



HAL
open science

Étude de l'agglomération par turbidimétrie de poudres d'alumine en milieu liquide

Hubert Saint-Raymond

► **To cite this version:**

Hubert Saint-Raymond. Étude de l'agglomération par turbidimétrie de poudres d'alumine en milieu liquide. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995. Français. NNT: . tel-00843295

HAL Id: tel-00843295

<https://theses.hal.science/tel-00843295>

Submitted on 11 Jul 2013

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.

THESE

Présentée par

Hubert SAINT-RAYMOND

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ETUDE DE L'AGGLOMERATION PAR
TURBIDIMETRIE DE POUDRES D'ALUMINE EN
MILIEU LIQUIDE**

Soutenue à Saint-Etienne le 20 décembre 1995

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	G. BALDI D. BERNACHE	Rapporteurs
Messieurs	M. COURNIL F. GRUY P. NORTIER S. VEESLER	Examineurs

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"

THESE

Présentée par

Hubert SAINT-RAYMOND

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

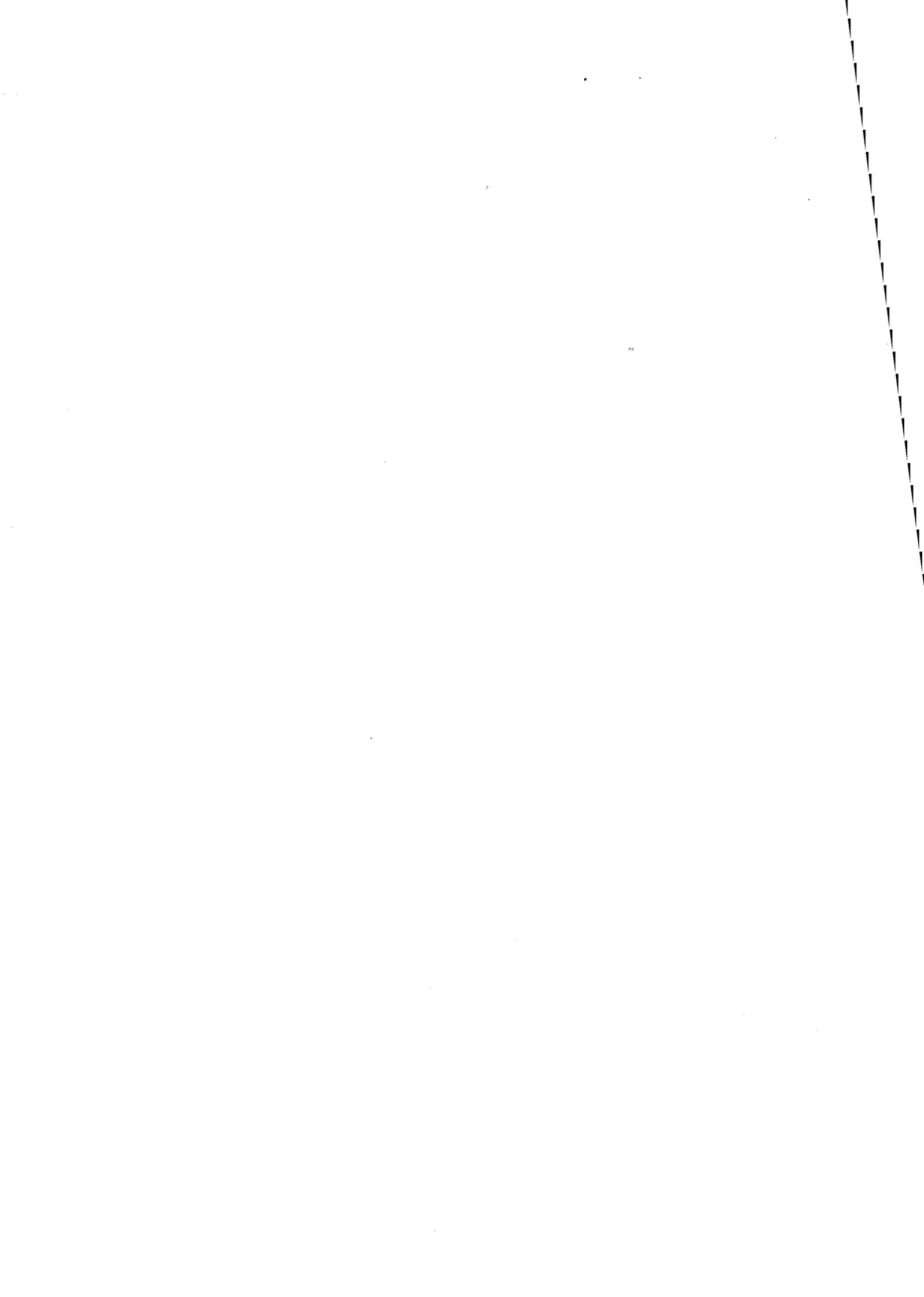
**ETUDE DE L'AGGLOMERATION PAR
TURBIDIMETRIE DE POUDRES D'ALUMINE EN
MILIEU LIQUIDE**

Soutenue à Saint-Etienne le 20 décembre 1995

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	G. BALDI D. BERNACHE	Rapporteurs
Messieurs	M. COURNIL F. GRUY P. NORTIER S. VEESLER	Examineurs

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"



le 02 oct 1995

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur
Directeur adjoint, chargé de la recherche
Directeur adjoint, chargé de l'enseignement et de la formation
Secrétaire général

M. Philippe HIRTZMAN
M. Michel SOUSTELLE
M. Albert MATHON
Mme. Geneviève HOCQUET

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	DAVOINE	Philippe	Environnement
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
Mme	SAYETTAT	Claudette	Informatique
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	DI BENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
	LEONARDON	Jori	Informatique

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	BLONDEAU	Régis	Matériaux
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Environnement

MAITRES DE RECHERCHE

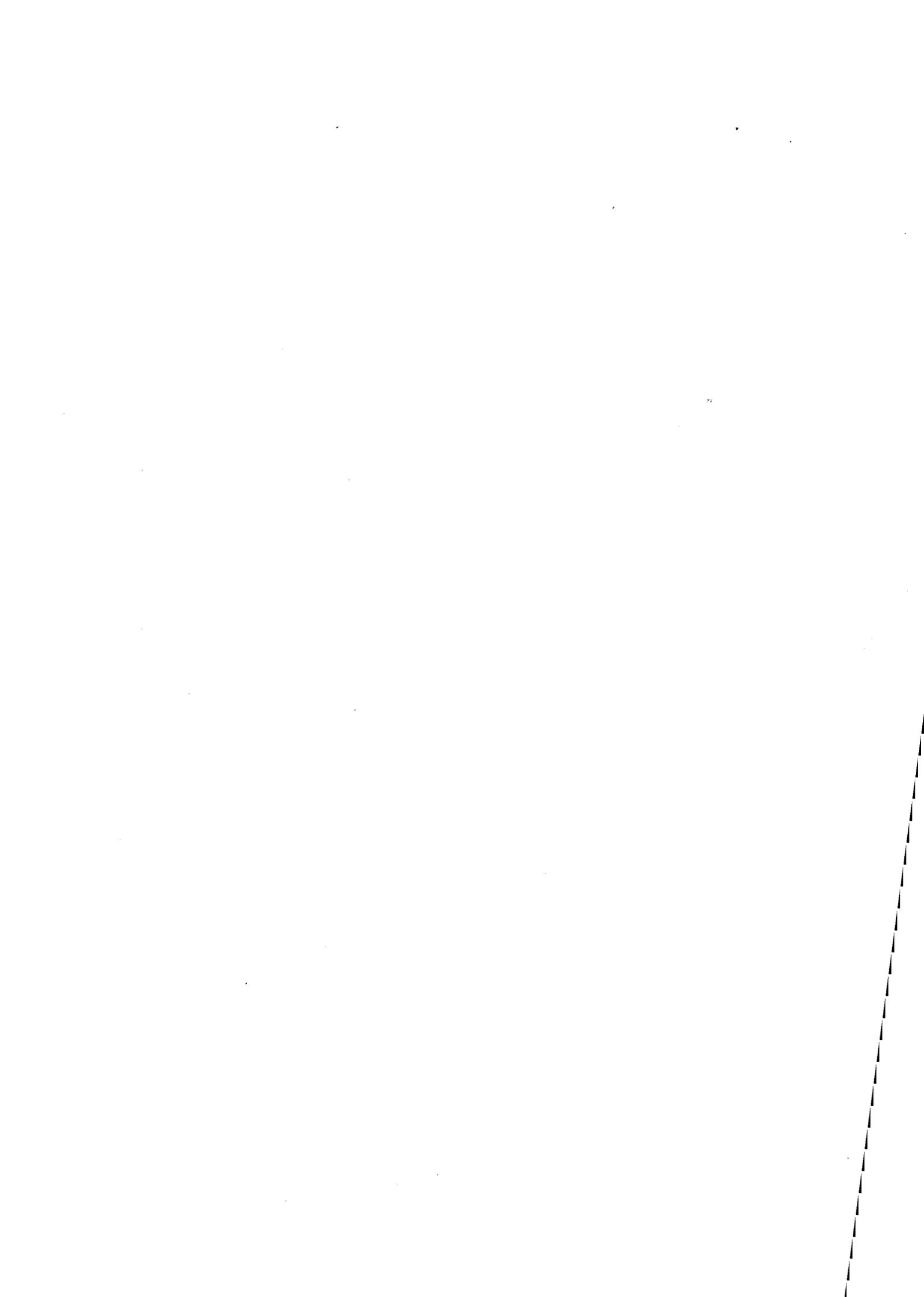
MM.	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURJOT	Dominique	Matériaux
	GOEURJOT	Patrice	Matériaux
	BOURGOIS	Jacques	Environnement
	GREDIAC	Michel	Matériaux
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés
	VINCENT	Lucien	Informatique

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BILAL	Assaïd	Géologie
	BRODHAG	Christian	Environnement
	DECHOMET	Roland	Environnement
	FOREST	Bernard	Matériaux
	LONDICHE	Henry	Environnement
	MICHELUCCI	Dominique	Informatique

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales)
----	-------------	-----	---



DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO
ALDEBERT
ALEMANY
ALLIBERT
ALLIBERT
ANSARA
ARMAND
AUDIER
AUGOYARD
AVIGNON
BERNARD
BINDER
BLAISING
BONNET
BORNARD
BOUCHERLE
CAILLET
CARRE
CHASSERY
CHATILLON
CIBERT
CLERMONT
COURTOIS
CRIQUI
CRISTOLOVEANU
DAVID
DION
DOUSSIERE
DRIOLE
DUCHET
DUGARD
DURAND
ESCUDIER
EUSTATHOPOULOS
FINON
FRUCHARD
GARNIER
GROND
GLANGEAUD
GUELIN
HOPFINGER
JORRAND
JO'D
KAMARINOS
KLEITZ
KOFMAN
LACROIX
LANDAU
LAULHERIE
LEGRAND
LEJEUNE
LEPROVOST
MADAR
MARTIN
MERNIET
MEUNIER
MICHEL
NAYROLLES
PASTUREL
PEUZIN
PHAM
PIAU
PIQUE
POINSIGNON
PREJEAN
RENOUARD
SENATEUR
SIFAKIS
SIMON
SUERY
TEODOSIU
VACHAUD
VAUCLIN
WACK
YAVARI
YONNET

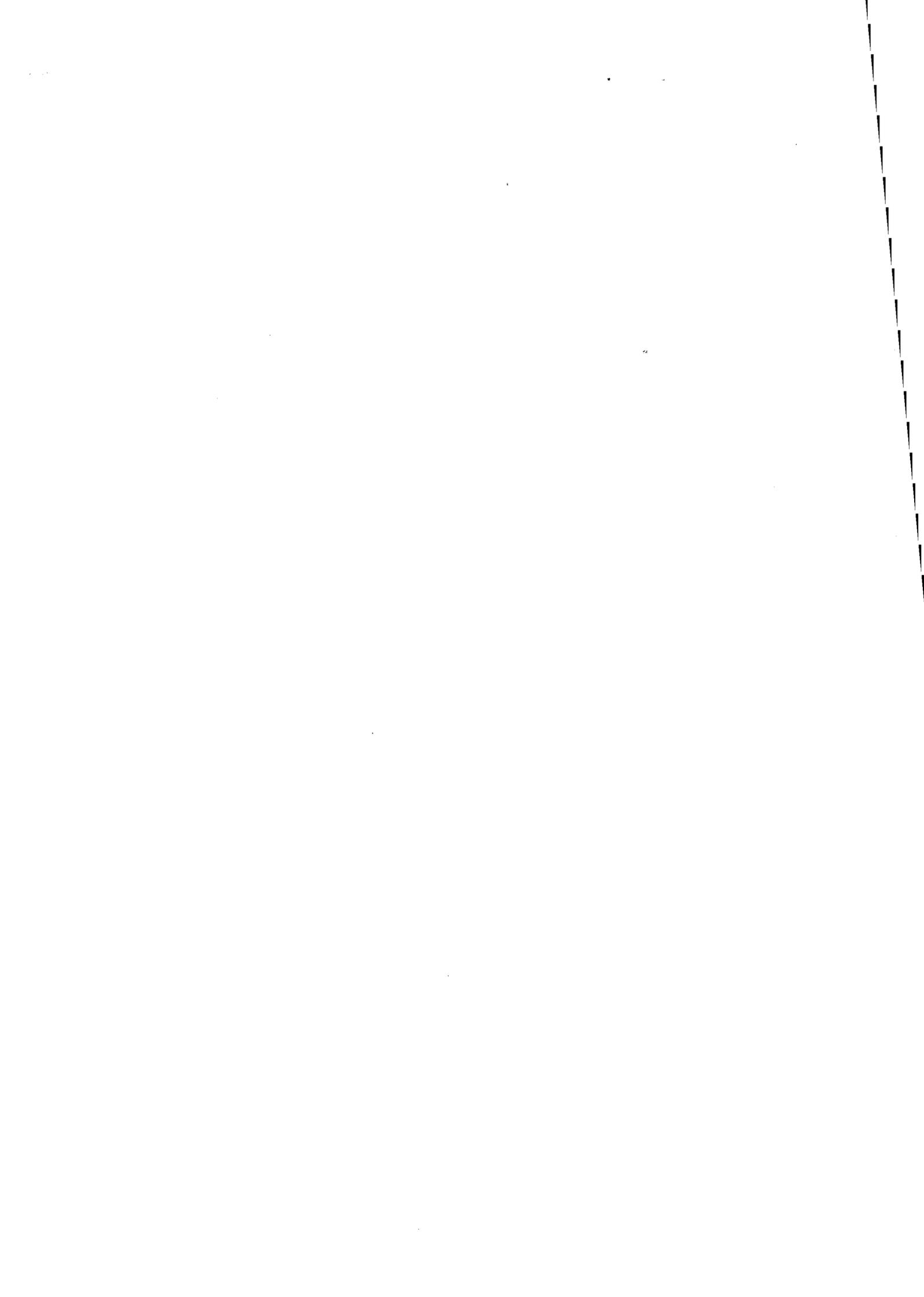
Louis
Pierre
Antoine
Colette
Michel
Ibrahim
Michel
Marc
Jean-François
Michel
Claude
Gibert
Jean-Jacques
Roland
Guy
Jean-Xavier
Marcel
René
Jean-Marc
Christian
Joël
Jean-Robert
Bernard
Patrick
Sorin
René
Jean-Michel
Jacques
Jean
Pierre
Luc
Robert
Pierre
Nicolas
Dominique
Robert
Marcel
Jacques
François
Pierre
Emil
Philippe
Jean-Charles
Georges
Michel
Walter
Claudine
Ioan
Jean-Pierre
Michel
Gerard
Christian
Rostand
Jean-Marie
Jean
Gérard
Jean-Marie
Bernard
Alain
Jean-Claude
Antoine
Monique
Jean-Paul
Christiane
Jean-Jacques
Dominique
Jean-Pierre
Joseph
Jean-Paul
Michel
Christian
Georges
Michel
Bernard
Alain-Reza
Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA
BALME
BECKER
BENECH
BERTHOUD
BIGEON
BINDER
BOE
BOUVIER
BRECHET
CABANEL
CABON
CADOZ
CAFERRA
CANI-GASCUEL
CHASSERY
CANUDAS DE WIT
CARTELLIER
CHAMPENOIS
CHARRE
CHOLLET
COEY
COLINET
COMMAULT
CORNUETIOLS
COULOMB
COURNIL
CRASTES DE PAULET
CRISTOLOVEANU
DALARD
DALLERY
DANES
DEROO
DESCOTES-GENON
DION
DIARD
DUBOIS
DUGARD
DURAND
DURAND
FERRIEX
FEUILLET
FORAY
FORTUNIER
FREIN
GAGNOUD
GALERIE
GAUTHIER
GHIBALDO
GRANGEAT
GUILLAUD-MARTIN
GUILLENOT
GLYOT
HAMAR
HAMAR
HORAUD
JACQUET
KEVORKIAN
KUENY
LACHENAL
LADET
LATOMBE
LAVERGNE
LECORREC
LE HUY
LEMARQUAND
LEON
LOZANO-LEAL
MACOVOSCHI
MADAR
MAHEY
MARTIN
MAZILU
METAIS
MEUNIER
MICHEL
MICHOU
MONMUSSON-PICQ
MORY
MULLER
MULLER
MUNTEAN
NGUYEN TRONG
NIEZ
PASTUREL
PERRIER
PERTIN
PLA
RAUCH
REBOLD
RECHENMANN
RIVEILL
ROGNON
ROUDET
ROUGER
ROUX
ROYER
ROYIS
SKOTNICKI
STRABONI
TCHIBENTE
THOMAS
TIXADOR
TRYSTRAM
TSOLKALAS
VAHLAS
VALETTE
VERGER-GAUGRY
VERNADAT
VINCENT
YAVARI

Francis
Louis
Monique
Pierre
Georges
Jean
Zdenek
Louis-Jean
Gérard
Yves
Regis
Béatrice
Claude
Ricardo
Marie-Paule
Jean-Marc
Carlos
Alain
Gérard
Madeleine
Jean-Pierre
John
Catherine
Christian
Gérard
Jean-Louis
Michel
Michel
Sorin
Francis
Yves
Florin
Daniel
Bernard
Jean-Michel
Jean-Paul
Sylviane
Luc
Madeleine
Robert
Jean-Paul
René
Pierre
Roland
Yannick
Annie
Alain
Jean-Paul
Gerard
Pierre
Nadine
Nadine
Alain
Sylviane
Roger
Patrice
Paul
Antoine
Jean-Louis
Dominique
Pierre
Claudine
Christian
Bernard
Hoang
Guy
Jean-Claude
Rogelio
Mihail
Roland
Philippe
Nadine
Petrisor
Olivier
Gerard
Gerard
Veronique
Georgette
Mathieu
Jean
Jean-Michel
Traian
Bernadette
Jean-Jacques
Alain
Pascal
Jocelyne
Fernand
Edgar
Jean-Luc
François
Michel
Jean-Pierre
James
Jean
Jean-Claude
Pascal
Patrick
Tomasz
Alain
Maurice
Olivier
Pascal
Denis
Dimitrios
Constantin
Serge
Jean-Louis
François
Henri
Alain-Reza

à Charlotte et Odile



Ce travail a été réalisé au Centre des Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie Monsieur le Professeur M. Soustelle de m'avoir accueilli dans son laboratoire comme élève et comme thésard, et de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

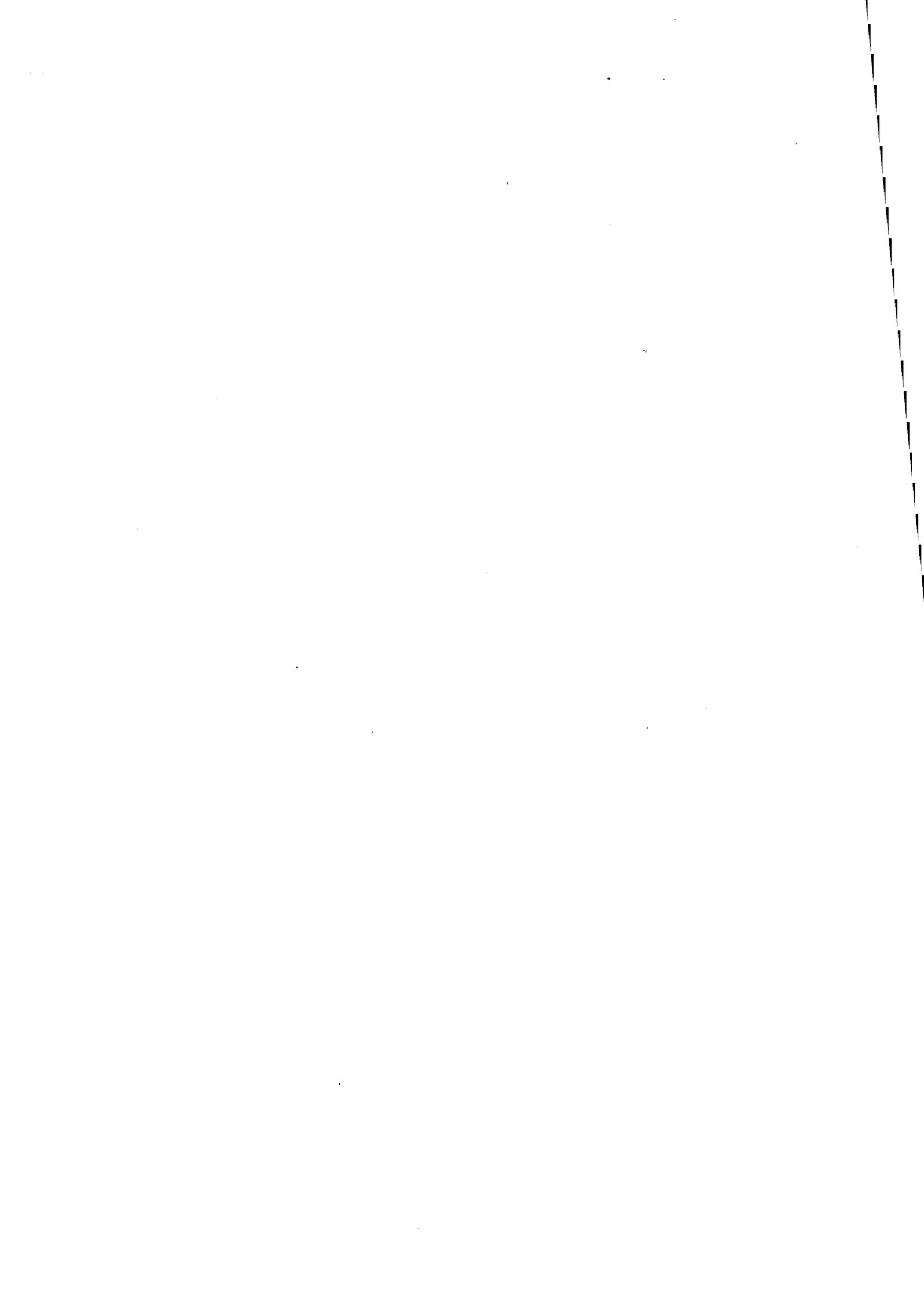
Que Monsieur le Professeur M. Cournil et Monsieur F. Gruy acceptent ma profonde reconnaissance pour leur aide et leurs précieux conseils tout au long de cette thèse, ainsi que pour l'ambiance chaleureuse et amicale qu'ils ont su créer au sein de l'équipe.

Que Messieurs les Professeurs G. Baldi du Politecnico di Torino et D. Bernache-Assolant du laboratoire de Céramiques Nouvelles de l'Université de Limoges reçoivent mes plus sincères remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je voudrais exprimer aussi toute ma gratitude à Messieurs P. Nortier et S. Veessler pour leur participation à mon jury de thèse.

Un grand Merci à Mademoiselle Nathalie Berne pour sa gentillesse et sa disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard tout au long de la dactylographie de ce manuscrit.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien pour la réalisation de ce travail.



