispersée en fonctionnement continu, ou du temps écoulé en réacteur fermé), ne dépendant que des variables physico-chimiques. On souhaite donc se doter d'un modèle capable de rendre compte de l'évolution de la quantité de phase continue contenue dans l'émulsion.

Une autre contribution à l'intérêt pour ces profils de grandeurs géométriques avec le temps et l'espace vient de la dépendance de grandeurs « macroscopiques » (masses volumiques, mais surtout permittivité diélectrique, dont les mesures sont présentées dans la thèse).

8.4.1.2 Géométrie des interfaces formant les gouttes :

Bhakta et ses collaborateurs s'intéressent au drainage et à la coalescence des mousses. (Bhakta & Ruckenstein, 1997). Il est à noter qu'hormis le fait que la masse volumique et la viscosité de la phase dispersée sont ignorées, la modélisation des mousses et des émulsions est très similaire. En particulier, la Section 2.1 de leur article s'intéresse à la géométrie des canaux et films et entend faire le lien entre cette dernière et la fraction de phase liquide contenue dans la mousse.

8.4.2 Cadre choisis : modèles « drift flux »

On trouve chez Brennen (Brennen, 2008) un cadre de modélisation se prêtant bien à la description des séparateurs verticaux : Les modèles de type « drift flux », qui s'adaptent particulièrement bien à la situation ou l'écoulement relatif entre les phases n'est dû qu'à une force extérieure (en l'occurrence, la gravité).

8.4.2.1 Généralités sur la modélisation retenue :

On présente ici un schéma représentatif de la modélisation retenue. Pour l'instant, celle-ci ne traite pas de la coalescence, mais simplement, comme évoqué en introduction, de l'écoulement relatif des deux phases. En particulier, il n'est à l'heure actuelle pas question de traiter d'une « interphase » séparant l'émulsion de la phase dispersée coalescée, mais bien juste de prédire les proportions relatives de chaque phase et leur évolution avec le temps.

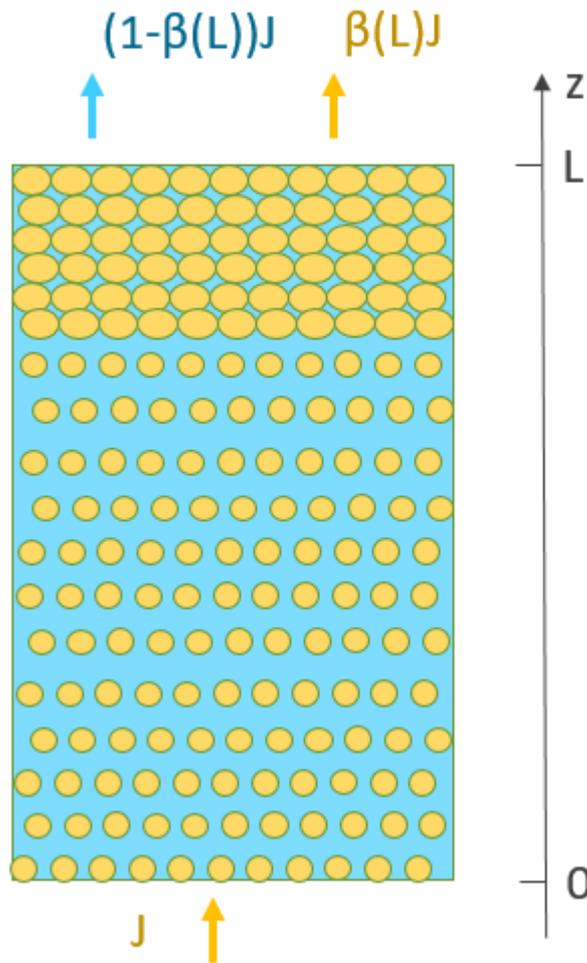


Figure 8-7 : Schéma d'un séparateur liquide-liquide

La Figure 8-7 montre le cadre global du modèle envisagé : un séparateur liquide-liquide, dans lequel la phase dispersée est alimentée à un flux global (= débit / section) donné. On suppose qu'en pied de séparateur, seule de la phase dispersée est alimentée. Il est à noter qu'en l'absence de prise en compte de la coalescence (et en particulier en l'absence d'une description de l'interface de coalescence, volontairement retirée sur la Figure 8-7), la fraction de phase dispersée n'atteint pas 1 en sommet de décanteur, et le séparateur ne peut donc atteindre un régime transitoire (par perte progressive de phase continue).

L'un des objectifs principaux est donc de suivre les grandeurs décrivant la géométrie des films formant les gouttes : rayon des canaux et des films, et si possible épaisseur de ces derniers.

R.J. Leveque évoque, dans son ouvrage sur les écoulements applications numériques pour les lois de conservation (Leveque, 1992), un type de modélisation appelée génériquement « Drift Flux », utilisés dans la modélisation des écoulements multiphasiques (et en particulier diphasiques) pour lesquels l'écoulement relatif des deux phases n'est piloté que par des forces extérieures. Ce type de modélisation ainsi que son adaptation au cas des décanteurs verticaux est présenté dans le paragraphe suivant, les développements des points 8.4.2.1, 8.4.2.2 et 8.4.3.1 sont classiques, et sont essentiellement repris du Chapitre 14 de l'ouvrage « Multi-phase flow Fundamentals » de C. Brennen (Brennen, 2008).

8.4.2.2 Modèles « Drift Flux »

On présente dans ces paragraphes les développements classiques amenant à l'équation d'évolution des fraction de phase dispersée dans un écoulement unidimensionnel. Dans toute la suite du document, on fera l'hypothèse d'un écoulement « plug flow » que les grandeurs suivies ne dépendent que de la dimension spatiale verticale et de la dimension de temps :

$$u(x, r, t, \theta, t) = u(x, t)$$

Équation 8-1

Un bilan de masse / volume de phase dispersée, effectué entre t et $t+dt$, et portant sur le volume contenu entre les cotes x et $x+dx$, donne :

$$\Sigma(x) dx \beta(x, t + dt) = \Sigma(x) dx \beta(x, t) + [f(\beta(x, t)) - f(\beta(x + dx))] \Sigma(x) dt$$

Équation 8-2

Où $f(x, t)$ désigne le flux (de β) échangé à la côte x (donc entre le volume contenu entre $x-dx$ et x , et le volume contenu entre x et $x+dx$), et au temps t . En supposant maintenant que la section du décanteur Σ est constante :

$$\frac{\partial \beta(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial f(\beta(x, t))}{\partial x}$$

Équation 8-3

Le flux peut s'exprimer comme le produit de la grandeur β multipliée par la vitesse à laquelle elle est advectée :

$$f(\beta(x, t)) = u_d(\beta(x, t)) \beta(x, t)$$

Équation 8-4

On se place maintenant dans un référentiel (R_1) se déplaçant à la vitesse débitante (ou flux) global J . Dans ce repère, le débit total (débit de phase continue + débit de phase dispersée) à travers n'importe quelle surface horizontale est nul :

$$f_{d/R_1} + f_{c/R_1} = 0$$

Équation 8-5

Dans ce repère, on peut également écrire :

$$u_{d/R_1} - u_{c/R_1} = u_{relativ}$$

Équation 8-6

Qui peut être réécrite :

$$\beta u_{d/R_1} + (1 - \beta) u_{c/R_1} = 0$$

Équation 8-7

On suppose, et c'est le point central des modélisations, que la vitesse relative entre les phases ne dépend que de β et des paramètres physico-chimiques. Dans notre cas, ces vitesses relatives devront également dépendre du diamètre des gouttes considérées.

$$u_{d/R_0} = (1 - \beta) u_{relativ} + J$$

Équation 8-8

Pour fermer le problème ouvert à l'Équation 8-3 il suffit alors de se donner une expression pour la vitesse relative des deux phases. Si de tels travaux existent déjà pour les zones de sédimentation, ou les vitesses relatives sont données par les lois de Stokes ou des raffinements comme le « hindered stokes model », le même type de modélisations pourrait être appliqué à la zone d'émulsion dense, en décrivant le drainage de la phase continue cette fois.

8.4.2.3 Drainage de phase continue

La plupart des modèles disponibles dans la littérature pour décrire les opérations de séparation liquide-liquide s'intéressent principalement au devenir de la phase dispersée. Hors, ces mêmes modèles présentent l'écoulement de la phase continue d'entre les gouttes comme déterminante pour estimer les temps de coalescence. Le devenir (ou plus précisément l'écoulement) de la phase continue apparaît donc comme un point aveugle des modèles de séparation liquide-liquide. A l'inverse, chez (Verbist, Weaire, ...), des modèles sont développés pour décrire spécifiquement l'écoulement de la phase continue entre des bulles (ou gouttes) de phase dispersée.

On souhaite donc pouvoir intégrer ces deux approches dans un modèle de séparateur continu, afin de prendre en compte l'effet du drainage de la phase continue sur la séparation de l'ensemble de l'émulsion, et plus particulièrement sur la coalescence des gouttes de phase dispersée entre elles, et avec l'interphase.

8.4.3 Expression pour les vitesses relatives

Dans le cadre des séparateurs liquides-liquides, deux régions sont à priori à distinguer : La zone de sédimentation, où l'expression de la vitesse relative pourrait être issue de considérations sur la vitesse de remontée d'une seule goutte, et la zone dense, où des considérations sur l'écoulement de la phase continue entre les gouttes semblent plus pertinentes.

8.4.3.1 Vitesse relative constante : « hindered Stokes model »

Une première expression simple mais évidente pour la vitesse relative entre les deux phases dans la zone de sédimentation est bien sûr la vitesse de Stokes. Les équations d'évolutions obtenues avec ce modèle sont connues et font l'objet d'études approfondies (en particulier car leurs non-linéarités permettent de décrire le « choc de sédimentation », zone où la fraction de phase varie brusquement, correspondant à l'interface entre zone de sédimentation et zone dense, la littérature présentant une analyse de l'équation en résultant par la méthode des caractéristiques, voir (Brennen, 2008)). L'Équation 8-3 devient :

$$\frac{\partial \beta(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\beta(x, t)(1 - \beta(x, t)) \right) V_{\text{stokes}} + J\beta(x, t) \right]$$

Équation 8-9

Pour une application numérique (voir 8.4.4 et 8.4.5), on veut l'expression du flux, qui est donné par les Équation 8-4 et Équation 8-8 :

$$f(\beta(x, t)) = \left(\beta(x, t)(1 - \beta(x, t)) \right) V_{\text{stokes}} + J\beta(x, t)$$

Équation 8-10

8.4.3.2 Vitesse issue des modèles de drainage

On souhaite cette fois, dans la zone dense (c'est-à-dire dans la zone du décanteur où les gouttes sont au contact, obtenir l'expression de la vitesse relative entre les phases en considérant l'écoulement de phase continue.

Le contenu de cette section est principalement adapté des travaux de Rouyer et al., Verbist et Weaire (Rouyer, Pitois, Lorenceau, & Louvet, 2010), (Verbist & Weaire, A Soluble Model for Foam Drainage, 1994) (Verbist, Weaire, & Kraynik, 1996). Leurs travaux s'intéressent à l'évolution temporelle des mousses, néanmoins les phénomènes élémentaires sont identiques à ceux ayant lieu dans les émulsions.

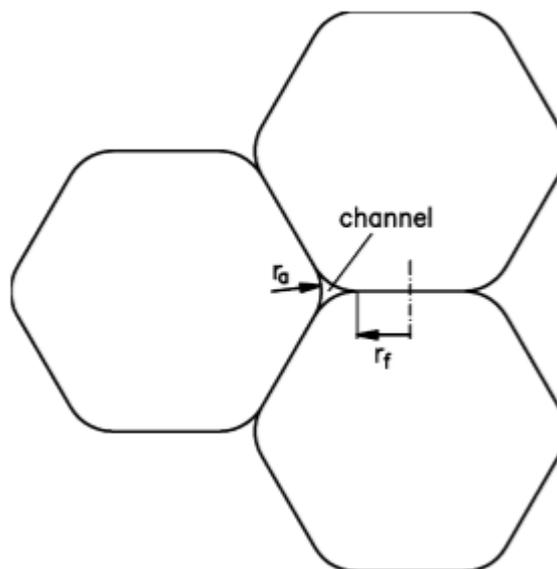


Figure 8-8 : géométrie des assemblages de gouttes dans la zone dense

En prenant l'assemblage de gouttes comme un milieu poreux, et en considérant que la phase continue ne circule que les canaux séparant trois gouttes « channels » (et pas les films plats entre deux gouttes).

On se place dans le référentiel R_d se déplaçant à la vitesse u_{d/R_0} par rapport à R_0 , dans un tel référentiel, la vitesse de la phase dispersée est nulle et la vitesse u_{c/R_d} sera bien égale à la vitesse u_{relativ} recherchée.

On s'intéresse désormais à l'évolution de la pression dans la phase continue : on calcule la différence de pression entre deux côtes x et $x+dx$.

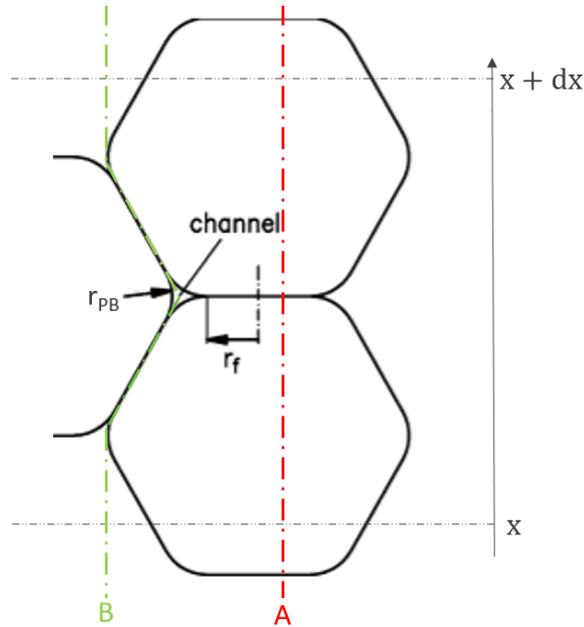


Figure 8-9 : Deux chemins pour calculer la différence de pression entre x et $x+dx$

Les deux chemins proposés diffèrent par un aspect : l'un des chemins passe par la phase dispersée, et idéalement par des films plats, tandis que le deuxième ne passe que par la phase continue. Le long du chemin A, et en supposant que les deux interfaces formant le film de phase continue sont suffisamment « plats » pour négliger les termes de pression de Laplace, et suffisamment fin pour négliger leur masse volumique :

$$P_d(x + dx) = P_d(x) - g\rho_d dx$$

Équation 8-11

Le long du chemin B, deux contributions sont à prendre en compte, à savoir la densité de la phase continue (comme précédemment dans la phase dispersée), ainsi que la dissipation visqueuse (absente dans la phase dispersée, qui est supposée ne pas circuler) :

$$P_c(x + dx) = P_c(x) - g\rho_c dx - \frac{\mu}{\kappa}(1 - \beta)u_{c/Rd}(x)dx$$

Équation 8-12

Le terme supplémentaire par rapport à l'équation précédente étant équivalent à une loi de Darcy, ou c'est la vitesse débitante (dans notre cas égale à $(1 - \beta) u_d$) qui est utilisée, permettant la prise en compte de la dissipation visqueuse par le biais de la perméabilité hydraulique κ . Enfin, la présence d'interface courbe dans les canaux impose une relation entre P_c et P_d :

$$P_c(x) = P_d(x) - \frac{\gamma}{r_{pb}(x)}$$

Équation 8-13

Ou r_{PB} est le rayon des interfaces courbes formant les canaux séparant trois gouttes. On peut enfin combiner les équations pour obtenir une équation permettant de calculer la vitesse, et ne faisant intervenir que r_{PB} :

$$-\Delta\rho g - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\gamma}{r_{pb}(\beta(x))} \right] = \frac{\mu_c}{\kappa}(1 - \beta)u_{c/Rd}(x)$$

Équation 8-14

Il reste en revanche un problème pour fermer le problème du drainage en termes de fraction de phase : le rayon des canaux et la fraction de phase doivent être reliés par une dernière équation (jusqu'ici on a supposé connu une fonction $r_{PB}(\beta)$). De la même manière, la perméabilité hydraulique de l'émulsion (κ) doit être exprimée comme une fonction de la fraction de phase.

Forme de k , perméabilité hydraulique d'une émulsion

On trouve chez (Rouyer, Pitois, Lorenceau, & Louvet, 2010), des études de la perméabilité hydraulique des mousses. Même si les phases sont différentes, on s'attend à retrouver, pour un assemblage de gouttes fluides, le même type de perméabilité que pour un assemblage de bulles gazeuses. En particulier, ce groupe de recherche distingue deux situations ; celles des interfaces immobiles et mobiles, investigués avec deux types de tensio-actifs.

La viscosité des phases dispersée rencontrées en extraction liquide-liquide tend à orienter le choix de modèle vers celui traitant des interfaces « immobiles ». En effet, celle –ci est très supérieure à celle des gaz employés comme phase dispersée chez Rouyer et al.

Rouyer propose pour la perméabilité de telles mousses :

pour $\epsilon_1 < 0,4$:

$$\kappa(\epsilon_1) = \frac{\epsilon_1^2}{1248(1 - 2.15\epsilon_1 + 1.37\epsilon_1^2)} D^2$$

Équation 8-15

pour $\epsilon_1 > 0,4$:

$$\kappa(\epsilon_1) = \frac{\epsilon_1^3}{180(1 - \epsilon_1)^2} D^2$$

Équation 8-16

Ces équations, bien qu'adaptées à priori aux mousses, permettent néanmoins de fermer le problème. Rouyer et al. détaillent également la méthode de mesure de la perméabilité hydraulique d'une mousse, pouvant éventuellement s'adapter aux émulsions, sous réserve de stabilité des gouttes à la coalescence durant les mesures.

8.4.3.3 Conditions aux limites

En entrée et en sortie de colonne, des conditions aux limites doivent être imposées sur les flux. En effet, le séparateur vertical employé est uniquement alimentée en phase dispersée à son entrée (cote 0) sous forme de gouttes. En sortie (cote L) de séparateur, une surverse est typiquement installée et déverse de manière indiscriminée les fluides présents.

En terme de fraction de phase dispersée, les deux flux $f_d(0)$ et $f_d(L)$ peuvent alors s'exprimer comme :

$$f_d(0) = J$$

Équation 8-17

$$f_d(L) = \beta(L)J$$

Équation 8-18

Cette condition correspond à une sortie par surverse : en particulier, les résultats obtenus avec cette condition aux limites ne correspondent pas à une continuation de la colonne. La sortie de colonne est pour ainsi dire « indifférenciée », et la phase dispersée s'accumule donc en haut du décanteur. En effet, en combinant l'Équation 8-4 et l'Équation 8-8, le flux de phase dispersée s'écrit, en tout point de la colonne (et sans précision sur l'expression de la vitesse relative entre les phases) :

$$f_d(x) = \beta(x) \left((1 - \beta(x))u_{\text{relativ}} + J \right)$$

Équation 8-19

Si cette vitesse est positive, et les fractions de phases similaires le long de la colonne, le flux de phase dispersée est supérieur en tout point aux flux de phase dispersée en sortie, et la phase dispersée s'accumule en haut de décanteur.

8.4.4 Discrétisation / Schéma Numérique

On trouve dans l'ouvrage de Leveque (Leveque, 1992) des éléments de traitement numériques des équations de conservation. On choisit de discrétiser l'espace en N éléments d'espace notés X_i , pour lesquels seront calculés des flux physiques ($f(X_i)$). Les éléments échangent la grandeur conservative (U) en question par le biais des flux numériques ($F(X_i)$).

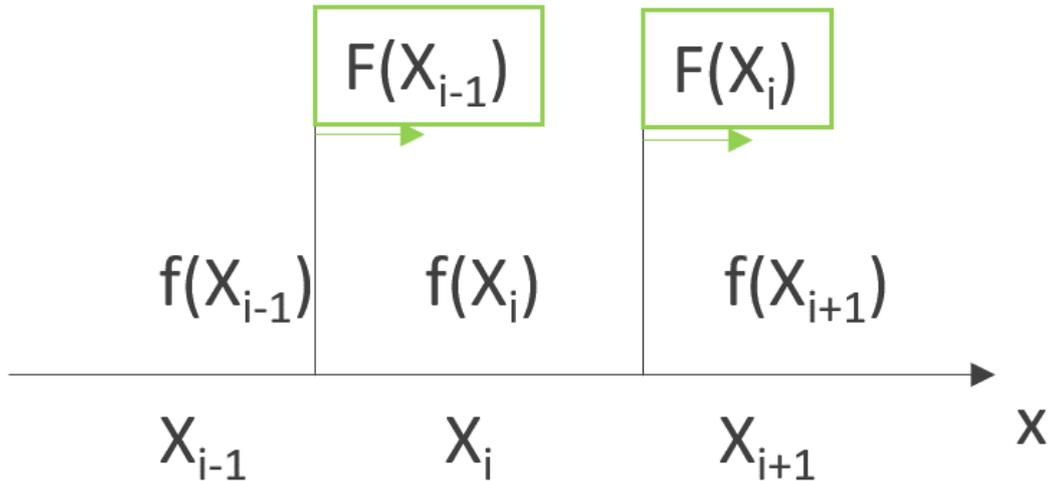


Figure 8-10 : Schéma présentant les éléments d'espace et les flux associés, ainsi que les notations

Un schéma mis sous la forme (Leveque, 1992)

$$U_{(j,n+1)} = U_{(j,n)} - \frac{\Delta t}{\Delta x} [F(U_{(j-p,n)}, \dots, U_{(j+q,n)}) - F(U_{(j-p-1,n)}, \dots, U_{(j+q-1,n)})]$$

Équation 8-20

Garantit la conservation de la grandeur \mathbf{U} par le jeu des indices. On fera usage d'un tel schéma pour l'implémentation des équations précédemment décrite : on met sous cette forme conservative le schéma de Lax-Friedrichs :

$$U_{(j,n+1)} = 1/2(U_{(j-1,n)} + U_{(j+1,n)}) - \frac{\Delta t}{2\Delta x} (f(U_{(j+1,n)}) - f(U_{(j-1,n)}))$$

Équation 8-21

On a donc l'expression pour les flux numériques \mathbf{F} tel que la forme 3.1 soit respectée :

$$F(U_j, U_{j+1}) = \frac{\Delta x}{2\Delta t} (U_j + U_{j+1}) + 1/2 (f(U_j) + f(U_{j+1}))$$

Équation 8-22

Où les $f(\mathbf{U}_j)$ sont les flux physiques calculés avec la valeur $\mathbf{U}(\mathbf{X}_j)$, et explicités pour les cas de la sédimentation et du drainage plus haut. Ce schéma numérique appliqué aux équations précédemment mentionnées a été implémenté en langage python, dans un projet intitulé « *1D_settling_column_project* », en laissant la possibilité de changer les expressions employées pour les flux de phase dispersée.

8.4.5 Quelques résultats

On présente quelques résultats de ces simulations. Dans le cadre de la thèse « Intensification de la coalescence par chauffage micro-ondes », les expériences de démulsiication sous micro-ondes ont consisté en de simple relevés d'épaisseur de matelas, limitant donc les comparaisons possibles avec le modèle présenté ici. Néanmoins, les ajustements de fraction de phase réalisées en fin du Chapitre 4, ou des mesures similaires, permettrait de valider la relation entre r_{PB} et β .

Le profil à l'instant initial sera représenté en pointillés, ses évolutions successives avec le temps par divers dégradés de gris, du plus clair au moins clair.

8.4.5.1 Vitesse relative constante

On présente dans un premier temps les résultats pour une modélisation bien connue ; comme présenté précédemment, la vitesse relative entre les phases, paramètre clé du modèle, est ici prise constante et égale à la vitesse de Stokes. Le profil original est en escalier, avec une région à $\beta = 0.2$ au bas du décanteur et une région à $\beta = 0.5$ au sommet du décanteur.

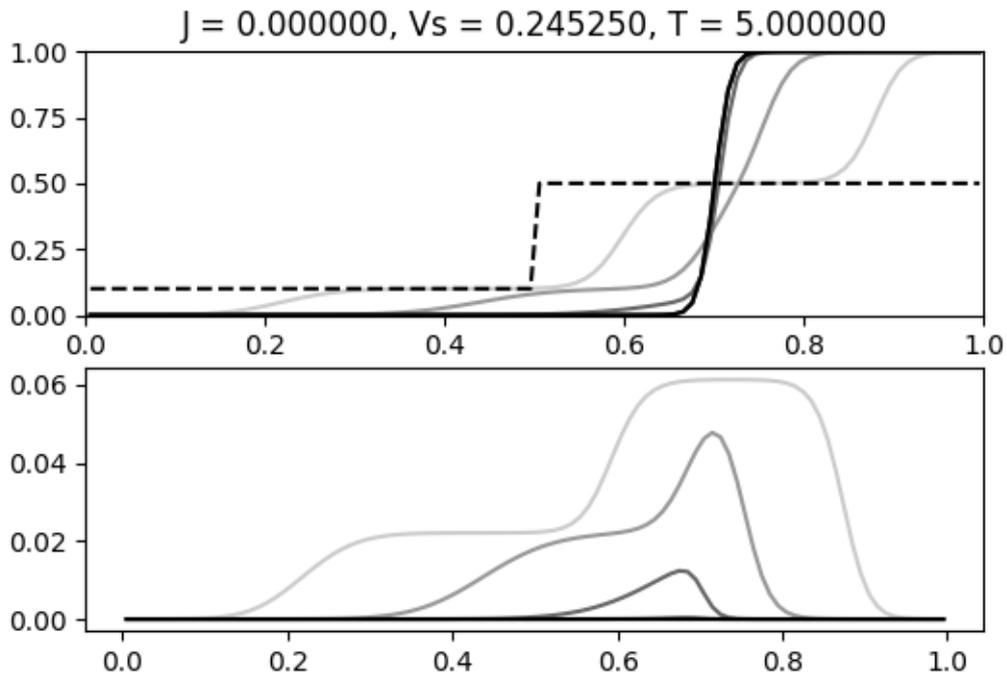


Figure 8-11 : Profils de fraction de phase (haut, sans unité) et de flux (bas, m/s), Profil original en pointillé et évolution temporelle en nuance de gris. Flux d'entrée nul.

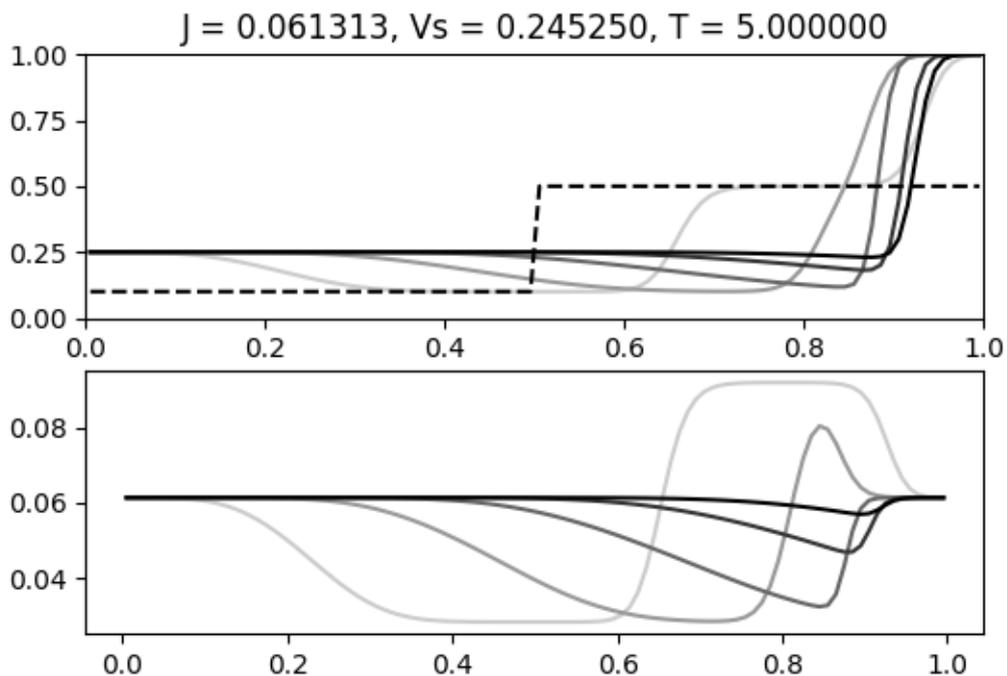


Figure 8-12 : Profils de fraction de phase (haut, sans unité) et de flux (bas, m/s), Profil original en pointillé et évolution temporelle en nuance de gris. Flux d'entrée = $V_{\text{stokes}}/4$

Ce choix de modélisation pour la vitesse relative ne décrit que très partiellement la densité des émulsions dans les séparateurs verticaux : La fraction de phase dispersée peut atteindre 1 en sortie de séparateur alors qu'aucun phénomène de coalescence n'a pour l'instant été pris en compte... Ces résultats sont classiques et servent de validation au bon fonctionnement du code python.

En revanche, quelques points intéressants sont à noter : fraction de phase en entrée pilotée par le débit global imposé, accumulation de phase dispersée en sortie de décanteur. On constate également que le flux tend vers une valeur uniforme lorsque l'on s'approche du régime permanent (en pratique, la fraction de phase dispersée n'atteignant jamais 1 au sommet du décanteur, aucun régime permanent à proprement parler n'est atteignable, puisque de la phase continue est systématiquement « perdue »).

8.4.5.2 Combinaison des deux flux

On présente maintenant un résultat obtenu à l'aide d'une combinaison des deux flux (avec une fonction de combinaison sigmoïde, ajustée pour faire varier continument mais rapidement le poids de chaque flux aux alentours de la fraction de phase 0,64), permettant au flux calculé par la méthode de sédimentation de dominer aux basses fractions de phases, eu au flux calculé à partir du modèle de drainage de dominer à partir de $\beta = 0.64$:

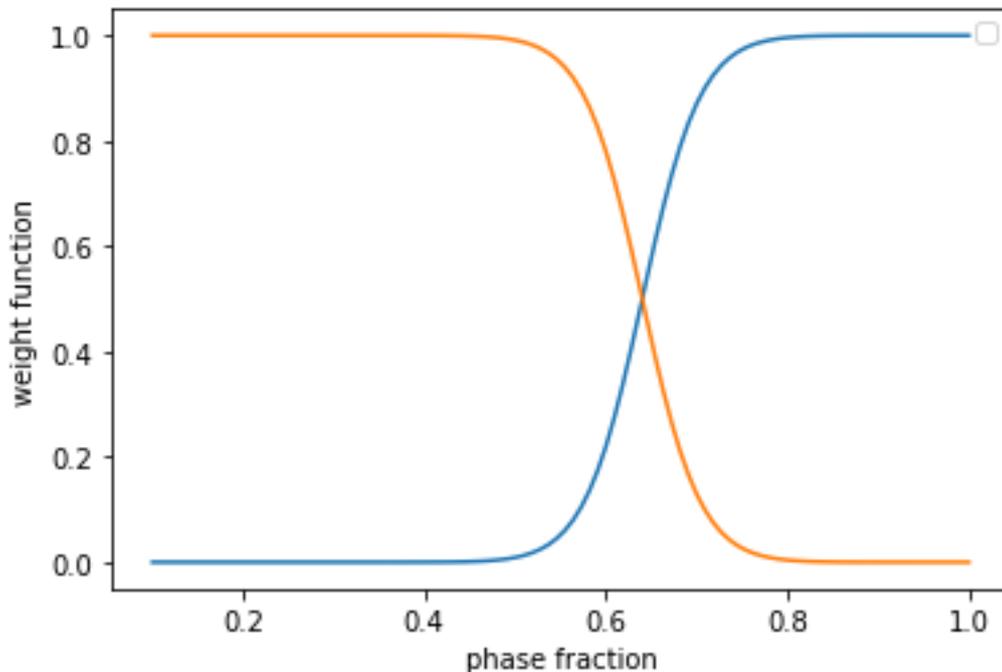


Figure 8-13 : fonction de poids des deux flux (orange = fonction de poids du flux issu du « hindered Stokes model », bleu = fonction de poids du flux issu du modèle de drainage)

Les deux flux sont donc combinés avec une loi de mélange (fonction de β) permettant de rendre la contribution issue des lois de sédimentation dominante pour les basses fractions de phases, et la contribution issue des modèles de drainage dominante à haute fraction de phase, permettant l'apparition d'un profil de fraction de phase progressivement croissant dans ce qui s'apparente à une zone dense :

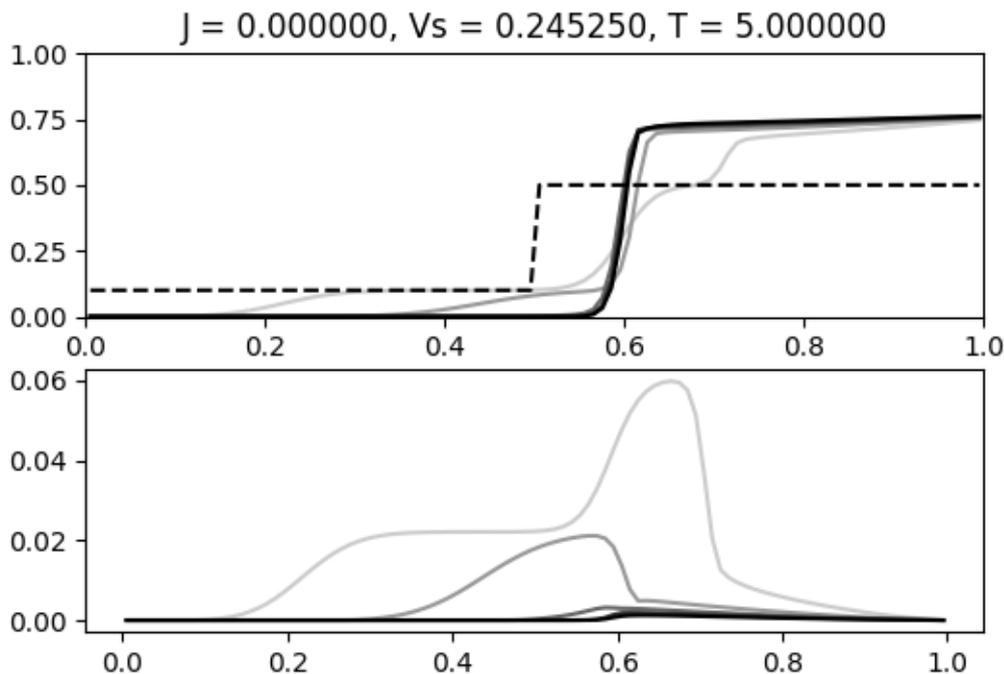


Figure 8-14 : Profils de fraction de phase (haut, sans unité) et de flux (bas, m/s), Profil original en pointillé et évolution temporelle en nuance de gris. Flux global nul (correspondant à une « expérience » en batch)

Comparé à la modélisation précédente, ici, la prise en compte d'une pression de Laplace s'opposant au drainage entraîne le maintien d'une fraction de phase continue dans l'émulsion. En revanche, on utilise ici une relation ad-hoc pour relier r_{PB}/D et β , dont les seules contraintes sont d'être égales à 0.5 sur l'intervalle $[0 ; 0.64]$ et de tendre vers 0 lorsque β tend vers 1. La forme de $r_{PB}(\beta)$ est déterminante dans l'établissement du profil $\beta(x)$.

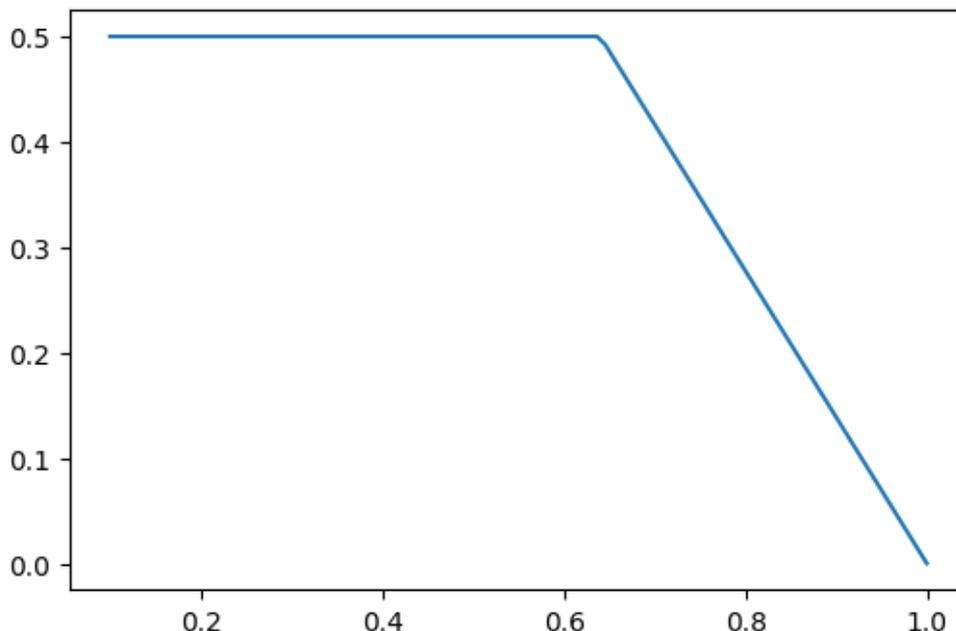


Figure 8-15 : fonction $R_{pb1}(\beta)/D$, droites, affine par morceaux

D'autres formes pour cette fonction doivent être recherchées. On imagine pouvoir utiliser des mesures de fraction de phase en colonne pour « étalonner » cette relation. En particulier, le profil de fraction de phase issue du drainage devrait correspondre à ceux obtenus par mesure de permittivités.

8.5 Champ électrique à l'échelle des gouttes

Dans la bibliographie présentée au 2.4.1, le rôle des écoulements à l'échelle des gouttes ou des films les séparant a été mis en évidence. Parallèlement, les études à la base des modèles de permittivité des émulsions, ainsi que des études pratiques sur des sphères aqueuses soumises à une irradiation micro-onde, laissent à penser qu'une « concentration » du champ électromagnétique est possible dans des régions de tailles très réduite à proximité d'objets sphériques de dimensions bien inférieure à la longueur d'onde. On se propose, par les simulations, d'étudier la répartition du champ micro-ondes à l'échelle des gouttes elles-mêmes, dans des situations très simplifiées de gouttes isolées ou de paires de gouttes proches. Si ces simulations ne sont pas soutenues par des expériences, elles ouvrent néanmoins des perspectives pour l'étude de l'interaction micro-ondes – milieux dispersés.

Il est à noter que dans tout le travail de thèse, on a travaillé sous l'hypothèse de permittivités homogènes. Ces hypothèses sont a priori valables pour des particules ou dipôles considérés très petits lorsque comparés à la longueur d'onde (en particulier lorsque l'on moyenne les contributions au champ électrique des molécules à travers les permittivités des phases seules). Les gouttes étudiées se rapprochent des longueurs d'onde (taille de l'ordre du millimètre pour les gouttes vs. centimètre pour les longueurs d'onde) mais restent dans le domaine de validité de l'hypothèse.

8.5.1 Origine et bibliographie

De nombreuses publications lues au cours du travail de thèse pointent vers des concentrations des champs électriques à proximité des gouttes, résultats de l'interaction du champ avec les différents matériaux présentant des permittivités différentes.

La première inspiration pour cette investigation est un article de Khattak et al. (Khattak, Bianucci, & Slepko, 2018), où les auteurs examinent une expérience « populaire » consistant à générer un plasma entre deux demi-raïns irradiés par micro-onde.

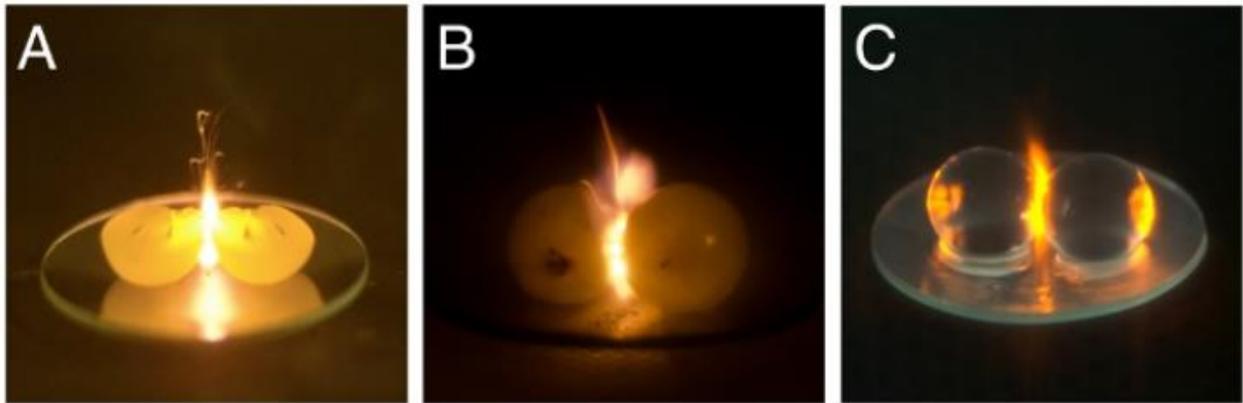


Figure 8-16 : de gauche à droite, demi-raisin liés, raisins entiers non liés, sphère d'hydrogel, photos lors de l'irradiation micro-onde, issu de (Khattak, Bianucci, & Slepko, 2018).

Le parallèle avec le mode FOC des séparateur liquide-liquide est le suivant : une phase continue de faible permittivité contient deux sphères de permittivités très supérieures, à la fois en partie réelle et en partie imaginaire.

Les auteurs défendent en effet, par le biais des observations visuelles, infrarouges ainsi qu'avec l'appui de simulations, qu'une certaine concentration du champ électromagnétique aura lieu.

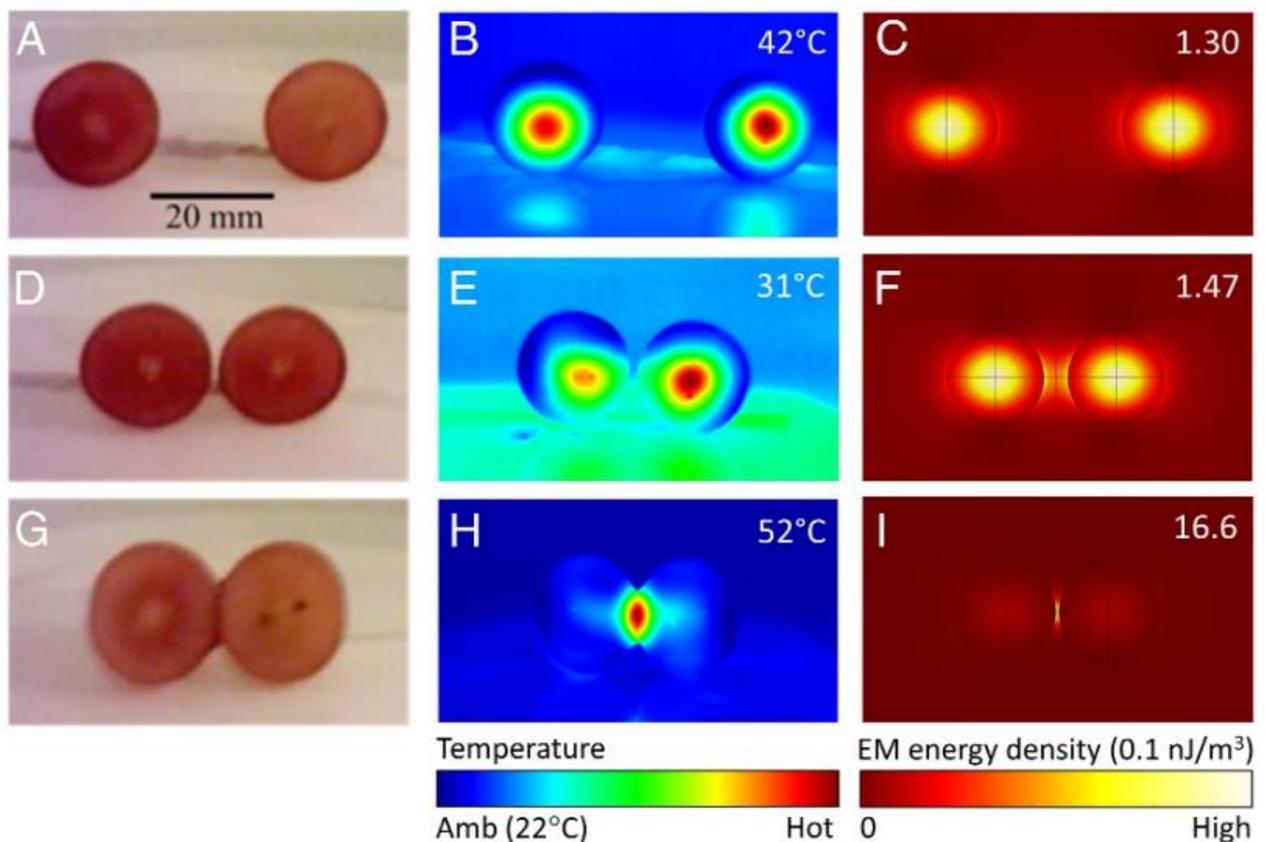


Figure 8-17 : photographie (gauche), thermographie (centre) et résultats de simulations aux éléments finis montrant la densité d'énergie électromagnétique. (Diamètre des sphères : 16 mm, issu de (Khattak, Bianucci, & Slepko, 2018))

Ces effets de concentration de champs pourraient permettre de concentrer la conversion de l'énergie EM en énergie thermique dans des zones restreintes, en particulier à proximité de deux gouttes, comme montré sur la figure précédente. Si les auteurs évoquent comme ouverture la possibilité d'utiliser ces concentrations sur des zones inférieures à la longueur d'onde pour de la gravure, l'intérêt pour la coalescence sous micro-ondes est autre :

L'intérêt des micro-ondes étant déjà d'irradier les fluides uniquement lors de leur passage en zone de coalescence, ces résultats ajoutent une indication sur la possibilité de chauffer préférentiellement la phase continue à proximité des gouttes, en particulier en FOC.