SOMMAIRE

Introduction	I.1
<hr/>	
Chapitre 1 : Etude bibliographique	1
<hr/>	
I. Hydrodynamique d'une suspension agitée	1
I.1. Ecoulement turbulent d'une phase liquide dans un réacteur agité	2
<i>I.1.1. Caractéristiques d'un écoulement turbulent</i>	3
<i>I.1.2. La turbulence entretenue</i>	5
<i>I.1.3. Grandeurs caractéristiques de la turbulence</i>	6
I.2. Suspensions de particules solides en réacteur agité	11
<i>I.2.1. Equations générales</i>	11
<i>I.2.2. Vitesse critique de mise en suspension</i>	12
II. Physico-chimie de l'agglomération	20
II.1. Interactions attractives de London-Van der Waals	21
<i>II.1.1. Potentiels non retardés</i>	21
<i>II.1.2. Potentiels retardés</i>	22
II.2. Interactions répulsives de la double couche	25
<i>II.2.1. Origine de la double couche</i>	25
<i>II.2.2. Structure de la double couche</i>	25
<i>II.2.3. Potentiel répulsif de deux doubles couches en interaction</i>	30
II.3. Interactions stériques	31
<i>II.3.1. Modèle de Napper</i>	32
<i>II.3.2. Modèle du réseau</i>	32

II.4.	Potentiel total d'interaction	35
	<i>II.4.1. Sans interaction stérique</i>	<i>35</i>
	<i>II.4.2. Avec interactions stériques</i>	<i>37</i>
II.5.	Interactions hydrodynamiques	37
	<i>II.5.1. Théorie de la trajectoire rectiligne</i>	<i>38</i>
	<i>II.5.2. Facteur de stabilité</i>	<i>41</i>
	<i>II.5.3. Théorie de la trajectoire curviligne</i>	<i>44</i>
	<i>II.5.4. L'efficacité de capture</i>	<i>47</i>
III.	Caractéristiques des agglomérats	50
	III.1. Morphologie des agglomérats	50
	<i>III.1.1. Les agglomérats fractals</i>	<i>50</i>
	<i>III.1.2. Taille limite due à la sédimentation</i>	<i>52</i>
	<i>III.1.3. Taille limite due à une agglomération préférentielle</i>	<i>52</i>
	III.2. Rupture des agglomérats	53
IV.	Dynamique de l'agglomération	56
	IV.1. Modèle de Smoluchowski	56
	IV.2. Bilan de population : équation de Smoluchowski	57
	IV.3. Résolution de l'équation de Smoluchowski	58
	IV.4. Propriétés générales des noyaux	59
	IV.5. Calcul des noyaux d'agglomération à partir de modèles physiques	60
	<i>IV.5.1. Les noyaux browniens</i>	<i>60</i>
	<i>IV.5.2. Les noyaux turbulents</i>	<i>61</i>

I.	Introduction	65
II.	La turbidimétrie	66
II.1.	Indice de réfraction d'un milieu homogène	66
II.2.	Définition et calcul de la turbidité d'une suspension	67
II.2.1.	<i>Turbidité d'une suspension monodispersée</i>	67
II.2.2.	<i>Turbidité d'une suspension de sphères polydisperses</i>	69
II.2.3.	<i>Intérêts de la turbidimétrie</i>	69
II.3.	Diffusion de la lumière par une particule. Théorie de Mie	70
II.3.1.	<i>Généralités</i>	70
II.3.2.	<i>Théorie de Mie</i>	71
II.3.3.	<i>Approximations du coefficient d'efficacité de diffusion</i>	72
II.3.4.	<i>Coefficient d'efficacité d'extinction pour une particule ou un agglomérat non sphérique</i>	74
II.3.5.	<i>Allure du coefficient d'efficacité de diffusion - Spectre de Turbidité</i>	75
II.4.	Exploitation des mesures turbidimétriques - Analyse granulométrique	78
II.4.1.	<i>Exploitation directe - Simulations</i>	79
II.4.2.	<i>Problème inverse - Analyse granulométrique</i>	79
II.4.2.1.	<i>Les méthodes d'optimisation</i>	80
II.4.2.2.	<i>L'inversion linéaire</i>	80
II.4.3.	<i>Conclusion</i>	85
II.5.	Mesure expérimentale de la turbidité	85
II.5.1.	<i>Utilisation d'un faisceau collimaté - Diffusion vers l'avant</i>	86
II.5.2.	<i>Sources d'erreurs de mesure de la lumière diffusée</i>	88
II.5.2.1.	<i>Phénomène de diffusion multiple</i>	88
II.5.2.2.	<i>Phénomène de diffusion ordonnée</i>	88
II.5.2.3.	<i>Phénomène de diffusion secondaire</i>	88
II.5.3.	<i>Mesure de la turbidité</i>	89

III.	Description du montage expérimental	90
III.1.	L'ensemble de mesure turbidimétrique	90
III.2.	Le réacteur	91
<i>III.2.1.</i>	<i>Ensemble d'agitation</i>	<i>92</i>
<i>III.2.2.</i>	<i>Sonde à ultrasons</i>	<i>92</i>
<i>III.2.3.</i>	<i>La régulation thermique</i>	<i>93</i>
<i>III.2.4.</i>	<i>La stabilisation du pH</i>	<i>93</i>
III.3.	Acquisition et traitement des données	94
<i>III.3.1.</i>	<i>Paramètres d'acquisition</i>	<i>94</i>
<i>III.3.2.</i>	<i>Enregistrement des résultats</i>	<i>95</i>
III.4.	Conclusion	95
IV.	Protocole opératoire	95
V.	Autres caractérisations expérimentales	99
V.1.	Granulométrie laser	99
V.2.	Microscopie optique	100
V.3.	Microscopie électronique	101
V.4.	La zétamétrie	101
VI.	Conclusion	101

I.	Introduction	103
II.	Caractérisation des produits utilisés	103
II.1.	Les liquides	103
II.1.1.	<i>Propriétés physiques</i>	104
II.1.2.	<i>Propriétés optiques</i>	104
II.2.	Les solides	105
II.2.1.	<i>L'alumine CR6</i>	105
II.2.2.	<i>Les autres alumines α utilisées</i>	108
II.2.3.	<i>Point de charge nulle</i>	116
II.2.4.	<i>Propriétés optiques</i>	118
III.	Caractérisation hydrodynamique du réacteur	118
IV.	Etude expérimentale de l'agglomération en milieu aqueux	122
IV.1.	Evolution de la turbidité au cours de l'agglomération	122
IV.1.1.	<i>Résultats généraux</i>	122
IV.1.2.	<i>Action des ultrasons. Réversibilité de l'agglomération</i>	125
IV.1.3.	<i>Répétabilité des expériences</i>	126
IV.2.	Influence de la masse de solide	127
IV.3.	Influence du pH	130
IV.4.	Influence de la vitesse d'agitation	134
IV.4.1.	<i>Résultats généraux</i>	138
IV.4.2.	<i>Agglomération et sédimentation</i>	138
IV.4.3.	<i>Influence de la vitesse d'agitation sur la rupture des agglomérats</i>	140
IV.4.3.1.	<i>Variation de la vitesse d'agitation en cours d'agglomération</i>	140
IV.4.3.2.	<i>Variation de la vitesse d'agitation après sédimentation</i>	143
IV.4.3.3.	<i>Conclusion</i>	145

IV.4.4.	<i>Conclusion de l'influence de la vitesse d'agitation</i>	146
IV.5.	Influence des dispersants	146
IV.5.1.	<i>L'acide citrique</i>	147
IV.5.2.	<i>Le polyacrylate d'ammonium (PAA)</i>	148
IV.5.3.	<i>Mode opératoire</i>	149
IV.5.4.	<i>Résultats expérimentaux</i>	149
IV.5.5.	<i>Conclusion</i>	154
V.	Etude expérimentale de l'agglomération en milieu non aqueux	155
V.1.	Etude expérimentale de l'agglomération dans l'éthanol	155
V.2.	Etude expérimentale de l'agglomération dans le n-heptane	157
V.2.1.	<i>Influence de la masse de poudre d'alumine</i>	157
V.2.2.	<i>Influence de la vitesse d'agitation</i>	158
V.2.3.	<i>Action des ultrasons - Réversibilité de l'agglomération</i>	161
VI.	Etude expérimentale de la sédimentation	162
VI.1.	Etude de la sédimentation	162
VI.2.	Etude de la sédimentation sous agitation	164
VII.	Conclusion	166

I.	Introduction - Présentation des objectifs	167
II.	Hypothèses du modèle - Calcul du noyau d'agglomération	168
	II.1. Approche de [Levich 1962] : la diffusion turbulente	169
	II.1.1. Calcul du flux de diffusion en l'absence d'interactions	170
	II.1.2. Calcul du flux de diffusion en présence d'interactions	171
	II.2. Calcul du noyau d'agglomération	172
	II.2.1. Formulation exacte	172
	II.2.2. Hypothèses simplificatrices	174
	II.2.2.1. Approximation de la fonction $G(r)/1 - A(r)$	174
	II.2.2.2. Approximation de la première intégrale	175
	II.2.2.3. Noyau d'agglomération simplifié	176
	II.2.3. Choix du potentiel d'interaction	176
	II.2.3.1. Potentiel répulsif	176
	II.2.3.2. Potentiel attractif	177
III.	Discussion des résultats obtenus sur l'efficacité de capture α_{ij}	178
	III.1. Comparaison avec les résultats de [Higashitani et coll. 1982]	178
	III.2. Comparaison avec les résultats de [Van de Ven et Mason 1977]	181
	III.3. Conclusion	184
IV.	Prise en compte du mouvement brownien	184
V.	Sédimentation	186
	V.1. Détermination expérimentale de k_{sed}	186
	V.2. Résultats expérimentaux	188
	V.3. Discussion	190
VI.	Simulations	191
	VI.1. Etape 1 - Calcul de Q_{ext}	192
	VI.2. Etape 2 - Calcul du noyau d'agglomération K_{ij}	193
	VI.3. Etape 3 - Calcul du spectre turbidimétrique	193

VII. Résultats de la modélisation	196
VII.1. Influence du pH pour le système alumine α - eau	196
VII.2. Influence de la vitesse d'agitation pour le système alumine α - eau	197
VII.3. Influence de la vitesse d'agitation pour le système alumine α n-heptane	199
VII.4. Discussion	200
VII.5. Conclusion	206
Conclusion	208
<hr/> <hr/>	
Annexes	AI.1
<hr/> <hr/>	
Glossaire	G.1
<hr/> <hr/>	
Bibliographie	B.1
<hr/> <hr/>	

Introduction

Dans les procédés industriels, mettant en oeuvre des systèmes solides liquides, il est très important de pouvoir contrôler le processus d'agglomération des particules car son influence est déterminante sur l'évolution de la distribution granulométrique des produits finaux. Il est recherché pour éliminer des particules par floculation par exemple. Au contraire, il peut se révéler très néfaste comme par exemple dans l'industrie des céramiques thermomécaniques. Pour éviter la présence des défauts critiques responsables par la suite de la rupture fragile du matériau céramique, il est crucial de pouvoir élaborer des barbotines (suspensions très concentrées en solide) bien dispersées et stables dans le temps.

L'agglomération de poudres solides en suspension agitée est un phénomène aux multiples aspects : physico-chimiques, hydrodynamiques, mécaniques et morphologiques.

A la difficulté de modélisation s'ajoute le problème de l'identification des paramètres pertinents pour la dynamique du processus et celui du suivi expérimental, notamment de l'état granulaire du système.

[Masy 1991] a montré l'intérêt, pour l'étude de la cinétique de l'agglomération de suspensions peu concentrées, d'un capteur commercial turbidimétrique monochromatique, sensible à l'évolution d'un domaine restreint de la distribution granulométrique.

Dans la continuité de [Masy 1991] et disposant d'une technique expérimentale plus performante, la turbidimétrie spectrale qui permet de suivre l'évolution dans le temps de l'ensemble de la distribution granulométrique par l'intermédiaire d'un capteur multi longueurs d'onde, in situ, développé au laboratoire [Crawley 1991], ce travail a pour objectif l'étude du processus d'agglomération de suspensions peu concentrées en s'intéressant tout particulièrement aux aspects physico-chimiques et hydrodynamiques.

Nous avons choisi de travailler sur des suspensions d'alumine α , afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux d'une étude réalisée au Laboratoire des Céramiques Spéciales de l'Ecole des Mines, obtenus sur des suspensions d'alumine α très concentrées [Valdivieso 1995].

Nous nous sommes attachés à exposer dans le premier chapitre, l'ensemble des connaissances fondamentales nécessaires à l'identification et à la compréhension des différents phénomènes résultant de la mise en suspension de particules solides en milieu agité.

Après avoir décrit dans le chapitre 2 l'ensemble des moyens expérimentaux utilisés, nous présentons dans le chapitre 3, les résultats expérimentaux de l'étude de l'agglomération de poudres d'alumine α , en fonction des paramètres hydrodynamiques comme la vitesse d'agitation et physico-chimiques comme la masse de solide, le pH, la présence d'additifs et la nature du milieu liquide.

Ayant observé un phénomène de sédimentation des agglomérats formés, nous avons réalisé également une étude de sédimentation sous agitation de poudres d'alumine α en fonction du diamètre des particules et de la vitesse d'agitation.

Enfin dans le chapitre 4, nous proposons un nouveau modèle d'agglomération en écoulement turbulent, que nous comparons, par l'intermédiaire de simulations de l'évolution dans le temps de la turbidité d'une suspension, aux modèles proposés dans la littérature et aux résultats de l'étude expérimentale.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

Nous présentons dans ce premier chapitre une étude bibliographique des différents domaines de la physique et de la chimie physique, nécessaires à la compréhension des différents phénomènes pouvant avoir lieu, lorsque des particules solides sont en suspension dans un réacteur agité.

Cette étude a pour objet de définir les concepts et les grandeurs pertinentes pour l'étude de notre système et de recenser les travaux antérieurs réalisés dans le domaine.

Nous décrirons dans une première partie, les conditions d'écoulement hydrodynamique d'une suspension de particules solides dans un réacteur agité, qui sont à l'origine de la rencontre de deux particules, événement nécessaire à la formation d'agglomérats.

Nous recenserons et étudierons ensuite les différentes interactions interparticulaires qui peuvent favoriser ou empêcher la formation d'un agglomérat lors d'une rencontre.

Après avoir tenté de décrire les agglomérats formés, nous nous intéresserons à l'évolution d'une suspension en cours d'agglomération, population de particules soumises à des chocs et à des interactions.

I. Hydrodynamique d'une suspension agitée

Dans les procédés industriels, de nombreux processus solide-liquide se déroulent dans des conditions hydrodynamiques turbulentes. Ceci correspond à des systèmes pour lesquels le nombre de Reynolds est élevé (supérieur à quelques milliers), il est défini par :

$$\text{Re} = \frac{L U \rho_1}{\mu} = \frac{L U}{\nu} \quad (1.1.)$$

- L et U : sont des échelles respectives de longueur et de vitesse caractéristiques du système
- ρ_1 : est la masse volumique
- μ : est la viscosité dynamique
- $\nu = \mu/\rho_1$: est la viscosité cinématique de la phase liquide.

La situation de turbulence se rencontre dans les différentes parties d'une installation industrielle, tuyaux, vannes, réservoirs divers ... Nous ne développerons ici que le seul cas du réacteur agité.

Nous allons tout d'abord décrire l'écoulement turbulent d'une phase liquide dans un réacteur agité puis par la suite nous intéresser aux suspensions de particules solides dans une phase liquide en réacteur agité.

I.1. Ecoulement turbulent d'une phase liquide dans un réacteur agité

Un réacteur agité est un ensemble comprenant un réservoir ou réacteur qui peut être équipé de différents capteurs de mesure, un ensemble mécanique d'agitation et pour des procédés en continu d'un ensemble d'éléments (pompes, vannes, tuyaux...) qui assure la circulation.

Le système constitué d'une phase liquide dans un réacteur agité est régi par deux équations fondamentales. Tout d'abord l'équation de continuité qui traduit, à tout instant, la conservation de la masse de chaque parcelle du fluide :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_1 \bar{v}) = 0 \quad (1.2.)$$

Puis par l'intermédiaire du bilan de quantité de mouvement d'une parcelle de fluide, on obtient l'équation vectorielle de Navier-Stokes applicable à un fluide newtonien incompressible :

$$\rho_1 \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + (\bar{v} \cdot \bar{\nabla}) \bar{v} \right) = -\bar{\nabla} p + \mu \bar{\nabla}^2 \bar{v} + \bar{F}_{ext} \quad (1.3.)$$

- \vec{v} : est la vitesse instantanée de la parcelle de fluide
- p : est la pression
- \vec{F}_{ext} : est la résultante des forces extérieures agissant sur cette parcelle de fluide comme la gravité
- $\vec{\nabla}$: symbolise l'opérateur tensoriel nabla.

1.1.1. Caractéristiques d'un écoulement turbulent

L'écoulement turbulent d'une phase liquide se caractérise par des variations désordonnées et très brutales de la vitesse avec le temps en un point donné ou dans l'espace à un instant donné [Landau 1984].

Il est cependant possible de définir des valeurs moyennes pour l'écoulement. Par exemple, la vitesse instantanée \vec{v} d'une parcelle de fluide peut s'exprimer sous la forme de la somme de la vitesse moyenne de l'écoulement \vec{U} et d'une fluctuation \vec{u} selon :

$$\vec{v} = \vec{U} + \vec{u} \quad (1.4.)$$

L'écoulement turbulent apparaît alors comme la superposition d'un écoulement moyen et d'un écoulement irrégulier ou turbulence, caractérisé par \vec{u} . Cette turbulence peut elle-même être décrite selon l'approche de Kolmogorov en 1941 comme la superposition de tourbillons turbulents de tailles différentes.

L'étude d'un système particulier contenant une couche de mélange, zone immatérielle séparant deux écoulements laminares ayant des vitesses \vec{U}_1 et \vec{U}_2 différentes (figure 1.1a), permet de mieux comprendre la genèse et l'évolution d'un tourbillon.

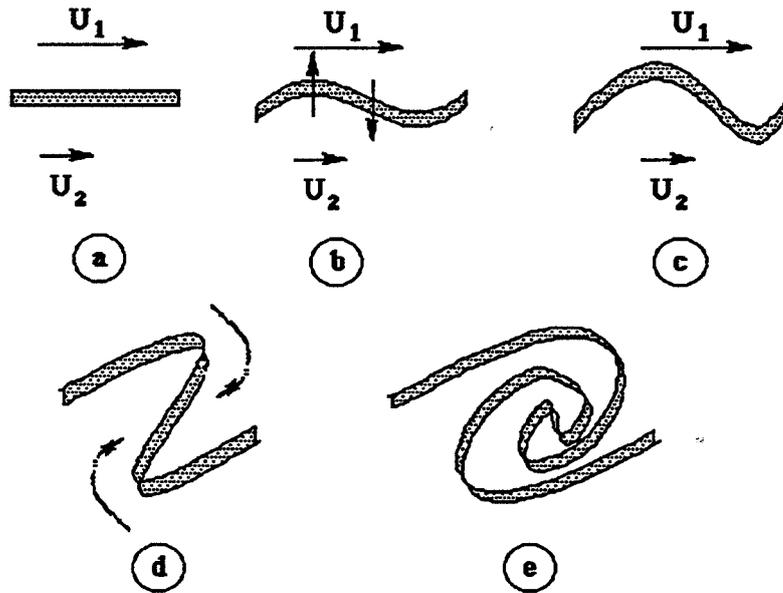


Figure 1.1. : formation d'un tourbillon en spirale par instabilité d'une nappe tourbillonnaire dans une couche de mélange d'après [Lesieur 1994].

En conditions turbulentes, il apparaît des spirales ou tourbillons de Kelvin-Helmholtz. Ces tourbillons sont des zones à fort gradient de vitesse et donc à forte vortacité ($\frac{1}{2} \bar{\nabla} \wedge \bar{v}$). Ils sont caractérisés par leur vitesse radiale maximale v_{λ_r} et leur taille λ_r qui correspond à l'ordre de grandeur de la distance pour laquelle la vitesse varie de façon appréciable (figure 1.2.).

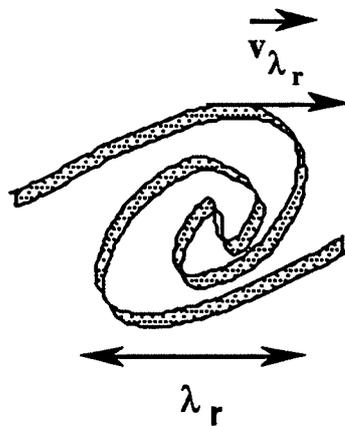


Figure 1.2. : tourbillon de Kelvin-Helmholtz.

Dans son livre, [Lesieur 1994] montre comment l'apparition de ces tourbillons, dans la couche de mélange, est produite par une petite perturbation extérieure, qui conduit à l'oscillation de la nappe tourbillonnaire (figure 1.1b) et qui ne peut aller qu'en s'amplifiant (figure 1.1c).

Comme $U_1 > U_2$, les deux extrémités de l'oscillation seront entraînées à des vitesses différentes. Cela provoque une sorte de raidissement du front (figure 1.1d).

La partie inférieure va tendre à mettre en rotation autour d'elle même la partie supérieure et réciproquement (figure 1.1e), et former ainsi le tourbillon en spirale.

Dans les autres types de systèmes turbulents, les tourbillons se forment selon des processus similaires.

Pour Kolmogorov, le tourbillon est un phénomène très fugitif. Sa durée de vie est inférieure à sa période de révolution T_{λ} , ce qui explique le désordre d'un écoulement turbulent.

Récemment, des simulations numériques et des observations ont montré aussi l'existence de tourbillons "permanents" appelés tourbillons cohérents qui ne diffèrent des précédents que par une durée de vie supérieure à T_{λ} .

1.1.2. La turbulence entretenue

Une fois, la turbulence installée, on parle alors de turbulence entretenue (par une source d'énergie extérieure au système). La dissipation de l'énergie dans l'écoulement turbulent se déroule selon un phénomène de cascade énergétique entre les tourbillons de différentes tailles [Landau 1984].

Les tourbillons de taille λ_r vont, pendant T_{λ_r} , perdre une fraction de leur énergie cinétique pour conduire à la formation de tourbillons plus petits. Cette perte est compensée par l'apport énergétique des tourbillons plus gros. Bien sûr, pour entretenir cet état, il est nécessaire que les plus gros tourbillons soient alimentés en énergie cinétique par une source extérieure, l'agitation mécanique par exemple.

Ce transfert d'énergie d'un gros tourbillon à un plus petit se réalise pratiquement sans dissipation. L'énergie est en fait finalement dissipée sous forme de chaleur dans les plus petits tourbillons sous l'action des forces de viscosité.

On peut ainsi définir deux échelles différentes pour notre système qui délimitent trois domaines de taille de tourbillons :

- une macro-échelle l dénommée **échelle externe ou fondamentale de la turbulence** :

Les tourbillons de taille supérieure à l ont une vitesse comparable aux variations de la vitesse moyenne Δu , au long de la distance l . Ils appartiennent au **domaine énergétique**. Ce sont ces tourbillons qui contiennent la plus grande part de l'énergie cinétique totale du système.

- une micro-échelle λ_{K_0} en dessous de laquelle les tourbillons n'existent plus. Ils ont dissipé toute leur énergie par viscosité. C'est le **domaine dissipatif ou visqueux**. λ_{K_0} est appelée **micro-échelle de Kolmogorov**.

Enfin, les tourbillons de taille intermédiaire comprise entre λ_{K_0} et l constituent le **domaine inertiel**. Ils assurent le transfert d'énergie des tourbillons du domaine énergétique au domaine visqueux.

1.1.3. Grandeurs caractéristiques de la turbulence

Deux approches différentes ont été développées pour relier entre elles les grandeurs caractéristiques de la turbulence :

tout d'abord, l'approche phénoménologique qui par un raisonnement d'analyse dimensionnelle a permis de sélectionner les grandeurs pertinentes, ainsi que leurs relations ;

puis l'approche statistique rigoureuse qui par une description statistique de la turbulence, utilisant les deux relations fondamentales, équation de continuité et équation de Navier-Stokes, permet de préciser quantitativement les résultats précédents ; elle sert aussi de

base aux calculs numériques développés ces dernières années pour simuler et mieux comprendre les systèmes turbulents.

Approche phénoménologique d'après [Landau 1984]

Les propriétés des tourbillons de taille inférieure à l sont supposées indépendantes de l'écoulement moyen. C'est l'hypothèse de l'isotropie locale de turbulence introduite par [Kolmogorov 1941].

On introduit ϵ_m , taux moyen de dissipation d'énergie (énergie par unité de temps et par unité de masse de fluide). Nous avons vu que cette énergie provient des plus grands tourbillons, qu'elle est transmise à de plus petits tourbillons puis finalement dissipée par viscosité dans les plus petits. Ainsi ϵ_m peut être défini uniquement avec les grandeurs caractérisant les grands tourbillons ρ , l et Δu . Comme ϵ_m s'exprime en $m^2.s^{-3}$, la seule combinaison possible est :

$$\epsilon_m \sim \frac{(\Delta u)^3}{l} \quad (1.5.)$$

Par un raisonnement analogue pour les tourbillons du domaine inertiel qui transfèrent pratiquement toute leur énergie, la vitesse radiale maximale v_{λ_r} n'est fonction que des grandeurs caractérisant le domaine ρ , ϵ_m et λ_r .

La seule combinaison possible est :

$$v_{\lambda_r} \propto (\lambda_r \epsilon_m)^{\frac{1}{3}} \quad (1.6.)$$

Il est possible alors d'obtenir l'expression de λ_{K_0} qui est définie comme la taille des tourbillons correspondant à un nombre de Reynolds local égal à un (les effets dissipatifs deviennent du même ordre de grandeur que les effets convectifs) :

$$\text{Re}(\lambda_{K_0}) = 1 = \frac{\lambda_{K_0} v_{\lambda_{K_0}}}{\nu} \quad (1.7.)$$

En introduisant (1.6.) dans (1.7.), il vient :

$$\lambda_{K_0} = \left(\frac{v^3}{\varepsilon_m} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.8.)$$

Dans le domaine dissipatif, comme il n'y a plus de tourbillons, l'écoulement est régulier et la vitesse ne varie pas brutalement. Ainsi, on peut faire un développement en série de v_{λ_r} selon les puissances de λ_r . En ne conservant que le premier terme, il vient :

$$v_{\lambda_r} \propto \lambda_r \quad (1.9.)$$

On définit de plus $E(k)$ telle que $E(k)dk$ soit la distribution d'énergie cinétique contenue dans les tourbillons de nombre d'onde $k = 1/\lambda_r$ compris entre k et $k + dk$. $E(k)$ s'exprime en $m^3 \cdot s^{-2}$. Dans le domaine inertiel :

$$E(k) \propto \varepsilon_m^{\frac{2}{3}} k^{-\frac{5}{3}} \quad (1.10.)$$

Approche statistique d'après [Landau 1984]

Pour tenter de résoudre les équations fondamentales de façon rigoureuse, il a été nécessaire d'introduire une description statistique de la turbulence. Pour cela, on s'intéresse aux fonctions de corrélation du champ de vitesse du fluide entre deux points voisins. Entre deux composantes de la vitesse, elles s'expriment selon :

$$B_{ik} = \langle (v_{2k} - v_{1k}) (v_{2i} - v_{1i}) \rangle \quad (1.11.)$$

les indices i et k font référence aux coordonnées spatiales de la vitesse

les indices 1 et 2 font référence à deux points voisins du fluide

les $\langle \rangle$ indiquent une moyenne sur le temps.

Dans l'hypothèse d'une turbulence locale isotrope et homogène, seules deux de ces fonctions B_{ik} sont non nulles : B_{tt} et B_{rr} , t faisant référence à la composante tangentielle de la vitesse et r à la composante radiale.

L'utilisation de l'équation de continuité (1.2.) et la prise en compte de la symétrie du système conduit à :

$$B_{tt} = \frac{1}{2r} \frac{d}{dr} (r^2 B_{rr}) \quad (1.12.)$$

Dans le modèle descriptif, nous avons vu que $v_r \propto r$ (équation 1.9.), aussi :

$$B_{rr} \propto r^2 \quad (1.13.)$$

d'où :

$$B_{tt} \propto 2 B_{rr} \propto 2r^2 \quad (1.14.)$$

En introduisant la définition de ϵ_m , on obtient :

$$B_{tt} = \frac{2 \epsilon_m r^2}{15\nu} \quad (1.15.)$$

On peut ainsi exprimer le gradient de vitesse sous cisaillement moyen $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \overline{\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)} = \frac{dB_{tt}^{\frac{1}{2}}}{dr} \quad (1.16.)$$

On obtient $\dot{\gamma}$ en fonction de ϵ_m et ν en remplaçant (1.15.) dans (1.16.) selon :

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2\epsilon_m}{15\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.17.)$$

Cette dernière relation est très souvent utilisée dans les études des mécanismes de collision entre petites particules solides dans un liquide, mécanismes qui sont à l'origine du processus d'agglomération dans les suspensions agitées turbulentes présentées au I.4.

En définissant les fonctions de corrélation du champ de vitesse entre trois composantes $B_{ijk} = \langle (v_{2k} - v_{1k}) (v_{2i} - v_{1i}) (v_{2j} - v_{1j}) \rangle$ et en les introduisant dans l'équation de Navier-Stokes (1.3.), on retrouve dans le domaine inertiel la relation $E(k) = f(k)$, et on a pu calculer ainsi le coefficient de proportionnalité :

$$E(k) = 1,5 k^{-5/3} \epsilon^{2/3} \quad (1.18.)$$

Il est possible de construire le spectre de turbulence qui représente la densité d'énergie de turbulence $E(k)$, en fonction des fréquences sur toute la gamme de taille des tourbillons, en s'intéressant à chacun des sous-domaines (figure 1.3.).

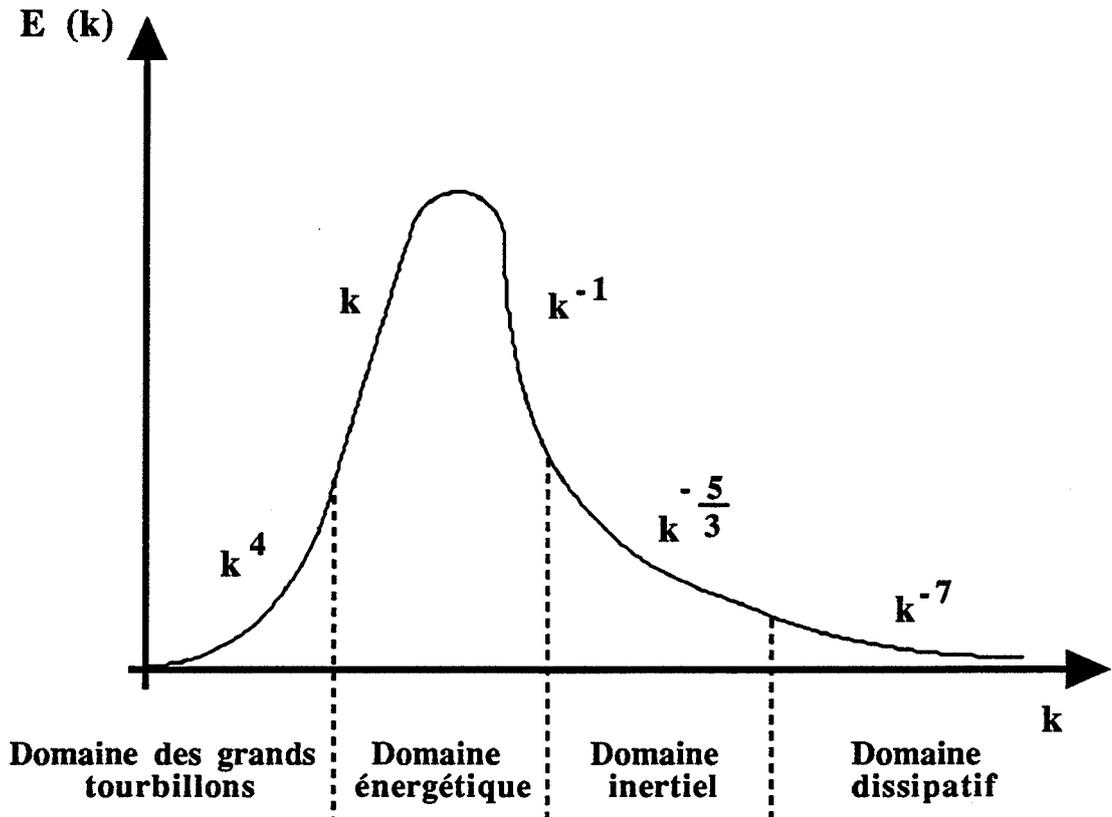


Figure 1.3. : spectre de turbulence.