8.5.2 Simulations de l'irradiation de gouttes dans le cas des dispersions d'intérêt

Si de tels effets ont été mis en évidence expérimentalement pour des sphères aqueuses contenues dans l'air, les différences de taille entre les gouttes considérées dans nos études et des grains de raisin (ou sphères d'hydrogel) demandent de valider que ce type d'effet pourrait avoir lieu avec des particules de la taille des gouttes (de l'ordre du mm). De plus, si le ratio permittivités est comparable entre le cas raisin – air et le cas goutte de phase aqueuse dans phase organique, la situation inverse (goutte de phase organique dans la phase aqueuse continue) présente un ratio de permittivités inverse. On a donc choisi d'étudier par la simulation la présence de ce type d'effet dans nos dispersions.

Afin de reproduire les simulations vues dans les articles précédents avec des produits et des tailles de particule issues de l'étude de thèse, une première question a été de valider auprès du support COMSOL l'adéquation du module Radio-Frequency (RF) pour décrire le champ électrique à proximité d'objets millimétriques.

Après discussion avec le support COMSOL, la seule contrainte lors de l'utilisation de ce module est d'avoir une taille de maille inférieures à $\frac{1}{4}$ de la longueur d'onde (ou alternativement 5 éléments de maillage par longueur d'onde ou plus), les géométries millimétriques qu'on souhaite étudier sont a priori à portée du logiciel COMSOL et de son module RF. Afin de garder un champ polarisé et une géométrie proche de celle connues et employées à l'INSA de Rouen, on simule plusieurs situations différentes, où une ou plusieurs gouttes sont présentes dans une tranche de phase continue. Un adaptateur en verre, utilisé pour réduire le coefficient de réflexion à l'interface air-eau dans le mode aqueux continu, est également représenté.

Les « systèmes » étudiées sont toujours composés des phases organiques et aqueuses suivantes ; TBP30% dans l'Isane et KNO_3 1M, les permittivités étant issues des mesures réalisées sur ces phases seules à température ambiante.

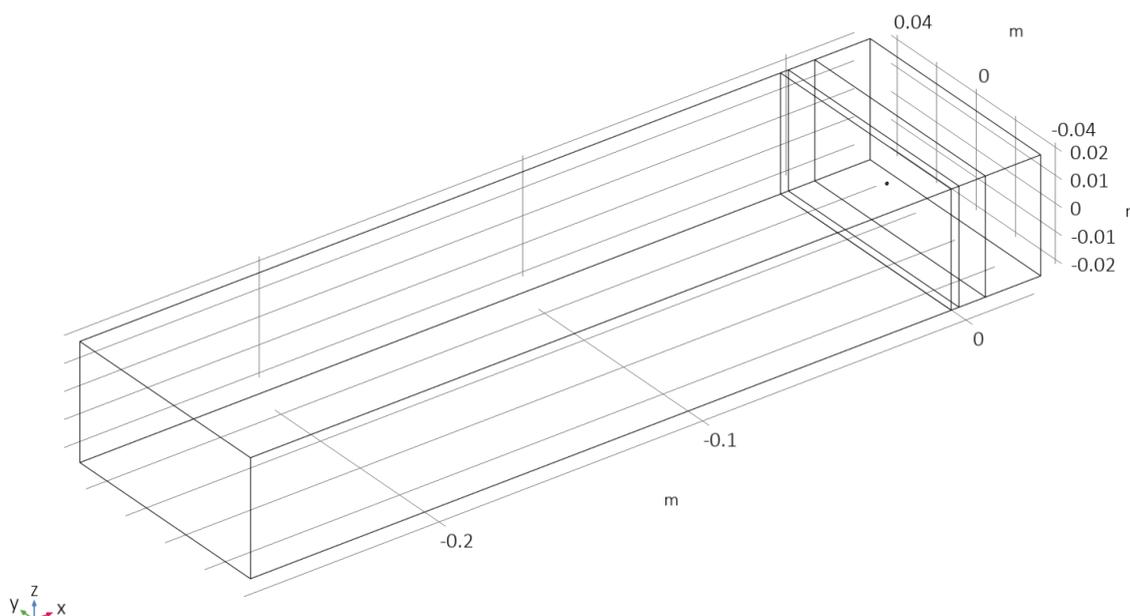


Figure 8-18 : Géométrie des simulations ; l'enceinte a les dimensions d'un guide d'onde WR340.

Sur la figure précédente, on présente la géométrie utilisée pour étudier les champs à proximité des gouttes. Le maillage restera assez grossier à l'extérieur des matériaux diélectriques. On souhaite également s'intéresser, comme dans l'article de Khattak et al., aux situations où deux gouttes sont rapprochées. Des différences entre les modes de fonctionnement du séparateur (aqueux continu ou organique continu), ainsi que des différences entre les situations où les deux gouttes sont alignées parallèle ou perpendiculaire au champ électrique, sont attendues.

8.5.2.1 Irradiation de gouttes isolées

On présente premièrement des cartes de norme instantanée du champ électrique dans un plan perpendiculaire à la propagation des ondes (une « tranche » perpendiculaire au guide d'onde) et passant par le centre des gouttes. La phase (paramètre temporelle du champ, lui-même périodique) est choisie afin

de maximiser le champ au niveau des gouttes. Le champ électrique est polarisé selon la direction z , la propagation s'effectue selon la direction x .

On remarque tout de suite que le maillage, loin de la goutte, est assez grossier en mode aqueux continu et laisse apparaître des artefacts.

Mode aqueux continu :

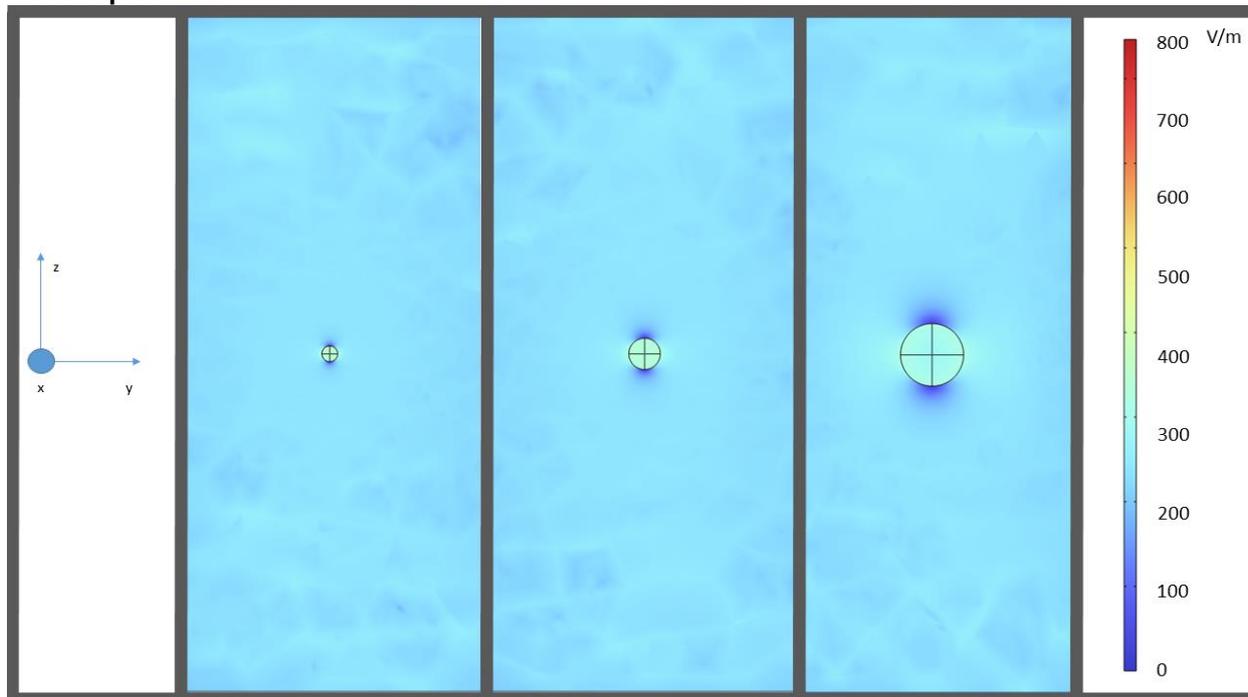


Figure 8-19 : Norme du champ électrique dans le plan (y,z) passant par le centre de la goutte, mode aqueux continu. Gouttes de 1mm, 2mm et 4mm de diamètre.

En mode aqueux continu, les simulations laissent penser que les gouttes présentent une valeur plus élevée du champ en leur sein que dans la phase continue. De tels résultats étaient attendus à la vue de la littérature.

La partie intéressante se situe surtout à l'extérieur de la goutte : les régions « polaires » sont soumises à un champ moins intense que dans la phase continue en général, et à l'inverse, les régions « équatoriales » sont soumises à un champ relativement plus intense. Il est à noter que les profils de champs ainsi obtenus ne dépendent pas de la taille de la particule simulée. On présentera plus loin les résultats correspondant pour le dépôt d'énergie thermique. Les perturbations du champ électrique semblent varier en échelle avec la taille des gouttes.

Mode organique continu :

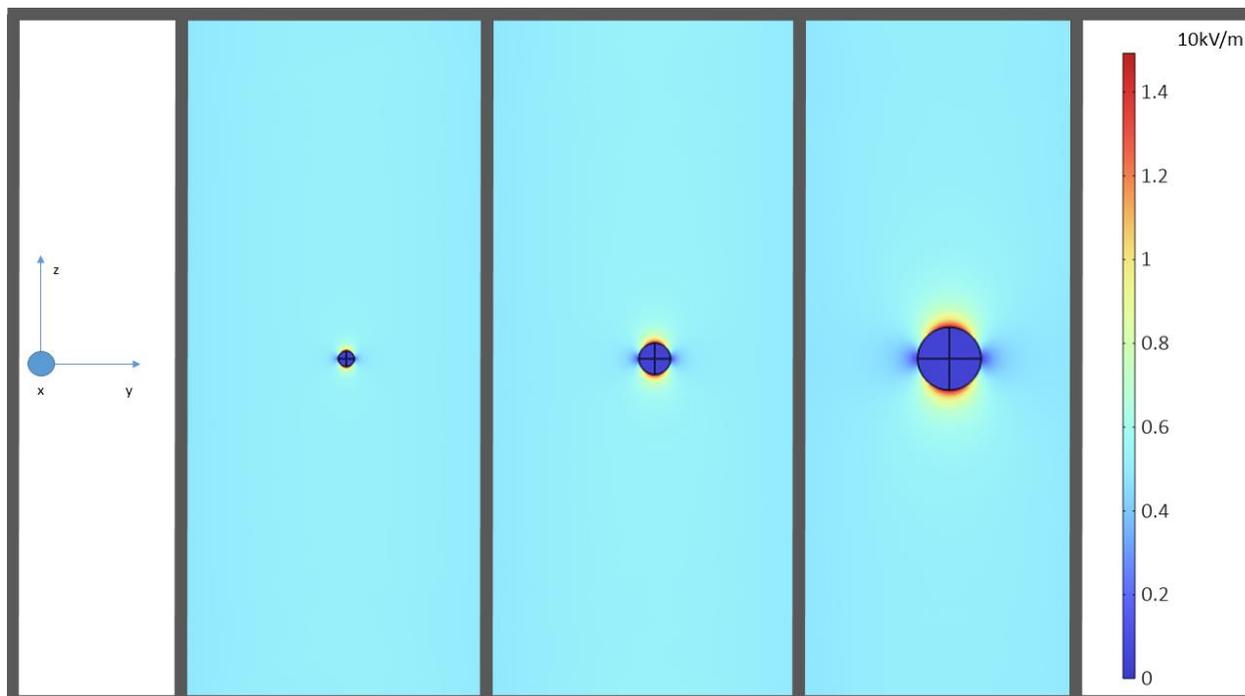


Figure 8-20 : Norme du champ électrique dans le plan (y,z) passant par le centre de la goutte, mode organique continu. Gouttes de 1mm,2mm, et 4mm de diamètre.

En mode organique continu cette fois, les simulations laissent penser que l'intérieur des gouttes est soumis à un champ réduit. Encore une fois, le résultat intéressant se situe à l'extérieur des gouttes. Les régions « polaires » au contact de la goutte seraient soumises à un champ plus fort que dans la phase continue, et les régions « équatoriales » à un champ relativement réduit. Ici aussi, les perturbations du champ électrique semblent varier en échelle avec la taille des gouttes.

Ces résultats sont en accord avec la littérature : La composante normale à une interface non chargée du champ \mathbf{D} est continue. Les valeurs de \mathbf{E} subissent donc une réduction (dans le cas d'une interface plane et infinie) proportionnelle au ratio $\epsilon_{\text{interne}} / \epsilon_{\text{externe}}$.

Les gouttes étant suffisamment petites (en pratique $\ll \lambda$), les résultats théoriques obtenus dans le cadre de l'introduction d'une sphère diélectrique dans un champ électrique statique uniforme (University of Nebraska, Lincoln) sont en tout point similaires aux résultats des simulations obtenus ici.

Ces résultats donnent pour le champ à l'intérieur d'une sphère constituée d'un diélectrique environné par du vide (de permittivité égale à un) (University of Nebraska, Lincoln) :

$$E_{\text{interne}} = \frac{3}{2 + \epsilon_r} E_{\text{externe}}$$

Équation 8-23

Ces résultats en termes de « norme » du champ électrique cachent en réalité une déformation des lignes de champ plus complexe, se concentrant dans les régions d'intensification de la norme. En revanche, dans le cadre de la thèse, l'intérêt pratique est complètement décrit par la norme du champ, puisque c'est elle, combiné avec les permittivités imaginaires, qui détermine la puissance thermique dissipée. Les puissances dissipées sur le même plan passant par le centre des gouttes sont présentées, pour chaque mode, dans les deux figures suivantes.

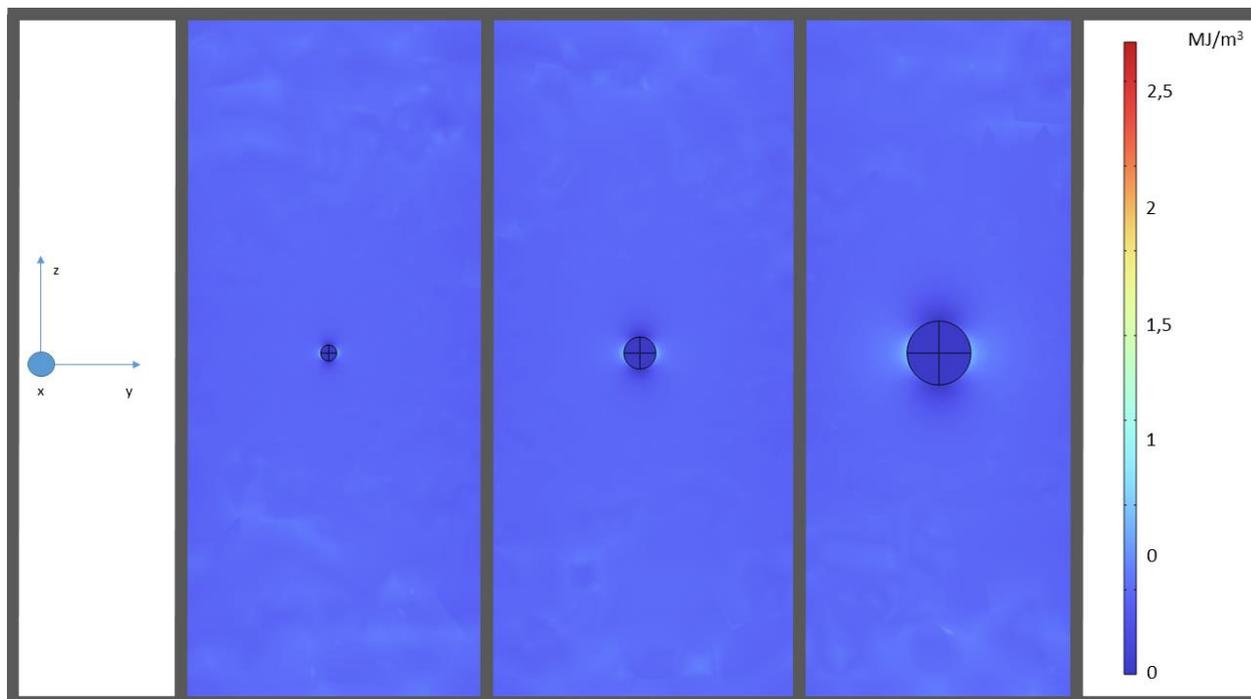


Figure 8-21 : Puissance moyenne dissipée dans le plan (y,z) passant par le centre de la goutte. Mode aqueux continu. Gouttes de 1, 2 et 4 mm de diamètre.

En mode aqueux continu, la « concentration » limitée du champ dans les régions équatoriales entraînerait une concentration limitée de la puissance dissipée dans ces régions. Il est à noter que l'intensification élevée du champ n'entraîne pas une puissance dissipée conséquente à l'intérieur de la goutte : pour cause, les permittivités imaginaires réduites de la phase organique.

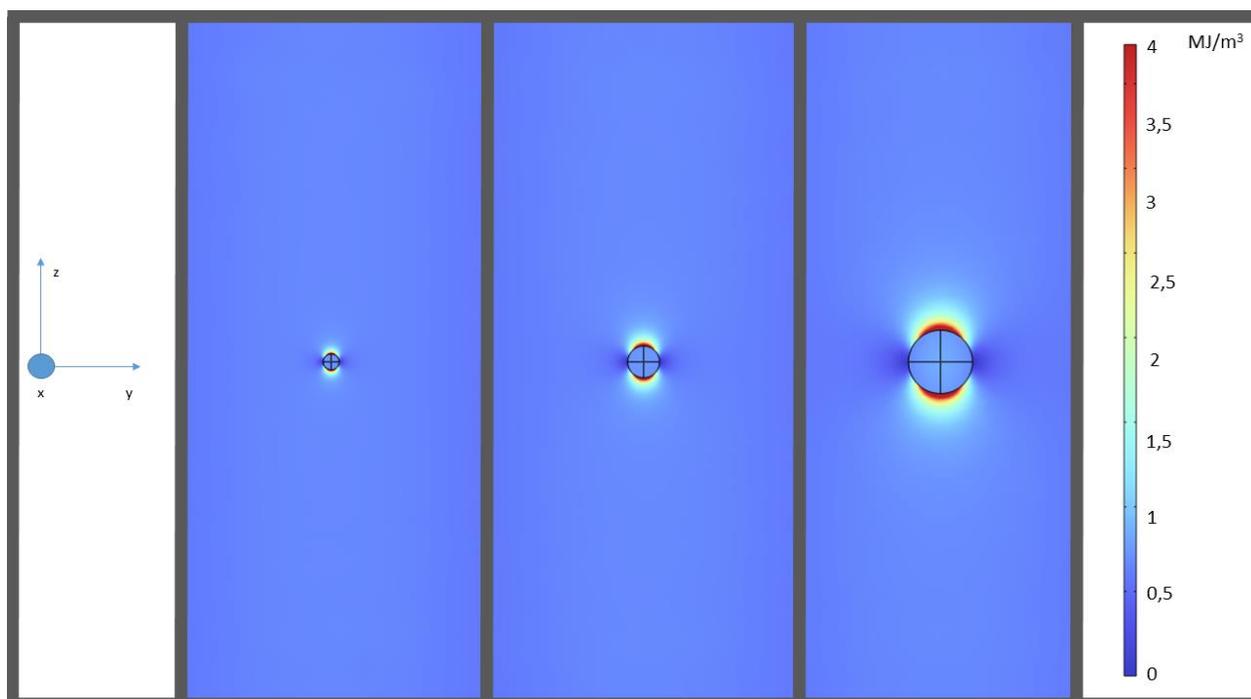


Figure 8-22 : Puissance moyenne dissipée dans le plan (y,z) passant par le centre de la goutte. Mode organique continu. Gouttes de 1, 2 et 4 mm de diamètre.

En mode organique continu cette fois, le champ plus intense sur les régions polaires entraînerait une dissipation de puissance plus importante dans ces régions qu'ailleurs. A l'inverse du mode aqueux continu, la réduction importante du champ à l'intérieur des gouttes n'empêche pas une dissipation de puissance importante à l'intérieur de celle-ci, puisque ses permittivités imaginaires sont importantes (KNO_3 1M dans eau).

Cette concentration de la puissance dissipée suivant l'orientation du champ, pourrait être pour la cause d'une coalescence intensifiée par micro-ondes, en particulier en mode organique continu. L'énergie

thermique serait déposée là où elle est nécessaire, et une différence notable entre chauffage micro-ondes et chauffage conventionnel à une échelle « microscopique ».

8.5.2.2 Couples de gouttes

On s'intéresse désormais aux profils de champs dans la situation où deux gouttes s'approchent l'une de l'autre. On distinguera deux situations : celle où les deux gouttes sont alignées avec le champ électrique (orienté en z dans le guide), et celle où les deux gouttes sont perpendiculaires avec ce dernier. On ne présente plus ici que les puissances dissipées, grandeurs d'intérêt dans le cadre du chauffage par micro-onde. On notera donc les différentes situations, « parallèle » dans le cas où les gouttes sont alignées selon l'axe z , « perpendiculaire » lorsqu'elles sont alignées avec l'axe y .

Mode aqueux continu :

On présente ici les puissances moyennes dissipées obtenues en mode aqueux continu, d'abord avec une orientation des gouttes parallèle au champ, puis perpendiculaire.

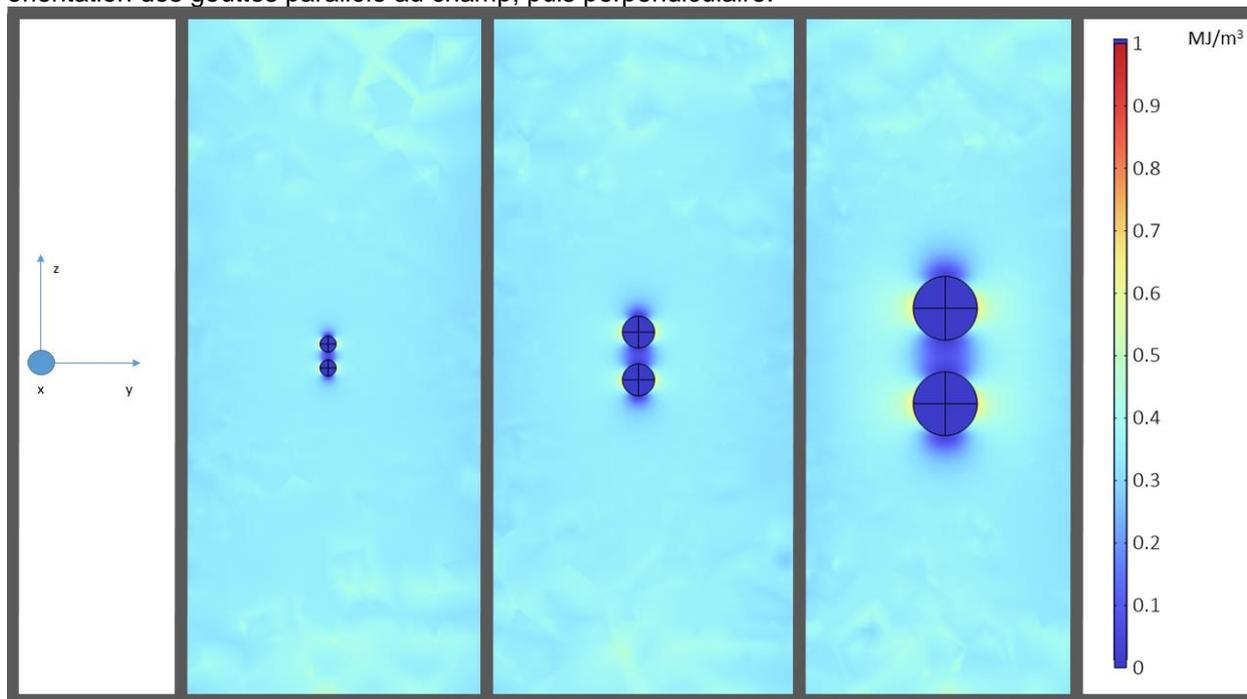


Figure 8-23 : Puissance moyenne dissipée dans le plan (y,z) passant par le centre des gouttes, alignées avec le champ électrique. Mode aqueux continu. Gouttes de 1, 2 et 4 mm de diamètre, séparation d'un rayon.

Lorsque deux gouttes sont présentes, le module RF prédit des déformations du champ propre à chaque goutte très similaires au cas d'une goutte unique. On a vu qu'en mode aqueux continu, les régions « équatoriales » semblaient bénéficier d'un dépôt d'énergie plus important. La région séparant les deux gouttes, dans cette orientation, recevrait alors moins d'énergie que la moyenne du fluide environnant.

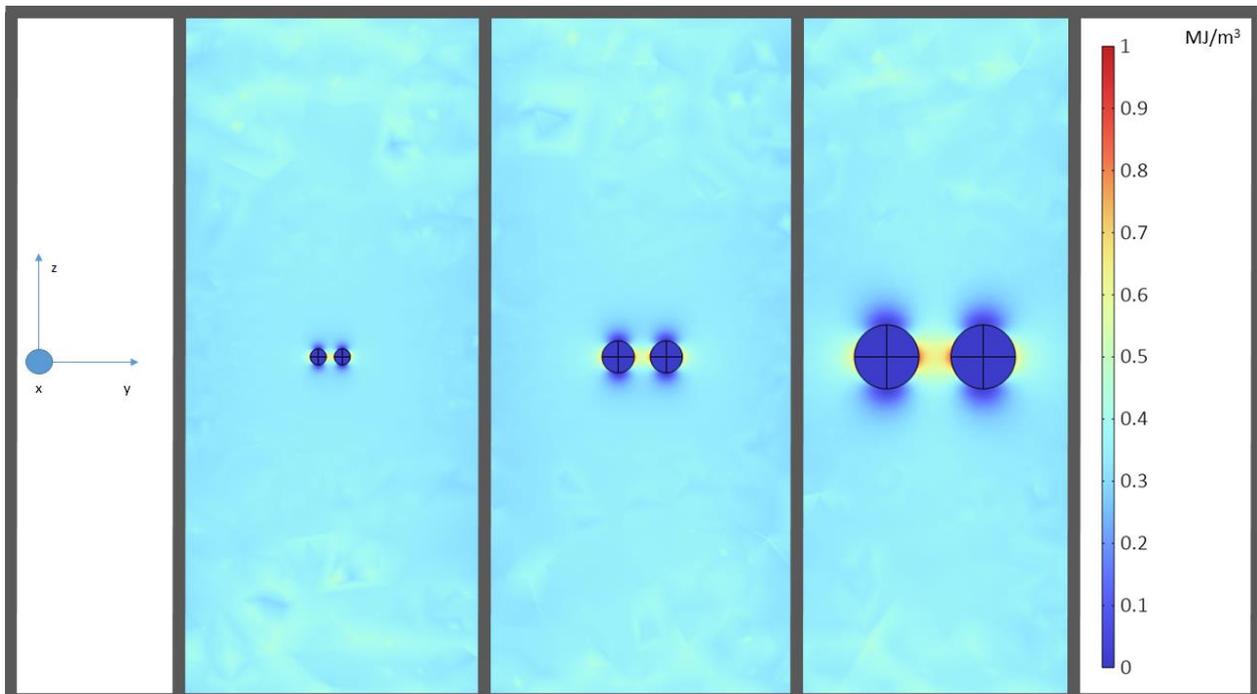


Figure 8-24 : Puissance moyenne dissipée dans le plan (y,z) passant par le centre des goutte, perpendiculaires au le champ électrique. Mode aqueux continu. Gouttes de 1, 2 et 4 mm de diamètre, séparation d'un rayon.

A l'inverse, avec une orientation des gouttes perpendiculaire, la région située entre les gouttes semble profiter d'une puissance supérieure au fluide environnant. Cet effet se manifeste dans une région comparable aux décharges rapportées dans l'article de (Khattak, Bianucci, & Slepko, 2018), en revanche, dans l'air, de permittivité imaginaire nulle, aucune dissipation d'énergie n'a lieu, et les décharges électriques sont le résultat du « claquage » de l'air : le champ électrique atteint une valeur suffisante (36 000 V/cm dans le cas de l'air sec et 10 000 V/cm pour l'air humide) pour qu'un courant traverse l'air.

Mode organique continu :

On présente cette fois les puissances moyennes dissipées sur un cycle, dans les mêmes configurations, en mode organique continu.

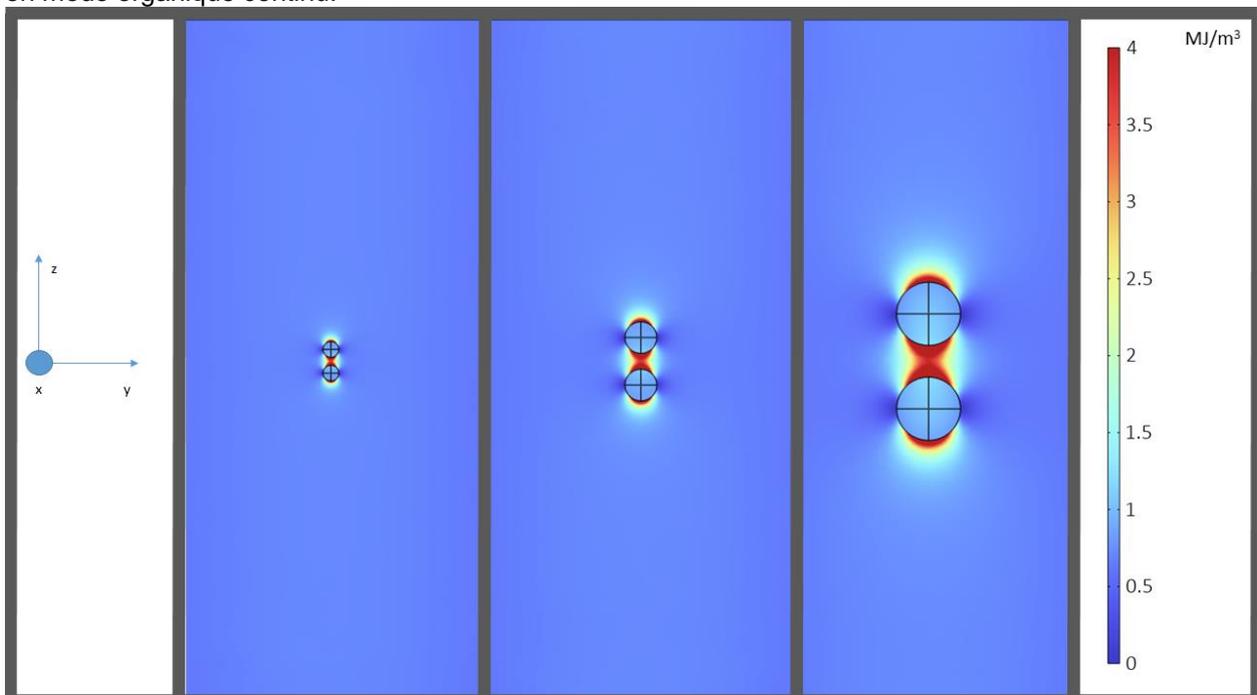


Figure 8-25 : Puissance moyenne dissipée dans le plan (y,z) passant par le centre des goutte, alignées avec le champ électrique. Mode organique continu. Gouttes de 1, 2 et 4 mm de diamètre, séparation d'un rayon.

Encore une fois, les déformations du profil de puissance dissipée à proximité de chaque goutte est comparable au cas d'une goutte isolée. En mode organique continu, les régions « polaires » semblaient

bénéficier d'un excès de puissance, et dans le cas d'une orientation parallèle, la région séparant les gouttes bénéficierait alors d'un excès de puissance. Il n'est pas aisé de distinguer, à partir de cette figure, si la région séparant les gouttes est soumise à la somme des champs induit par chaque goutte, ou si un forme de « synergie » existe.

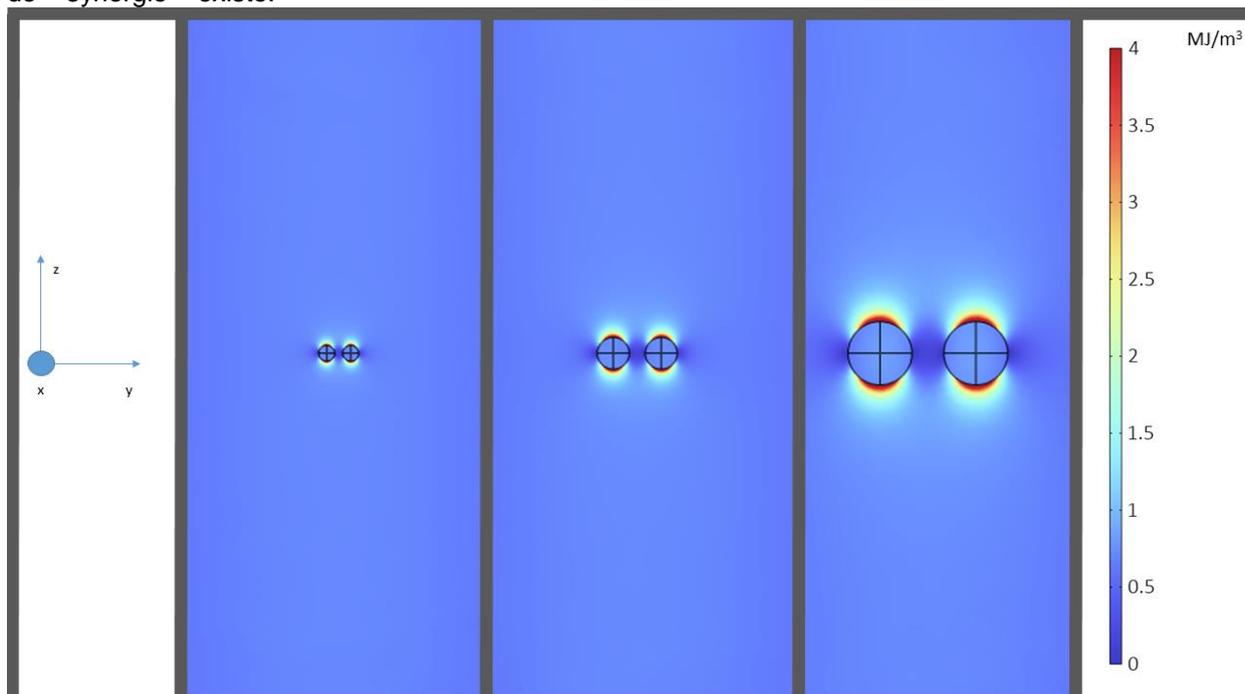


Figure 8-26 : Puissance moyenne dissipée dans le plan (y,z) passant par le centre des goutte, perpendiculaires au champ électrique. Mode organique continu. Gouttes de 1, 2 et 4 mm de diamètre, séparation d'un rayon.

A l'inverse, dans une orientation perpendiculaire, la région séparant les gouttes subirait une diminution de la puissance reçue.

Globalement, les simulations effectuées sur des gouttes seules et en couple rapproché suggèrent qu'un dépôt d'énergie localisé a lieu dans certaines régions proches de la surface des gouttes. Si en mode aqueux continu, la concentration de puissance déposée semble se faire sur tout le pourtour de « l'équateur » des gouttes, diluant cet excès de puissance, en mode organique continu, les régions « polaires » semblent profiter d'un dépôt d'énergie bien supérieur à la moyenne du fluide environnant.

Dans le cadre de la coalescence intensifiée par micro-onde, ce dépôt d'énergie à proximité des interfaces permettrait, en particulier en mode organique continu, de déposer l'énergie thermique dans les régions les plus critiques pour les mécanismes de coalescence : les volumes de phase continue à proximité directe des gouttes, formant les canaux et les films desquels la phase continue doit être drainée pour favoriser la coalescence.

8.5.3 Potentielle validation expérimentale

Bien que ces résultats de simulation laissent penser qu'une concentration du champ électromagnétique à lieu et donne lieu à des « points chauds » à l'échelle des gouttes, une validation expérimentale, au moins dans des situations simples d'approches de deux gouttes, serait bienvenue. L'approche de deux gouttes dans un capillaire, telle que pratiquée par (Deshiikan & Papadopoulos, 1995) pour étudier l'influence du pH et de la concentration ionique sur la coalescence pourrait être appliquée à l'étude de la coalescence binaire sous micro-onde.

Avec un capillaire millimétrique orienté à l'horizontale, il serait possible d'approcher, comme dans les expériences réalisées par Deshiikan (Deshiikan & Papadopoulos, 1995), deux gouttes de manière contrôlée. On souhaite alors, dans cette situation, observer des points chauds autour des gouttes : le mode FOC, en particulier, devrait permettre de démontrer ou non la présence de tels effets en réalité.

8.6 Microwave and heat transfer: time and length scales

Timescales for the two phenomena (electromagnetic energy conversion into thermal energy, of interest here, and thermal diffusion, not studied here) are evaluated. Timescales associated with electromagnetic energy deposition are the electric fields time period and timescales associated with relaxation phenomena in materials.

First of all, the electric field's time period is $4.08 \cdot 10^{-11}$ s. Timescales associated with relaxations phenomena vary with each material. However, the two main relaxation phenomena occurring in each phase are the TBP relaxation (maxing out at approximately 0.5 GHz, see Figure 4-8 in the thesis) and the water relaxation (maxing out around 22 GHz). Timescales associated are thus respectively $2 \cdot 10^{-10}$ s and $4.54 \cdot 10^{-12}$ s. We will now show that during such timescales, heat diffuses through the materials on very short distances only. The heat transfer equation reads:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_{th} \nabla^2 T$$

Équation 8-24

Dimensional analysis on the heat transfer equation lets us estimate the distance over which heat transfers during a certain amount of time: linking heat diffusion timescales and length scales through the relation:

$$L = \sqrt{\alpha_{th} \tau}$$

Équation 8-25

Where α , the thermal diffusivity (m^2s^{-1}), is a parameter depending on the material's thermal properties:

$$\alpha_{th} = \frac{k_{th}}{\rho c_p}$$

Équation 8-26

With k_{th} ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) being the thermal conductivity, ρ ($kg \cdot m^{-3}$) the density and c_p ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$) the specific thermal capacity. During the previously mentioned electromagnetic timescales, heat thus transfers respectively over a distance of $5.5 \cdot 10^{-9}$ m (for the TBP relaxation process timescale) and $8 \cdot 10^{-10}$ m (for the water relaxation process timescale). When taking the electric field time period as a reference, heat transfers along a $2.5 \cdot 10^{-9}$ m length.

All these resulting length scales are far removed from the typical length scales of the electromagnetic problem, which are wavelengths (minimum 5.10^{-3} m, 2,45GHz EM wave propagating in KNO_3), and sample dimensions (of the order of 10^{-2} m).

Temperature elevation during one time period

Another point to check in order to validate the procedure employed in Chapter 5 is that during one time period of the electric field, permittivities do not evolve much, so as to not perturbate the field distribution. Ignoring diffusion effects, over a time period τ , the temperature rise will be:

$$\Delta T = \tau \frac{P_v}{c_p \rho}$$

Équation 8-27

τ is one time period of the electric field, and computing mean volumetric dissipated powers (q , W/m^3) inside from the maximum absorbed powers in the cylinder case (see 6.1.2) gives us the following table showing the mean temperature rise inside the sample during one electric time period :

	Cylinder radius (m)			
	0.005	0.01	0.015	0.02
Alkane-in-KNO3	2.83E-10	8.64E-11	3.72E-11	1.84E-11
KNO3-in-Alkane	8.05E-11	2.44E-11	9.11E-12	4.77E-12

Tableau 36 : Mean temperature rise ($^{\circ}C$) during one electric field time period, for typical conditions of irradiation (50W, see 6.1.2)

These temperature rises are extremely low, ensuring a great number of electric field time periods can pass with the temperature varying only by fractions of a degree, thus showing that field patterns plotted in the Electric Field Simulation section give an accurate depiction of electric fields when the materials starts heating.

These two arguments support the suitability of an analysis of microwave heating in which microwave energy deposition and thermal energy diffusion are sequentially computed. This is indeed the standard strategy proposed by COMSOL Multiphysics to simulate microwave heating.

8.7 Article dans la revue "Chemical Engineering Research and Design"

Microwave enhanced demulsification of metal ion extraction emulsions: from permittivity modeling to proof of concept for solvent extraction processes

C. Cerino^{a,b}, H. Roussel^{b*}, L. Estel^a, S. Charton^b, I. Polaert^{a*}

^a INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, Normandie Université, LSPC UR 4704, F-76000 Rouen, France - Avenue de l'Université, 76800 Saint Etienne du Rouvray, France

^b CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ. Montpellier, Marcoule, France

*Corresponding authors: isabelle.polaert@insa-rouen.fr, herve.roussel@cea.fr

Keywords: Liquid-liquid separation, demulsification, microwave, solvent extraction.

Highlights

- Microwaves promote the demulsification of liquid-liquid systems in metal recycling.
- Very fast microwave demulsification is achieved in both W/O and O/W emulsions.
- Despite the high conductivity of ionic aqueous phases, scale up is possible.
- Hanai's model accurately fits the measured permittivities with phase fractions.
- Demonstration that efficient large microwave demulsifiers can be designed is made.

Abstract

The demulsification by microwaves of liquid-liquid systems for metal recycling was experimentally and numerically investigated. Strongly ionic aqueous phases with high conductivities and typical organic phases, both representative of industrial ones, were used. Experimental microwave demulsification was achieved in both the W/O and O/W systems at the laboratory scale showing the rapidity and the efficiency of the process. The dielectric properties of these representative emulsions were measured and modeled using the permittivities measured in the separate phases and the phase fractions. Taking into account the direction of the emulsion, permittivities were predicted over a wide range of frequencies, along with microwave penetration depths in the whole range of phase fractions. Numerical simulations of the electric field distribution and penetration depths calculations at several frequencies demonstrated that microwave heating is relevant and possible in both W/O and O/W dense packed emulsions, which should rapidly lead to demulsification, including on a large industrial scale.

1) Introduction

The supply of strategic elements is a major challenge for securing the decarbonation of transports and energy, making their recycling a major challenge. There is hence an urgent and crucial need for the development of new processes and technology. The low energy requirements of solvent extraction make it an attractive approach for separation operations in the chemical and nuclear industry. Liquid-liquid extraction exploits differences in solubility to exchange compounds of interest between two immiscible phases. To enhance the mass transfer, liquid-liquid dispersions are created where one phase is dispersed as droplets in the second. Once mass transfer is completed, the phases need to be separated, by coalescence.

Frequently, due to excessive agitation rates, an increase of viscosity, accumulation of impurities or pollutants, or a combination of these factors, the stability of emulsions increases, requiring more time to achieve complete phase separation. This can significantly affect the separation efficiency, by phase entrainment, and require a reduction in the process rate. Many solutions to this problem have been proposed over the years, as reviewed by Frising et al. (2006). Mechanical solutions can be proposed, such as the insertion of coalescence grids (Han et al., 2017) or more recently centrifugal settlers mimicking "enhanced gravity" (Baker et al., 2022). Chemical solutions such as well-chosen interfacial active species acting as demulsifiers are often incompatible with the generally complex chemical environment of metal recycling, and/or have the drawback of adding pollutants to the outputs of the process. In contrast, thermal treatment is widely employed in crude oil desalting (Vafajoo et al., 2012). Heating both phases increases their relative velocity, accelerating the hydrodynamic steps of the coalescence process, namely sedimentation and film drainage, particularly slow with viscous continuous phases. Heating also reveals to promote the formation of holes in the interfacial film trapped between the drops (Deminière et al., 1998). The positive effect on the phase separation was recently confirmed for emulsion achieved by intense mixing, as in liquid-extraction processes (Ye et al., 2023).

Conventional heating processes, generally applied to the walls of the tank, are likely to cause significant temperature gradients in the system. Alternatively, microwave heating allows for more uniform heating in the volume. A set of guidelines for the development of microwave was proposed by Estel et al. (2017).