I.2. Suspensions de particules solides en réacteur agité

I.2.1. Equations générales

L'ajout de particules solides à une phase liquide dans un réacteur agité nous oblige à tenir compte en plus de l'équation de continuité (1.2.) et de l'équation de Navier-Stokes (1.3.) d'une troisième équation fondamentale, le bilan des forces agissant sur une particule qui s'écrit sous la forme :

$$V_p \rho \frac{d\vec{v}}{dt} = V_p \Delta\rho \vec{g} - \int_{S_p} p \vec{n} dS_p + \int_{S_p} \mu \vec{n} \cdot \left[\vec{\nabla} \vec{v} + \left(\vec{\nabla} \vec{v} \right)^T \right] dS_p \quad (1.19.)$$

V_p et S_p sont respectivement le volume et la surface de la particule

$$\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$$

Le premier terme de droite de l'équation (1.19.) décrit l'effet de la gravité et de la poussée d'Archimède, le deuxième terme l'action des forces de pression et le dernier terme l'action des forces de viscosité.

Dans tous les procédés faisant intervenir des suspensions de particules solides dans un réacteur agité, on s'intéresse tout particulièrement à deux états particuliers de la suspension :

- l'état où toutes les particules sont en suspension : suspension complète. La surface de contact solide-liquide est maximale ;
- l'état de suspension homogène, la suspension est complète et la concentration en particules est uniforme en tout point du réacteur.

La très grande majorité des travaux publiés est consacrée à la détermination de la vitesse d'agitation critique nécessaire pour obtenir une suspension complète. En effet, c'est en suspension complète que la surface de contact entre le solide et le liquide est maximale, paramètre fondamental dans tout procédé faisant intervenir un transfert de matière.

1.2.2. Vitesse critique de mise en suspension

De façon générale, tous les auteurs présentent leurs résultats sous forme de relations entre des nombres sans dimension. Les principaux utilisés sont :

Le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\omega d_A^2 \rho_1}{\mu} = \frac{\omega d_A^2}{\nu} \quad (1.20.)$$

d_A : diamètre de l'agitateur

Le nombre de Froude :

$$Fr = \frac{\omega^2 d_R}{g} \quad (1.21.)$$

d_R : diamètre du réacteur

Le nombre d'Archimède :

$$Ar = \frac{d_p^3 g \Delta\rho}{\nu^2 \rho_1} \quad (1.22.)$$

d_p : diamètre des particules

Deux types d'approches ont été proposés, d'une part une approche empirique qui consiste à examiner les conditions (relations entre nombres sans dimension) pour obtenir une suspension complète, d'autre part une approche phénoménologique basée sur la modélisation afin d'essayer de comprendre le phénomène.

Approche empirique

L'approche la plus complète a été réalisée par [Zwietering 1958]. Il a défini un critère visuel de suspension complète : une suspension est considérée comme complète lorsqu'on ne voit plus aucune particule demeurer plus de une à deux secondes au fond du réacteur. En se basant sur une analyse dimensionnelle du problème, il propose la corrélation empirique suivante :

$$\omega_c = s \frac{d_p^{0,2} v^{0,1}}{d_A^{0,85}} \left(g \frac{\Delta\rho}{\rho_l} \right)^{0,45} (100 \phi_m)^{0,13} \quad (1.23.)$$

d_p et d_A sont respectivement les diamètres des particules et de l'agitateur

ϕ_m est le rapport massique de solide dans la suspension

s est un coefficient qui ne dépend que de la géométrie du réacteur

De nombreux auteurs ont adopté le critère de Zwietering et proposent d'autres corrélations empiriques qui sont utilisées principalement en Génie Chimique pour dimensionner les installations industrielles.

Ce type de corrélation a pour inconvénient principal de n'être valable que dans un certain domaine de taille de particules, de concentration de suspension, etc. ... et de dépendre énormément de la géométrie du réacteur.

Approche phénoménologique

Les modèles proposés dans la littérature sont assez différents les uns des autres. Nous avons retenu ceux qui considéraient un écoulement turbulent, (nombre de Reynolds important et particules assez fines, faible nombre d'Archimède), qui peuvent s'appliquer au système alumine-eau étudié dans la suite.

Les modèles de [Baldi et coll. 1978] ou de [Rieger et Dittl 1994] sont basés sur l'hypothèse selon laquelle l'énergie nécessaire pour mettre en suspension une particule à partir du fond est proportionnelle à l'énergie des tourbillons turbulents.

[Baldi et coll. 1978] ont observé que près du fond du réacteur, les particules en suspension ont des fluctuations de vitesses similaires à celles présentes dans des tourbillons ayant une taille du même ordre de grandeur que la taille des particules. Ainsi, l'effet de la turbulence sur une particule en suspension peut être interprété comme si la particule était transportée par des tourbillons de taille comparable à celle de la particule. L'énergie transférée par le tourbillon à la particule lui permet de s'élever du fond d'une hauteur proportionnelle à son diamètre.

Le bilan d'énergie peut s'écrire alors :

$$\rho_1 v_{d_p}^2 \propto d_p \Delta \rho g \quad (1.24.)$$

v_{d_p} est la vitesse d'un tourbillon de taille d_p .

En faisant l'hypothèse de turbulence localement isotrope, nous avons d'après l'équation (1.6.) :

$$v_{d_p} \propto \left(\frac{\varepsilon_b d_p}{\rho_1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.25.)$$

ε_b étant la dissipation volumique d'énergie au voisinage du fond de la cuve.

En faisant l'hypothèse de proportionnalité entre ε_b et ε_v dissipation volumique moyenne d'énergie avec :

$$\varepsilon_v = \frac{4\psi_p \rho_1 \omega_c^3 d_A^5}{\pi d_R^3} \quad (1.26.)$$

ψ_p est le nombre de puissance, égal à 1,2 pour un agitateur à 4 pâles inclinées à 45°,

les auteurs obtiennent une relation pour la vitesse critique de mise en suspension :

$$\omega_c \propto \frac{d_p^{\frac{1}{6}}}{d_A^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{g \Delta \rho}{\rho_1} \right)^{0.5} \quad (1.27.)$$

Pour [Voit et Mersmann 1985], l'état naturel des petites particules est la suspension uniforme, l'agitation ne sert qu'à s'opposer à la sédimentation des particules en suspension. La vitesse ascensionnelle moyenne dans le réacteur \bar{v}_z s'oppose exactement à la vitesse de sédimentation des particules v_s .

Pour de petites particules $\frac{d_p}{d_R} < 2 \cdot 10^{-3}$, la vitesse de sédimentation est donnée par :

$$v_s^2 = \frac{4}{3} \frac{1}{C_D} \frac{g \Delta \rho}{\rho_1} d_p \quad (1.28.)$$

C_D étant le coefficient de traînée.

Pour les auteurs, la particule qui se trouve dans un écoulement turbulent, caractérisé par un grand nombre de Reynolds macroscopique, a un coefficient de traînée constant qui vaut 0,4 dans le cas d'une sphère.

Une bonne approximation de la vitesse ascensionnelle moyenne dans le réacteur est :

$$\bar{v}_z = \frac{4}{\pi} N_v \omega d_A \left(\frac{d_A}{d_R} \right)^2 \quad (1.29.)$$

Dans cette expression, N_v est le coefficient de circulation et est estimé à 0,81.

Les auteurs aboutissent ainsi à la définition d'un nombre de Froude de particules faisant intervenir les forces de gravité qui provoquent la sédimentation, et les forces d'inertie dues à l'agitateur :

$$Fr_p = Fr \frac{\rho_1}{\Delta \rho} \frac{d_A}{d_p} = \frac{\omega^2 d_A^2}{d_p} \frac{\rho_1}{\Delta \rho g} \quad (1.30.)$$

L'égalité entre v_s et \bar{v}_z conduit à :

$$Fr_p = cste = \frac{\pi^2}{12 C_D N_v^2} \left(\frac{d_R}{d_A} \right)^4 \quad (1.31.)$$

Des équations (1.30.) et (1.31.) nous pouvons obtenir l'expression de la vitesse critique d'agitation ω_c :

$$\omega_c = 1,770 \frac{d_K^2}{d_A^3} \left(\frac{\Delta \rho g}{\rho_l} \right)^{1/2} d_p^{1/2} \quad (1.32.)$$

En comparant les valeurs expérimentales de la vitesse de sédimentation de billes de verre et la vitesse du fluide mesurée en zone turbulente (milieu du réacteur) qui sont séparées de deux ordres de grandeur, [Molerus et Latzel 1987] concluent que la région responsable de la mise en suspension complète est la couche limite stationnaire de l'écoulement au voisinage du fond et des parois du réacteur. [Wichterle 1988] fait la même hypothèse en ne s'intéressant qu'au fond du réacteur. Dans cette couche, l'écoulement est laminaire.

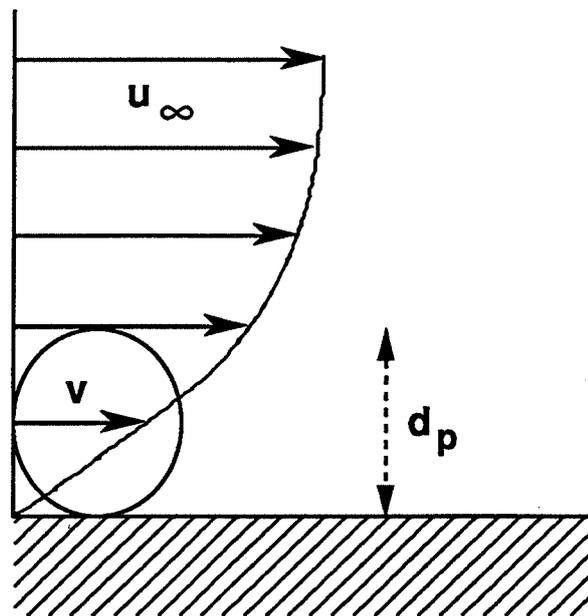


Figure 1.4. : représentation schématique de la couche limite stationnaire de l'écoulement au voisinage du fond et des parois du réacteur.

[Molerus et Latzel 1987] prennent comme vitesse de référence pour le fluide u_∞ , vitesse du fluide en zone turbulente à la limite de la couche stationnaire (figure 1.4.). Des mesures leur ont permis de définir la corrélation suivante :

$$u_\infty = 0,117 d_A \omega \quad (1.33.)$$

Ils considèrent alors une particule sphérique située dans la couche limite laminaire pour laquelle la vitesse du fluide est v_{lam} .

Le bilan des forces s'exerçant sur cette particule peut être établi de deux façons :

- soit en considérant les forces de pesanteur et la force de traînée :

$$C_D (Re_p) \frac{\pi d_p^2}{4} \frac{\rho_1}{2} v_{lam}^2 = (\rho_s - \rho_1) \frac{\pi d_p^3 g}{6} \quad (1.34.)$$

ce qui conduit en introduisant un nombre de Reynolds particulaire :

$$Re_p = \frac{d_p v_{lam}}{\nu} \quad (1.35.)$$

à :

$$C_D (Re_p) Re_p^2 = \frac{4}{3} A_r \quad (1.36.)$$

Comme l'écoulement dans la couche limite est laminaire, Re_p est faible et :

$$C_D (Re_p) = \frac{24}{Re_p} + \frac{4}{\sqrt{Re_p}} + 0,4 \quad (1.37.)$$

- soit en considérant les forces de pesanteur et la contrainte de cisaillement s'exerçant sur la particule au voisinage de la paroi τ_w :

$$\frac{\pi d_p^2}{4} \tau_w = (\rho_s - \rho_1) \frac{\pi d_p^3 g}{6} \quad (1.38.)$$

On peut alors aussi définir un nombre de Reynolds lié à la particule :

$$Re_\tau = \frac{d_p u_\tau}{\nu} \quad (1.39.)$$

avec u_τ , vitesse de frottement :

$$u_\tau = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho_1}} \quad (1.40.)$$

On obtient alors une relation similaire à (1.36.) :

$$\text{Re}_\tau^2 = \frac{2}{3} A_r \quad (1.41.)$$

Les auteurs montrent que pour $A_r \leq 40$, les équations (1.36.) et (1.41.) conduisent à des résultats équivalents et comme on peut relier u_τ à u_∞ par :

$$u_\tau = 0,182 \frac{v^{0,1} u_\infty^{0,9}}{d_R^{0,1}} \quad (1.42.)$$

il est possible de calculer la vitesse d'agitation critique ω_c nécessaire pour maintenir en suspension une particule de diamètre d_p selon :

$$\omega_c = 46,06 \frac{d_p^{0,555}}{v^{0,111}} \left(\frac{\Delta \rho g}{\rho_1} \right)^{0,555} \frac{d_R^{0,111}}{d_A} \quad (1.43.)$$

Conclusion

Les relations qui expriment la vitesse d'agitation critique nécessaire pour maintenir en suspension une particule de diamètre d_p selon les différents auteurs sont rassemblées dans le tableau 1.1.

Auteurs	a	b	c	Equation
Zwietering 1958	0,2	0,1	0,45	1.23.
Baldi et coll. 1978	0,167	0	0,5	1.27.
Voit et Mersmann 1985	0,5	0	0,5	1.32.
Molerus et Latzel 1987	0,555	-0,111	0,555	1.43.
Wichterle 1988	0,667	-0,333	0,333	

Tableau 1.1. : vitesse d'agitation critique nécessaire pour maintenir en suspension une particule de diamètre d_p ;

$$\omega_c \propto d_p^a v^b \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_l} \right)^c.$$

Les vitesses critiques de mise en suspension calculées à partir de ces relations peuvent être sensiblement différentes. Par exemple pour un même système, l'expression (1.43.) de [Molerus et Latzel 1987] conduit à une vitesse une fois et demi supérieure à celle obtenue avec l'expression de [Zwietering 1958] (1.23.).

L'examen du tableau 1.1. montre que les expressions de [Zwietering 1958] (1.23.) et de [Baldi et coll. 1978] (1.27.) prévoient une influence plus faible du diamètre des particules que les autres auteurs.

En ce qui concerne l'influence de la viscosité ou de la densité relative des particules, tous ces modèles conduisent à des résultats sensiblement équivalents. Ces différences observées peuvent s'expliquer :

- d'une part, parce que tous les auteurs n'ont pas utilisé la même géométrie de réacteur et le même type d'agitateur. Zwietering lors de son expérimentation, a montré que l'ensemble du montage expérimental est très important. Par exemple, la constante s dans l'expression (1.23.) peut varier d'un facteur 1,5 lorsqu'on utilise comme agitateur une turbine à 6 pales plates ou une hélice de marine de même diamètre ;

- d'autre part, parce que tous les auteurs n'ont pas utilisé le même critère pour définir l'état de suspension complète. [Zwietering 1958] et [Baldi et coll. 1978] ont utilisé le critère visuel de Zwietering : une suspension est complète lorsqu'aucune particule ne demeure plus d'une à deux secondes sur le fond du réacteur. Ce critère est sensible aux erreurs dues à l'observation visuelle, de plus son utilisation devient difficile lorsque les suspensions sont un peu concentrées.

[Molerus et Latzel 1987] parlent de suspensions complètes lorsqu'il n'y a plus de particules en mouvement sur le fond du réacteur. La mesure est réalisée par une batterie de cellules conductimétriques, elle est beaucoup moins sensible aux erreurs et utilisable pour des suspensions concentrées.

II. Physico-chimie de l'agglomération

Pour que des particules solides en suspension s'agglomèrent, il est nécessaire que d'une part elles soient suffisamment proches à un instant donné (chocs) et d'autre part qu'il existe des forces de cohésion qui les maintiennent en contact ultérieurement.

Nous allons nous intéresser dans cette partie aux différentes forces d'interactions susceptibles de s'appliquer à deux particules très voisines.

[Kalleman et Willstätter 1932] ont identifié les forces attractives responsables de l'agglomération comme les forces de London-Van der Waals.

Depuis d'autres types d'interactions ont été envisagés dans un système de deux particules séparées par un liquide :

- des interactions électrostatiques répulsives par interpénétration des doubles couches électriques de chaque particule
- des interactions stériques répulsives en présence de molécules volumineuses adsorbées à la surface des particules
- des interactions hydrodynamiques provoquées par l'écoulement du fluide.

II.1. Interactions attractives de London-Van der Waals

II.1.1. Potentiels non retardés

Les forces attractives de London-Van der Waals sont des forces électrostatiques liées directement aux propriétés intrinsèques des particules. Elles proviennent de forces attractives universelles agissant entre atomes, molécules ou ions. [London 1930] a été le premier à en donner une explication sur la base de la mécanique ondulatoire comme résultant de l'influence d'un atome sur le mouvement électronique d'un autre atome et réciproquement. La fluctuation de charge du premier atome crée en première approximation un dipôle électrique dans l'atome considéré, dipôle qui va induire un dipôle dans le second atome et inversement. Le résultat est une force attractive.

L'énergie potentielle attractive de London-Van der Waals entre deux atomes ou molécules séparés d'une distance r dans le vide est donnée par :

$$V_{\text{at-at}} = \frac{\lambda_L}{r^6} \quad (1.44.)$$

λ_L est la constante de London.

Une des conséquences fondamentales de la mécanique quantique appliquée aux calculs de ces forces montre qu'elles sont additives. Ainsi, connaissant l'énergie potentielle d'attraction entre deux atomes, il est possible de calculer l'énergie potentielle d'attraction entre deux particules constituées de ces atomes en sommant toutes les contributions de chaque paire formée de deux atomes appartenant chacun à une particule différente.

On peut remplacer cette sommation sur chaque paire par une intégration sur le volume de chaque particule lorsque la distance de séparation des atomes constituant les paires est grande devant les dimensions atomiques.

Cette intégration a été faite pour certaines géométries du système :

- pour deux plaques planes identiques, séparées d'une distance h [Verwey et Overbeek 1948] proposent pour le potentiel d'attraction par unité de surface :

$$V_A = \frac{-A}{12 \pi h^2} \quad (1.45.)$$

- pour deux sphères, de rayon a_i et a_j , séparées d'une distance h [Hamaker 1937] :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2y}{x^2 - 4} + \frac{2y}{x^2 - 4 + 4y} + \ln \left[\frac{x^2 - 4}{x^2 - 4 + 4y} \right] \right] \quad (1.46.)$$

$$\text{avec : } x = 2 + \frac{2h}{a_i + a_j}$$

$$s = \frac{a_j}{a_i}$$

$$y = \frac{4s}{(1+s)^2}$$

A est la constante de Hamaker définie par :

$$A = \pi^2 q^2 \lambda_L \quad (1.47.)$$

q est le nombre d'atomes par unité de volume de substance.

L'expression (1.46.), dans le cas de deux sphères identiques de rayon a , peut se simplifier dans le cas où h/a est très petit [Verwey et Overbeek 1948] :

$$V_A = -\frac{Aa}{12h} \quad (1.48.)$$

La portée des forces attractives de Van der Waals est comprise entre 5 et 50 nm.

II.1.2. Potentiels retardés

En fait, [Casimir et Polder 1948] montrent que pour de grandes distances de séparation, supérieures à $0,1 \lambda_{cl}$ (λ_{cl} est la longueur d'onde caractéristique des oscillations

électroniques des atomes), l'énergie potentielle de London est plus faible, compte tenu du temps fini de propagation des ondes électromagnétiques dans un matériau diélectrique.

Il faut dans ce cas, tenir compte du milieu séparant les particules, on parle alors de potentiels retardés.

De nombreux auteurs ont étudié ce problème : [Casimir et Polder 1948], [Derjaguin et coll. 1956]. [Gregory 1981] propose pour deux sphères de rayons a_i et a_j :

$$V_A^* = - \frac{A}{6h} \frac{a_i a_j}{(a_i + a_j)} \left[1 - \frac{bh}{\lambda_{el}} \ln \left(1 - \frac{\lambda_{el}}{bh} \right) \right] \quad (1.49.)$$

b : constante égale à 5,32

λ_{el} : 100 nm

[Schenkel et Kitchener 1960] propose une corrélation empirique sous la forme:

$$V_A^* = - \frac{Ay}{12(x-2)} \left[\frac{1}{1 + 1,77 p_0} \right] \quad \text{pour } p_0 \leq 0,57 \quad (1.50a.)$$

et:

$$V_A^* = - \frac{Ay}{(x-2)} \left[- \frac{2,45}{60 p_0} + \frac{2,17}{180 p_0^2} - \frac{0,59}{420 p_0^3} \right] \quad \text{pour } p_0 > 0,57 \quad (1.50b.)$$

$$\text{avec : } p_0 = \frac{\pi(x-2)}{\lambda_{el}} (a_i + a_j)$$

La présence du milieu entre les deux particules influence aussi le calcul de la constante de Hamaker ; il faut alors tenir compte des interactions entre les molécules du milieu et les interactions entre les atomes des particules et les molécules du milieu. On obtient :

$$A = A_{pp} + A_{mm} - 2 A_{pm}$$

A_{pp} : constante relative aux interactions particule-particule

A_{mm} : constante relative aux interactions milieu-milieu

A_{pm} : constante relative aux interactions particule-milieu

Il est possible de calculer les constantes de Hamaker A_{pp} , A_{pm} , A_{mm} de façon simple si l'on connaît les lois de variations de l'indice de réfraction du milieu et du solide en fonction de la longueur d'onde [Gregory 1969].

Par des mesures des forces utilisant des méthodes interférométriques, on montre qu'il faut tenir compte de l'effet de retard pour des distances de séparation supérieures à 10 nm [Winterton 1970].

Auteurs	V_A	Conditions de validité	Equation
Hamaker 1937	$V_A = - \frac{A}{6} \left[\frac{2y}{x^2 - 4} + \frac{2y}{x^2 - 4 + 4y} + \ln \left[\frac{x^2 - 4}{x^2 - 4 + 4y} \right] \right]$	potentiels non retardés	1.46.
Verwey et Overbeek 1948	$V_A = - \frac{Aa}{12h}$	potentiels non retardés $h/a \ll 1$	1.48.
Derjaguin et coll. 1956	$V_A^* = - \frac{A}{6h} \frac{a_i a_j}{(a_i + a_j)} \left[1 - \frac{bh}{\lambda_{cl}} \ln \left(1 - \frac{\lambda_{cl}}{bh} \right) \right]$	potentiels retardés	1.49.
Schenkel et Kitchener 1960	$V_A^* = - \frac{Ay}{12(x-2)} \left[\frac{1}{1 + 1,77 p_0} \right]$ $V_A^* = - \frac{Ay}{(x-2)} \left[- \frac{2,45}{60 p_0} + \frac{2,17}{180 p_0^2} - \frac{0,59}{420 p_0^3} \right]$	potentiels retardés $p_0 \leq 0,57$ $p_0 > 0,57$	1.50.

Tableau 1.2. : expressions du potentiel attractif pour deux particules sphériques.

II.2. Interactions répulsives de la double couche

II.2.1. Origine de la double couche

Toute particule solide présente dans un milieu liquide peut acquérir une charge surfacique :

- par dissociation de groupements ionisables présents à la surface de la particule ;
- par adsorption à la surface de la particule d'ions présents en solution ;
- par adsorption et orientation de molécules dipolaires à la surface de la particule.

Comme le système particule-milieu liquide est globalement neutre, l'existence de cette charge superficielle provoque la formation, autour de la première couche, d'une deuxième couche d'ions de charge opposée appelés contre-ions.

Ces contre-ions libres dans la solution sont soumis au mouvement brownien, cette deuxième couche est donc diffuse, son épaisseur dépend entre autre de la concentration des ions en solution.

Pour un oxyde métallique, les ions déterminant le potentiel sont généralement les ions H^+ (H_3O^+) et OH^- .

II.2.2. Structure de la double couche

Helmholtz a été le premier à tenter de décrire les propriétés de la double couche en la représentant comme un condensateur plan dont les plaques sont les deux couches.

Modèle de Gouy Chapman

Le modèle précédent ne décrivant que très imparfaitement la réalité, [Gouy 1910], [Gouy 1917] et [Chapman 1913] ont proposé un modèle tenant compte du caractère diffus de la deuxième couche.

Dans ce modèle, la double couche est considérée comme formée d'une part d'une couche de charges ponctuelles, réparties uniformément sur la surface de la particule, d'autre part d'une couche diffuse de charges ponctuelles immergées dans un milieu diélectrique continu (figure 1.5.).

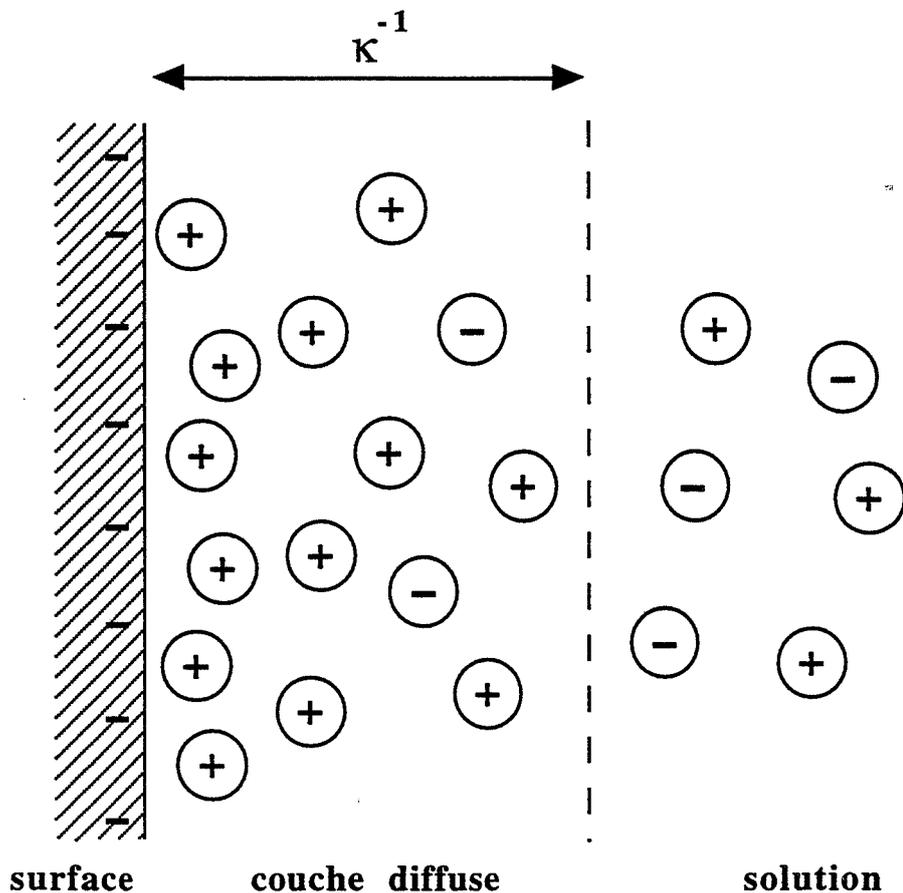


Figure 1.5. : représentation schématique de la double couche en absence d'adsorption spécifique.

Les ions du milieu liquide obéissent à la statistique de Boltzman [Verwey et Overbeek 1948]. La densité volumique de charge ρ_c , fonction des coordonnées d'espace, est alors donnée par :

$$\rho_c = \sum_i Z_i e n_i \exp\left(-\frac{Z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (1.51.)$$

n_i est le nombre de charge de valence Z_i par unité de volume de solution

e représente la charge de l'électron

ψ est le potentiel électrostatique en un point donné.

Le potentiel électrostatique ψ , dans la couche diffuse, obéit à l'équation de Poisson :

$$\Delta\psi = - \frac{\rho_c}{\epsilon_D} \quad (1.52.)$$

ϵ_D est la constante diélectrique du milieu.

Dans l'hypothèse des faibles valeurs du potentiel $\left(\frac{Z_i e \psi}{k_B T}\right) \ll 1$, ce qui est généralement le cas pour des oxydes métalliques dans l'eau, l'équation (1.52.) se simplifie, et :

$$\Delta\psi = \kappa^2 \psi \quad (1.53.)$$

avec :

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i Z_i^2}{\epsilon_D k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.54.)$$

$1/\kappa$, homogène à une longueur, est nommée longueur de Debye-Hückel. Elle est souvent assimilée à l'épaisseur de la couche diffuse.

Pour de faibles concentrations en électrolyte (ions monovalents) de l'ordre de 10^{-5} M, l'épaisseur de la couche diffuse est de l'ordre de grandeur d'une centaine de nanomètres. Pour des concentrations élevées (environ 10^{-1} M), l'épaisseur de la couche diffuse peut être de l'ordre du nanomètre.

La résolution de l'équation (1.53.) dépend de la géométrie de l'interface. [Verwey et Overbeek 1948] proposent :

- pour la double couche au contact d'une surface plane :

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.55.)$$

- pour la double couche autour d'une sphère de rayon a :

$$\psi(x) = \psi_0 \frac{a}{a+x} \exp(-\kappa x) \quad (1.56.)$$

ψ_0 étant le potentiel, supposé constant, à la surface ($x = 0$).

Modèle de Stern-Grahame

[Stern 1924] puis [Grahame 1947] complétèrent le modèle de Gouy-Chapman de la double couche en ne considérant plus les ions dans la phase liquide, au voisinage immédiat de la surface, comme des charges ponctuelles mais comme des ions de dimension finie. Ces ions peuvent même être hydratés.

Ce modèle suppose (figure 1.6.) la présence d'une part d'une couche d'ions adsorbés à la surface appelée couche de Stern ou couche interne de Helmholtz (I.H.P.) modélisée comme une surface, passant par les centres des ions adsorbés, ayant une charge équivalente à celle de l'ensemble des ions adsorbés, d'autre part d'une couche externe de Helmholtz (O.H.P.) dont la position correspond à la plus courte distance d'approche des ions hydratés.

La couche diffuse obéit toujours à l'équation de Poisson-Boltzmann. Il suffit de remplacer dans les expressions (1.55.) et (1.56.) ψ_0 par ψ_δ potentiel de la couche de Stern. δ est l'épaisseur de la couche de Stern.

Pour de faibles concentrations en électrolyte, ψ_δ est très peu différent de ψ_0 , les modèles de Stern-Grahame et Gouy-Chapman sont équivalents.

Pour de fortes concentrations en électrolyte, il peut y avoir une forte décroissance du potentiel électrostatique dans la couche de Stern.

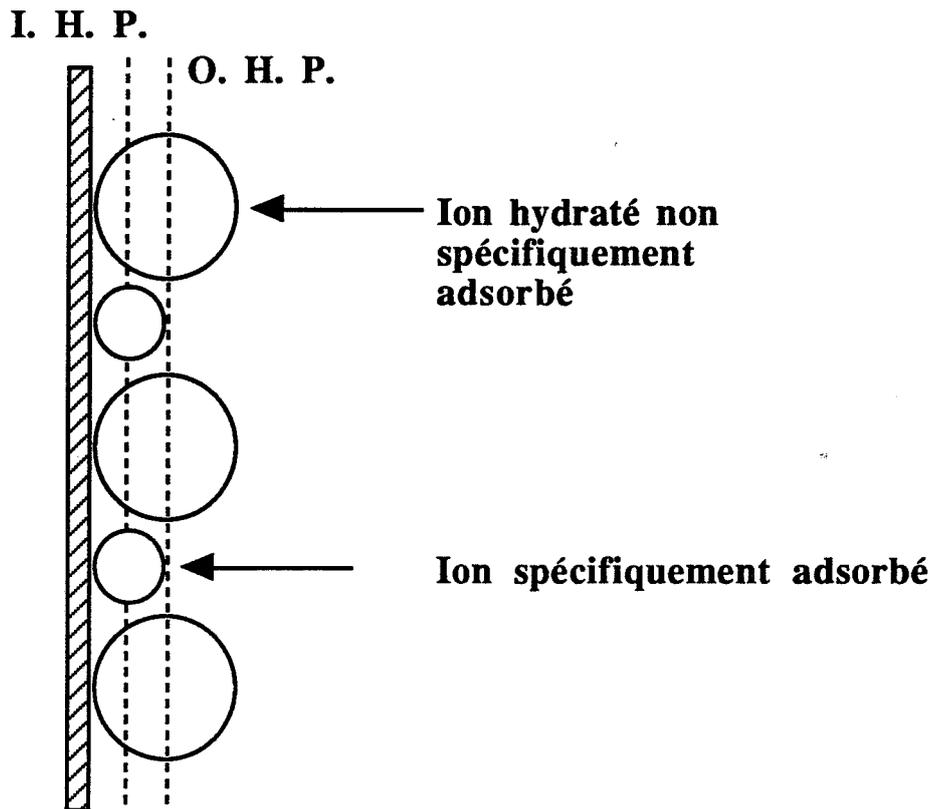


Figure 1.6. : représentation schématique de la couche compacte en présence d'adsorption spécifique.

Potentiel zéta

Lorsqu'elle est soumise à un champ électrique, une particule entourée d'une double couche, en suspension dans un liquide, se déplace et entraîne avec elle la couche d'ions fixes et d'eau liée, limitée par le plan de cisaillement hydrodynamique (P.C.H.).

La mobilité électrophorétique u_E , rapport de la vitesse de la particule au champ électrique appliqué, est reliée au potentiel sur le P.C.H. appelé aussi potentiel zéta ζ par :

$$\zeta = \mu \frac{u_E}{\epsilon_D} \quad (1.57.)$$

Pour de faibles potentiels, on suppose que le plan de cisaillement coïncide avec la couche externe de Helmholtz. On peut ainsi faire l'approximation qui consiste à estimer le potentiel de la couche de Stern par le potentiel zéta : $\zeta = \psi_s$, ce qui fait du potentiel zéta une des

caractéristiques essentielles de la double couche. En particulier un potentiel zéta nul est associé à l'absence de forces de répulsion. Ceci n'est plus valable en solution concentrée, supérieure à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ou en présence d'adsorption de macromolécules.

Le potentiel zéta est le seul potentiel électrostatique de la double couche qui peut être mesuré expérimentalement, ce qui explique son utilisation très large dans l'étude des suspensions.

II.2.3. Potentiel répulsif de deux doubles couches en interaction

Si les surfaces de deux particules entourées d'une double couche se rapprochent suffisamment, les deux doubles couches vont se superposer, ce qui provoque une augmentation de l'énergie libre du système. Ainsi, l'interaction de deux doubles couches entraîne l'apparition d'une répulsion entre les deux surfaces.

La détermination de l'énergie potentielle de ce système peut s'effectuer selon deux méthodes :

- soit à partir de l'énergie libre du système : l'expression finale fait alors intervenir une intégrale elliptique du deuxième ordre dont seule une détermination numérique est possible [Verwey et Overbeek 1948] ;
- soit à partir du travail des forces qui agissent sur les particules. [Langmuir 1938] a développé un calcul qui fait intervenir les forces dues à la pression osmotique apparaissant à la suite de l'existence d'un excès d'ions dans le domaine d'interaction.

[Derjaguin 1940], [Levine et Dube 1940] et d'autres auteurs ont quant à eux, considéré directement le travail des forces électriques agissant sur les charges.

Dans tous les cas, le calcul analytique n'est cependant pas possible. Ainsi, différentes approximations ont été avancées pour obtenir des relations valables dans des domaines limités.

Le tableau 1.3. regroupe les expressions les plus utilisées et leurs conditions de validité dans l'hypothèse des faibles potentiels et pour un électrolyte symétrique.

Auteurs	V_R	Conditions de validité	Equation
Overbeek 1977	$V_R = 4\pi\epsilon_D\epsilon_0 \frac{a_i a_j}{h + a_i + a_j} B(h) \psi_0^2 \exp(-\kappa h)$ $B(h) = 1 \text{ quand } \kappa a \ll 1$	$\kappa a \leq 10$ ψ_0 faible	1.58
Overbeek 1977	$V_R = 4\pi\epsilon_D\epsilon_0 \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} \psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)]$	$\kappa a > 10$ ψ_0 faible	1.59.
Hogg et coll. 1965	$V_R = 4\pi\epsilon_D\epsilon_0 \frac{\psi_0^2}{h} \frac{a_i a_j}{(a_i + a_j)} \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right]$	$\kappa h > 10$ $\psi_0 < 50 \text{ mV}$	1.60.

Tableau 1.3. : expressions du potentiel de répulsion pour deux particules sphériques, dans l'hypothèse des faibles potentiels.

Nous pouvons remarquer que V_R est une fonction croissante du potentiel de surface ψ_0 . Un potentiel de surface nul correspond à une énergie potentielle de répulsion nulle et à l'absence d'une double couche autour de la particule.

V_R est aussi très sensible à l'épaisseur de la double couche, c'est-à-dire à la force ionique dans le milieu liquide.

Une force ionique importante va se traduire par une double couche de faible épaisseur (κ grand) et ainsi d'importantes forces de répulsion. Au contraire, une double couche très diffuse correspondra à des forces de répulsion faibles.

II.3. Interactions stériques

Il est connu depuis très longtemps que l'ajout de certaines grandes molécules comme des protéines ou des polymères peut empêcher la floculation d'une suspension colloïdale. Ce phénomène est connu sous le terme de stabilisation stérique.

Pour modéliser ce phénomène, on est amené à calculer l'énergie d'interaction entre deux surfaces couvertes de molécules.

II.3.1. Modèle de Napper

[Napper 1977] considère deux particules possédant des macromolécules adsorbées à leur surface, immergées dans un milieu liquide.

Lorsque les surfaces des particules vont se rapprocher, les chaînes des macromolécules présentes à leur surface vont s'interpénétrer. Une partie du milieu liquide initialement présent entre les particules va être contraint d'évacuer la zone où les macromolécules s'interpénètrent. En supposant que deux chaînes ne subissent pas d'interaction entre elles, l'auteur calcule ainsi la variation de l'énergie libre du système lorsque deux chaînes adsorbées à la surface de deux particules différentes sont rapprochées de l'infini à la distance h .

Il obtient ainsi une expression du potentiel d'interaction stérique entre deux sphères de rayon a sur lesquelles sont adsorbées des molécules polymères :

$$V_{st} = \frac{2\pi a k_B T}{V_1^0} \phi^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) (2\delta_p - h)^2 \quad (1.61.)$$

ϕ : fraction volumique des chaînes dans la couche adsorbée

V_1^0 : volume molaire du solvant

χ : paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory-Huggins

δ_p : épaisseur de la couche de polymère.

II.3.2. Modèle du réseau

Plus récemment, des auteurs comme [Van der Schee et Lyklema 1984], [Papenhuijzen et coll. 1985] ont développé la théorie de réseau de [Roe 1974] pour étudier la stabilisation stérique.

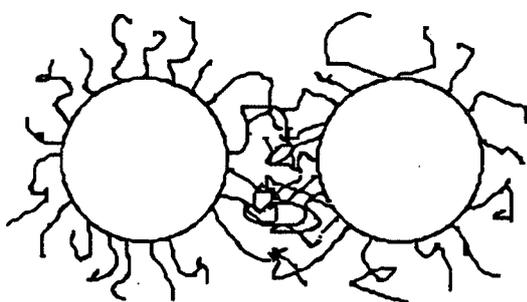
Cette théorie est basée sur un modèle d'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface.

En définissant un réseau de couches parallèles, au-dessus de la surface de la particule, de même épaisseur r_0 (longueur d'un segment), il est possible alors en s'intéressant à toutes les conformations possibles d'une chaîne polymère, de mettre en évidence deux contributions différentes à la stabilisation stérique (figure 1.8.).

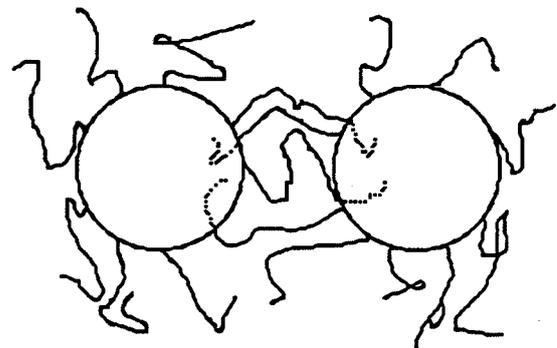
- **Un effet osmotique** dû à une augmentation locale de la concentration des "loops" et des "tails" lorsqu'on approche deux surfaces l'une de l'autre ;
- **un effet de restriction de volume** provoqué par de longs "tails" qui lors de l'approche des surfaces, perdent certaines conformations.

Ces deux effets provoquent bien une répulsion entre les deux surfaces.

Il est possible de calculer pour chacun de ces deux effets la variation d'énergie libre résultant de l'approche des deux surfaces. Cependant, les expressions obtenues font intervenir de nombreux paramètres auxquels il n'est pas facile d'avoir accès, et que les auteurs considèrent comme des paramètres ajustables dans leurs simulations numériques.



effet osmotique



effet de restriction de volume

Figure 1.8. : effet osmotique et effet de restriction de volume en répulsion stérique.

La stabilisation stérique peut être détruite par désorption des chaînes, ou par une modification de la solubilité du polymère dans le solvant (dilution, ...).

Si la molécule possède plusieurs groupements ancrés, par exemple à ses deux extrémités, il est possible alors que dans certaines conditions chaque groupement s'adsorbe sur

Il faut distinguer deux types de molécules stabilisantes :

- les molécules de poids moléculaire faible, possédant un groupement appelé groupement ancre à une extrémité qui s'adsorbe relativement facilement à la surface ;
- les polymères de grand poids moléculaire ne possédant pas de groupement ancre et qui ont une faible affinité avec la surface des particules (énergie d'adsorption par segment faible).

On distingue dans cette chaîne polymère les "trains" constitués des segments en contact avec la surface (figure 1.7.), les "loops" ensemble de segments libres dans le solvant et les "tails" qui forment les extrémités de la chaîne.

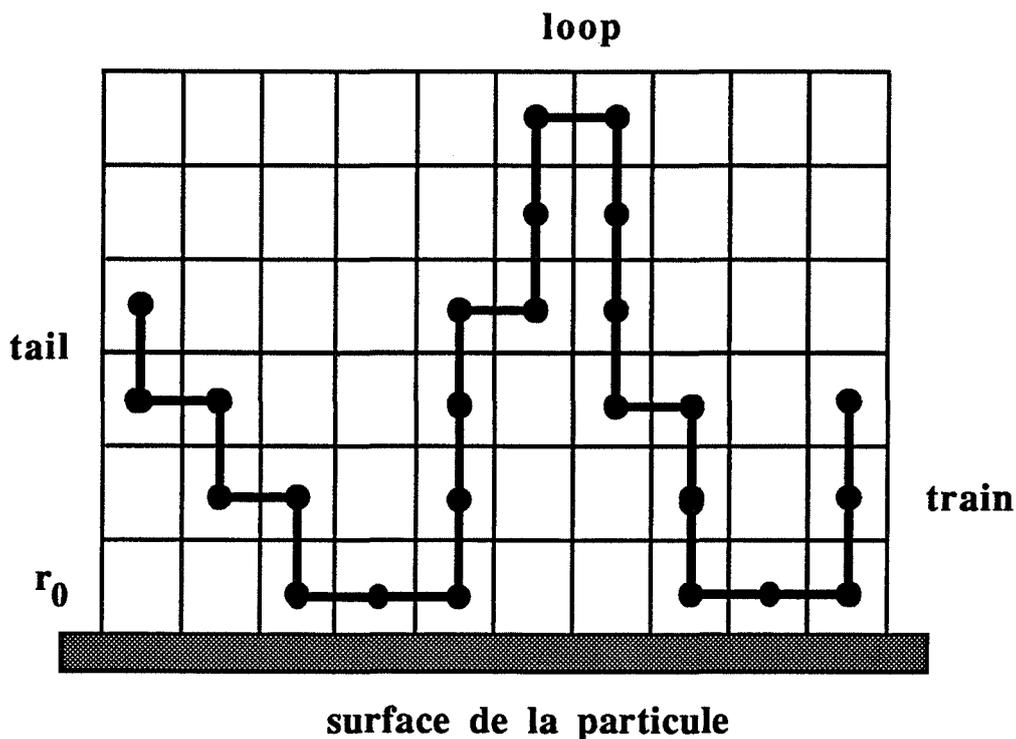


Figure 1.7. : conformation d'une chaîne polymère adsorbée sur un réseau cubique.

Une molécule qui possède un groupement ancre ne présente pas de "trains" ni de "loops". Elle est constituée d'un unique "tail".

la surface de deux particules différentes pour former un pont. L'effet stérique n'est plus alors répulsif et provoque une déstabilisation de la suspension.

II.4. Potentiel total d'interaction

II.4.1. Sans interaction stérique

La théorie D.L.V.O. de Derjaguin, London, Verwey et Overbeek suppose que la stabilité d'une suspension colloïdale est gouvernée par la présence de deux types d'interactions antagonistes : des interactions attractives dues aux forces de London-Van der Waals d'énergie potentielle d'interaction V_A et des interactions répulsives, provoquées par la double couche, d'énergie potentielle d'interaction V_R .

L'énergie potentielle totale d'interaction est alors :

$$V_T = V_A + V_R \quad (1.62.)$$

Comme V_R (tableau 1.3.) diminue de façon exponentielle et que V_A (tableau 1.2.) augmente selon une loi puissance de la distance de séparation h , les forces attractives seront prépondérantes aux courtes distances alors que les forces répulsives le seront à plus longue portée.

La figure 1.9.a. présente les trois profils différents que peut présenter l'énergie potentielle totale d'interaction adimensionnée entre deux particules en fonction de la distance de séparation de leurs surfaces.

Nous pouvons tout d'abord remarquer, pour les trois types de profils (courbes a, b et c), la présence d'un premier minimum, aux très faibles distances de séparation. Il doit son origine à la prépondérance des forces attractives aux faibles distances de séparation et à l'impossibilité physique que les deux particules s'interpénètrent.

Le profil a, qui ne montre pas la présence d'autres extrema, correspond au cas où les forces de répulsion sont inexistantes ; le potentiel ψ_0 à la surface des particules est quasi nul.

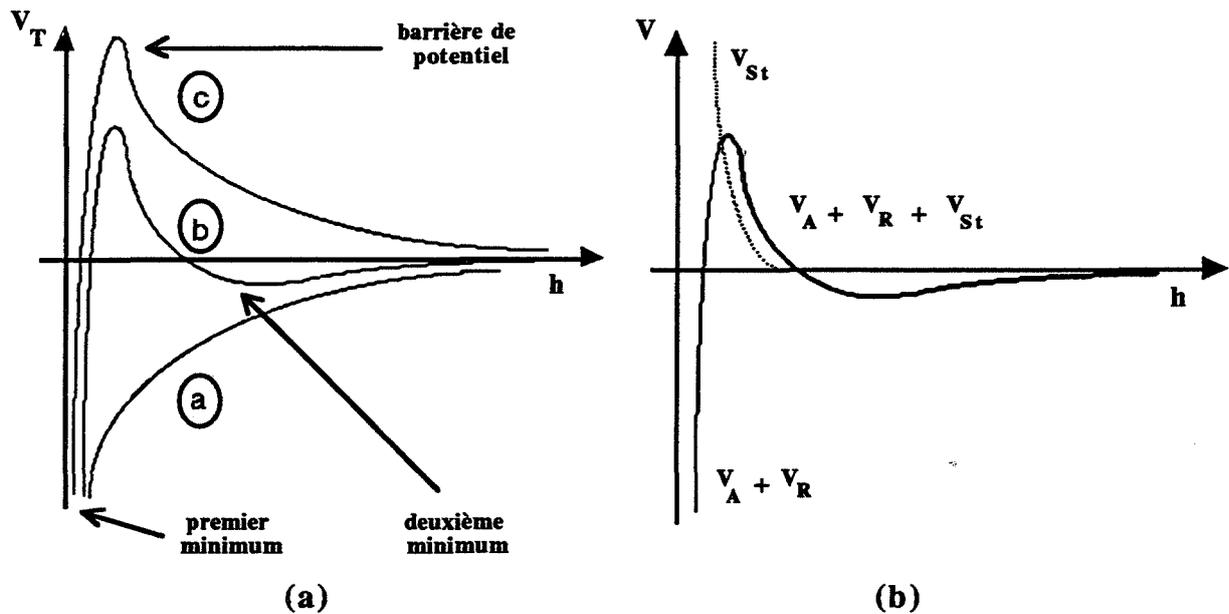


Figure 1.9. : profils du potentiel total d'interaction entre deux particules en fonction de la distance de séparation de leurs surfaces h , en absence d'interactions stériques (a) et en présence d'interactions stériques (b).

Le profil c, qui présente un maximum V_{max} , c'est-à-dire une barrière d'énergie potentielle très marquée, correspond à des forces de répulsion très importantes. Dans ce cas, les valeurs du potentiel électrostatique ψ_0 sont supérieures en valeur absolue à 30 mV.

Le profil b présente un maximum moins important et un deuxième minimum à plus longue distance. Cela correspond au cas intermédiaire aux deux précédents. Les forces de répulsion et les forces d'attraction sont du même ordre de grandeur dans la zone du deuxième minimum. La position du deuxième minimum est fortement influencée par l'épaisseur de la double couche κ^{-1} , c'est-à-dire par la force ionique. La profondeur du deuxième minimum est faible, elle ne dépasse jamais $k_B T$ alors que le premier minimum est très profond (supérieur à $20 k_B T$). On considère généralement [Overbeek 1977] qu'une barrière de potentiel supérieure à $10 k_B T$ empêche les particules de la franchir et de s'agglomérer dans le premier minimum.

Ainsi, selon le profil de V_T , deux types de mécanismes d'agglomération peuvent être envisagés :

- un mécanisme d'agglomération dans le premier minimum lorsque les particules ont réussi à franchir la barrière de potentiel. Elles sont alors soumises à des forces d'attraction importantes et sont très proches les unes des autres ;
- un mécanisme d'agglomération dans le second minimum, lorsqu'il existe, pour des particules qui ne peuvent pas franchir la barrière de potentiel. Les agglomérats ainsi formés seront plus lâches, moins compacts.

II.4.2. Avec interactions stériques

Dans le cas où un stabilisant ou dispersant polymère a été ajouté à la suspension, il faut prendre en compte dans l'énergie totale d'interaction le potentiel d'interaction stérique : V_{st} . Le potentiel total V_T s'écrit alors :

$$V_T = V_A + V_R + V_{st} \quad (1.63.)$$

La figure 1.9.b. présente la nouvelle allure générale de V_T en fonction de la distance de séparation h , obtenue lorsque la concentration en polymère est suffisamment importante. Nous remarquons la disparition du premier minimum en raison des fortes répulsions stériques.

Ainsi, seul le mécanisme d'agglomération dans le second minimum est envisageable. Ce résultat justifie le terme de stabilisation stérique de la suspension.

La théorie D.L.V.O. étendue afin de tenir compte des interactions stériques a été développée sans prendre en considération le mouvement possible des particules sous l'effet du mouvement brownien ou de l'écoulement du fluide lui-même.

Les études ultérieures ont montré l'importance capitale des interactions hydrodynamiques qui s'ajoutent à celles décrites par la théorie D.L.V.O. dans le cas de suspensions agitées.

II.5. Interactions hydrodynamiques

Les interactions hydrodynamiques résultent de la présence d'un fluide visqueux dans lequel baigne et évolue le système formé par deux particules pouvant subir des interactions

électrostatiques et stériques. Leurs effets apparaissent lorsque l'on s'intéresse aux conditions dans lesquelles deux particules peuvent se rencontrer : conditions de chocs. Pour le mettre en évidence, on calcule la fréquence de collision entre deux particules.

II.5.1. Théorie de la trajectoire rectiligne

Smoluchowski en 1917 a été le premier à s'intéresser à la fréquence de collision de deux sphères en mouvement brownien ou dans un écoulement sous cisaillement en faisant trois hypothèses fondamentales :

1. La trajectoire de rencontre est rectiligne.
2. Aucune force n'agit sur les sphères tant qu'elles ne sont pas en contact ; en revanche lors du contact, elles se collent instantanément.
3. Le régime est quasi-stationnaire.

Dans sa démarche, il considère une des deux particules sphériques comme une particule de référence, et il calcule le flux de particules (de même rayon a) qui traverse la surface de la sphère fictive de rayon R située autour de la particule de référence (figure 1.10.).

Dans le cas d'une agglomération brownienne, le flux de diffusion est donné par la loi de Fick :

$$J(R) = -4\pi R^2 D_F \frac{\partial N}{\partial R} \quad (1.64.)$$

N est le nombre de particules sphériques de rayon a par unité de volume

D_F est le coefficient de diffusion d'une sphère qui peut être obtenu d'après la relation de Einstein, selon :

$$D_F = \frac{k_B T}{6\pi \mu a} \quad (1.65.)$$

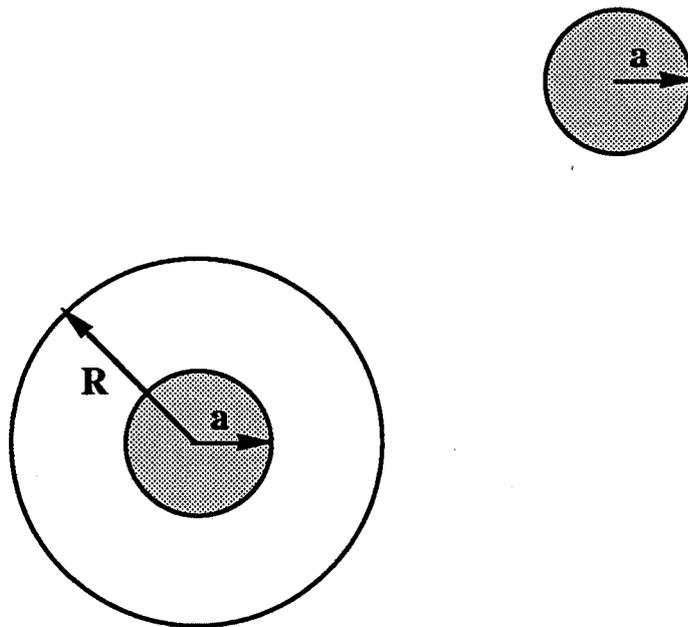


Figure 1.10. : aire de collision de deux particules en mouvement Brownien (Modèle de Smoluchowski).