Microwaves interact directly with the chemical system and therefore produce heating throughout the volume they pass through: the electromagnetic energy is instantaneously converted into thermal energy inside the materials (Pozar, 2012), with a conversion efficiency that depends on the dielectric properties of the system and on the electric field distribution. Microwave heating can furthermore be designed to only act in specific areas. Heating can be indirect, meaning that some fluids can be irradiated through carefully chosen walls or windows. The heating effect is very fast and easy to control by simply switching the microwave generator on and off, giving a valuable process safety advantage.

Separation intensification by microwave heating revealed encouraging results with both standard 2.45 GHz microwave radiation (Binner et al., 2013, 2014) (Chan and Chen, 2002) (Fang et al., 1988, 1989) (Fortuny et al., 2007) (Kovaleva et al., 2011), and 915 MHz (radio-frequency) waves (Ferreira et al. 2013). Except for Chan and Chen (2002), who studied solvent extraction emulsions, most of these works were dedicated to water/petroleum emulsions whose separation is greatly hampered by the presence of asphaltenes. The extraction solutions used to recover metal ions deviate significantly from those used in the oil industry. The physico-chemical characteristics (viscosity, salinity, ionicity, surface pollution, etc.) are very different, and the problem of demulsification time is much more critical in extraction processes, where production rates dictate short or even very short separation times. This is even more true in the case of column processes (agitated or pulsed), where the size of the (vertical) settling tanks requires separation times of a few minutes, and which are therefore particularly prone to clogging problems.

In order to further develop the application of microwave demulsification, a more careful consideration of some basic physical properties is required. Hence, although the results of the previously mentioned studies are encouraging, most do not report reliable data for the dielectric permittivity of the emulsions or the absorbed power, two essential parameters to optimize the microwave treatment of emulsions. The dielectric permittivity depends on the composition of the fluid, the size of the drops and the phase fractions, whereas the values reported in the literature correspond mainly to simple water-in-oil (W/O) or oil-in-water (O/W) emulsions such as lossless organic phases (*i.e.* with zero conductivity and zero permittivity imaginary part) mixed with pure or lightly ionic aqueous phases. Thus, the specific behavior under microwaves of solvents used for metal recovery is to be examined. In many cases, the drops are assumed to have the same size, and phase distributions in the dense zone are not considered. Understanding and being able to model the dielectric permittivity of such biphasic media is essential for upscaling the process and go towards an industrial design using simulation. In practical case, it is particularly important for metal ion extraction systems, involving settled emulsions with droplets in contact with each other.

The aim of this work is to investigate the applicability of microwave assisted phase separation in metal recycling by solvent extraction from laboratory to industrial scale. Strongly ionic aqueous phase and an organic phase containing a low polarity extractant molecule and a diluent will be used to specifically study representative systems of such applications. Since the goal of microwave heating in this context is to favour coalescence, we will focus on dense emulsions, *i.e.* settled emulsions in which the drops are only separated by thin films. Both O/W and W/O systems will be examined. In a first step, the microwave demulsification concept for such systems will be experimentally demonstrated in a laboratory experimental setup producing dense emulsions in an extraction column with a decantation zone. In a second step, the dielectric permittivity of representative emulsions both O/W and W/O will be measured and modeled. Finally, the values obtained will be used to simulate microwave and electric field propagation in dense-packed emulsion media to go towards the industrial design. These steps are compulsory to optimize the design of any microwave applicator.

2) Microwave propagation in 2-phase medium: theory and state of art

During microwave irradiation, the emulsion volume, composition and temperature will change. These changes will affect the absorption of microwave because of the subsequent change in permittivity of the materials. The propagation equation for the electric field in a material is given by Maxwell's equation:

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times E) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) E = 0 \quad (\text{eq. 1})$$

Where $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \epsilon_r''$ is the relative permittivity, μ_r is the relative magnetic permeability, ϵ_0 and μ_0 are the free space properties, k_0 is the wave number in free space given by $k_0 = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ and σ is the electric conductivity. The materials considered here are non-magnetic so $\mu_r = 1$.

The volumetric power, p_v (W/m³) absorbed at any location of the medium is calculated from the electric field distribution using the Poynting's theorem.

$$\langle p_v \rangle = \frac{\omega}{2} |\vec{E}|^2 \epsilon_0 \epsilon_r'' \quad (\text{eq. 2})$$

The wavelength (λ) and penetration depth (d_p) inside the medium can be calculated using Eq. (3) and (4) respectively (see Pozar, 2012), where λ_0 is the wavelength in free space.

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \cos\left(\frac{1}{2} \text{Atan}\left(-\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)\right)} \quad (\text{eq. 3})$$

$$d_p = \frac{-\lambda_0}{2\pi \sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \sin\left(\frac{1}{2} \text{Atan}\left(-\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}\right)\right)} \quad (\text{eq. 4})$$

The penetration depth represents the length of medium through which the amplitude of an electromagnetic wave decreases to $1/e$ (about 37%) of its initial value.

The electric field amplitude decreases exponentially with the distance traveled through the material, and the power scales with the square of the field intensity. Permittivity values are therefore very important from a process perspective because microwaves only interact with the emulsion where the field amplitude is non-zero.

The absorbed power and its distribution in the medium not only depend on the dielectric properties of the material, but also on the geometry of the microwave applicator. Dielectric properties data are extremely rare in the literature for emulsions, due to their diversity and the wide variety of phase fractions that can be produced for a given chemical system. In addition, the effect of temperature on the dielectric properties has rarely been studied in these systems despite its strong effect on demulsification. Optimizing the geometry of a microwave demulsification system for liquid-liquid extraction contactors requires detailed knowledge of the dependence of the dielectric permittivity on these properties.

It has been known since the founding work of Maxwell (1892) that the relative permittivity of emulsions and dispersions is not a simple linear combination of the permittivities of the individual components. A number of models have therefore been developed over the past century to predict the permittivity of dispersions based on the permittivity of the individual phases (ϵ_c for the continuous phase and ϵ_d for the dispersed one) and phase fractions Φ (Lichtenecker and Rother, 1931), (Hanai, 1960), (Mudgett et al., 1974), (Thomas et al., 1990), (Erle et al., 2000). First models proposed by Maxwell, Lichtenecker and Rother are symmetrical: switching the values for the continuous and dispersed phase in their expression ($\epsilon_c \rightarrow \epsilon_d$, $\epsilon_d \rightarrow \epsilon_c$, $\Phi \rightarrow 1 - \Phi$), leaves the equation unchanged, meaning that it does not matter which of the two phases is defined as continuous or dispersed.

Erle et al. (2000) explained that the presence of interfaces between conducting and non-conducting phases can lead to specific polarization effects in W/O emulsions that do not arise in either of the phases separately. These effects do not occur in O/W emulsions, where the continuous phase (water) conducts electricity. Hence, any model that is symmetrical in terms of the two phases will fail to account for these effects. Wagner (1914) obtained the following expression for the complex dielectric permittivity of a dispersion by considering a sparse distribution of drops throughout the continuous medium:

$$\epsilon_m = \epsilon_c \frac{2\epsilon_c + \epsilon_d - 2\Phi(\epsilon_c - \epsilon_d)}{2\epsilon_c + \epsilon_d + \Phi(\epsilon_c - \epsilon_d)} \quad (\text{eq. 5})$$

This equation has since become the standard against which other models have been compared. Since Wagner's model is only valid at low dispersed phase fractions, Hanai (1960) proposed to widen its applicability leading to the Hanai (or iterated Wagner) equation:

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_c - \epsilon_d} \left(\frac{\epsilon_c}{\epsilon_m}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \Phi \quad (\text{eq. 6})$$

ϵ_m can then be estimated by identifying the roots of a well-chosen function, as shown by Thomas et al. (1990). Combining Maxwell's expression for spheres with that of Rayleigh (1892) for cylinders, Mudgett et al. (1974) proposed a more general expression:

$$\epsilon_m = \epsilon_c \frac{\epsilon_d(1+a\Phi) + \epsilon_c a(1-\Phi)}{\epsilon_c(a+\Phi) + \epsilon_d(1-\Phi)} \quad (\text{eq. 7})$$

With a the shape coefficient equals to 1 for elongated (cylindrical or needle-shaped) objects and 2 for spherical particles (Erle et al., 2000). In the latter case, the Fricke-Mudgett equation is identical to the Wagner equation. Whatever the value of the shape parameter, the equation remains valid for the limiting cases of $\Phi = 0$ and $\Phi = 1$.

These models have been used in several studies of emulsion structure based on permittivity measurements. Bostock et al. (1980) studied micellar solutions and microemulsions prepared with a common surfactant. They used the difference in permittivity between W/O and O/W emulsions to investigate the phase inversion as a function of temperature. Epstein's research group (Epstein et al., 1983) (Foster et al., 1981) used Hanai's model and measurements in the 1 to 15.4 GHz range to probe the interaction between water and surfactant, estimating the number of hydrated water molecules per surfactant molecule. Sjöblom and Gestblom (1986) performed a similar study of nonionic and ionic microemulsions, focusing on interfacially-bound water and water bound to surfactant molecules and ions. These papers all demonstrate the applicability of such models for predicting emulsion permittivities for both directions of the emulsion.

3) Materials and experimental methods

3.1) Materials

The aqueous phase was generally a 1 M solution of potassium nitrate (KNO_3), or in specified cases, simply distilled water. The organic phase was either a 30% tributylphosphate (TBP), 70% Isane IP175 mixture, or Isane IP175 alone. Tributylphosphate is an extractant molecule used in metal recovery, and Isane IP175 is a kerosene-like mixture of branched alkanes used as a diluent, and will be called alkane from there on. In some cases, a more viscous mineral oil (Marcol 82) was used to increase the stability of the emulsions. Crystalline KNO_3 (> 99% purity) and TBP (> 98%) were obtained from Sigma-Aldrich, Isane IP175 from Total Energies Special Fluids, and Marcol 82 from ExxonMobil. Commercial surfactants (Triton-X100 or Tween 20 for O/W emulsions and Span 80 for W/O emulsions), purchased from Sigma Aldrich (> 99% purity), were added in minute amounts (10^{-4} to 10^{-5} vol/vol in the continuous phase).

3.2) Experimental microwave demulsification setup

The purpose of this set-up is to perform demulsification tests under microwave irradiation in situations where coalescence is the limiting phenomenon. The goal is therefore to create a dense emulsion zone, where the drops coalesce, and to place this zone in the path of microwave radiation. It was chosen to reproduce a vertical decanter similar to that of a pulsed column, where the continuous phase stays still and the dispersed phase is continuously fed in the form of drops and evacuated after coalescence.

Like an extraction column decanter, the device essentially consists of a simple vertical cylinder fitted with feed and withdrawal points at its two ends. It is made of glass, with an internal diameter of 25 mm and a height of 50 cm. In order to simplify the set-up and rapidly reach stable operation, the droplets are generated by letting the phase to be dispersed flow through a perforated plate. This type of set-up has the advantage of producing a monodisperse droplet population, unlike systems where dispersion is produced by agitation (Kopriwa, 2013). This point was verified by drop size measurements (see appendix A).

This technique is most commonly used for experiments in O/W mode: the perforated plate is placed at the bottom of the settler, the light phase to be dispersed is introduced under this plate, passes through it and rises, in the form of drops, through the continuous heavy phase, then coalesces and leaves the settler via a simple overflow. As our aim was to study both types of emulsion, a slightly more complex set-up was designed for W/O operation. The perforated plate is located at the top of the settler, the heavy phase to be dispersed is introduced above it, passes through it and sinks, in the form of drops, through the continuous light phase, coalesces and leaves the settler via a pipe leading back to the buffer tank. The height of the outlet pipe is used to adjust the position of the coalescence zone in the settler (by balancing the pressures in the settler and in the outlet pipe). To facilitate drop formation, the perforated plate is made of a material that is not wetted by the dispersed phase: hydrophilic material (stainless steel) in O/W mode and hydrophobic material (PEEK) in W/O mode. Both plates have 13 holes of 0.5 mm diameter evenly distributed over the cross-section of the settler.

Microwave irradiation obviously results in a rise in the temperature of the fluids. The heat generated is dissipated partly by convection/radiation at the wall and partly by the circulation of the dispersed phase. To stabilise the temperature, the dispersed phase is cooled before being re-injected into the system via a gear pump (Ismatec Masterflex) generating a smooth flow. The only variable operating parameter (for the fluid part) is therefore the flow rate of the dispersed phase, measured using a Coriolis flowmeter (Bronkhorst Mini-CoriFlow).

To apply a controlled microwave field to the decanter, a WR340 waveguide is used. It is connected via a coaxial cable to a fixed-frequency magnetron (2.45 GHz) delivering a maximum power of 300 W. The waveguide has apertures through which the decanter can pass (these apertures are equipped with chimneys surrounding the decanter to prevent wave leakage), and a window through which the coalescence zone can be observed.

The incident wave propagates through the column and is reflected by a tuning piston placed at the end of the guide. The reflected wave is superimposed over the incident wave, producing a standing wave in the guide. The reflected power is absorbed by a water charge to prevent it being returned to the magnetron. Power sensors (Agilent) mounted on directional couplers measure the incident and reflected power upstream of the column.

The complete set-up is shown in Figure 8-27.

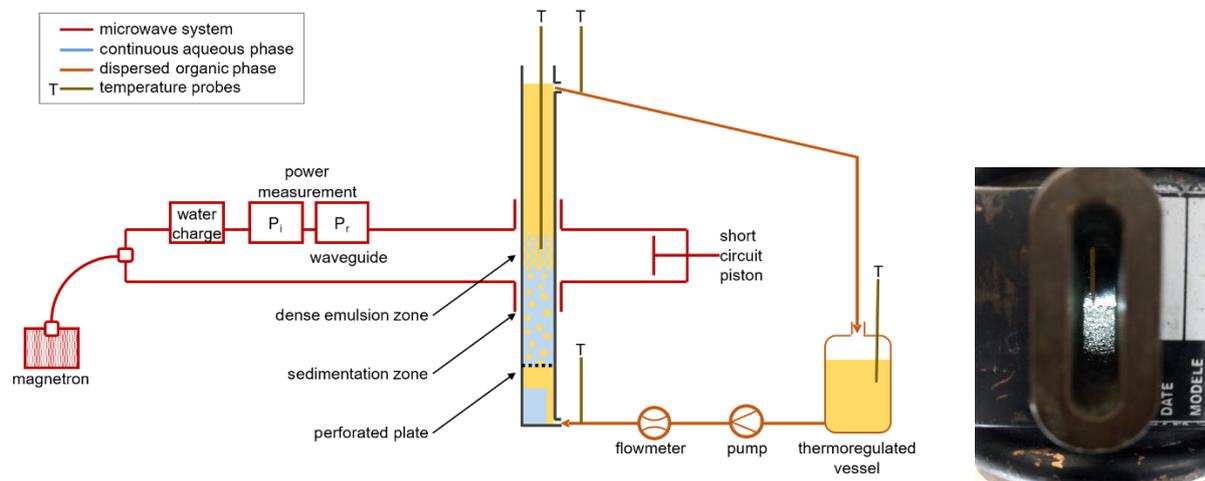


Figure 8-27: Experimental setup for aqueous continuous phase mode, overall diagram (left), emulsion observation window (right)

The temperature is measured by fibre-optic sensors. These sensors are installed at various points in the dispersed phase circuit: in the buffer tank, at the column inlet and outlet, and in the coalescence zone. The operating parameters of the system are therefore the flow rate of the dispersed phase and the irradiation power. The measured variables are the incident (P_i) and reflected (P_r) powers, the temperatures and the thickness of the dense emulsion layer.

3.3) Permittivity measurements

An Agilent N5230-A Network Analyzer was employed in reflection mode to determine both the individual phases' and emulsions' permittivities over a wide range of frequencies (500 MHz to 20 GHz) and at ambient temperature of 20 to 22°C. The employed "slim form" probe is an open-ended coaxial probe (outer diameter, 2.2 mm; length, 20 cm; minimum sample thickness, 5 mm).

4) Demulsification by microwave irradiation in a laboratory vertical settler

Experiments were carried out with the setup described in (3.2)) to assess the effect of microwaves on coalescence. These tests were carried out for both types of emulsions: i) for O/W, TBP (30%) – alkane (70%) solvent dispersed in potassium nitrate 1 M solution with $2 \cdot 10^{-5}$ (vol.) Triton-X100, and ii) for W/O, potassium nitrate 1 M solution dispersed in TBP (33.3% vol.) – alkane (33.3% vol.) – Marcol (33.3% vol.) solvent.

The test procedure was as follows: the settler, initially filled with the continuous phase, is supplied with a given flow rate of the dispersed phase. The corresponding thickness of the dense emulsion layer is measured through the transparent wall (Figure 8-27). The flow rate was increased in steps of 200 mL/h, from 2400 to 3600 mL/h. After each change in flow rate, we waited for the temperatures and average height of the dense emulsion to stabilize, which takes approximately 15 min, before proceeding with the measurements.

Several series of tests were carried out for each system: i) a first series without microwaves, at ambient laboratory temperature (20 – 22 °C), ii) a series under microwave irradiation at constant power, iii) a series under cyclic microwave irradiation, iv) a final series without microwaves. In the cyclic series, microwave irradiation is applied at a power twice the previous series for 20 seconds, then stopped for 20 seconds, hence providing the same average microwave power. Objective was to determine whether the effect of microwaves varies linearly with power, or whether peaks of increased power are more effective in accelerating coalescence. The aim of the final test, without microwaves, was to verify that neither the fluids properties nor the tuning of the setup has changed during the experiment.

The maximum power applied was adjusted to limit heating of the liquids. It was higher in W/O mode (100 W) than in O/W mode (50 W), because the heat can be more efficiently dissipated in the W/O configuration, by the circulation of the aqueous phase, whose heat capacity is 2.5 times higher than that of the organic phase.

The evolution of the dense emulsion height with the dispersed phase flow rate is shown in Figure 2 and Figure 3 for the different irradiation conditions. For the series with cyclic irradiation, we observe that the thickness fluctuates according to the fluctuations in the irradiation, only the lowest and highest values achieved are reported for each flowrate. These figures also show the temperature measured within the dense zone in the case of continuous irradiation.

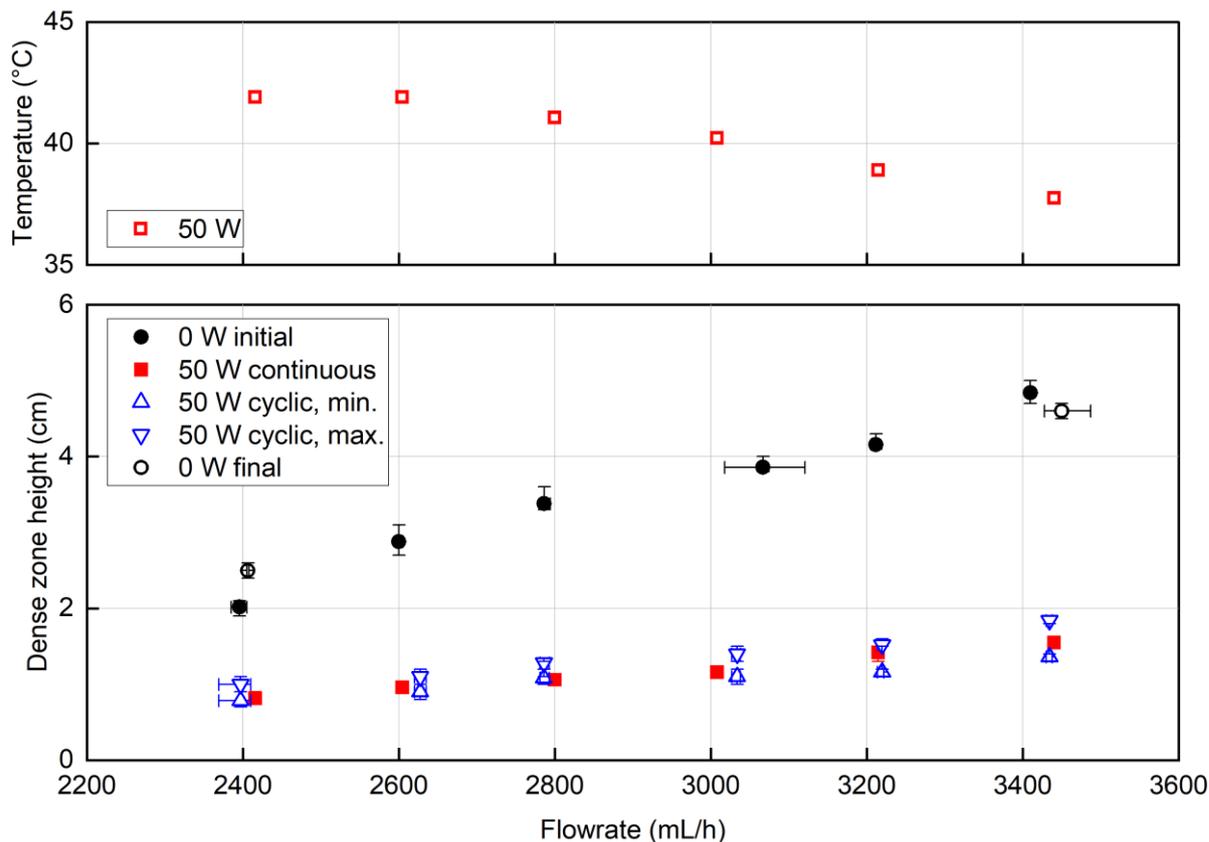


Figure 8-28: Demulsification tests in a vertical settler for O/W emulsions, dense zone height in different irradiation conditions (below) and temperature under constant irradiation (above). Each symbol represents the average of six recordings under the same conditions (flowrate and microwave irradiation), the horizontal error bars represent the flowrate fluctuations during these recordings, the vertical error bars represent the lowest and highest of the dense zone height.