Les conditions aux limites de l'équation (1.64.) sont :

- $N = 0$ pour $R = 2a$: la particule colle à la particule de référence et perd son individualité

et :

- $N = N_0$ pour $R = \infty$.

Une fois le régime quasi-stationnaire installé, [Smoluchowski 1917] propose comme solution de l'équation (1.64.) calculée pour la sphère de rayon $R = 2a$ (surface de collision) :

$$J(2a) = 8\pi a D_F N_0 \quad (1.66.)$$

On peut généraliser rapidement ces résultats à des sphères de rayons a_i et a_j (la sphère a_i étant la sphère de référence).

Nous obtenons :

$$J(a_i, a_j) = 8\pi (a_i + a_j) D_{ij} N_j \quad (1.67.)$$

avec :

$$D_{ij} = \frac{k_B T}{6\pi \mu} \left[\frac{1}{a_i} + \frac{1}{a_j} \right] \quad (1.68.)$$

Finalement, on obtient la fréquence de collisions entre la sphère de référence de rayon a_i et les sphères de rayon a_j de concentration N_j :

$$J_{Br}^0 = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(a_i + a_j)^2}{a_i a_j} N_j \quad (1.69.)$$

Dans le cas de l'écoulement sous cisaillement, les sphères sont supposées suivre les lignes de courant parallèles à la même vitesse que le fluide. La surface de collision est alors égale à $\pi (a_i + a_j)^2$ (surface du demi-disque de rayon $a_i + a_j$, voir figure 1.11b.).

On obtient alors la fréquence de collision J^0 selon :

$$J^0 = \frac{4}{3} (a_i + a_j)^3 \overset{\circ}{\gamma} N_j \quad (1.70.)$$

$\overset{\circ}{\gamma}$ est le gradient de vitesse sous cisaillement défini par la relation :

$$\overset{\circ}{\gamma} = \frac{du_x}{dy} \quad (1.71.)$$

u_x est la vitesse du fluide dans la direction X (figure 1.11.).

La relation (1.70.) a été obtenue dans le cas d'un écoulement laminaire à gradient de vitesse constant.

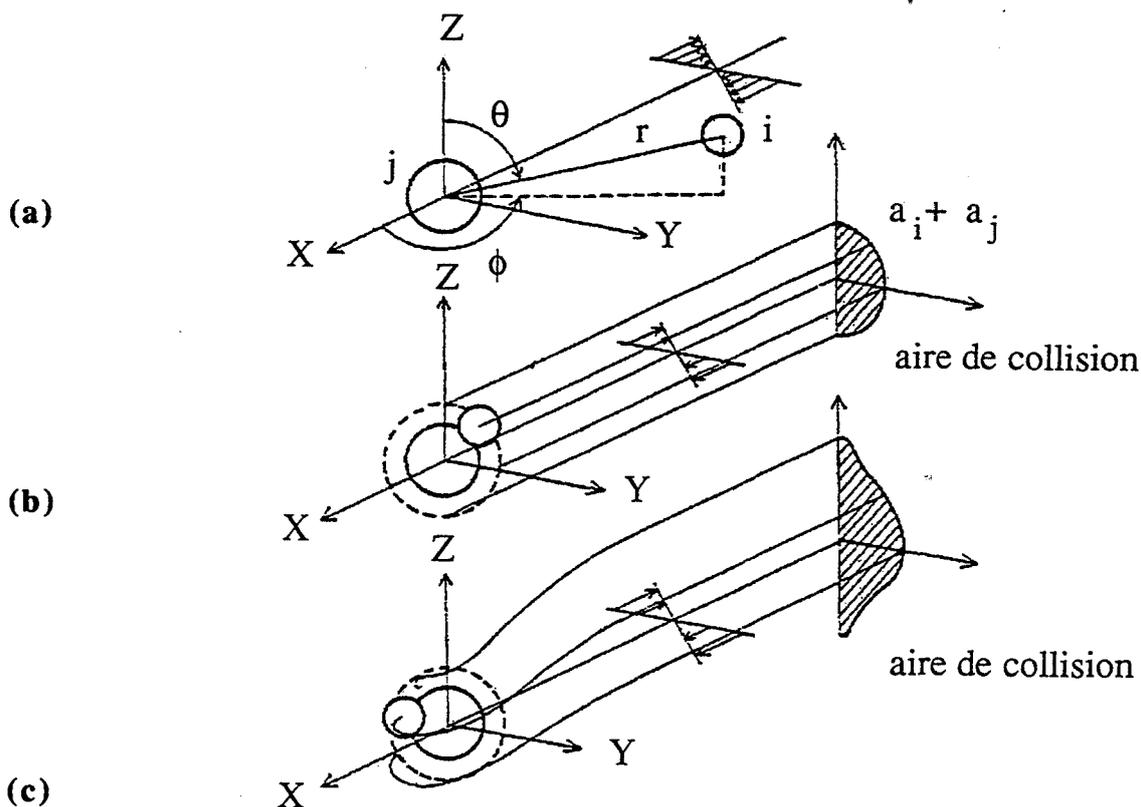


Figure 1.11. : trajectoire et aire de collision de deux particules en écoulement sous cisaillement (d'après Van de Ven et Mason 1977)

(a) : système de coordonnées ; (b) : trajectoire rectiligne du modèle de Smoluchowski (sans interaction) ; (c) : trajectoire réelle curviligne calculée (avec interaction).

II.5.2. Facteur de stabilité

Par la suite, de nombreux auteurs ont étendu ces résultats en tenant compte des forces électrostatiques [Fuchs 1934].

[Fuchs 1934] s'est intéressé à la coagulation de particules en mouvement brownien en présence de forces de répulsion de doubles couches et de forces d'attraction de Van der Waals. Dans cette situation, l'agglomération est plus lente que dans le cas étudié par Smoluchowski appelé pour cette raison coagulation rapide ; Fuchs a défini un facteur de stabilité W_{ij} défini comme le rapport de la fréquence de collision en coagulation rapide par rapport à la coagulation lente :

$$W_{ij} = \frac{J_{B_r}^0}{J_{B_r}} \quad (1.72.)$$

En tenant compte des interactions, la fréquence de collision ne dépend plus uniquement de la diffusion brownienne des particules, mais aussi du potentiel électrostatique d'interaction. L'équation (1.64.) va être remplacée par :

$$J(R) = -4\pi R^2 \left(D_F \frac{\partial N}{\partial R} + \frac{N}{6\pi\mu a} \frac{\partial V_T}{\partial R} \right) \quad (1.73.)$$

V_T est le potentiel total d'interaction à la distance R , on suppose que $V_T(R = \infty) = 0$.

Avec cette condition limite supplémentaire, il est possible d'obtenir J_B , de la même façon que précédemment.

Pour deux particules de rayons a_i et a_j , on obtient alors une expression de W_{ij} ne dépendant que de V_{ij}^{\ddagger} potentiel total d'interaction entre deux particules de rayons a_i et a_j :

$$W_{ij} = (a_i + a_j) \int_{a_i + a_j}^{\infty} \exp\left(\frac{V_T^{ij}}{k_B T}\right) \frac{dr}{r^2} \quad (1.74.)$$

Compte tenu de la forme de la courbe de potentiel V_{ij}^{\ddagger} et en particulier de la présence d'un maximum $V_{ij}^{\ddagger \max}$ (figure 1.9.), on peut écrire une expression approchée de W_{ij} :

$$W_{ij} = \frac{1}{\kappa(a_i + a_j)} \exp\left(\frac{V_{ij}^{\ddagger \max}}{k_B T}\right) \quad (1.75.)$$

Lorsque $W_{ij} = 1$, la coagulation est rapide, la suspension est instable.

Lorsque $W_{ij} \rightarrow 0$, la coagulation est infiniment lente, la suspension est stable.

Ce modèle coïncide bien avec les résultats expérimentaux tant que les forces de répulsion sont présentes. En effet, les expressions (1.74.) ou (1.75.) donnent un facteur de

stabilité inférieure à 1 lorsque le potentiel de surface ψ_0 tend vers 0. Ce résultat théorique est en contradiction avec les expériences, ce qui a conduit [Mc. Gown et Parfitt 1967] à proposer une nouvelle définition pour la fréquence de collision en coagulation rapide.

Au lieu de prendre la fréquence de collision en coagulation rapide, calculée en absence de répulsion et d'attraction (calcul de Smoluchowski), ils ont calculé une fréquence de collision en coagulation rapide en absence de répulsion mais en présence d'attraction. Ainsi, on obtient une nouvelle relation pour W_{ij} :

$$W_{ij} = \frac{\int_{a_i+a_j}^{\infty} \exp\left(\frac{V_R^{ij}}{k_B T}\right) \frac{dr}{r^2}}{\int_{a_i+a_j}^{\infty} \exp\left(\frac{V_A^{ij}}{k_B T}\right) \frac{dr}{r^2}} \quad (1.76.)$$

Le cas $W_{ij} = 1$ correspond à une absence d'interaction répulsive, ce qui est en bien meilleur accord avec l'expérience. Cependant, l'expression (1.76.) entraîne des calculs beaucoup plus compliqués pour obtenir W_{ij} .

[Spielman 1970] complète l'approche de Fuchs en faisant intervenir entre les particules des forces d'interaction dues à la viscosité du fluide.

Il définit alors un facteur de stabilité visqueux W_{ij}^{visc} selon :

$$W_{ij}^{visc} = (a_i + a_j) \int_{a_i + a_j}^{\infty} \frac{D_{ij}^{\infty}}{D_{ij}} \exp\left(\frac{V_R^{ij}}{k_B T}\right) \frac{dr}{r^2} \quad (1.77.)$$

D_{ij}^{∞} est le coefficient relatif de diffusion des particules, lorsque chaque particule diffuse indépendamment les unes des autres, celui utilisé par Smoluchowski

D_{ij} est le coefficient relatif de diffusion réel, tenant compte de la viscosité

Spielman compare les résultats obtenus avec les expressions (1.74.) et (1.77.) et conclut que W_{ij}^{visc} est toujours plus faible que W_{ij} . Ainsi l'effet visqueux est seulement additionnel, cependant dans beaucoup de situations, on ne peut pas le négliger. L'effet visqueux est d'autant plus important lorsque l'épaisseur de la double couche est faible (force ionique importante par exemple).

La prise en compte des forces d'interaction lors d'une agglomération sous cisaillement nécessite une nouvelle approche car la trajectoire relative de la particule projectile ne peut plus être considérée comme rectiligne.

II.5.3. Théorie de la trajectoire curviligne

Les travaux les plus récents comme ceux de [Zeichner et Schowalter 1977], [Van de Ven et Mason 1977] ou [Higashitani et coll. 1982] utilisent l'approche de [Curtis et Hocking 1970] qui permet de calculer les trajectoires réelles curvilignes de deux sphères soumises à des interactions.

Pour calculer le flux de particules de type II vers la particule fixe de référence (type I), [Zeichner et Schowalter 1977] d'après [Batchelor 1976] généralisent l'approche de Smoluchowski : ils introduisent la grandeur $P(r, a_1/a_2) d\vec{r}$: probabilité que le centre de la particule de type II soit dans l'élément de volume $d\vec{r}$ centré à la distance r du centre de la particule de type I.

P obéit à l'équation de continuité :

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\bar{v} P) = 0 \quad (1.78.)$$

qui dans l'hypothèse 3 de régime stationnaire se réduit à :

$$\bar{\nabla} \cdot (\bar{v} P) = 0 \quad (1.79.)$$

\bar{v} étant le champ de vitesse relative de la particule de type II par rapport à celle de type I.

Champ de vitesse

Compte tenu de la linéarité des équations du mouvement de la particule de type II, le champ de vitesse peut se décomposer en trois termes relatifs à des mouvements superposés, indépendants :

$$\vec{v} = \vec{v}_{\text{ecoul}} + \vec{v}_F + \vec{v}_{\text{Br}} \quad (1.80.)$$

\vec{v}_{ecoul} : champ de vitesse dû à l'écoulement du fluide

\vec{v}_F : champ de vitesse dû aux forces extérieures parmi lesquelles les forces électrostatiques et visqueuses dans un fluide au repos

\vec{v}_{Br} : champ de vitesse dû au mouvement brownien dans un fluide au repos.

La solution du problème du mouvement de deux particules dans un fluide au repos, soumises à la résultante des forces \vec{F} , a été donnée par [Maude 1961] :

$$\vec{v}_F = \frac{F}{6\pi \mu a} G(h) \quad (1.81.)$$

$G(h)$ est une fonction qui se présente sous la forme d'une série donnée par [Spielman 1970], qui tient compte des interactions hydrodynamiques par l'intermédiaire des forces visqueuses ; elle représente le drainage du fluide quand les deux particules se rapprochent.

La vitesse relative de deux particules en mouvement brownien dans un fluide au repos est donnée par [Batchelor 1976] :

$$\vec{v}_{\text{Br}} = -D(\mathbf{r}) \vec{\nabla} \ln P(\mathbf{r}, a_1/a_2) \quad (1.82.)$$

$D(\mathbf{r})$ est le tenseur relatif de diffusion.

\vec{v}_{ecoul} est calculée par [Batchelor et Green 1972] selon :

$$\vec{v}_{\text{ecoul}} = \vec{\Omega} \times \vec{r} + \mathbf{E} \cdot \vec{r} - \left\{ \mathbf{A}(h) \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}}{r^2} + \mathbf{B}(h) \left(\mathbf{I} - \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}}{r^2} \right) \right\} \cdot \mathbf{E} \cdot \vec{r} \quad (1.83.)$$

$\vec{\Omega}$: vitesse angulaire de l'écoulement

\mathbf{E} : tenseur de vitesse de déformation

$\mathbf{A}(h)$ et $\mathbf{B}(h)$: fonctions uniquement dépendantes de h et a_1/a_2 .

La probabilité P est calculée à partir de la solution générale de l'équation de continuité (1.78.) ou (1.79.) et des conditions aux limites pour P.

Fréquence de collision

La fréquence de collision J est obtenue par :

$$J = \int_{S_{\text{coll}}} (\mathbf{P} \cdot \vec{\mathbf{v}}) \cdot \vec{\mathbf{n}} \, dS \quad (1.84.)$$

Pour calculer cette intégrale il suffit de connaître l'aire de collision S_{coll} , P et le champ de vitesse ayant été calculés préalablement.

La résolution numérique des équations complètes du mouvement relatif des deux particules, permet de calculer les trajectoires des particules de type II. En analysant ces trajectoires, on peut définir et calculer l'aire de collision entre les particules de types I et II.

Nous pouvons ainsi remarquer que les interactions hydrodynamiques interviennent dans chacun des trois mouvements superposés, indépendants, par l'intermédiaire de la fonction G (h), de P et de l'écoulement lui-même.

Peu d'études tiennent compte des trois mouvements en même temps. Les différents auteurs se sont plutôt placés dans des conditions où un, voire deux de ces mouvements pouvaient être négligés. Le tableau 1.4. résume les différents cas traités par les auteurs.

Auteurs	\bar{v}_{Br}	\bar{v}_F			\bar{v}_{ecoul}
		Attraction	Répulsion	Viscosité	
Smoluchowski 1917	X				
Smoluchowski 1917					X
Fuchs 1934	X	X	X		
Spielman 1970	X	X	X	X	
Zeichner et Schowalter 1977		X			X
Van de Ven et Mason 1977		X	X	X	X
Highashitani 1982		X		X	X

Tableau 1.4. : récapitulation.

II.5.4. L'efficacité de capture

.....

Pour comparer dans le cas d'une agglomération sous cisaillement, la théorie de la trajectoire curviligne avec la trajectoire rectiligne, on définit l'efficacité de capture α_{ij} entre deux particules de rayons a_i et a_j en comparant la fréquence de collision avec celle calculée par Smoluchowski, pour un écoulement sous cisaillement, sans interactions ni électrostatiques ni hydrodynamiques (équation (1.70.)) selon :

$$J = \alpha_{ij} J^0 \quad (1.85.)$$

Dans l'hypothèse où seules les forces de Van der Waals interviennent, des simulations numériques de [Van de Ven et Mason 1977] ont permis d'obtenir la corrélation suivante :

$$\alpha_{ii} \sim C_A^{0,18} \quad (1.86.)$$

$$\text{où : } C_A = \frac{A}{36\pi\mu\gamma a^3}.$$

[Potanin 1990], par un raisonnement analytique simplifié obtient une loi similaire avec un exposant de 0,11. L'efficacité de collision diminue bien lorsque la vitesse de cisaillement croît.

[Higashitani et coll. 1982] ont calculé numériquement l'efficacité de collision pour deux sphères de diamètre différent et concluent que les collisions efficaces sont celles entre des sphères de même taille (figure 1.12.). Ce résultat est confirmé par d'autres auteurs [Potanin 1991], [Kuster 1991].

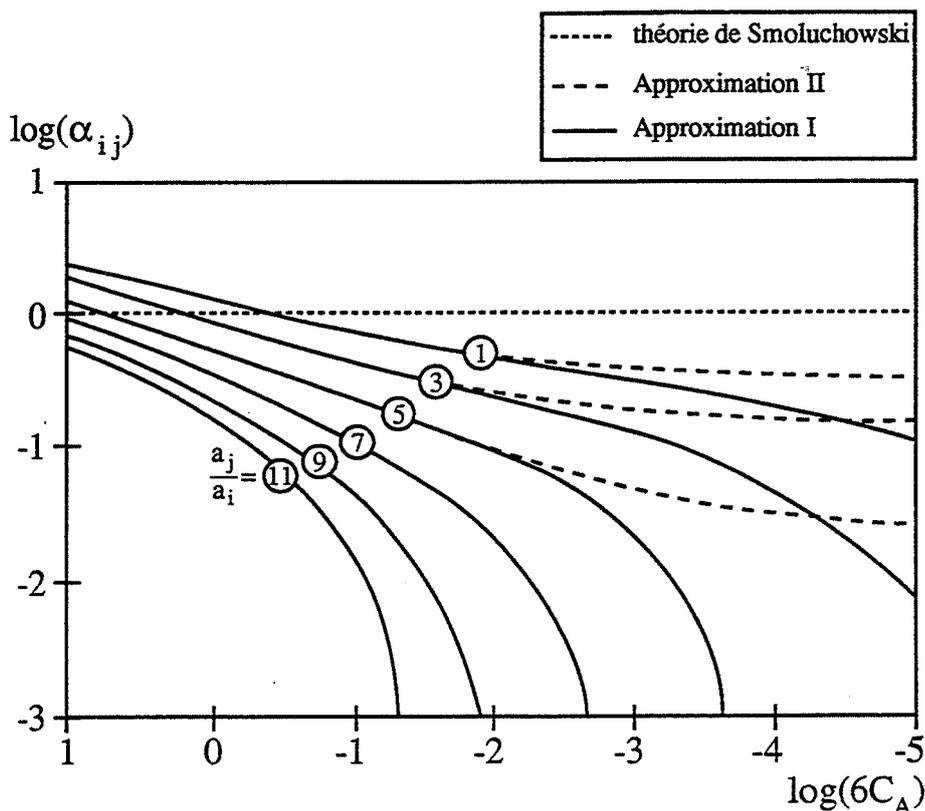


Figure 1.12. : efficacité de capture α_{ij} en fonction de C_A pour deux sphères de diamètres a_i et a_j , en présence uniquement de forces de Van der Waals d'après [Higashitani et coll. 1982]. Approximation I : fonction $G(h)$ exacte, Approximation II : fonction $G(h)$ approchée.

[Van de Ven et Mason 1977] ont réalisé des simulations qui tiennent compte des forces de Van der Waals et des interactions électrostatiques répulsives de la double couche pour deux sphères de même diamètre. La figure 1.13. présente les résultats de ces simulations montrant l'influence des forces de répulsion.

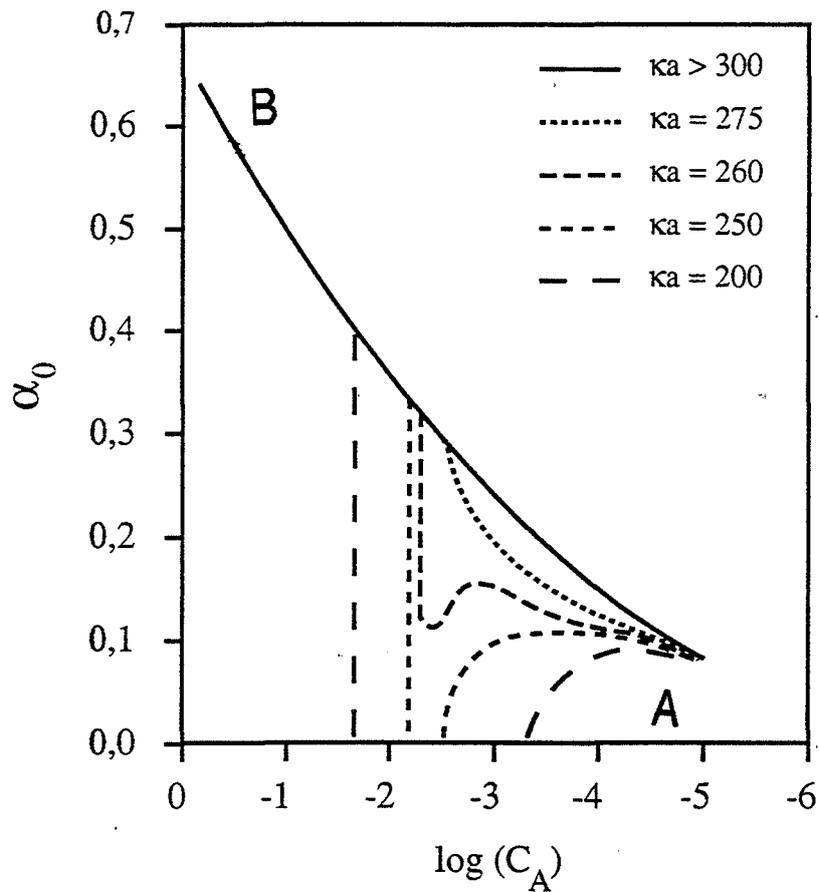


Figure 1.13. : efficacité de capture α_0 en fonction de C_A pour deux sphères de même diamètres a , en présence de forces de Van der Waals et de forces de répulsion pour différentes valeurs du paramètre κa , d'après [Van de Ven et Mason 1977].

Ces résultats montrent l'existence d'un domaine de vitesse de cisaillement où les interactions hydrodynamiques et les forces de répulsion parviennent à annuler l'efficacité d'une collision.

Selon les auteurs, la zone A de la courbe correspondrait à une agglomération dans le second minimum et la zone B à une agglomération dans le premier minimum, le choc entre les particules étant suffisamment énergétique (γ^0 important) pour franchir la barrière de potentiel.

Nous pouvons remarquer que tous les travaux sur la théorie de la trajectoire curviligne ont été développés dans le cas d'un écoulement sous cisaillement. Il n'existe pas encore à notre connaissance de travaux réalisés dans le cas d'écoulements turbulents.

Il doit cependant être possible d'étendre les résultats obtenus en écoulement sous cisaillement pour des écoulements modérément turbulents, où il est alors possible de supposer l'écoulement dans des petits tourbillons comme localement laminaire sous cisaillement [*Camp et Stein 1943*].

III. Caractéristiques des agglomérats

III.1. Morphologie des agglomérats

La forme générale des agglomérats et la répartition des particules élémentaires à l'intérieur d'un agglomérat dépendent à la fois des paramètres physico-chimiques et des paramètres hydrodynamiques. Les différentes interactions auxquelles sont soumises les particules, leur concentration, la fréquence de collisions, l'énergie cinétique lors du choc et les contraintes imposées par le milieu en mouvement sur l'agglomérat vont conditionner sa taille, sa forme.

On distingue en général deux cas limites de morphologie d'agglomérats : les agglomérats compacts et les agglomérats très ramifiés voire fractals [*Family et Landau 1984*].

III.1.1. Les agglomérats fractals

[*Forrest et Witten 1979*], lors de leurs expériences sur l'agrégation d'aérosols (fumée de particules de fer), ont mis en évidence le caractère fractal des agrégats formés, par microscopie électronique.

Ce fut le point de départ de très nombreuses études expérimentales et de simulations numériques pour comprendre, grâce à la théorie des fractals issue des travaux de [*Mandelbrot 1975*], la formation des agrégats ramifiés.

Un objet fractal possède des aspérités à toutes les échelles de longueur ; quelle que soit l'échelle d'observation, il ne présente jamais de contours lisses. Il est caractérisé par une dimension fractale D_f , non entière, qui quantifie la répartition de la masse dans l'objet : la masse contenue dans une sphère de rayon r , centrée sur un point de l'objet varie selon [Julien 1986] :

$$r^{D_f} \quad (1.87.)$$

[Witten et Sander 1981] ont proposé un modèle d'agrégation par diffusion limitée (Diffusion Limited Aggregation D.L.A.) pour expliquer les expériences de Forrest et Witten.

Ce modèle permet de construire des agrégats fractals à partir d'une particule de référence à laquelle viennent se coller au fur et à mesure d'autres particules dont la marche est simulée au hasard sur un réseau plan carré. Cette marche aléatoire simule une diffusion brownienne. Le collage est supposé irréversible. Ce modèle explique bien les expériences d'agrégation sous champ en régime brownien (dépôts électrolytiques, interpénétration de fluides).

Il existe aussi des simulations mettant en oeuvre des trajectoires balistiques.

Cependant, ce modèle ne décrit pas correctement les processus d'agrégation qui se rencontrent dans les colloïdes et les aérosols. Les valeurs de la dimension fractale à trois dimensions, obtenue : 2,5 est beaucoup plus grande que celle mesurée : 1,75. En effet, Witten et Sander ne considèrent que le collage d'une particule avec l'agrégat en formation.

Simultanément, [Meakin 1983] aux Etats-Unis et [Kolb et coll. 1983] en France ont développé un modèle d'agrégation entre deux amas (Diffusion Limited Cluster Aggregation D.L.C.A.). Ce sont maintenant les agrégats eux-mêmes qui se déplacent aléatoirement sur un réseau carré plan, et lors d'une rencontre les agrégats se collent. Les dimensions fractales obtenues sont plus petites que dans le modèle précédent ; en effet, le collage de deux agrégats forme des structures plus ouvertes. En trois dimensions, la dimension fractale obtenue est de 1,78 [Julien et coll. 1984], ce qui est très proche de celle mesurée. Ce modèle décrit bien l'agrégation de colloïdes ou d'aérosols en condition brownienne.

Dans les systèmes solide-liquide, les conditions les plus favorables pour obtenir des agglomérats fractals sont celles de l'agglomération de particules sous mouvement brownien (particules nanométriques).

La présence d'une agitation mécanique va perturber le mouvement aléatoire responsable de telles structures en entraînant les particules et les agglomérats déjà formés selon

les lignes de courant. De plus, la présence de contraintes de cisaillement ne favorise pas la formation de structures présentant des aspérités. Les agglomérats formés en suspension agitée sont donc considérés comme compacts.

Il est très difficile dans le cas d'agglomérats compacts de relier de façon simple leur morphologie aux différents paramètres régissant le processus d'agglomération.

Certains auteurs ont pu remarquer l'existence de taille limite d'agglomérats en suspension agitée. Trois processus peuvent l'expliquer : la sédimentation des agglomérats, une agglomération préférentielle des petites particules entre elles, la rupture des agglomérats au-delà d'une certaine taille.

III.1.2. Taille limite due à la sédimentation

A partir de des équations donnant la vitesse critique de mise en suspension (tableau 1.1.), nous pouvons, connaissant la vitesse d'agitation de la suspension, définir un diamètre critique de sédimentation. Un agglomérat de diamètre équivalent supérieur au diamètre critique de sédimentation ne pourra se maintenir en suspension, et sédimentera au fond du réacteur. La fréquence de collision de cet agglomérat avec les particules ou les autres agglomérats devient alors quasi-nulle.