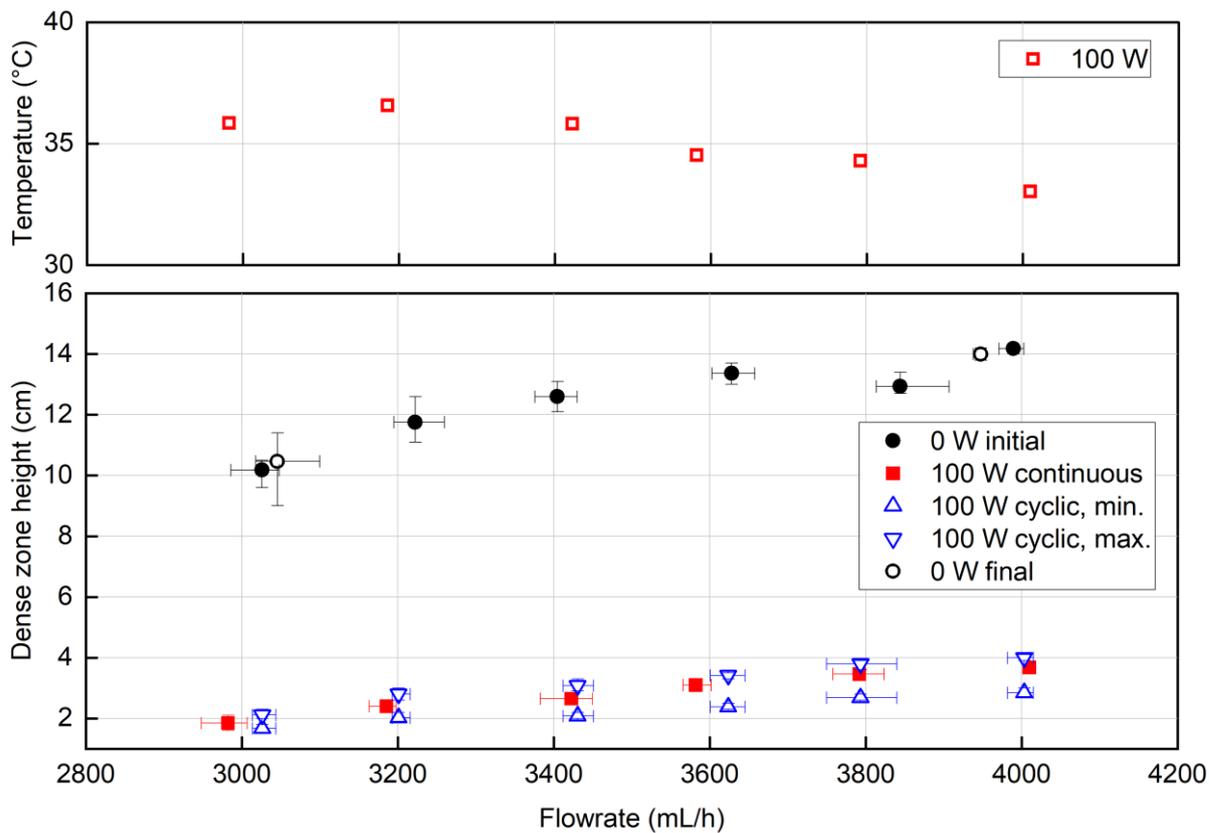


Figure 8-29: Demulsification tests in a vertical settler for O/W emulsions, dense zone height in different irradiation conditions (below) and temperature under constant irradiation (above)

As expected, the thickness of the dense emulsion increases with the dispersed phase flow rate. Above all, and despite the relatively moderate temperature rise (around +15°C), the very sensitive effect of microwave irradiation is highlighted, with a reduction in the thickness of the dense emulsion layer by a factor of 3, on average, in O/W emulsion (maximum power 50 W) and 4.5 in W/O mode (maximum power 100 W). On the other hand, the mode of application of the microwaves does not seem to have any influence: the minimum and maximum thicknesses measured in cyclic mode always surround the thickness measured in continuous mode.

These experiments unambiguously demonstrate that microwave irradiation makes it possible to reduce a dense emulsion by 70 to 80% of its initial volume in a few seconds. The resulting temperature increase essentially affects the dispersed phase and could be limited, if necessary (as for example in the case of a fluid with a low flash point), by point irradiation. Indeed, the formation time of the dense emulsion is always much longer than its collapse time.

The previous results provide proof, on the scale of the laboratory column, of efficient and rapid demulsification by microwave irradiation. Numerical simulation can make it possible to transpose this result into a more industrial dimension, by predicting the propagation of microwaves, and therefore what the distribution of energy would be in a large system. For this, modelling dielectric properties is essential in order to integrate them into Maxwell's equations.

5) Modeling of permittivity emulsions

Emulsion permittivities were first measured as a function of known phase fractions, using emulsions specifically produced in a stirred beaker. The experimental results were used to fit the best model as a function of the direction of the emulsion (W/O or O/W), the phase fraction and the individual single phase permittivities. In a second step, dense emulsions were produced, for which a thick, vertical spanning dense-packed zone exists and permittivity measurements were performed at different heights in order to determine the vertical phase fraction profile by retrofitting with the model. The two different ways of producing emulsions are fully described in Appendix B.

5.1) Permittivity measurements and modelling procedure

Three types of measurements were performed: (i) on the individual phases (after chemical equilibration with their counterpart phase because of the non-zero mutual solubility of water and TBP); (ii) on emulsions inside the stirred beaker with known phase fraction; and (iii) in dense-packed emulsions at different heights, (so with different phase fractions).

For the stirred emulsions, only 30 mL of continuous phase and 10 mL of dispersed phase were initially placed in the beaker. Each subsequent measurement was made after adding 5 mL of dispersed phase and stirring for 1 min at 5000 to 15000 rpm. All measurements were conducted in triplicates and the mean values were used for model fitting. The measurements were all performed at ambient temperature (21°C ± 1°C). The estimated uncertainties were less than 5%.

For the densely packed emulsions, measurements were performed in a graduated cylinder containing 3 to 5 cm of the studied emulsion. The measurement process was repeated 3 times, the probe being wiped between two measurements to prevent accumulation of dispersed phase on it, possibly by favored wetting. The estimated measurement error was ± 20% mainly due to the difficulty of reproducing identical emulsions. For permittivity measurements in the separate phases, the estimated uncertainties were less than 5%.

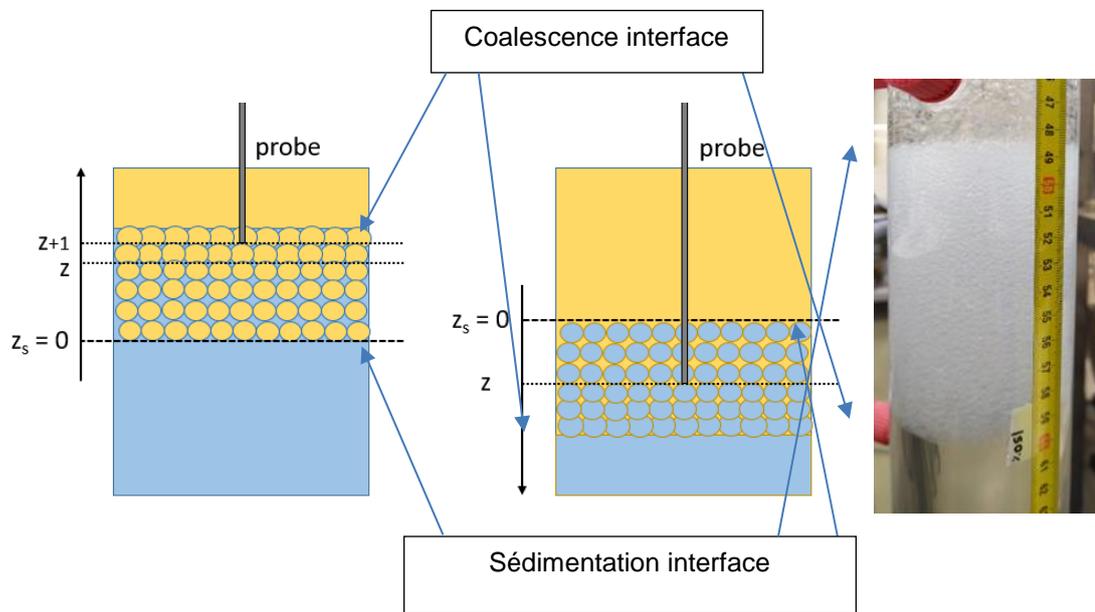


Figure 4: Diagrams of the setup used for measurements in dense emulsions: left, aqueous continuous phase; right, organic continuous phase (droplets not to scale) and photo of the dense emulsion in organic continuous phase

Figure 4 shows the measurement setup for dense emulsions. If the fraction of dispersed phase varies along the z -axis, it will also lead to variations in permittivity. Permittivity measurements were therefore performed at several heights in the dense emulsion layer, immediately after the emulsion was formed (approximately 2 minutes after production) and a second time after the emulsion had been left to settle for ten minutes. Note that sedimentation was complete even after 2 minutes, and separate layers of respectively continuous phase, emulsion, and dispersed phase were clearly observed in the measurement cylinder. Computation of model results, based on individual phase permittivities and phase fractions, has been carried out with a Python script, over a broad frequency range (0.5 to 20 GHz). The developed Python script takes a list of phase fractions and individual phase permittivities as input, and outputs an array of permittivities for the corresponding emulsions, for all phase fractions and all frequencies. The calculated data can either be used in microwave heating simulations, by extracting the permittivities at a given phase fraction, or to compare the calculated permittivities with measurements made on a real emulsion to deduce the phase fractions. A schematic of the code algorithm is given in Appendix C (Fig. C-1). Permittivities calculated with different models were compared to the experimental ones measured in the emulsions obtained in stirred beaker (for which the phase fraction is known), using the following formula:

$$err_2 = \left(\frac{Re\{\varepsilon_{calc.}\} - Re\{\varepsilon_{mes.}\}}{Re\{\varepsilon_{mes.}\}} \right)^2 + \left(\frac{Im\{\varepsilon_{calc.}\} - Im\{\varepsilon_{mes.}\}}{Im\{\varepsilon_{mes.}\}} \right)^2 \quad (eq. 8)$$

and minimizing the summed error over the 251 points in the 500 MHz -20 GHz range.

5.2) Individual phases permittivities

Figure 5 and Figure 6 show the frequency dependence of the real and imaginary parts of the permittivities, for chosen representative aqueous and organic phases. Water and pure organics (alkane and extracting molecule) are respectively shown as a reference for aqueous and organic phases.

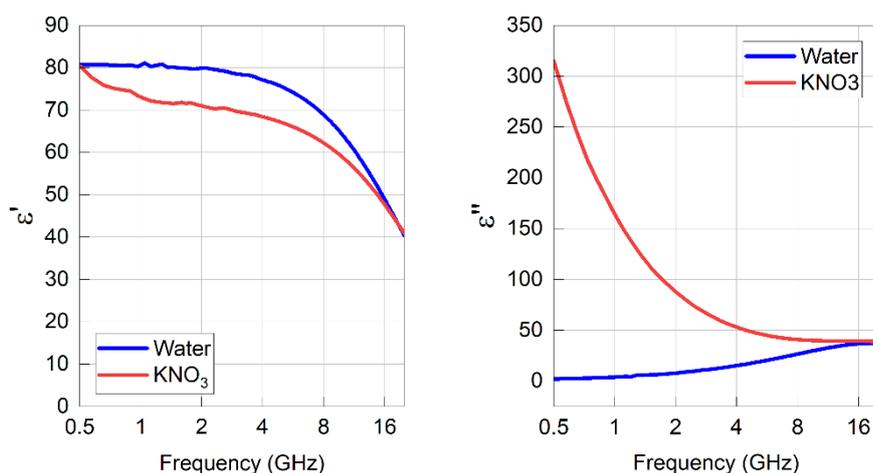


Figure 5: Real (left) and imaginary (right) components of the relative permittivity of water (blue) and a 1 M potassium nitrate solution (red) as a function of frequency (temperature: 26°C).

These results show that adding ionic species (1 M KNO₃) in the aqueous phase leads to a considerable increase in the imaginary component of the permittivity at low to intermediate frequencies. This reflects the contribution of the ionic conductivity to the imaginary component:

$$\epsilon_{total} = \epsilon_{bound\ charges} - j \sigma / \omega \quad (\text{eq. 9})$$

where σ is the static conductivity.

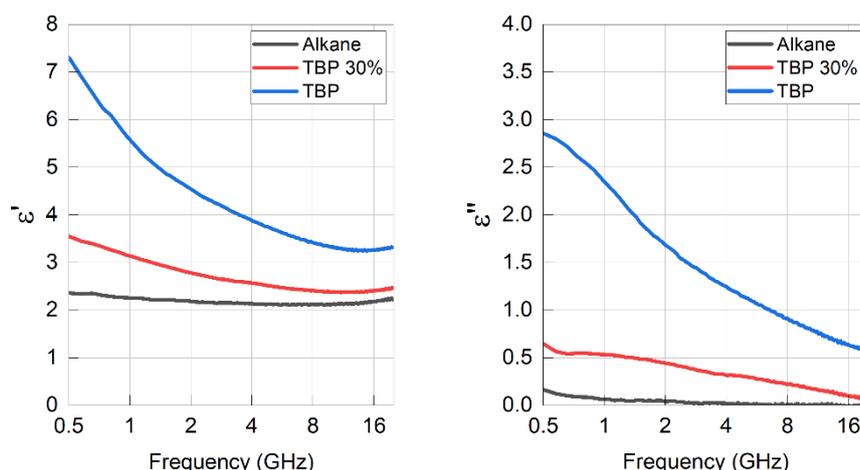


Figure 6: Real (left) and imaginary (right) components of the relative permittivity of pure TBP (blue), pure alkane (black) and of a 30/70% mixture of the two (red) as a function of frequency (temperature: 22°C).

As expected, the values obtained for organic phases (Fig. 6) are much lower than the ones measured on the aqueous phases. The alkane diluent shows a very low real permittivity around 2.2 and is practically lossless across the entire frequency range, while the permittivity of TBP, which is higher because its phosphate group is polar, exhibits a low frequency relaxation (around 0.5 GHz). The permittivity curve of the 30% TBP in alkane mixture is intermediate between those of the individual components.

5.3) Permittivity of emulsions and model validation

In order to validate the models, emulsions with known phase fractions were generated (in stirred beakers) and their permittivities at 2.45 GHz were measured. Both O/W and W/O emulsions consisted of Alkane and KNO₃ 1M aqueous solution. A tiny amount of surfactant (Tween 20, 5.10⁻⁵ in vol.) was added to stabilize the emulsions. Figure 7 compares the fits obtained with the Hanai, Fricke-Mudgett and Wagner models (Equations 5, 6 and 7) to the permittivity values measured.

The results for both emulsion types are plotted as a function of the aqueous phase fraction to highlight the different behaviors of O/W and W/O emulsions. The errors of about 20% in the experimental data are mostly attributed to the difficulty to repeat dense emulsions preparation, leading sometimes to an inhomogeneous distribution of dispersed phase in the beaker and presence of air bubbles.

All models lead to good fits of the data for the O/W emulsions (aqueous continuous phase), which is consistent with the expectation that no additional polarization arises. For the W/O emulsions (organic continuous phase), the non-interactive Wagner and Fricke-Mudgett models fail to account for the effect of

the aqueous phase when the dispersed phase fractions exceeds 0.5, particularly for the imaginary component. In contrast, the Hanai model represents the data fairly well for both types of emulsion. The Hanai model was therefore selected on this basis for the rest of the study.

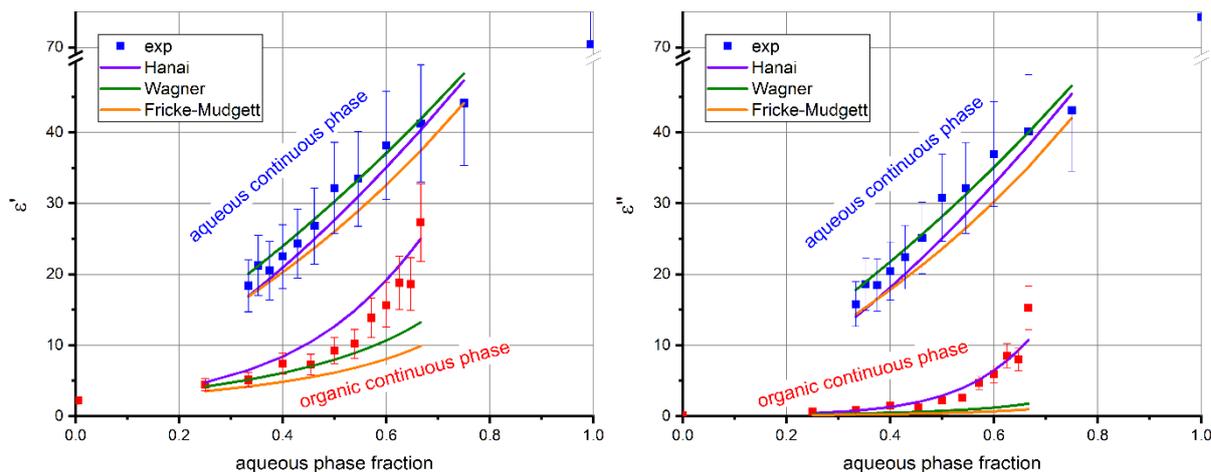


Figure 7: Real (left) and imaginary (right) components of the relative permittivity of stirred O/W (blue) and W/O (red) emulsions at 2.45 GHz and 21°C as a function of the aqueous phase fraction. The experimental points and error bars represent the means and estimated uncertainties of two independent series of measurements.

5.4) Permittivity and phase fractions profiles in dense packed emulsions

The Hanai model was used to estimate the phase fractions profiles in dense emulsions, from the permittivity values measured at different heights (Fig. 4) in the setup mimicking the part of a continuous settler where the emulsion is densely packed. Each measurement was done at two or three given times (after 2, 10 and 120 minutes of settling) in the batch system, even though, in a real settler operating at steady state, the dense packed emulsion height is stable over time.

Oil in water emulsions (continuous aqueous phase) consist in either alkane in 1 M KNO_3 at 21.5°C or 30% TBP/alkane in 1 M KNO_3 at 21°C. Water in oil emulsions (continuous organic phase), consist in 1 M KNO_3 in alkane at 23°C. The low stability of these emulsions forced us to add Span 80 in quite large concentration (10^{-3} vol./vol. in the continuous phase), in order to generate smaller drops and thus get slower drainage of the continuous phase. The absence of influence of such tiny amounts of surfactant on the permittivity of individual phases has been checked. The same is assumed for the permittivity of emulsions. As these emulsions drain relatively slowly, a third set of measurements was performed after 120 min. We also tried 1M KNO_3 in 30% TBP in alkane mixture as the continuous phase, but the latter emulsions were too unstable for permittivity measurements. It is likely that that TBP interacts with Span 80 and limits the surfactant's stabilizing effect on the interfaces.

Typical permittivity plots and Hanai's model fits are shown in Appendix D. The corresponding estimations of the phase fractions are reported in Table 1. The empty cells correspond to heights at which the emulsion was already coalesced.

Table 1. Fitted phase fractions (Hanai model) at different heights in oil-in-water emulsions

	Oil in Water				Water in Oil		
	Alkane / KNO ₃		30%TBP-70%alkane / KNO ₃		KNO ₃ / alkane		
Height	Φ at 2 min.	Φ at 10 min.	Φ at 2 min.	Φ at 10 min.	Φ at 2 min.	Φ at 10 min.	Φ at 120 min.
0 cm Sedimentation interface	0.57	0.68	0.71	0.74	0.22	0.34	0.67
1 cm	0.64	0.82	0.79	0.81	0.31	0.42	0.87
2 cm	0.75	0.96	0.80	0.83	0.35	0.53	0.92
3 cm	0.83	-	0.83	0.88	0.48	0.67	0.83
4 cm Towards coalescence interface	0.91	-	0.85	0.90	0.60	0.72	0.94

Increasing dispersed phase fractions result in decreasing permittivities for O/W systems, and inversely in increasing permittivities in W/O systems (see Appendix D, Figures D-1 and D-2). In all cases, the dispersed phase fractions increase over time, as the continuous phase drains. They also increase as the measurement probe is moved closer to the coalescence interphase. The calculated phase fraction values, ranging from 0.64 to 0.90, are consistent with a dense packed zone. Above the dense packing limit (*i.e.* dispersed phase fraction of about 0.64), the droplets can no longer be both spherical and single-sized. An assembly of polydispersed spherical droplets is likely to form above the 0.64 packing threshold, with smaller drops occupying the spaces between the larger ones. Alternately, an assembly of deformed monodispersed drops can form. The fraction of dispersed phase varies along the z-axis as the hydrostatic and Laplace pressures balance (Verbist, 1996). In the studied emulsions, the drops deformed under the effects of their collective cumulative and buoyancy, while finite coalescence rate promotes the coexistence of droplets with different sizes, even if the emulsion was initially monodisperse.

As a conclusion, in industrial separation systems like liquid-liquid extraction columns, if an emulsified dense zone appears, the dispersed phase fraction will present a profile along the vertical axis, from around 0.64 to 0.95 as we go from well-ordered semi-rigid droplets to deformed droplets ready to coalesce. Permittivities will follow this evolution and the Hanai model is perfectly suitable to predict the permittivity profiles along the z-axis in the dense emulsion zone. This result is all the more remarkable since this model does not account for the drops size and distribution which must nevertheless have an effect on the concentration of drops at the interfaces.

6) Numerical simulations and scale up calculations

Numerical simulation was first used to better interpret the experimental demulsification results of section 4) then to investigate how microwave would propagate and heat emulsions at a large industrial scale. Simulations were performed using the RF module of the COMSOL Multiphysics 6.0 simulation platform, solving the electric field propagation equation (Eq. 1) with proper boundary conditions, using the permittivity values reported in section 5.4) for both O/W and W/O emulsions. The considered outputs of the simulations were therefore the instantaneous electric field distribution and instantaneous absorbed power under the initial irradiation conditions (Eq. 2).

6.1) Cylinder geometry at laboratory scale

Numerical simulations were performed inside a rectangular cavity filled with air, the dimensions of which are those of the experimental standard WR340 waveguide (86.36 mm x 43.18 mm). A piston is placed at one end of the device, for power matching between the sample and the microwave generator. A cylinder, mimicking the dense zone of the experimental laboratory column, is placed at the heart of the cavity, crossing the trajectory of the waveguide (Figure 6-28). The cylinder is filled with the most stable emulsions, namely alkane in KNO₃ solution (dispersed phase fraction, 0.90) for the O/W system and KNO₃ solution in alkane (dispersed phase fraction, 0.72) for the O/W system.

The medium is considered homogeneous and the permittivities values obtained in section 5.4) are used. The incident power was set to 50 W, but the results can be transposed to any power value, since the spatial distributions of the electric field and absorbed power do not depend on the incident power (only the magnitudes do). Several cylinder radii were considered, ranging from 0.5 to and 2 cm. The position of the

piston was also varied by more than half the wavelength. In each case, the holdup (hence the permittivity) of the emulsion is supposed constant, but the model can also handle variable emulsion properties, thanks to the Hanai model, providing the coalescence kinetics is known.

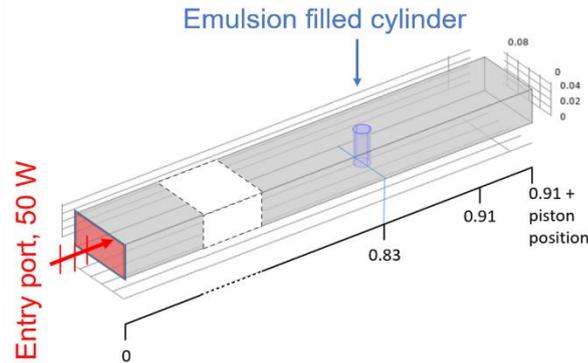


Figure 8: Schematic diagram of the simulated setup with an emulsion-filled cylinder placed inside a waveguide.

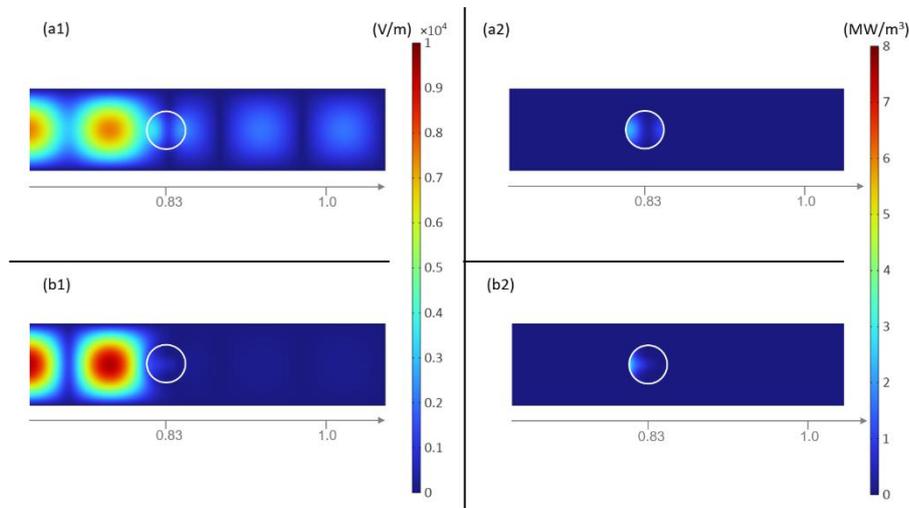


Figure 9: Electric field (left) and dissipated power (right) distributions inside the waveguide for (a) alkane in KNO_3 and (b) KNO_3 in alkane emulsions. Cylinder radius, 0.02 m.

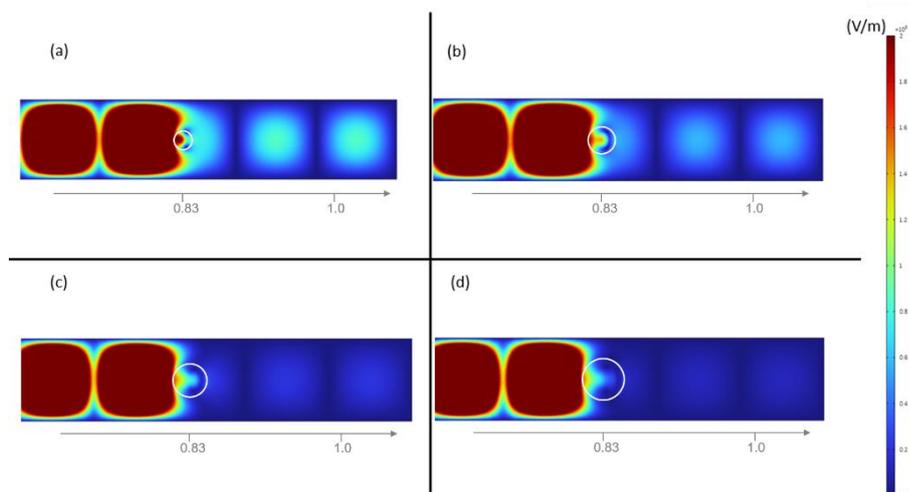


Figure 10: Effect of the cylinder radius. Electric field distributions inside a waveguide containing a KNO_3 -in-alkane emulsion ($\Phi = 0.72$) inside a cylinder of radius (a) 0.01m, (b) 0.014 m, (c) 0.018 m, and (d) 0.022m. The maximum of the color scale is 2 kV/m.

Figure 6-3 compares the electric field intensity in the two types of emulsion. The effect of the cylinder diameter is shown in Figure 10. Table 2 lists the maximum absorbed power, expressed as a percentage of the incident one, in all the configurations considered (considering that the load of the microwave system is optimized by moving the piston or by other means such as stubs.)

Table 2. Fractions (in %) of the incident power absorbed by the emulsions at optimal piston lengths for different cylinder radii.

	Cylinder radius			
	0.5 cm	1 cm	1.5 cm	2 cm
Alkane / KNO ₃ ($\Phi = 0.9$) $\epsilon' = 4.99$ $\epsilon'' = 2.49$	80.8 %	98.8 %	95.8 %	84.2 %
KNO ₃ / alkane ($\Phi = 0.72$) $\epsilon' = 26.92$ $\epsilon'' = 14.74$	46.0 %	55.8 %	46.8 %	43.6 %

Because of its high permittivity, the KNO₃-in-alkane emulsion prevents the electric field from propagating to the right side of the waveguide (Fig. 9b), despite being contained in a relatively small cylinder. Since none of the radiation reaches the piston, moving the piston has no effect on the absorbed power. This result highlights the fact that the optimal setup to maximize the absorbed power depends strongly on the properties of the emulsion. For alkane-in-KNO₃, the microwaves propagate through the sample (Fig. 9a) and more power is absorbed because of the higher dispersed phase fraction and lower permittivity compared with the KNO₃-in-alkane emulsion (Table 2). The absorbed power at the optimal piston position ranges from 80.8 to 98.8% of the input power, depending on the diameter of the cylinder. Figure 10 shows that larger cylinders prevent the electric field from propagating beyond the sample, reducing the level of power matching than can be achieved by moving the piston. Overall, samples that are too lossy too large prevent the electric field from propagating inside the whole cavity and thereby limit the load matching effect of the piston.

These simulation results are fully consistent with the experiment observations of section 4): regardless of the emulsion direction (W/O or O/W), microwaves propagate in the system, where they convert into heat, thus leading to a better drainage of the continuous phase and a favored coalescence of the droplets, achieving the emulsion collapse in both configurations. The electric field and the dissipated power mainly locate on the left side of the tubes, ie upstream the tube (Fig. 9 and 10), which seems to indicate that the temperature is not uniform in the cylinder. Although a local increase in temperature is likely to cause a dissymmetric collapse of the emulsion, the void created will be immediately filled by the surrounding emulsion.

Finally, the diameter of the cylinder is an additional parameter which can be optimized.

6.2) Semi-infinite waveguide

Since the ultimate goal of this work is to discuss the relevance of implementing microwave demulsification in a continuous industrial settler, we decided to investigate how the variations in the permittivity of W/O and O/W emulsions affect the propagation of electric fields and heat dissipation patterns inside a large volume. In the following simulations, emulsions occupy the whole section of the WR340 waveguide past the 0.8 m mark (see Figure 11). The thickness of the sample (30 cm) was chosen far above the anticipated penetration depth to minimize the effects of reflected waves travelling back along the guide and complicating the readings of wavelengths and penetration depths. The incident power was again set to 50 W for simulations. Fig. 11 shows the magnitude of the electric field along the waveguide centerline with both modes of emulsion (W/O and O/W described in Table 2- column 1).

A drastic change in wavelength between the empty waveguide ($x < 0.8$ m) and the part filled with emulsion ($x > 0.8$ m) is observed. Successive zeros or maxima are one half-wavelength apart, giving wavelengths in air, in the O/W emulsion and in the W/O emulsion of 17.35 cm, 5.59 cm and 2.3 cm respectively, with corresponding penetration depths of 3.44 cm inside the alkane-in-KNO₃ emulsion and 1.40 cm in the KNO₃-in-alkane emulsion, calculated from the ratio of the electric field between two consecutive maxima inside the material from:

$$\left| \frac{E(x)}{E\left(x-\frac{\lambda}{2}\right)} \right| = e^{\frac{-\lambda}{2d_p}} \quad (\text{eq. 10})$$

The total dissipated power is 35.5 W and 19.6 W respectively.

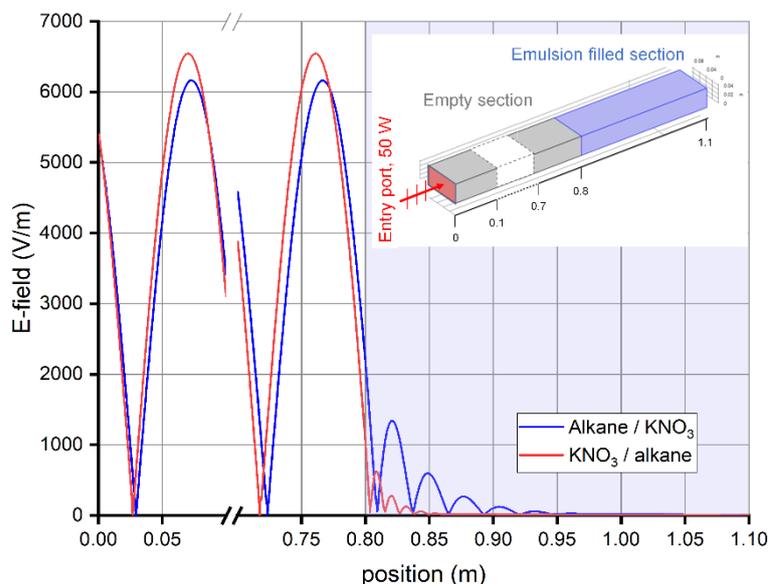


Figure 11: Instantaneous electric field magnitude as a function of distance along the center of the waveguide shown in the inset. The part of the graph corresponding to the emulsion-filled region is shaded in blue.

Because of its higher water and ion content, the W/O emulsion has a higher reflection coefficient and absorbs less power, as the microwaves are more strongly attenuated and have a shorter wavelength. However, for both types of emulsion, a heating of a few centimeters width, is achieved under microwave irradiation.

6.3) Scale-up calculations and guidelines

Considering the above results, the heating effect in both types of emulsions should be sufficient to trigger demulsification. For the KNO₃-in-alkane emulsion, reflection losses could easily be minimized by adding tuning elements between the power source and the sample. The short penetration depth inside emulsions with high ionic contents means that relatively small zones can be treated in this way. Consequently, a narrow column roughly 2 or 3 cm in diameter can perfectly be used to study coalescence under microwave heating on a laboratory scale. Larger columns can be designed anyway because the local collapse of an emulsion will be followed by the immediate filling of the created void and rapidly the collapse of the whole emulsion.

The wide frequency range investigated for permittivities can be used to calculate the permittivity of the emulsions at various ISM frequencies such as 5.8 GHz, 2.45 GHz and 915 MHz, wavelength and penetration depths by Eq. 3 and 4. (Table 3).

Table 3. Relative permittivity of the studied liquids and emulsions at 5.8 GHz, 2.45 GHz and 915 MHz and the corresponding wavelengths and microwave penetration depths

Frequency	5.8 GHz				2.45 GHz				915 MHz			
	ϵ'	ϵ''	λ (cm)	d_p (cm)	ϵ'	ϵ''	λ (cm)	d_p (cm)	ϵ'	ϵ''	λ (cm)	d_p (cm)
KNO ₃ 1M, 26.7°C	65.85	44.55	0.61	0.32	70.43	74.25	1.32	0.49	74.12	179.21	2.83	0.67
30%TBP – 70%alkane, 22.3°C	2.47	0.28	3.29	9.40	2.70	0.41	7.42	15.86	3.19	0.54	18.28	34.73
Alkane / KNO ₃ , 21°C $\Phi=0.90$	4.59	1.52	2.38	2.34	4.99	2.49	5.32	3.60	5.43	5.87	12.66	4.60
KNO ₃ / alkane, 21°C $\Phi=0.72$	24.15	9.92	1.03	0.83	26.92	14.74	2.28	1.42	35.12	30.82	5.13	2.17

The penetration depths and wavelengths logically increase when frequency decreases reaching several centimeters values. This suggest however that this limitation could be offset by reducing the microwave frequency. Furthermore, heating just the first few centimeters of a dense emulsion may be sufficient to destabilize and eventually collapse the entire dense zone by a redistributive effect, as the rest of the

emulsion would come to occupy the vacant space near the walls and thus be exposed to microwave radiation. Circulation of the continuous phase (not included in this work) should also help, in creating additional convective movement.

7) Conclusion

The demulsification of liquid-liquid systems for metal recycling by microwaves has been experimentally demonstrated in this study. Despite the high conductivity of the ionic aqueous phases industrially used and the specific characteristics of the organic phases, very fast microwave demulsification is achieved in both W/O and O/W emulsions. The dielectric properties of these representative emulsions have been measured and modeled and the Hanai model was chosen as the most accurate for calculating the permittivity of emulsions using the permittivities measured in the separate phases and the phase fractions. This allows permittivities to be estimated over a wide range of frequencies, along with microwave penetration depths at different phase fractions. Numerical simulations of the electric field distribution and penetration depths calculations at several frequencies demonstrate that microwave heating is relevant and possible in both W/O and O/W dense packed emulsions, which should rapidly lead to demulsification even at industrial scale. Finally, the results of this study are the first steps toward the design of microwave intensified liquid-liquid separators.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Energy Division of CEA (PRATA Program).

The authors thank Fabrice Lamadie from CEA Marcoule for his valuable help in measuring the drop-size distribution in the perforated plate experiment.

8) Appendices

8.1) Appendix A: drop size in the perforated plate vertical settler

Drop size was measured by means of backlight ombroscopy. A settler similar to that used in microwave experiments was used, fitted with two flat viewing windows to allow illumination and image capture without optical distortion. The drops were photographed in the low retention zone, between the perforated plate and the dense emulsion zone. Image analysis was used to calculate the size distribution of the droplet population, using an in-house developed algorithm. This measurement was carried out in W/O mode for different flow rates, corresponding to the flow rates of the microwave tests. It shows that the size of the drops is very narrow around an average value slightly smaller than the diameter of the holes (0.5 mm).

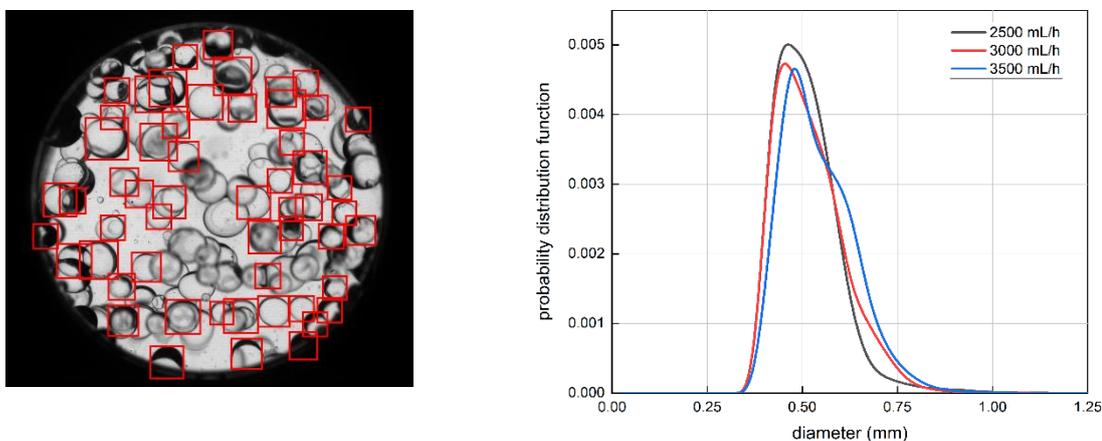


Figure A-1: image of the emulsion with the automatically detected droplets (left), drop size distribution at various flow rates (right)

8.2) Appendix B: emulsion formation

Two different ways of producing emulsions were employed. Stirred emulsions were produced directly inside a 100 mL beaker, using a modified IKA T-18 Ultra-Turrax disperser (the stator was removed to maximize entrainment, at the expense of shearing power). The disperser was equipped with an S 18 D - 10 G – KS plastic head (6.75 mm toothed rotor diameter), and was operated between 5000 and 15000 rpm, depending on the power required to agitate the whole beaker. Dispersed phase was added progressively with a burette.

Dense emulsions were produced using a Micropore LDC-1 dispersion cell (Fig. A-1), modified to operate in continuous mode by adding two input/output ports, one to add the continuous phase and the other to extract the emulsion. Droplets ranging from 200 to 300 μm in diameter were generated using steel membranes with 40 μm holes, employing a hydrophobically-treated membrane for W/O emulsions. In this device, the dispersed phase is pumped through the appropriate membrane, and a stirrer blade in the continuous phase generates a shear at the surface of the membrane, detaching the drops.

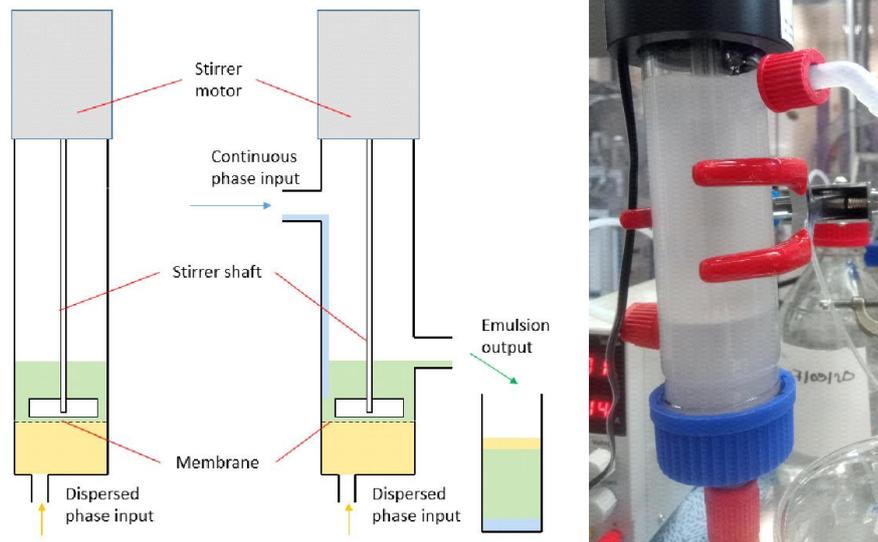


Figure A-1. Diagrams (left, center) and photograph (right) of a Micropore LDC-1 dispersion cell in the original setup (left) or modified for continuous use (center, right).

For batch emulsion permittivity measurements, the LDC-1 emulsification chamber overflowed directly into a 100 mL measuring cylinder (4 cm diameter approximatively). This system allows the formation of a thick, vertical spanning dense-packed zone where measurements are performed at different heights.

8.3) Appendix C: emulsion permittivities calculation algorithm

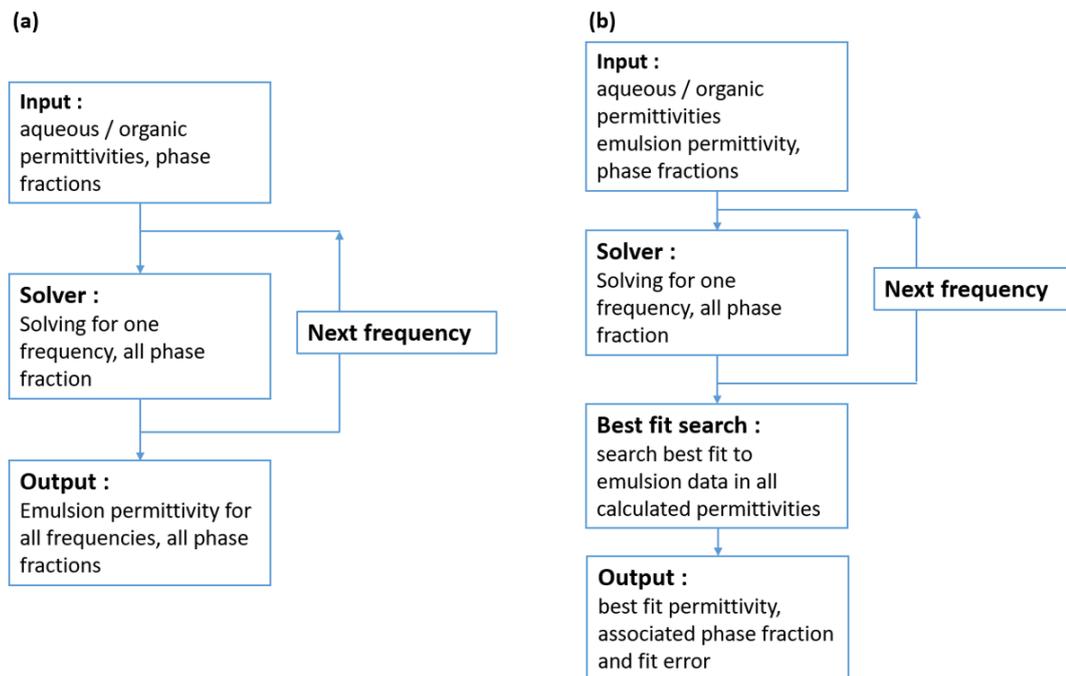


Figure C-1. Schematic representation of the Python fitting algorithm: (a) direct calculation, (b) phase fraction optimization as proposed by Thomas (Thomas, C., Perl, J. P. & Wasan, D. T., 1990).

8.4) Appendix D: experimental and calculated permittivities in the dense packed emulsions experiments

Fig. D-1 and Fig. D-2 respectively show the real and imaginary components of the permittivity of an O/W emulsion with a 30/70% TBP/alkane mixture dispersed in 1M KNO_3 1M, and an W/O emulsion consisting of 1 M KNO_3 dispersed in pure Alkane. The values obtained at different measurement heights are shown along with fits of the experimental data using the Hanai model. The fitted phase fractions are reported in Table 3.

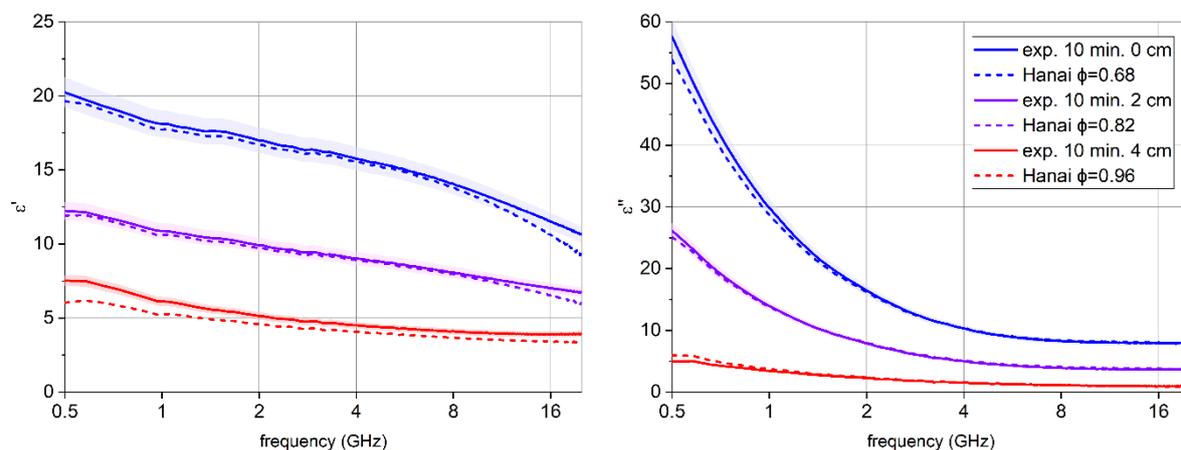


Figure D-1. Real (left) and imaginary (right) components of the relative permittivity of a 30/70% TBP/alkane-in-KNO₃ emulsion as a function of frequency. The three solid curves correspond to measurements at different heights (blue, 0 cm; purple, 2 cm; red, 4 cm) and the dashed lines are fits with the Hanai model.