La taille limite des agglomérats formés est alors la taille critique de sédimentation calculée pour des agglomérats supposés sphériques qui ne dépend que des propriétés physiques du solide, de la géométrie du réacteur et de la vitesse d'agitation.

III.1.3. Taille limite due à une agglomération préférentielle

Comme cela a été montré dans l'étude des interactions entre deux particules (§ II.), la fréquence de collision (équations (1.69.) et (1.70.)), comme le facteur de stabilité (équations (1.74.) et (1.75.)), ou l'efficacité de capture (figure 1.11.) dépendent de la taille des deux particules considérées.

Certains auteurs comme [David et coll. 1991] et [Bogush et Zukovski 1991], dans des études expérimentales de précipitation, ont observé une sélectivité de l'agglomération.

[*Bogush et Zukovski 1991*] constatent une uniformité de taille du précipité de silice obtenu. Ils l'expliquent en montrant que dans leur cas, l'agglomération entre deux petits agglomérats est plus importante qu'entre un petit et un gros, qui est de même beaucoup plus importante qu'entre deux gros agglomérats.

Ainsi, plus un agglomérat grossit, plus il lui sera difficile de rencontrer un autre agglomérat. Cela explique l'apparition d'une taille d'agglomérat limite qui dépend de tous les paramètres influençant l'agglomération.

III.2. Rupture des agglomérats

Dans tout ce qui précède, l'agglomération de deux particules a toujours été considérée comme un phénomène irréversible. Une fois que les deux particules ont été en contact et qu'il y a eu capture, elles restent ensemble.

Nous pouvons envisager que deux particules puissent se séparer ou qu'un agglomérat puisse se rompre sous l'effet de forces disruptives.

Cette rupture, si elle est favorisée par la taille de l'agglomérat, peut être à l'origine d'une taille limite d'agglomérat lorsque les forces disruptives deviennent prépondérantes devant les forces de cohésion de l'agglomérat.

La littérature contient différents modèles de rupture d'agglomérats.

Beaucoup de ces travaux envisagent la fragmentation ou la rupture des agglomérats sans expliciter les raisons de cette rupture. L'expression de la vitesse globale de rupture ou de la fréquence de rupture d'un agglomérat de taille d est définie a priori ou par l'intermédiaire de formules semi-empiriques. Ainsi, l'hypothèse la plus simple est de considérer la fréquence de rupture comme constante, indépendante de la taille de l'agglomérat.

[*Vigil et Ziff 1989*] comme [*Peng et Williams 1994*] proposent pour de nombreux problèmes physiques une loi de puissance pour la vitesse globale de rupture d'un agglomérat de taille d :

$$B(d) = c_0 d^c \quad (1.88.)$$

Ces auteurs font aussi des hypothèses sur la forme de la fonction de distribution de taille des fragments lors de la rupture d'un agglomérat.

Cette simplicité de lois mathématiques est motivée par le souci de pouvoir au moins résoudre analytiquement le bilan de population général (voir § IV.).

Certains auteurs se sont intéressés aux mécanismes de rupture des agglomérats dans un écoulement turbulent.

[*Argaman et Kaufman 1970*] suggèrent que le principal mécanisme de rupture de flocs en écoulement turbulent soit l'érosion de la surface des flocs par l'écoulement.

[*Shamlou et coll. 1994*] ont développé un modèle décrivant la rupture d'agglomérats de protéines par arrachement d'une particule primaire par les tourbillons turbulents. Cette modélisation présente l'intérêt, contrairement aux autres, d'utiliser le formalisme développé lors de l'étude de la physico-chimie de l'agglomération (§ II.). Pour les agglomérats plus petits que la micro-échelle de la turbulence, l'échelle de Kolmogorov, la rupture provient de l'action des contraintes de cisaillement turbulentes agissant sur l'agglomérat. Pour les agglomérats plus grands que la micro-échelle, la rupture provient des contraintes normales à la surface, agissant de part et d'autre de l'agglomérat.

La taille des agglomérats étudiés par ces auteurs est comprise entre 1 et 15 μm . Ils sont plus petits que la micro-échelle, comprise entre 10 et 50 μm , dans un réacteur agité [*Davies 1972*]. L'échelle de Kolmogorov peut alors être considérée comme taille limite des agglomérats.

L'action des contraintes de cisaillement provient des collisions entre les agglomérats et les tourbillons qui transportent une énergie supérieure à celle qui assure la cohésion des particules. La rupture a pour conséquence l'arrachement d'une particule primaire de l'agglomérat par un tourbillon.

La vitesse de rupture d'un agglomérat de diamètre d s'exprime alors par :

$$B(d) = f(d) P_{\text{coll}} n_d \quad (1.89.)$$

$f(d)$ est la fréquence de collision tourbillon-agglomérat ; en faisant l'hypothèse qu'elle est égale à la fréquence d'apparition des plus petits tourbillons donnée par [*Levich 1962*], on obtient :

$$f(d) = \sqrt{\frac{\epsilon_m}{15 \nu}} \quad (1.90.)$$

P_{coll} qui est la probabilité qu'une collision entraîne une rupture, dépend à la fois de la force de cohésion de l'agglomérat et de l'ordre de grandeur des contraintes de cisaillement agissant à la surface.

Elle est bien décrite par une loi exponentielle :

$$P_{\text{coll}} = \exp\left(-\frac{\sigma}{\tau_{\text{sh}}}\right) \quad (1.91.)$$

σ : force de cohésion de l'agglomérat

τ_{sh} : contrainte moyenne turbulente de cisaillement donnée par :

$$\tau_{\text{sh}} = \mu \sqrt{\frac{\epsilon_m}{\nu}} \quad (1.92.)$$

Seules les forces d'attraction de Van der Waals sont supposées intervenir. Comme la rupture entraîne l'arrachement d'une particule primaire, la force de cohésion σ de l'agglomérat est la force de cohésion entre cette particule et ses plus proches voisines. [Rumpf 1962] propose :

$$\sigma = \frac{9}{8} k_c \varnothing_{\text{agg}} F_A \frac{1}{\pi d_p^2} \quad (1.93.)$$

k_c est le nombre de coordinence (nombre des plus proches particules voisines).

[Kuster 1991] suggère pour k_c , suite à des observations expérimentales, une loi puissance de la fraction volumique de solide dans l'agglomérat \varnothing_{agg} :

$$k_c = 15 \varnothing_{\text{agg}}^{1,2} \quad (1.94.)$$

En prenant :

$$F_A = \frac{A d_p}{12 h^2} \quad (1.95.)$$

on obtient finalement :

$$B(d) = \sqrt{\frac{\epsilon_m}{15 \nu}} \exp\left(-\frac{0,44 \varnothing_{agg}^{2,2} A}{\mu h^2 d_p} \left(\frac{\nu}{\epsilon_m}\right)^{1/2}\right) \quad (1.96.)$$

Dans le cas d'agglomérats compacts, \varnothing_{agg} est une constante et $B(d)$ ne dépend que de la vitesse d'agitation par l'intermédiaire de ϵ_m et pas de la taille de l'agglomérat.

IV. Dynamique de l'agglomération

Dans les paragraphes précédents, nous nous sommes intéressés aux différentes interactions qui pouvaient exister entre deux particules. Pour comprendre et modéliser l'agglomération d'une suspension de particules solides, agitée, il faut maintenant s'intéresser à l'évolution cinétique globale du processus d'agglomération.

IV.1. Modèle de Smoluchowski

Smoluchowski en 1917 a réalisé les premières études théoriques en reprenant le formalisme mathématique utilisé dans le domaine de la cinétique chimique. Les étapes successives du processus d'agglomération peuvent être symbolisées par l'écriture quasi-réactionnelle :



X_i représente une entité, par exemple un agglomérat, constitué de i particules élémentaires

K_{ij} est le coefficient cinétique de la réaction de formation de l'entité X_{i+j} ou **noyau d'agglomération**

B_{ij} est le coefficient cinétique de la réaction de fractionnement de l'espèce X_{i+j} , ou **noyau de fragmentation** ou de rupture.

Les rencontres ou chocs sont supposés uniquement bi-particulaires. Ainsi, une entité X_i peut se constituer à partir de toute rencontre entre les entités X_j et X_{i-j} ($j \leq i$), correspondant au coefficient cinétique $K_{j,i-j}$, ou résulter de toute fragmentation d'une entité plus grosse X_{k+i+j} ($k > i$) de coefficient cinétique $B_{i,j}$.

On peut relier très facilement la fréquence de collision J_{ij} entre une entité X_i de référence et les entités X_j de concentration C_j (paragraphe II.5.2.) avec le noyau d'agglomération K_{ij} selon :

$$J_{ij} = K_{ij} C_j \quad (1.98.)$$

IV.2. Bilan de population : équation de Smoluchowski

En réalisant la sommation de toutes les contributions à la formation ou à la disparition de l'entité X_i , nous obtenons l'équation bilan de population de l'entité X_i appelée aussi équation de Smoluchowski :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{j,i-j} C_j C_{i-j} - \sum_{k=1}^{\infty} K_{ik} C_i C_k + \sum_{k=1}^{\infty} B_{ik} C_{i+k} - \sum_{k=1}^{i-1} B_{k,i-k} C_i \quad (1.99.)$$

C_i est la concentration numérique de l'entité X_i .

Si l'on néglige le processus de fractionnement, l'équation (1.99.) se simplifie et décrit alors le processus d'agglomération irréversible :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{j,i-j} C_j C_{i-j} - \sum_{k=1}^{\infty} K_{ik} C_i C_k \quad (1.100.)$$

Si l'on introduit une taille limite d'agglomérat i_{\max} , il faut alors remplacer dans l'équation (1.99.) ou (1.100.) la sommation de 1 à l'infini par une sommation de 1 à i_{\max} .

[Müller 1928] a été le premier à poser le problème sous une forme continue, selon :

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x, t) = \frac{1}{2} \int_0^x K_{x-y} C(x-y, t) C(y, t) dy - \int_0^\infty K_{xy} C(x, t) C(y, t) dy \quad (1.101.)$$

IV.3. Résolution de l'équation de Smoluchowski

La résolution de ces équations a fait l'objet de nombreuses études tant de la part de physiciens que de mathématiciens.

La première résolution analytique a été obtenue par [Smoluchowski 1917] dans le cas du noyau constant : $K_{ij} = K_{11} \forall_i \forall_j$ (qui est celui du mouvement brownien en première approximation).

En supposant la distribution initiale de taille de particules monodisperse de diamètre d_0 , de concentration numérique C_0 , la solution de l'équation (1.100.) est :

$$C_k(t) = C_0 \frac{\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^{k-1}}{1 + \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^{k+1}} \text{ avec } t_{1/2} = \frac{3\mu}{2k_B T C_0} \quad (1.102.)$$

$t_{1/2}$ est le temps de demi-vie des particules primaires.

De façon générale le problème ne possède pas toujours une solution et quand elle existe, elle n'est pas forcément unique et se présente rarement sous une forme analytique. Cela dépend des conditions initiales et de la forme du noyau.

IV.4. Propriétés générales des noyaux

Une partie des études sur le sujet a été effectuée par des auteurs s'intéressant à des problèmes de polymérisation avec ou sans gélation. Ce terme désigne, lors de la coagulation d'un sol dans certaines conditions, l'apparition brutale d'une deuxième phase appelée gel au bout d'un temps critique fini.

Il a été montré que pour certains types de noyaux, les solutions de l'équation (1.100.) peuvent décrire la gélation. Le gel est décrit comme un agrégat de taille infinie. Pour ces solutions, certains moments de la fonction de distribution en taille des particules ne restent pas bornés à tout instant. Le moment d'ordre k de la fonction de distribution est défini selon :

$$M^k(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^k C_i(t) \quad (1.103.)$$

La solution de l'équation (1.100.) permet d'avoir accès à la forme des profils de concentrations pré et post-gélation.

Nous pouvons résumer ces travaux sous forme de propriétés mathématiques générales des noyaux.

[White 1980] montre que pour les noyaux qui vérifient $K_{ij} \leq i + j$, l'équation (1.100.) admet quelles que soient les conditions initiales, une solution unique [Heilmann 1992] valable pour tout temps positif. L'agglomération ne présente pas de transition vers la gélation.

[Stewart 1991] obtient le même résultat pour l'équation continue (1.101.)

Pour les noyaux de la forme $K_{ij} \sim (ij)^q$, l'existence d'une solution a été démontrée [Crump et Seinfeld 1982], [Hendriks et Ziff 1985] :

- Si $q < 1/2$: il y a unicité de la solution et absence de gélation
- Si $1 \geq q \geq 1/2$: la gélation est possible
- $q > 1$: correspond à des noyaux non physiques.

- $q = 1$: correspond au noyau provenant du modèle de polymérisation de Flory-Stockmayer.

IV.5. Calcul des noyaux d'agglomération à partir de modèles physiques

L'étude du processus d'agglomération a conduit certains auteurs, à partir de modèles physiques de conditions de rencontre de deux particules, à proposer des expressions de noyaux d'agglomération. Nous pouvons les classer en deux groupes suivant le type d'écoulement considéré : les noyaux browniens et les noyaux turbulents.

IV.5.1. Les noyaux browniens

La collision de deux particules en mouvement brownien a été étudiée par [Smoluchowski 1917] qui propose pour une distribution polydisperse :

$$K_{ij}^0 = \frac{2 k_B T}{3 \mu} (r_i + r_j) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \quad (1.104.)$$

Ce noyau est connu comme le noyau de l'agglomération brownienne rapide qui ne tient pas compte des interactions particulières. Pour cette raison, [Fuchs 1934] propose un noyau d'agglomération brownienne lente :

$$K_{ij} = \frac{1}{W_{ij}} K_{ij}^0 = \frac{2 k_B T}{3 \mu} \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \left[\int_{r_i+r_j}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_{ij}}{k_B T}\right)}{r^2} dr \right]^{-1} \quad (1.105.)$$

W_{ij} est le facteur de stabilité défini dans le § II.5.2.

IV.5.2. Les noyaux turbulents

[Camp et Stein 1943] ont fait l'étude systématique de certains facteurs physiques influençant l'agglomération en écoulement turbulent. Ils supposent que les collisions entre particules, compte tenu de leur taille, se produisent à l'intérieur des petits tourbillons isotropes correspondant à l'échelle de Kolmogorov. Le mouvement du fluide à l'intérieur de ces tourbillons est localement laminaire.

Ils introduisent alors le concept de cisaillement turbulent par analogie avec l'étude de Smoluchowski de collisions de particules en écoulement laminaire sous cisaillement (§ II.5.1.).

Le noyau d'agglomération correspondant est le même que celui proposé par Smoluchowski pour l'écoulement laminaire sous cisaillement :

$$K_{ij}^0 = \frac{4}{3} \gamma^0 (r_i + r_j)^3 \quad (1.106.)$$

en prenant pour γ^0 un gradient de vitesse sous cisaillement moyen $\left(\frac{\epsilon_m}{\nu}\right)^{1/2}$, soit :

$$K_{ij} = \frac{4}{3} \left(\frac{\epsilon_m}{\nu}\right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (1.107.)$$

[Saffman et Turner 1956], eux, ont étudié les collisions et la coalescence de gouttes liquides en atmosphère turbulente. Ils s'intéressent aux lignes de courant du fluide traversant une aire de collision supposée sphérique, centrée autour d'une goutte de référence. En utilisant l'expression de Taylor du gradient de vitesse de cisaillement moyen (équation 1.17.), ils obtiennent :

$$K_{ij} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \left(\frac{\epsilon_m}{\nu}\right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (1.108.)$$

Ce modèle est valable si l'on suppose que les particules (ici des gouttes) suivent le mouvement du fluide et que les agglomérats de particules sont plus petits que la taille des plus petits tourbillons, c'est-à-dire l'échelle de Kolmogorov. Le coefficient $\sqrt{8\pi/15}$ est très peu

différent de celui de Camp et Stein 4/3. Cependant les bases de ce modèle sont beaucoup plus physiques.

[Levich 1962] propose une théorie basée sur le concept de diffusion turbulente analogue à la théorie du mouvement brownien. L'expression du noyau obtenue est similaire à celles des équations (1.107.) et (1.108.) :

$$K_{ij} = 13,8 \left(\frac{\epsilon_m}{\nu} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (1.109.)$$

Elle s'applique aussi à des agglomérats plus petits que l'échelle de Kolmogorov.

[Abrahamson 1975] calcule la fréquence de collisions de particules plus grosses que l'échelle de Kolmogorov dans un fluide très turbulent, par analogie avec la théorie cinétique des gaz. Le noyau obtenu est sensiblement différent de ceux des autres auteurs, et fait intervenir la vitesse moyenne du fluide \bar{U} et le temps de relaxation d'une particule dans le fluide t_p selon :

$$K_{ij} = 5.0 \left(\bar{U}_i^2 + \bar{U}_j^2 \right)^{1/2} (r_i + r_j)^2 \quad (1.110.)$$

$$\text{avec : } \bar{U}_i^2 = \frac{\bar{U}^2}{1 + \frac{1.5 t_p \epsilon_m}{\bar{U}^2}} \text{ et } t_p = \frac{\rho_s d_p^2}{18\mu}$$

Ce modèle est valable pour de très grosses particules ou agglomérats par rapport à l'échelle de Kolmogorov.

Tous ces auteurs négligent dans leurs calculs les interactions hydrodynamiques, électrostatiques et stériques. En introduisant l'efficacité de capture présentée dans le paragraphe II.5.4., des auteurs comme [Higashitani et coll. 1983] proposent de corriger le noyau de Saffman et Turner :

$$K_{ij} = \alpha_{ij} K_{ij} \text{ (Saffman et Turner)} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \alpha_{ij} \left(\frac{\epsilon_m}{\nu} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3 \quad (1.111.)$$

Ils ont calculé et utilisé α_{ij} dans le cas d'un écoulement laminaire. Pour pouvoir l'appliquer en mouvement turbulent, il faut faire l'hypothèse que l'efficacité de capture en écoulement turbulent modéré est égale à celle calculée en écoulement laminaire pour le même gradient de vitesse.

Le tableau 1.5. rassemble l'ensemble des expressions des noyaux d'agglomération et leurs conditions de validité.

Auteurs	K_{ij}	Conditions d'écoulement	Equation
Smoluchowski 1917	$\frac{2 k_B T}{3 \mu} (r_i + r_j) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right)$	brownien	(1.104)
Smoluchowski 1917	$\frac{4}{3} \gamma^0 (r_i + r_j)^3$	laminaire	(1.106)
Fuchs 1934	$\frac{2 k_B T}{3 \mu} \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \frac{1}{W_{ij}}$	brownien	(1.105)
Camp et Stein 1943	$\frac{4}{3} \left(\frac{\epsilon_m}{v} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3$	turbulent agglomérats $< \lambda_{KO}$	(1.107)
Saffman et Turner 1956	$\sqrt{\frac{8\pi}{15}} \left(\frac{\epsilon_m}{v} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3$	turbulent agglomérats $< \lambda_{KO}$	(1.108)
Levich 1962	$13,8 \left(\frac{\epsilon_m}{v} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3$	turbulent agglomérats $< \lambda_{KO}$	(1.109)
Abrahamson 1975	$K_{ij} = 5,0 \left(\overline{U}_i^2 + \overline{U}_j^2 \right)^{1/2} (r_i + r_j)^2$	turbulent agglomérats $> \lambda_{KO}$	(1.110)
Higashitani 1983	$\sqrt{\frac{8\pi}{15}} \alpha_{ij} \left(\frac{\epsilon_m}{v} \right)^{1/2} (r_i + r_j)^3$	laminaire agglomérats $< \lambda_{KO}$	(1.111)

Tableau 1.5. : noyaux d'agglomération.

CHAPITRE 2

Moyens expérimentaux

I. Introduction

Pour étudier expérimentalement le processus d'agglomération ou de dispersion pour un système solide-liquide, il est très important d'avoir accès à l'évolution au cours du temps de la distribution de taille des particules de la phase solide.

Parmi les techniques expérimentales qui donnent accès à l'évolution de la distribution de taille des particules, nous pouvons citer :

- les techniques d'observation microscopiques : analyse d'image, caméra à grande vitesse etc ...
- les techniques d'analyse granulométrique : granulométrie laser, diffusion quasi-élastique, turbidimétrie, sédimentométrie par centrifugation ...

Afin de perturber le moins possible le système et de faire des mesures in situ, nous avons choisi comme technique expérimentale principale la turbidimétrie. L'utilisation d'un capteur turbidimétrique in situ, développé au laboratoire, permet de suivre en continu, sans prélèvement d'échantillons, l'évolution dans le temps de la suspension et d'analyser les résultats en temps réel.

Nous avons réalisé par ailleurs des analyses complémentaires de caractérisations des suspensions, mesures de potentiel zéta, observations microscopiques et granulométrie laser sur des échantillons prélevés.

Dans ce chapitre nous présentons tout d'abord la technique d'analyse principale de notre étude, la turbidimétrie. Par la suite, nous décrivons le dispositif expérimental composé de l'ensemble réacteur-capteur et le mode opératoire utilisé lors d'une expérience caractéristique.

Enfin nous exposerons les autres techniques de caractérisation utilisées.

II. La turbidimétrie

Un faisceau lumineux rencontrant une particule subit un phénomène de diffusion qui se traduit par une extinction partielle du faisceau incident.

En effet, les propriétés optiques d'un milieu dépendent essentiellement de son indice de réfraction n .

Si le milieu est homogène, son indice de réfraction est uniforme et la lumière traverse le milieu sans être déviée.

Par contre s'il existe quelques variations de l'indice de réfraction, consécutives par exemple de la présence de particules, la lumière sera déviée dans toutes les directions. On parle alors de diffusion.

II.1. Indice de réfraction d'un milieu homogène

L'indice de réfraction d'un milieu homogène est un nombre complexe qui est fonction de la longueur d'onde du rayonnement lumineux dans le milieu.

L'indice de réfraction absolu du milieu est défini pour des longueurs d'onde mesurées dans le vide, λ_0 selon :

$$n(\lambda_0) = n_r(\lambda_0) + i n_{abs}(\lambda_0) \quad (2.1.)$$

La partie réelle $n_r(\lambda_0)$ est caractéristique du phénomène de réfraction, changement de direction d'un rayon lumineux à l'interface de deux milieux différents.

La partie imaginaire $n_{\text{abs}}(\lambda_0)$ est une mesure du phénomène d'absorption de la lumière par le milieu.

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux mesurée dans le milieu est définie par rapport à la longueur d'onde du même rayonnement mesurée dans le vide λ_0 par :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n(\lambda_0)} \quad (2.2.)$$

II.2. Définition et calcul de la turbidité d'une suspension

Dans une suspension, on traduit macroscopiquement l'extinction partielle du faisceau incident, due à la présence de particules dans le milieu liquide, en définissant la turbidité τ de la suspension, mesurée à la longueur d'onde λ_0 par :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{\text{opt}}} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) \quad (2.3.)$$

$I_0(\lambda_0)$ est l'intensité du faisceau lumineux incident à la longueur d'onde λ_0 et $I(\lambda_0)$ l'intensité du faisceau transmis après un chemin optique de longueur L_{opt} .

II.2.1. Turbidité d'une suspension monodispersée

Pour une suspension de particules monodisperses et homogènes, l'atténuation d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ_0 , à l'abscisse x est donnée par :

$$-\frac{dI(\lambda_0)}{dx} = N_p C_{\text{ext}} I(\lambda_0) \quad (2.4.)$$

N_p est le nombre de particules par unité de volume de la suspension,

C_{ext} est la section efficace d'extinction d'une particule. Elle est homogène à une surface et dépend :

- de la longueur d'onde dans le milieu λ
- de la taille de la particule
- de l'indice de réfraction relatif m , défini comme le rapport de l'indice de réfraction de la particule n_p à celui du milieu n_m .

L'intégration de la relation (2.4.) le long d'un trajet optique L_{opt} dans un milieu uniforme conduit à :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{opt}} \ln \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) = N_p C_{ext} \quad (2.5.)$$

La turbidité est donc considérée comme une pseudo-absorbance et la relation (2.5.) est assimilable à une loi de Beer-Lambert.

Comme il est préférable de travailler avec des nombres adimensionnés, on introduit le coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} comme le rapport de la section efficace d'extinction C_{ext} sur l'aire de la section transversale de la particule C_{geom} :

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{C_{geom}} \quad (2.6.)$$

pour une sphère :

$$C_{geom} = \pi \frac{d_p^2}{4} \quad (2.7.)$$

On peut aussi définir, pour une particule sphérique, une taille adimensionnée α :

$$\alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda} \quad (2.8.)$$

La turbidité d'une suspension de sphères monodisperses, homogènes, de diamètre d_p , est alors donnée par :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi d_p^2}{4} N_p Q_{\text{ext}}(\alpha, m) \quad (2.9.)$$

II.2.2. Turbidité d'une suspension de sphères polydisperses

Pour une suspension polydispersée de N_p particules par unité de volume, la turbidité s'obtient en sommant les contributions de l'ensemble des classes de taille de particules [Kerker 1969].

En introduisant la fonction de distribution numérique de taille de particules $f(d_p)$ il vient :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{\pi N_p}{4} \int_0^\infty d_p^2 Q_{\text{ext}}(\alpha, m) f(d_p) d(d_p) \quad (2.10.)$$

II.2.3. Intérêts de la turbidimétrie

En examinant l'expression (2.10.), nous pouvons remarquer que toute variation de la fonction de distribution de taille des particules $f(d_p)$ et/ou du nombre total de particules par unité de volume N_p , va se traduire par une variation de turbidité.

La turbidimétrie se présente donc comme une méthode expérimentale de suivi de la cinétique de tout processus qui entraîne une variation au cours du temps soit de N_p comme la germination, la précipitation ou la sédimentation, soit de $f(d_p)$ comme la croissance, voire des deux simultanément comme le mûrissement, l'agglomération ou la dispersion.

Elle se révèle très simple à mettre en oeuvre avec des capteurs de dimensions très réduites, ce qui permet leur installation in situ, comme nous le verrons au § III.

La turbidimétrie permet aussi d'avoir accès aux paramètres granulométriques de la suspension si l'on sait calculer le coefficient d'efficacité d'extinction en fonction du diamètre des particules (paragraphe II.4.2.).

Plusieurs auteurs comme [Zollars 1980] ou [Masy 1991] estiment les paramètres d'une distribution granulométrique log-normale (moyenne, écart-type) à partir de la mesure de turbidité pour deux longueurs d'onde, grâce à l'utilisation d'une méthode d'optimisation. Cette méthode qui nécessite la recherche numérique du minimum d'une surface complexe, est très sensible aux erreurs de mesures expérimentales [Masy 1991], [Crawley 1994] et présente l'inconvénient de faire des hypothèses a priori sur la loi de distribution de taille des particules.

L'estimation de la fonction de distribution de taille des particules, sans faire d'hypothèses a priori sur sa forme a été réalisée avec succès par [Eliçabe et Garcia Rubio 1989], [Brandolin et coll. 1991], [Crawley 1994] à partir de mesures de turbidité à plusieurs longueurs d'onde (turbidimétrie spectrale) en utilisant une méthode d'inversion linéaire [Twomey 1977].

Cette dernière méthode est décrite au paragraphe II.4.2.

II.3. Diffusion de la lumière par une particule. Théorie de Mie

Pour pouvoir relier la turbidité expérimentale, obtenue par mesure de l'intensité des faisceaux incidents et transmis, à la distribution de taille des particules, il est nécessaire de connaître l'expression de la section efficace d'extinction ou du coefficient d'efficacité d'extinction en fonction de α et de m .

La théorie de la diffusion de la lumière par une particule développée par [Mie 1908] permet de calculer pour une particule sphérique C_{ext} ou Q_{ext} .

L'exposé des bases théoriques qui va suivre est tiré de l'ouvrage de [Kerker 1969] qui est un des plus complets sur la diffusion de la lumière par de petites particules.

II.3.1. Généralités

En utilisant le formalisme développé par Huygens, Fresnel et Stokes, le phénomène de diffusion lumineuse par une petite particule est décrit en considérant que la particule illuminée par une onde plane incidente U_0 se comporte comme une source de réémission lumineuse d'une onde sphérique U . La relation liant U_0 et U est :

$$U = \frac{U_0}{ik} e^{-ikr} S(\theta, \varphi) \quad (2.11.)$$

k est le module du vecteur d'onde ; r , θ et φ les coordonnées sphériques du point de l'espace considéré ; S une fonction complexe de θ et φ .

Un détecteur de lumière placé loin en aval de la particule reçoit l'onde incidente U_0 et l'onde diffusée U . On peut y mesurer le phénomène d'extinction lumineuse.

Après calculs on obtient :

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re} [S(0, 0)] \quad (2.12.)$$

Si la particule est absorbante (partie imaginaire de son indice de réfraction non nulle), il est possible de définir les sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion pure C_{sca} ("sca" pour scattering) qui quantifient respectivement l'effet de l'absorption et de diffusion pure sur l'extinction du faisceau lumineux.

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}} \quad (2.13.)$$

II.3.2. Théorie de Mie

Mie en 1908 a obtenu une solution générale des équations de l'électromagnétisme de Maxwell dans le cas où la lumière incidente est une onde plane monochromatique, la particule est sphérique, homogène et isotrope et le milieu non absorbant. Il obtient alors une expression analytique de la fonction S qui permet le calcul explicite de C_{ext} et C_{sca} :

$$C_{\text{ext}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \text{Re}(a_j + b_j) \quad (2.14.)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \left[|a_j|^2 + |b_j|^2 \right] \quad (2.15.)$$

Les coefficients complexes a_j et b_j dépendent de m et de la variable α par l'intermédiaire de fonctions de Riccati-Bessel.

C_{abs} se calcule en utilisant la relation (2.13.).

Les coefficients d'efficacité d'extinction et de diffusion, pour une particule sphérique, s'expriment alors selon :

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j + 1) \operatorname{Re} (a_j + b_j) \quad (2.16.)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{j=1}^{\infty} (2j + 1) \left[|a_j|^2 + |b_j|^2 \right] \quad (2.17.)$$

Lorsque la particule est de plus supposée non absorbante, on obtient facilement :

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}}$$

Les expressions (2.14.) à (2.17.) sont valables quelle que soit la taille de la particule et pour toutes les valeurs de m si le milieu est non absorbant. Cependant, le calcul est difficile et long, il n'a pu être réalisé avec des temps de calculs acceptables que récemment [*Deepack et Box 1978a*], [*Eliçabe et Garcia Rubio 1989*], [*Crawley 1994*].

II.3.3. Approximations du coefficient d'efficacité de diffusion

Certains auteurs ont proposé des approximations pour le calcul de Q_{sca} , valables dans un domaine limité de valeurs de α et de m .

Les trois approximations les plus connues sont celles proposées par Schoenberg et Jung, Van de Hulst et Rayleigh-Debye.

[*Melik et Fogler 1983*] montrent :

- que l'approximation de Schoenburg et Jung est limitée au domaine $0 < \alpha < 0,6$:

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} \alpha^2 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \left(1 + \frac{6}{5} \alpha^2 \left(\frac{m^2 - 2}{m^2 + 2} \right) \right) \quad (2.18.)$$

- que l'approximation de [Van de Hulst 1957] est valable pour $\alpha > 25$ et $1 < m \leq 1,25$:

$$Q_{sca}(m, \alpha) = 2 - 16 \frac{m \sin \rho}{(m + 1)^2 \rho} + \frac{\alpha + (1 - \cos \rho)}{\rho^2} + 7,53 \frac{z - m}{z + m} \alpha^{-0,772} \quad (2.19.)$$

avec : $\rho = 2 \alpha (m - 1)$

$$z = \left((m^2 - 1) \left(\frac{6\alpha}{\pi} \right)^{2/3} + 1 \right)^{1/2}$$

La théorie de Rayleigh - Debye [Kerker 1969], [Van de Hulst 1957] utilise des hypothèses simplificatrices sur le modèle de diffusion par de très petites particules.

On obtient :

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} \alpha^2 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (2.20.)$$

qui est valable pour $\alpha < 0,15$ et $1 < m < 1,25$.

Nous ne développerons pas plus ici les calculs pour obtenir ces approximations car dans la suite de notre étude nous travaillerons avec une valeur de m proche de 1,34 et un domaine de α étendu, ce qui nous oblige à utiliser le calcul rigoureux de Mie dans son ensemble. Un logiciel développé au laboratoire [Crawley 1994] permet de calculer Q_{ext} et Q_{sca} pour tout couple de valeurs de α et de m .

II.3.4. Coefficient d'efficacité d'extinction pour une particule ou un agglomérat non sphérique

Il est possible de calculer le coefficient d'efficacité d'extinction pour une particule ayant une géométrie assez simple mais non sphérique : cylindres de taille finie ou infinie, disques circulaires [Van de Hulst 1957].

Cependant pour des géométries anisotropes, Q_{ext} ou Q_{sca} vont dépendre de l'orientation de la particule par rapport à la direction de propagation du faisceau lumineux. Cela introduit de très sérieuses complications lorsque l'on désire calculer la turbidité d'une suspension de ces particules.

En fait, il est possible dans beaucoup de cas de se contenter d'utiliser les résultats obtenus pour des sphères. Pour cela, on introduit la notion de sphère équivalente à une particule de forme quelconque, qui est la sphère de même volume total et de même indice de réfraction que la particule.

[Holland et Gagne 1970] ont montré que la diffusion de lumière polarisée, par des particules de silice, irrégulières, orientées aléatoirement est très bien approximée en supposant toutes les particules sphériques (sphère équivalente) avec la même fonction de distribution de taille que les particules de silice.

[Napper et Otteville 1963] ont obtenu des résultats identiques avec des particules cubiques ou octaédriques.

[Drolen et Tien 1987] ont montré que l'hypothèse de la sphère équivalente peut aussi s'appliquer à des agglomérats compacts, pouvant comporter plus d'une centaine de particules primaires, sphériques.

Ainsi dans la suite de cette étude, comme les agglomérats formés sont compacts, nous pouvons utiliser les expressions (2.16.) ou (2.17.) pour calculer les coefficients d'extinction ou de diffusion d'un agglomérat en considérant la sphère de volume équivalent.

L'erreur ainsi commise est très faible lorsque l'agglomérat contient beaucoup de particules primaires ; il en va de même pour des agglomérats ne contenant que quelques particules primaires [Drolen et Tien 1957].

II.3.5. Allure du coefficient d'efficacité de diffusion - Spectre de Turbidité

La figure 2.1. présente le coefficient d'efficacité de diffusion Q_{sca} en fonction du diamètre adimensionné α , calculé pour le système alumine- α / eau d'après la théorie complète de Mie avec le logiciel développé au laboratoire. Nous présentons ici Q_{sca} qui est égal à Q_{ext} car l'alumine- α est un produit non absorbant dans le domaine de longueurs d'onde utilisé [350-800 nm].

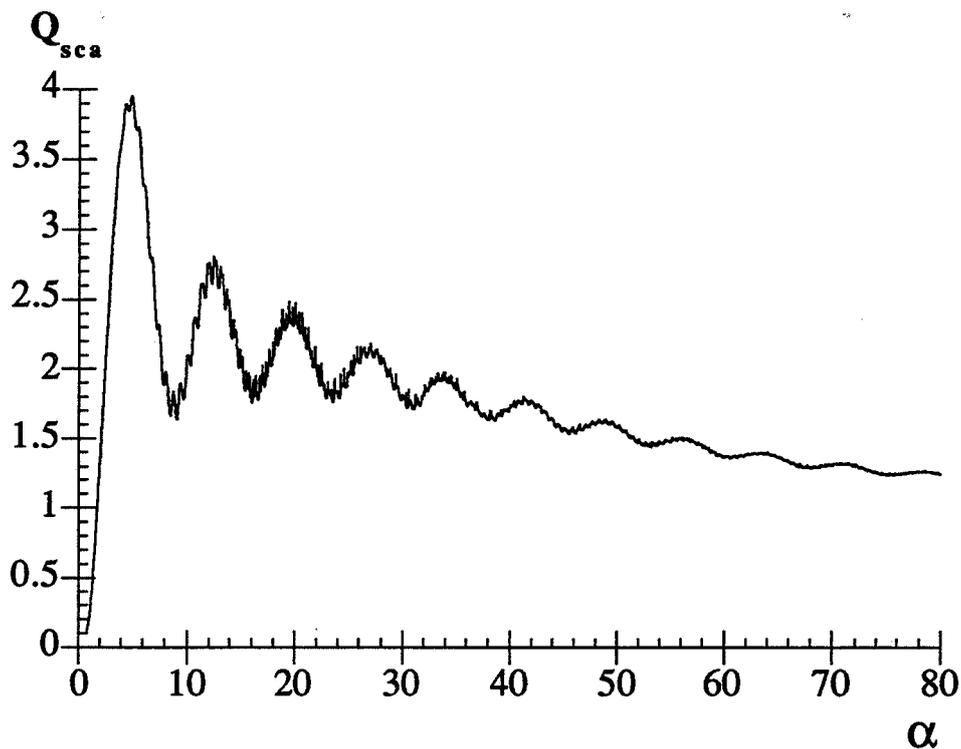


Figure 2.1. : coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} en fonction du diamètre adimensionné α , pour le système alumine α /eau.

Nous pouvons en premier lieu remarquer le caractère oscillatoire de la courbe $Q_{sca} = f(\alpha)$. Une même valeur de Q_{sca} correspond à différents α . Cette particularité est entre autres à l'origine du mauvais conditionnement mathématique du problème d'inversion linéaire comme nous le verrons au paragraphe II.4.2.

La courbe $Q_{sca} = f(\alpha)$ présente par ailleurs un maximum principal. Pour une longueur d'onde donnée, il existe donc une taille de particule à laquelle la turbidité, mesurée pour la même longueur d'onde, sera la plus "sensible", c'est-à-dire subira les variations les plus importantes.

Si l'on mesure simultanément la turbidité d'une suspension sur un domaine étendu de longueurs d'onde (faisceau incident de lumière blanche), on obtient le spectre de turbidité $\tau(\lambda)$ de la suspension.

Au domaine de longueurs d'onde utilisé, on peut faire correspondre un domaine de taille de particules pour lesquelles la turbidité est la plus sensible. C'est le domaine de sensibilité de la méthode.

Ainsi, compte tenu de l'existence du maximum principal de la courbe $Q_{sca} = f(\alpha)$, la forme du spectre turbidimétrique d'une suspension monodispersée est caractéristique de la taille des particules à condition d'être dans le domaine de sensibilité.

La figure 2.2. illustre ce propos en présentant les spectres de turbidité calculés de suspensions monodispersées d'alumine α dans de l'eau pour différents diamètres.

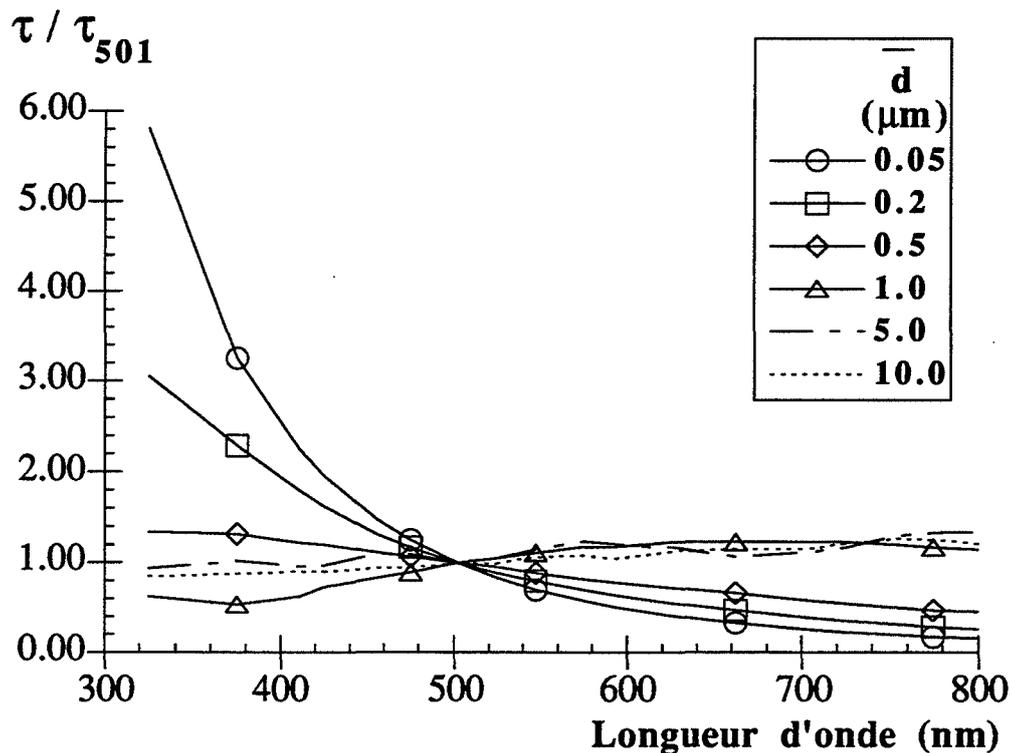


Figure 2.2. : spectres calculés de turbidité $\tau = f(\lambda)$ de suspensions monodispersées d'alumine α dans de l'eau pour différents diamètres.

Pour les diamètres compris entre 0,2 et 5 μm , le spectre de turbidité possède bien une forme caractéristique de chaque diamètre.

Par contre pour des diamètres plus petits que 0,2 μm ou plus grands que 5 μm , le spectre est "plat", pauvre en informations. Il est alors beaucoup plus difficile de différencier les suspensions. Lorsque la suspension n'est plus monodispersée la forme caractéristique demeure pour de faibles polydispersions, $s \leq 0,1$ comme le montre la figure 2.3.

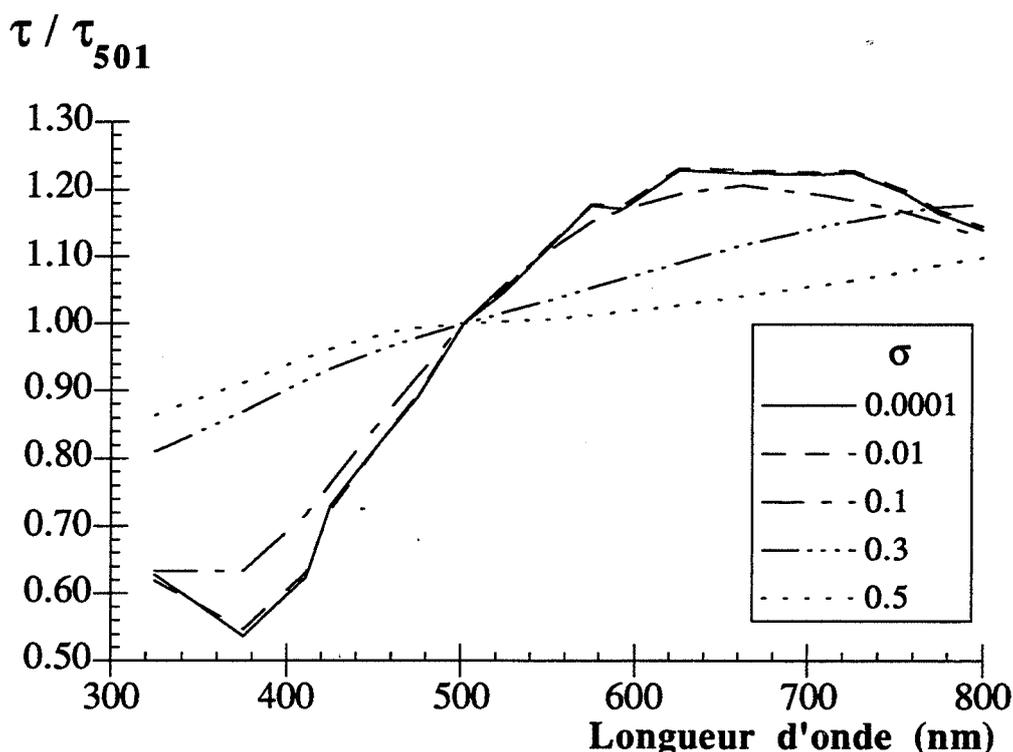


Figure 2.3. : spectres calculés de turbidité $\tau = f(\lambda)$ de suspensions polydispersées (fonction de distribution log-normale, diamètre moyen : 1 μm) d'alumine α dans de l'eau pour différents écarts types σ .

II.4. Exploitation des mesures turbidimétriques - Analyse Granulométrique

L'équation (2.10.) pour la longueur d'onde λ_i peut se mettre sous la forme :

$$\tau(\lambda_i) = \int_0^{\infty} a(m_i, \alpha_i) f(d_p) d(d_p) \quad (2.21.)$$

avec :

$$a(m_i, \alpha_i) = \frac{\pi}{4} Q_{\text{ext}}(m_i, \alpha_i) d_p^2 \quad (2.22.)$$

En réalité $f(d_p)$ est une fonction bornée, et les limites d'intégration $[0, +\infty[$ peuvent être remplacées par $[d_{p_{\text{min}}}, d_{p_{\text{max}}}]$ où $d_{p_{\text{min}}}$ et $d_{p_{\text{max}}}$ sont respectivement le plus petit et le plus grand diamètre de la distribution.

En discrétisant $f(d_p)$ sur $n - 1$ intervalles pour les diamètres $d_{p_{\text{min}}} = d_1, d_2, \dots, d_d, \dots, d_n = d_{p_{\text{max}}}$, l'intégrale dans l'équation (2.21.) peut être approximée par la somme :

$$\tau(\lambda_i) = \sum_{d=1}^n a_{ij} f_j \quad (2.23.)$$

f_j est la $j^{\text{ème}}$ composante du vecteur $\mathbf{f} = [f_1, f_2, \dots, f_j, \dots, f_n]^t$ de la distribution. Les a_{ij} sont des pondérations calculées à partir de l'équation (2.22.) et de la méthode de quadrature pour $f(d_p)$.

[Twomey 1977] propose d'utiliser une méthode polynomiale pour laquelle $f(d_p)$ est remplacée dans l'équation (2.21.) par :

$$f_j = a_j d^2 + b_j d + c_j \quad (2.24.)$$

Si on réalise la mesure de la turbidité pour l longueurs d'onde ($\lambda_1, \dots \lambda_n, \dots \lambda_1$), nous pouvons alors écrire l'égalité matricielle suivante :

$$\tau = A f \quad (2.25.)$$

avec : τ : vecteur de turbidité : $\tau = [\tau(\lambda_1), \dots \tau(\lambda_n), \dots \tau(\lambda_1)]^t$

A : matrice des a_{ij} comportant l lignes et n colonnes.

II.4.1. Exploitation directe - Simulations

L'équation (2.25.) permet de calculer le spectre turbidimétrique représenté par le vecteur τ à partir de la fonction de distribution de taille de particules.

Il est possible ainsi d'obtenir le spectre de turbidité de toute suspension dont on connaît la distribution de taille. Les spectres de suspensions monodispersées présentés sur la figure 2.2. ou de suspensions lognormales présentés sur la figure 2.3. ont été calculés de cette manière.

Si l'on connaît la loi d'évolution de la fonction de distribution f au cours du temps, l'utilisation de l'équation (2.25.) permet de réaliser des simulations de l'évolution du spectre de turbidité.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de calculs de simulation peut améliorer la compréhension de l'effet des différents paramètres expérimentaux sur l'évolution de la distribution granulométrique et de valider une modélisation. De tels calculs sont présentés dans le Chapitre IV de cette étude à propos de l'agglomération.

II.4.2. Problème inverse - Analyse granulométrique

L'équation matricielle (2.25.) peut être considérée comme un système linéaire de l équations à n inconnues. Sa résolution ou "problème inverse" permet d'exprimer le vecteur f en fonction du spectre de turbidité τ . Cela consiste donc à effectuer une analyse granulométrique de la suspension.

Deux types de méthodes mathématiques peuvent conduire numériquement à la solution d'un tel système : les méthodes d'optimisation et les méthodes classiques d'inversion de systèmes linéaires.

II.4.2.1. Les méthodes d'optimisation :

Les méthodes d'optimisation vont rechercher la distribution calculée qui correspond à un écart minimum entre le spectre de turbidité calculé et celui mesuré sur la suspension.

Pour fournir des résultats avec un temps de calcul acceptable, ces méthodes nécessitent de faire des hypothèses sur la forme mathématique a priori de f (distributions gaussiennes, log-normales, de Rosin Rammler, etc....).

Le problème d'optimisation lui-même se révèle très difficile : recherche du minimum d'une surface avec une vallée très étroite et un fond plat. Le développement d'une méthode originale inspirée de l'algorithme de Rosenbrock [Rosenbrock 1960] permet de retrouver des distributions log-normales en 30 secondes [Crawley 1991].

II.4.2.2. L'inversion linéaire :

La solution \hat{f} du problème d'inversion de l'équation (2.25.) par la méthode des moindres carrés s'écrit [Twomey 1977] :

$$\hat{f} = (A^t A)^{-1} A^t \tau \quad (2.26.)$$

A^t est la matrice transposée de la matrice A .

X^{-1} est la matrice inverse de la matrice X .

Une telle solution est couramment employée dans des études de colorimétrie [Di Benedetto et coll. 1991].

En diffusion de la lumière, le problème est généralement mal conditionné en raison de la valeur élevée du rapport entre les plus grandes et les plus petites valeurs propres de la matrice $A^t A$; ce qui entraîne une amplification dramatique des petites erreurs expérimentales ou de calcul numérique : elle conduit à des erreurs importantes sur \hat{f} .

Cette amplification de l'erreur peut être réduite en introduisant dans le calcul toute information connue sur $\hat{\mathbf{f}}$ [Twomey 1977]. Par exemple, pour être physiquement acceptable $\hat{\mathbf{f}}$ doit être une fonction relativement lisse et pas totalement chaotique.

On peut aussi imposer que $\hat{\mathbf{f}}$ soit nulle aux extrémités de l'intervalle de discrétisation, soit :

$$\hat{\mathbf{f}}(d_1) = \hat{\mathbf{f}}(d_n) = 0 \quad (2.27.)$$

Cette hypothèse de régularité de l'allure de $\hat{\mathbf{f}}$ est introduite sous la forme d'une contrainte $q(\hat{\mathbf{f}})$.

[Twomey 1977] propose d'utiliser la somme des moindres carrés des deuxièmes différences :

$$q(\hat{\mathbf{f}}) = \beta^2 (\hat{\mathbf{f}}_1^2 + \hat{\mathbf{f}}_n^2) + \sum_{j=2}^{n-1} (2\hat{\mathbf{f}}_j - \hat{\mathbf{f}}_{j-1} - \hat{\mathbf{f}}_{j+1}) \quad (2.28.)$$

β est une constante très grande par rapport à 1 pour forcer $\hat{\mathbf{f}}$ à être nulle à ses extrémités. Dans la suite $\beta = 1000$.

D'autres formes de $q(\hat{\mathbf{f}})$ sont possibles. Il est souhaitable cependant de pouvoir écrire $q(\hat{\mathbf{f}})$ sous une forme quadratique d'une matrice H :

$$q(\hat{\mathbf{f}}) = \hat{\mathbf{f}}^t H \hat{\mathbf{f}} \quad (2.29.)$$

Dans ce cas, la solution du problème d'inversion linéaire par la méthode des moindres carrés **contraints** s'exprime facilement selon :

$$\hat{\mathbf{f}} = (\mathbf{A}^t \mathbf{A} + \gamma \mathbf{H})^{-1} \mathbf{A}^t \boldsymbol{\tau} \quad (2.30.)$$

γ est le paramètre qui quantifie le poids de la contrainte q . Un γ nul correspond au problème originel solution de l'équation (2.26.). Un γ très grand accordera trop d'importance à la contrainte q par rapport au problème originel et sera à l'origine de solutions non représentatives du problème physique.

La principale difficulté de cette méthode réside donc dans la détermination de la (des) bonne(s) valeur(s) de γ . Bien qu'il existe des critères mathématiques pour définir un bon γ , il est préférable d'effectuer une étude préliminaire du système physique étudié en faisant varier γ sur un très grand domaine.

Pour illustrer le critère de choix de la valeur de γ , la figure 2.4. montre l'évolution de la forme de la distribution granulométrique en fonction de γ , pour un système de particules de latex dans de l'eau, calculée à partir d'un spectre de turbidité simulé (distribution initiale log-normale de diamètre moyen $\bar{d} = 3,113 \mu\text{m}$ et d'écart type $\sigma = 0,1$) avec une erreur aléatoire de 3 % maximum.

Pour $\gamma \leq 10^{-4}$, la solution proposée est beaucoup trop chaotique pour correspondre à une réalité physique.

Pour $\gamma = 10^{-2}$, l'allure de $\hat{\mathbf{f}}$ se précise, mais demeure encore très irrégulière.

Pour $\gamma \in [1, 10^3]$, $\hat{\mathbf{f}}$ est relativement lisse et nous retrouvons bien la distribution initiale avec un diamètre moyen proche de $3 \mu\text{m}$ et une faible dispersion.

Pour γ encore plus grand, l'allure de $\hat{\mathbf{f}}$ s'altère de nouveau, la contrainte de lissage devient trop importante.