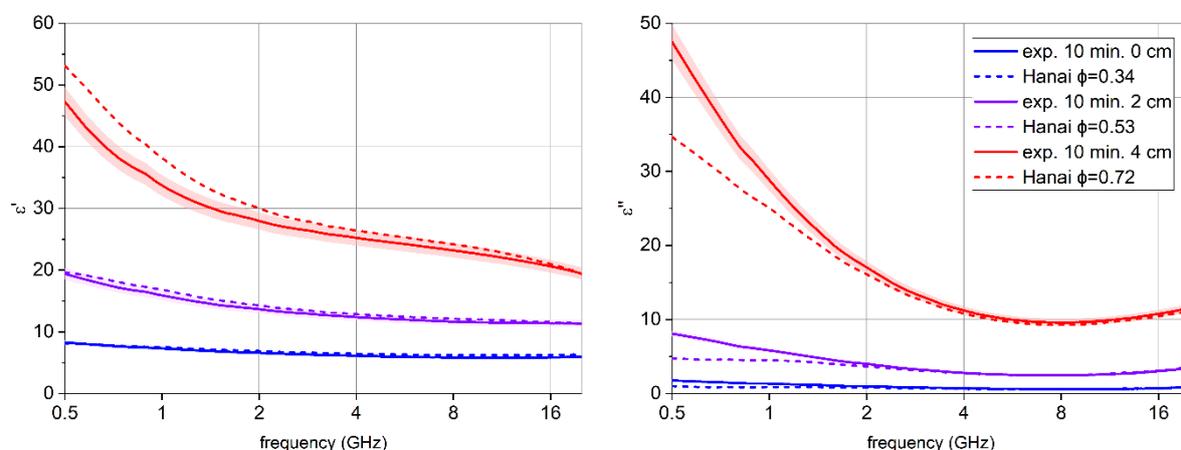


Figure D-2. Real (left) and imaginary (right) components of the relative permittivity of a KNO₃-in-alkane emulsion as a function of frequency. The three solid curves correspond to measurements at different heights (blue, 0 cm; purple, 2 cm; red, 4 cm) and the dashed lines are fits with the Hanai model.

9) References

- Baker, A., Fells, A., Carrot, M., Maher, C. J. & Hanson, B. (2022). Process intensification of element extraction. *Chemical Societies Review*, 51, 3964.
- Binner, E. R., Robinson, J. P., Silvester, S. A., Kingman, S. W. & Lester, E. H. (2013). Separation of oil:water emulsions in continuous flow using microwave heating. *Energy and Fuel* 27, 3173.
- Binner, E. R., Robinson, J. P., Silvester, S. A., Kingman, S. W. & Lester, E. H. (2014). Investigation into the mechanism by which microwave heating enhances separation of water-in-oil emulsions. *Fuel* 116, 516.
- Bostock, T., Boyle, M., McDonald, M. & Wood, R. (1980). The dielectric behavior of nonionic micellar and microemulsion systems. *Journal of Colloids and Interface Science*, 73(2), 368-372.
- Chan, C. & Chen, Y. (2002). Demulsification of W/O emulsion by microwave radiation. *Separation science and technology*, 3407.
- Deminière, B., Colin, A. & Leal-Calderon, F. B. (1998). Coarsening due to coalescence and life-time of concentrated emulsions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - IIC - Chemistry*, 1, 163-165.
- Epstein, B., Foster, K. & Mackay, R. (1983). Microwave dielectric properties of ionic and nonionic microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 95(1), 218-227.

- Erle, U., Regier, M., Persch, C. & Schubert, H. (2000). Dielectric properties of emulsions and suspensions : mixture equations and measurement comparisons. *Journal of microwave power and electromagnetic energy*, 35(3), 185.
- Estel, L., Poux, M., Benamara, N. & Polaert, I. (2017). Continuous flow-microwave reactor: Where are we ? *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 113, 56-64.
- Fang, C., Chang, B., Lai, P. & Klaila, W. (1988). Microwave Demulsification. *Chemical Engineering Communications*, 73.
- Fang, C., Lai, P., Chang, B. & Klaila, W. (1989). Oil recovery and waste reduction by microwave radiation. *Environmental progress*, 8(4), 235.
- Ferreira, B., Ramalho, J. & Lucas, E. (2013). Demulsification of water-in-crude oil emulsions by microwave radiation : effect of aging, demulsifier addition, and selective heating. *Energy & fuels*, 27, 615.
- Fortuny, M., Oliveira, C., Melo, L., Nele, M., Coutinho, R. & Santos, A. (2007). Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions. *Energy and fuels*, 21, 1358.
- Foster, K., Epstein, B., Jenin, P. & Mackay, R. (1981). Dielectric Studies on Nonionic Microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 88(1).
- Frising, T., Noik, C. & Dalmazzone, C. (2006). The liquid/liquid sedimentation process, from droplet coalescence to technologically enhanced water/oil emulsion gravity separator: a review. *Journal of dispersion science and technology*, 1035.
- Han, Y., He, L., Luo, X., Lü, Y. S., Chen, J. & Huang, X. (2017). A review of the recent advance in design of corrugated plate packs applied for oil-water separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 37-50.
- Hanai, T. (1960). Theory of dielectric dispersion due to interfacial polarisation and its application to emulsions. *Kolloid Zeitschrift* 171 - 1, 23.
- Kopriwa, N. (2013). Quantitative Beschreibung von Koaleszenzvorgängen in Extraktionskolonnen, PhD, Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen, 06.17.2013
- Kovaleva, L., Minnigalimov, R. & Zinnatullin, R. (2011). Destruction of Water-in-Oil Emulsions in Radio-Frequency and Microwave Electromagnetic Fields. *Energy and fuels*, 3731.
- Lichtenecker, K. & Rother, I. (1931). Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung. *Physikalische Zeitschrift*, 32, 255-260.
- Maxwell, J. (1892). *Electricity and Magnetism*. London.
- Mudgett, R., Wang, D. & Goldblith, S. (1974). Prediction of Dielectric Properties in Oil-Water and Alcohol-Water Mixtures at 3,000 MHz, 25°C based on Pure Component Properties. *Journal of Food Science*, 39, 632-635.
- Pozar, D. (2012). *Microwave Engineering - 4th Edition*. Kendallville: John Wiley and Sons, Inc.
- Rayleigh. (1892). On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. *Philosophical Magazine*, 34, 481.
- Sjöblom, J. & Gestblom, B. (1986). A Dielectric Spectroscopic Study of Some Ionic and Nonionic Microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 115(2), 535-544.

- Thomas, C., Perl, J. P. & Wasan, D. T. (1990). Complex dielectric properties of macroemulsions in the microwave region. *Journal of colloid and interface science*, 139(1).
- Vafajoo, L., Ganjian, K. & Fattahi, M. (2012). Influence of key parameters on crude oil desalting: An experimental. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 107-111.
- Verbist, G., Weaire, D. & Kraynik, A. (1996). The foam drainage equation. *Journal of physics : condensed matter*, 3715.
- Wagner, K. (1914). *Arch. Electrotechnic*, 2, 371.
- Ye, S., Hohl, L., Charlafti, E., Jin, Z. & Kraume, M. (2023). Effect of temperature on mixing and separation of stirred liquid/liquid. *Chemical Engineering Science*, 274.

9) BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR. (1987). *NF EN 14210 - Agents de surface - Détermination de la tension interfaciale des solutions d'agents de surface par la méthode à l'anneau ou l'étrier.*
- Agilent. (2003). *Agilent 85071E Materials Measurement Software.*
- Albrecht, M. (2017). *Electromagnétique.*
- Anizon, J., Lemaire, B., & Surbled, M. (2003). Extraction assistée par micro-ondes. *Techniques de l'Ingénieur.*
- Azzolina Jury, F., Polaert, I., Estel, L., & Pierella, L. (2014). Enhancement of synthesis of ZSM-11 zeolite by microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials, 198*, 22-28.
- Bazhlekov, I., Chesters, A., & van de Vosse, F. (1999). The effect of the dispersed to continuous-phase viscosity ratio on film drainage between interacting drops. *International journal of multiphase flow, 26*, 445-466.
- Berry, J., Neeson, M., Dagastine, R., Chan, D., & Tabor, R. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science, 454*, 226-237.
- Bhakta, A., & Ruckenstein, E. (1997). Decay of standing foams : drainage, coalescence and collapse. *Advance in Colloid and Interface Science, 70*, 1-124.
- Binner, E. R., Robinson, J. P., Silvester, S. A., Kingman, S. W., & Lester, E. H. (2013). Separation of oil:water emulsions in continuous flow using microwave heating. *Energy and Fuel, 27*, 3173-3178.
- Binner, E. R., Robinson, J. P., Silvester, S. A., Kingman, S. W., & Lester, E. H. (2014). Investigation into the mechanism by which microwave heating enhances separation of water-in-oil emulsions. *Fuel 116*, 516-521.
- Brennen, C. E. (2008). *Fundamentals of Multiphase Flows.* Cambridge: Cambridge University Press.
- Brodie, G., Hamilton, S., & Woodworth, J. (2007). An assessment of microwave soil pasteurization for killing seeds and weeds. *Plant Protection Quarterly, 22*, 143-149.
- Burrill, K., & Woods, D. (1973). Film shapes for deformable drops at liquid-liquid interfaces II. The mechanism of film drainage. *Journal of colloid and interface science, 42*, 15-34.
- Chan, C., & Chen, Y. (2002). Demulsification of W/O emulsion by microwave radiation. *Separation science and technology, 37*, 3407-3420.
- Charles, G., & Mason, S. (1960). The coalescence of liquid drops with flat liquid/liquid interfaces. *Journal of colloid science, 15*, 236-267.
- Charles, G., & Mason, S. (1960). The mechanism of partial coalescence of liquid drops at liquid/liquid interfaces. *Journal of Colloid Science, 15*, 105-122.
- Chesters, A. (1991). The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions : a review of current understanding. *Chemical engineering research and design, 69*, 259-270.
- Clift, R., Grace, J., & Weber, M. (1978). *Bubbles, drops and particles.* Academic Press inc.
- Cole, K., & Cole, R. (1941). Dispersion and Absorption in Dielectrics. *Journal of chemical physics, 9*, 341-351.

- De La Cruz Iturbides, R., Jauregi Haza, U., & Polaert, I. (2022). Recent technological innovations on continuous microwave assisted biomass pyrolysis and perspectives for industrial scale applications. *Bioresource Technology Reports*, 19, 101-202.
- Delgado, A., Gonzalez-Caballero, F., Hunter, R., Koopal, L., & Lyklema, J. (2005). Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Pur and Applied Chemistry*, 77(10), 1753-1805.
- Deminière, B., Colin, A., Leal Calderon, F., & Bibette, J. (1998). Coarsening due to coalescence and life-time of concentrated emulsions. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, II-C, Chemistry*, 1, 163-165.
- Deshiikan, S. R., & Papadopoulos, K. D. (1995). London-vdW and EDL effects in the coalescence of oil drops. *Journal of colloid and interface science* 174, 174, 302-312.
- Erle, U., Regier, M., Persch, C., & Schubert, H. (2000). Dielectric properties of emulsions and suspensions : mixture equations and measurement comparisons. *Journal of microwave power and electromagnetic energy*, 35, 185.
- Estel, L., Poux, M., Benamara, N., & Polaert, I. (2017). Continuous flow-microwave reactor: Where are we ? *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 113, 56-64.
- Fang, C., Chang, B., Lai, P., & Klaila, W. (1988). Microwave Demulsification. *Chemical Engineering Communications*, 73, 227-239.
- Ferreira, B., Ramalho, J., & Lucas, E. (2013). Demulsification of water-in-crude oil emulsions by microwave radiation : effect of aging, demulsifier addition, and selective heating. *Energy & fuels*, 27, 615-621.
- Fortuny, M., Oliveira, C., Melo, L., Nele, M., Coutinho, R., & Santos, A. (2007). Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions. *Energy and fuels*, 21, 1358-1364.
- Frising, T., Noïk, C., & Dalmazzone, C. (2006). The liquid/liquid sedimentation process, from droplet coalescence to technologically enhanced water/oil emulsion gravity separator : a review. *Journal of dispersion science and technology*, 27, 1035-1057.
- Georgieva, D., Cagna, A., & Langevin, D. (2009). Link between surface elasticity and foam stability. (R. S. Chemistry, Éd.) *Soft Matter*, 5, 2063 - 2071.
- Gorman, J., Crawford, R., & Harding, I. (2013). Bitumen emulsions in road construction - a review. *Road and transport research*, 13, 25-38.
- Hanai, T. (1960). Theory of dielectric dispersion due to interfacial polarisation and its application to emulsions. *Kolloid Zeitschrift*, 171, 23-31.
- Hartland, S., & Jeelani, S. (1988). Prediction of sedimentation and coalescence profiles in a decaying batch dispersion. *Chemical Engineering Science* vol. 43, n°9, 43, 2421-2429.
- Henschke, M., Holger Schiepler, L., & Pfennig, A. (2001). Determination of a coalescence parameter from batch settling experiment. *Chemical engineering journal*, 85, 369-378.
- Hyde, A., Horiguchi, M., Minamishima, N., Asakuma, Y., & Phan, C. (2017). Effects of microwave irradiation on the decane-water interface in the presence of triton x-100. *Colloids and surfaces A ; Physicochemical and engineering aspects*, 524, 178-184.
- Jeelani, S., & Hartland, S. (1985). Prediction of steady-state dispersion height from batch settling data. *AIChE Journal*, 31, 711-720.

- Kamp, J., & Kraume, M. (2014). Influence of drop size and superimposed mass transfer on coalescence in liquid/liquid dispersions – Test cell design for single drop investigations. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 635-643.
- Kamp, J., Vilwock, J., & Kraume, M. (2016). Drop coalescence in technical liquid/liquid applications : a review on experimental techniques and modeling approaches. *Reviews in chemical engineering*, 33, 1-47.
- Khattak, H. K., Bianucci, P., & Slepko, A. D. (2018). Linking plasma formation in grapes to microwave. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116, 4000-4005.
- Kopriwa, N. (2014). *Quantitative beschreibung von Koaleszenzvorgängen in Extraktionskolonnen*. Aachen: RWTH Aachen Publications.
- Kovaleva, L., Minnigalimov, R., & Zinnatullin, R. (2011). Destruction of Water-in-Oil Emulsions in Radio-Frequency and Microwave Electromagnetic Fields. *Energy and fuels*, 25, 3731-3738.
- Leveque, R. (1992). *Numerical Methods for Conservation Laws*. Basel: Birkhäuser Verlag.
- Leybros, J. (2004). Extraction liquide-liquide - Choix, calcul et conception des appareils. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Lichtenecker, K., & Rother, I. (1931). Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung. *Physikalische Zeitschrift*, 32, 255-260.
- Martinazzo, R. (2021). *Electromagnetic field in lossy media*. (U. d. Milano, Éd.)
- Maxwell, J. (1892). *A Treatise on Electricity and Magnetism*. London: University of Oxford.
- Miller, R., Ferri, J. J., Krägel, J., Mucic, N., & Wüstneck, R. (2010). Rheology of interfacial layers. (Springer, Éd.) *Colloid and Polymer Science*, 288, 937-950.
- Mudgett, R., Wang, D., & Goldblith, S. (1974). Prediction of Dielectric Properties in Oil-Water and Alcohol-Water Mixtures at 3,000 MHz, 25°C based on Pure Component Properties. *Journal of Food Science*, 39, 632-635.
- Parmar, H., Asada, M., Kanasawa, Y., Asakuma, Y., Phan, C., Pareek, V., & Evans, G. (2014). Influence of microwaves on the water surface tension. *Langmuir*, 30, 9875.
- Pitois, O., Lorenceau, E., Louvet, N., & Rouyer, F. (2009). Specific Surface Area Model for Foam Permeability. *Langmuir*, 25, 97-100.
- Polaert, I., Estel, L., Delmotte, M., Luart, D., & Len, C. (2016). A new and original microwave continuous reactor under high pressure for future chemistry. *AIChE*, 63, 192-199.
- Poux, M., Estel, L., & Len, C. (2016). Micro-ondes en synthèse. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Pozar, D. (2012). *Microwave Engineering - 4th Edition*. Kendallville: John Wiley and Sons, Inc.
- Richaud, G. (1978). *Measure of the complex dielectric constant of tributyl phosphate (TBP) Application to continuous control of TBP concentration*. International Nuclear Information System.
- Roussel, H. (2016). Mise en oeuvre de l'extraction liquide-liquide.
- Roussy, G., Rochas, J., & Oberlin, C. (2003). Chauffage Diélectrique, Applications Industrielles. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Rouyer, F., Pitois, O., Lorenceau, E., & Louvet, N. (2010). Permeability of a bubble assembly : from the very dry to the wet limit. *Physics of Fluids*, 22, 043302.

- Sonobe, S., Shibata, Y., Minamishima, N., Asakuma, Y., Hyde, A., Nguyen, C., & Phan, C. (2019). Interfacial tension behavior between decane-water with triton X-100 under various microwave irradiation conditions. *Heat and mass transfer*, *56*, 1343.
- Stokes, G. (1851). On the effect of internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, *IX*, 8.
- Stone, H., Koehler, A., Hilgenfeldt, S., & Durand, M. (2002). Perspectives on foam drainage and the influence of interfacial rheology. *Journal of physics : condensed matter*, *15*, 283-290.
- Thomas, C., Perl, J. P., & Wasan, D. T. (1990). Complex dielectric properties of macroemulsions in the microwave region. *Journal of colloid and interface science*, *139*, 1-13.
- Thoroddsen, S., & Takehara, K. (2000). The coalescence cascade of a drop. *Physics of fluids*, *12*, 1265-1267.
- University of Nebraska, Lincoln. (s.d.). *Electrostatics - Chapter 1 Section 4*.
- Van den Tempel, M., & Lucassen - Reynders, E. (1983). Relaxation processes at fluid interfaces. *Advance in Colloid and Interface Science*, *18*, 281-299.
- Verbist, G., & Weaire, D. (1994). A Soluble Model for Foam Drainage. *EuroPhysics Letters*, *26*, 631-634.
- Verbist, G., Weaire, D., & Kraynik, A. (1996). The foam drainage equation. *Journal of physics : condensed matter*, *8*, 3715.
- Wagner, K. (1914). *Arch. Electrotechnic*, *2*, 371.
- Wang, X., Nie, J., Yu, G., Wang, P., Li, Z., & Lee, M. (2018). Microwave-assisted-demulsification-dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography - mass spectrometry for the determination of PAHs in water. *Analytical methods*, *10*, 5105-5111.
- Wolf, N. (1986). *USA Brevet n° US4582629A*.

« Intensification de la séparation d'émulsions par chauffage micro-ondes : application à l'extraction liquide-liquide de métaux critiques »

Résumé (Français) :

Cette thèse s'attache à étudier l'application d'une méthode d'intensification de la séparation des phases d'une émulsion par chauffage micro-ondes aux émulsions typiques rencontrées en extraction liquide-liquide pour la récupération de métaux critiques. Après une revue de la littérature concernant la séparation de telles émulsions, la propagation des micro-ondes et leur interaction avec la matière, puis le point spécifique de l'intensification de la séparation d'émulsions (typiquement pétrolières) par chauffage micro-ondes, le travail de thèse se centre sur quatre parties : dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques pertinentes pour la séparation de phase et identifiées dans l'étude bibliographique sont mesurées, ainsi que leur évolution avec la température. Les mesures de tension interfaciale, ainsi que les essais préliminaires de séparation, font ressortir le rôle déterminant mais mal compris de la tension interfaciale et de son évolution temporelle. Ensuite, on mesure et modélise, à partir de modèles issus de la littérature, les permittivités des phases liquides et des émulsions, grandeur d'intérêt pour décrire la propagation des ondes électromagnétiques dans ces matières, et permettant notamment de prévoir les longueurs de pénétration des micro-ondes dans les différentes matières. Les permittivités mesurées justifient le développement et l'emploi d'un séparateur continu intensifié par micro-ondes, à échelle laboratoire, afin d'observer à de faibles échelles de tailles et de débits l'influence des micro-ondes sur la séparation des émulsions. En dernier point, on entreprend une étude, par des simulations grâce au logiciel COMSOL Multiphysics, de la répartition de la puissance micro-ondes dans les matières à traiter, dans la géométrie expérimentale précédemment évoquée, ainsi que dans des géométries simplifiées afin de mettre en évidence les possibles problèmes à venir si une industrialisation est envisagée. Les résultats obtenus avec le séparateur mis en œuvre lors du travail de thèse, ainsi que les simulations effectuées, permettent effectivement de valider l'intérêt de la méthode, ainsi que d'envisager la mise à échelle industrielle. Les annexes présentent des axes de recherche identifiés au cours de la thèse.

« Microwave-heating intensification of emulsion separation : application to typical solvent extraction emulsions »

Summary (Anglais) :

This thesis focuses on the application of a microwave heating emulsion separation method to the phase separation of emulsion typical to the critical metal recovery processes. Following a literature review centered around emulsion separation, microwave heating in general, and the intensification of the separation of petroleum-based emulsions by microwave heating, the research work focuses firstly on physico-chemical properties relevant to the phase separation of the studied emulsions, and their evolution with temperature. Surface tension measurements, along with preliminary separation tests, show the important but hardly understood role of surface tension and its time evolution. Emulsion and single phase permittivities are then measured and modeled with equations available in the literature, allowing us to prefigure the penetration depth achievable in such materials with microwaves. The measured permittivities justify employing a laboratory scale, microwave intensified phase separator to observe, with small treatment volume and fluids throughput, the effect of microwaves on emulsion separation. Lastly, we study microwave heating numerically, with COMSOL Multiphysics, first with the aforementioned experimental geometry, then with simpler geometries, presenting problems that could arise, should an industrialization occur. Results obtained with the experimental set-up, as well as the simulations performed allow us to confirm the described method's interest in the metal recovery context, and to prefigure scale-up. The annexes present further research axis identified during the thesis.