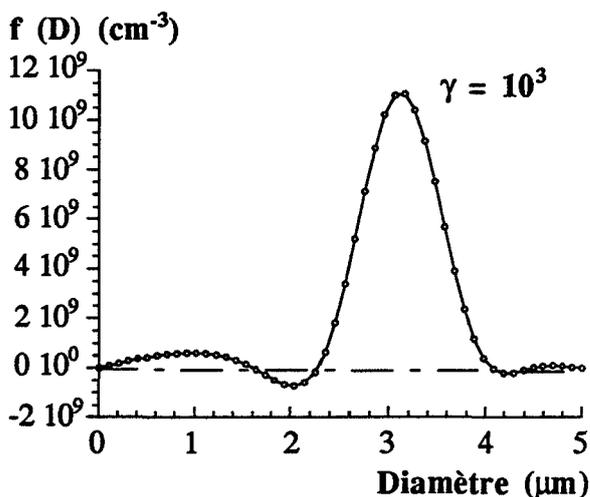
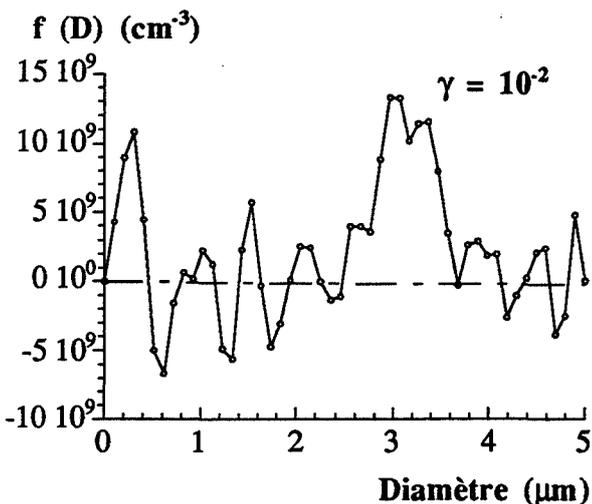
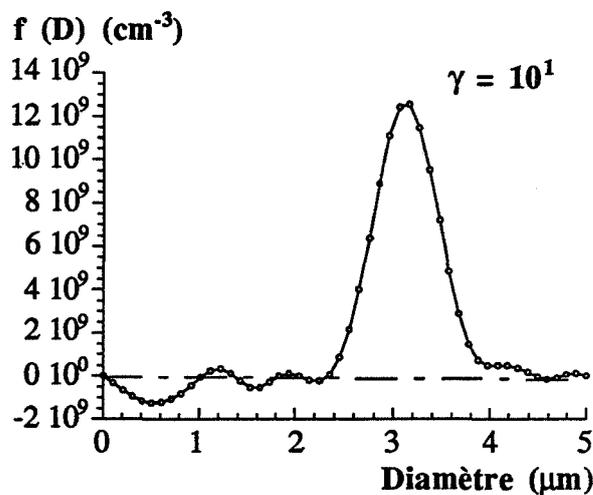
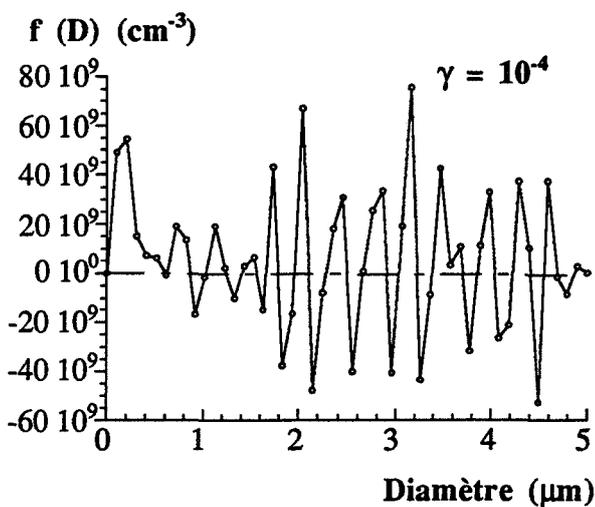
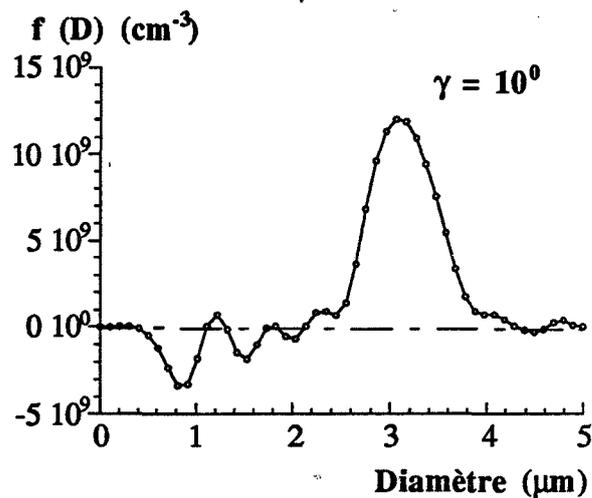
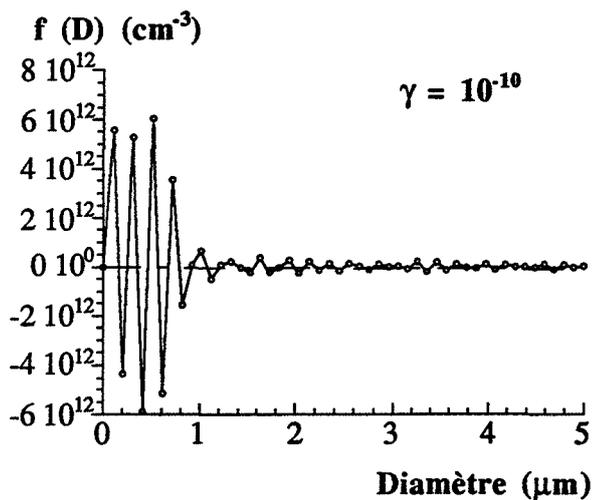


Figure 2.4. : évolution de la forme de la distribution granulométrique en fonction de γ , pour une suspension de particules de latex dans de l'eau ; calculs réalisés à partir du spectre de turbidité simulé d'une distribution initiale log-normale ($\bar{d} = 3,113 \mu\text{m}$, $\sigma = 0,1$) avec une erreur aléatoire de 3 % maximum.

Pour ce système γ doit être pris dans le domaine $[1, 10^3]$ où \hat{f} est relativement stable. Ce domaine est étendu, ceci est considéré comme un bon critère pour le choix de γ . En fait, la meilleure valeur de γ est égale à 10 pour laquelle la distribution calculée correspond au mieux à la distribution simulée (figure 2.5.).

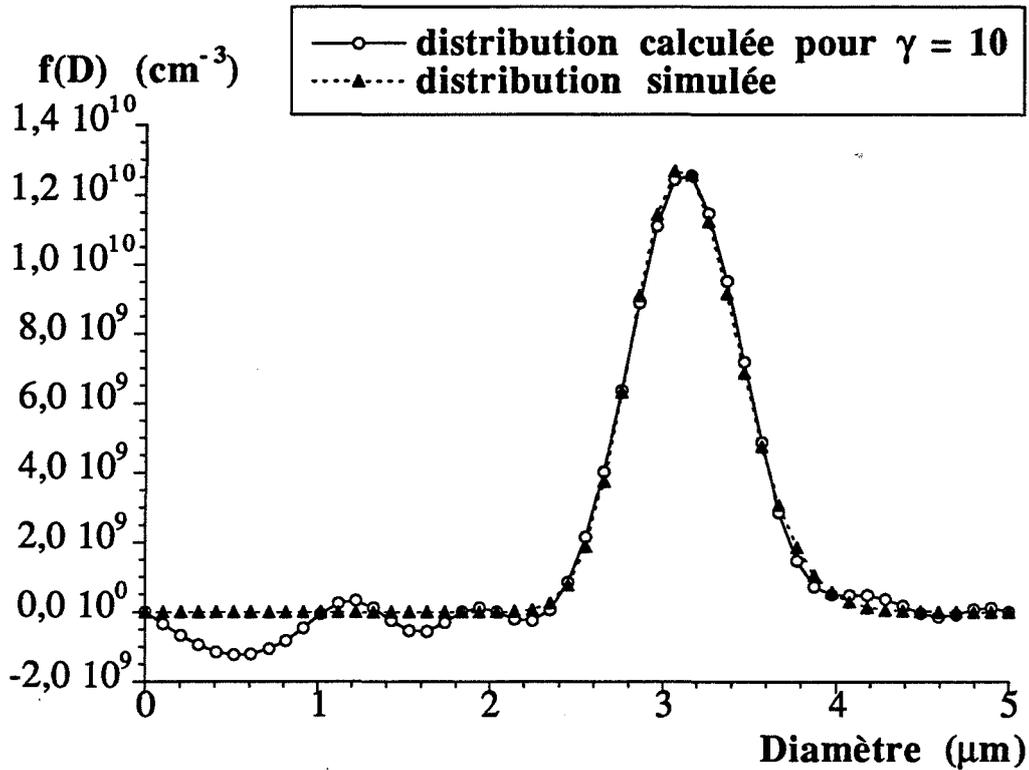


Figure 2.5. : comparaison entre la distribution en taille de particules initiales et la distribution calculée correspondant à $\gamma = 10$.

Une fois la valeur de γ choisie de façon définitive pour un système, le calcul de \hat{f} est très facile et rapide (moins d'une seconde), et peut donc être réalisé en temps réel [Crawley 1994].

II.4.3. Conclusion

L'utilisation de la turbidité spectrale permet d'obtenir la distribution granulométrique de la suspension en temps réel.

La turbidité spectrale est aussi une grandeur intéressante pour des simulations de l'évolution d'une suspension à partir de modèles théoriques.

Pour des raisons de facilité, de rapidité et de précision des calculs, il est préférable d'utiliser l'inversion linéaire par la méthode des moindres carrés contraints.

La démarche générale consiste alors pour chaque système solide-liquide :

- à calculer une fois pour toutes les coefficients d'efficacité d'extinction connaissant les indices de réfraction du solide et du liquide, afin de construire la matrice A (une dizaine d'heures de calcul sur un P.C. 486 33 MHz pour 1000 valeurs de diamètre et 20 longueurs d'onde).
- à réaliser une étude préliminaire pour choisir la valeur de γ (environ 15 minutes de calcul).

Il est alors possible d'obtenir la distribution granulométrique à tout instant en moins d'une seconde.

II.5. Mesure expérimentale de la turbidité

Nous présentons dans cette partie, l'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour réaliser des mesures de turbidimétrie spectrale in-situ. Il comprend la source lumineuse, la sonde turbidimétrique, le spectrophotomètre et l'ensemble d'acquisition et de traitement des données. Nous nous intéresserons aussi aux difficultés expérimentales de mesure.

D'un point de vue général, la mesure de turbidité est similaire aux mesures spectrophotométriques classiques. Dans la cellule de mesure de longueur L_{opt} ou chemin optique, la lumière provenant d'une source de lumière polychromatique dans le domaine UV-

visible (lumière blanche), est diffusée par les particules et recueillie et analysée par un spectrophotomètre.

L'intensité de la lumière mesurée, pour chacune des longueurs utilisées, par une photodiode ou un photomultiplicateur est transformée en intensité électrique qui est traitée par l'ensemble d'acquisition des données. Pour des mesures hors-ligne (ex situ), l'utilisation de spectrophotomètres du commerce serait tout à fait possible. Dans tous les cas, il faut cependant faire très attention à utiliser dans la cellule de mesure des faisceaux lumineux collimatés pour éliminer une des principales causes d'erreurs de mesure : la diffusion vers l'avant.

II.5.1. Utilisation d'un faisceau collimaté - Diffusion vers l'avant

Comme le capteur qui récupère la lumière transmise n'est pas de taille nulle, il récupère non seulement la lumière transmise directement mais aussi la lumière diffusée dans toutes les directions comprises dans le cône d'angle 2Ω (figure 2.6a.), Ω est l'angle d'acceptance. Ce phénomène est appelé diffusion vers l'avant.

Pour une sonde utilisant un faisceau non collimaté (figure 2.6a.), Ω est fonction de la position de la particule vis-à-vis du détecteur.

L'utilisation d'un système optique avec deux lentilles, produisant un faisceau collimaté (figure 2.6b.) permet de minimiser la dépendance de Ω vis-à-vis de la position de la particule [Deepack et Box 1978a].

L'effet de diffusion vers l'avant devient important sur la mesure de la lumière diffusée lorsque $\Omega \alpha > 0,2$ rad. Pour des valeurs de Ω inférieures à 5° , il est possible d'en tenir compte en corrigeant le calcul de Q_{ext} , soit par une méthode rigoureuse mais compliquée proposée par [Deepack et Box 1978a et b], soit en utilisant l'approximation de Walstra qui est beaucoup plus simple et largement suffisante [Melik et Fogler 1983].

La sonde turbidimétrique que nous avons utilisée et développée au laboratoire, produit un faisceau collimaté par l'utilisation de deux lentilles de silice, selon la même configuration que la figure 2.6b. Pour une telle configuration, Ω est calculable facilement par les formules de conjugaison des lentilles selon :

$$\Omega = \frac{r_c}{x_1 \frac{n_m}{n_{\text{air}}} \left(1 - \frac{x_p}{f}\right) x_p} \quad (2.31.)$$

r_1 est le rayon de la fibre.

f la distance focale de la lentille.

x_1 est la distance entre le collecteur et la lentille.

x_p est la distance entre la particule et la lentille.

Nous tenons compte de l'angle d'acceptance Ω dans le calcul du coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} par l'utilisation de l'approximation de Walstra.

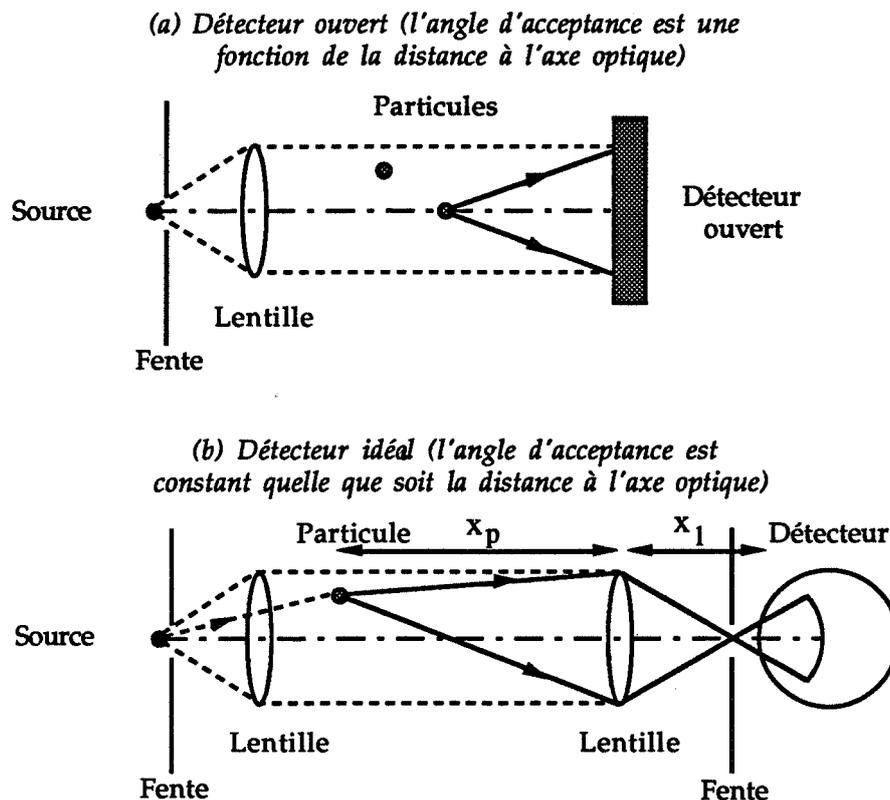


Figure 2.6. : systèmes optiques utilisés pour mesurer la turbidité d'après [Deepack et Box 1978 a].

a : système à faisceau non collimaté

b : système à faisceau collimaté.

II.5.2. Sources d'erreurs de mesure de la lumière diffusée

Dans ce qui précède, nous n'avons considéré que des effets de diffusion simple ; le faisceau diffusé, après la rencontre entre le faisceau incident et la particule, traverse le milieu jusqu'au détecteur sans rencontrer d'autres obstacles. Ce n'est pas toujours le cas et cela peut entraîner des erreurs importantes de mesures.

II.5.2.1. Phénomène de diffusion multiple

Le phénomène de diffusion multiple apparaît lorsque les particules reçoivent de la lumière qui a déjà été diffusée par une autre particule. Il n'est négligeable que pour des suspensions très diluées. [Melik et Fogler 1983] proposent de ne pas en tenir compte quand la fraction volumique de la suspension ϕ_v ne dépasse pas $2 \cdot 10^{-3}$.

C'est ce phénomène qui principalement limite l'utilisation de la turbidimétrie aux suspensions diluées. Pour des suspensions plus concentrées, il faut envisager des mesures de rétrodiffusion [Gruy et coll. 1995] en mesurant l'intensité du faisceau diffusé en retour ou utiliser la diffusion des rayons X.

II.5.2.2. Phénomène de diffusion ordonnée

Il se produit lorsque les positions des particules ne sont pas aléatoires, les phénomènes d'interférences entre les ondes diffusées par les particules deviennent importants. En suspension agitée, il est très facile de s'affranchir de la diffusion ordonnée.

II.5.2.3. Phénomène de diffusion secondaire

La diffusion secondaire est provoquée par l'illumination par la lumière incidente des objets situés à l'extérieur du volume de la suspension (réflexions sur les parois du réacteur, etc. ...).

Cet effet est assimilable à de la lumière parasite que l'on peut trouver dans un spectrophotomètre classique. On en tient compte en retranchant à I_0 et au signal mesuré pendant l'expérience, le signal mesuré par le détecteur lorsque la source lumineuse est éteinte.

II.5.3. Mesure de la turbidité

La mesure expérimentale de la turbidité comporte trois étapes successives :

- la mesure du courant d'obscurité
- la mesure du blanc
- la mesure de l'intensité transmise proprement dite.

La mesure du courant d'obscurité permet de tenir compte de toute lumière parasite qui entre dans le détecteur, notamment la lumière provenant du phénomène de diffusion secondaire, ainsi que le bruit provenant de l'électronique (système d'acquisition). Elle ne se fait qu'une fois au début de chaque expérience lorsque la source lumineuse est éteinte et le milieu liquide est seul présent dans le réacteur. On obtient l'intensité I_p qui est enregistrée en vue d'une utilisation ultérieure.

La mesure du blanc consiste à mesurer la lumière transmise lorsque la source lumineuse est allumée et le milieu liquide est seul présent dans le réacteur. Elle permet d'avoir accès à I_0 . Cette mesure se fait au début de chaque expérience.

Une fois la poudre solide introduite dans le milieu liquide, la mesure proprement dite commence. L'intensité mesurée est alors I , cette mesure est effectuée selon une fréquence choisie en fonction de la cinétique du processus étudié.

La turbidité de la suspension est alors calculée par :

$$\tau(\lambda_0) = \frac{1}{L_{opt}} \ln \frac{I_0(\lambda_0) - I_p(\lambda_0)}{I(\lambda_0) - I_p(\lambda_0)} \quad (2.32.)$$

Le logiciel de traitement des données ayant mémorisé le courant d'obscurité et le blanc, permet pour chaque mesure de I , en temps réel, de calculer et d'afficher la turbidité de la suspension.

III. Description du montage expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental que nous avons été amené à mettre au point et à utiliser, est présenté sur la figure 2.7. Il se compose de trois sous-ensembles ayant chacun une fonction précise : l'ensemble de mesure de la turbidité, l'ensemble formé par le réacteur et ses équipements divers, et l'ensemble d'acquisition et de traitement des données.

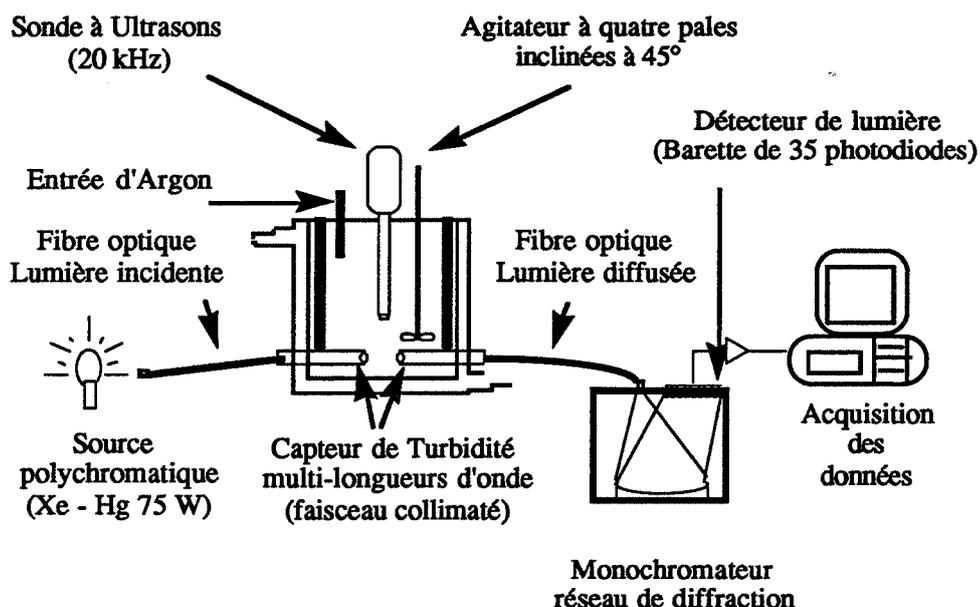


Figure 2.7. : schéma de l'ensemble du dispositif expérimental utilisé.

III.1. L'ensemble de mesure turbidimétrique

- * La source de lumière est une lampe Xe-Hg à arc haute pression de 75 W (Hamamatsu) qui produit une lumière polychromatique dans le domaine UV-visible (190-800 nm) comprenant un spectre continu produit par le gaz xénon auquel se superpose le spectre de raies intenses du mercure.
- * La lumière est guidée vers la sonde par une fibre optique en silice de 600 μm de diamètre (Rochall) qui transmet la lumière entre 350 et 800 nm. La lumière transmise est guidée par une autre fibre identique jusqu'au spectrophotomètre.

- * La sonde proprement dite est constituée de l'ensemble de deux tubes en acier fileté réunis par une pièce centrale délimitant la zone de mesure et qui assure le maintien de l'axe optique.

Les filetages permettent le réglage de la longueur de chemin optique désiré, qui peut varier de 0,1 à 17 mm afin d'étudier les suspensions plus ou moins concentrées. Le chemin optique est constant au cours d'une expérimentation.

Dans chacun des tubes, l'extrémité de la fibre optique qui apporte ou recueille la lumière est fixée à la distance focale (10 mm) d'une lentille plan convexe en silice de 5 mm de diamètre. Ce système de deux lentilles assure la collimation du faisceau dans la zone de mesure.

- * La lumière recueillie à l'extrémité de la sonde est guidée par la deuxième fibre optique jusqu'au spectrophotomètre comprenant un monochromateur, réseau holographique de diffraction, et un détecteur de lumière constitué d'une barette de 35 photodiodes (Hamamatsu) reliée à une carte d'acquisition sur un ordinateur PC 386.

Ce système permet de réaliser simultanément la mesure de turbidité pour 20 longueurs d'onde comprises entre 350 et 800 nm.

III.2. Le réacteur

La suspension à étudier est contenue dans un réacteur en verre, cylindrique, à fond plat de 500 cm³. Sa hauteur et son diamètre d_r sont égaux à 10 cm. Cette cuve possède une double enveloppe assurant une thermorégulation par circulation d'eau.

A 3 cm du fond, le réacteur est percé de part en part pour permettre la mise en place de la sonde turbidimétrique (figure 2.8.).

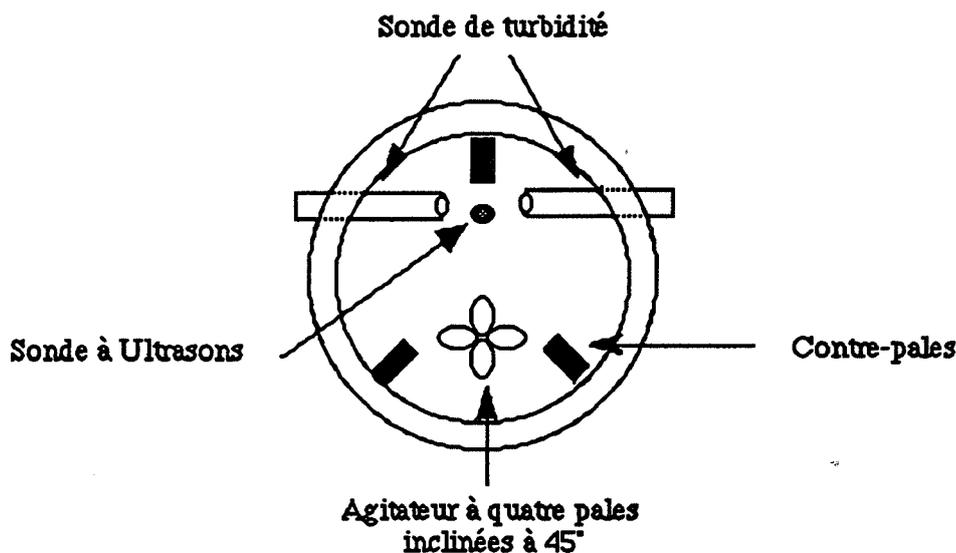


Figure 2.8. : vue de dessus du réacteur montrant la position de la sonde turbidimétrique et des contrepales.

III.2.1. Ensemble d'agitation

L'agitation de la suspension est assurée par un moteur (Heidolph RZR 2051) à axe central qui entraîne un agitateur en téflon à 4 pales inclinées à 45° à des vitesses variables comprises entre 0 et 2000 tr/min.

Le diamètre de l'agitateur d_A est de 4,6 cm et il est situé à la même hauteur que la sonde.

Pour éviter la formation d'un vortex et pour homogénéiser l'écoulement turbulent, le réacteur a été muni de trois contrepales disposées régulièrement (figure 2.8.) et d'épaisseur égale à $d_R/10$.

III.2.2. Sonde à ultrasons

Pour assurer la bonne dispersion de la phase solide au début d'une expérience, nous avons utilisé une sonde à ultrasons (Bioblock). L'embout de la sonde située juste au-dessus de la cellule de mesure de turbidité crée des surpressions oscillatoires et des bulles de cavitation dans le liquide. L'énergie mécanique ainsi libérée assure la fragmentation des agglomérats

existant à l'état solide et empêche toute nouvelle agglomération tant que les ultrasons sont utilisés.

Le réglage de la puissance des ultrasons, ainsi que la durée d'application permet d'éliminer les agglomérats sans casser les particules primaires.

Les ultrasons peuvent être appliqués de façon intermittente afin de limiter l'élévation de la température du milieu liquide.

III.2.3. La régulation thermique

La régulation thermique de la cuve est assurée par une circulation d'eau thermostatée provenant de deux bains thermorégulés Lauda RM6 et Haake CR 260 et distribuée par un système d'électrovannes. Le premier bain, réglé à 25°C est utilisé pour la régulation de la température de la cuve au cours de l'expérience ; le second bain, réglé à une température inférieure à 18°C, est utilisé pour réguler des effets thermiques momentanés.

En effet, l'utilisation des ultrasons même de façon intermittente provoque une élévation de la température du milieu. On y remédie en actionnant le système d'électrovanne afin de faire circuler pendant l'application des ultrasons une eau plus froide dans la double enveloppe de la cuve.

Ainsi, pendant toute la durée de l'expérience, y compris pendant l'application des ultrasons, les fluctuations de la température du milieu restent inférieures à $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

III.2.4. La stabilisation du pH

Lorsque l'on travaille avec un milieu liquide aqueux dont le pH élevé doit rester stable pendant l'expérience, il faut éviter la dissolution dans la solution aqueuse du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère.

Pour cela, le réacteur a été muni d'un couvercle et de l'argon y est introduit pour créer et maintenir au-dessus de la surface libre du liquide dans le réacteur, un ciel inerte d'argon qui empêche tout contact entre la suspension et l'atmosphère du laboratoire.

III.3. Acquisition et traitement des données

L'acquisition des données est pilotée par une carte électronique placée dans un micro-ordinateur PC 386.

Le logiciel d'acquisition que nous avons développé au laboratoire pour ce dispositif permet de régler l'ensemble des paramètres d'acquisition, de visualiser et d'enregistrer les résultats.

III.3.1. Paramètres d'acquisition

Les paramètres d'acquisition sont au nombre de quatre :

- * *Le temps d'intégration*, durée d'exposition de chaque photodiode de la barette à la lumière. Il est optimisé à la fois pour améliorer le rapport signal sur bruit et pour ne pas saturer les photodiodes. Pour notre dispositif, l'ordre de grandeur est de 5 millisecondes.
- * *Le nombre de cycles de mesure*. Pour améliorer le rapport signal sur bruit et s'affranchir des fluctuations de lumière provenant de la source lumineuse, chaque spectre de turbidité mesuré est en fait le résultat de la moyenne d'un certain nombre de cycles de mesure. Nous avons vérifié qu'une moyenne réalisée sur 20 cycles de mesure produisait un signal peu bruité. Ainsi, la durée totale d'acquisition d'un spectre exploitable est d'environ 3 secondes et demi ($5 \cdot 10^{-3} \text{ s} \times 20 \text{ cycles} \times 35 \text{ diodes}$).
- * *La fréquence d'acquisition pendant l'expérience*, intervalle de temps entre deux mesures de spectres exploitables. Compte tenu de la remarque ci-dessus, la fréquence d'acquisition est d'une mesure toutes les 5 secondes, ce qui permet de suivre la cinétique de phénomènes relativement rapides.
- * *La durée totale de l'expérience* qui avec la fréquence d'acquisition conditionne le nombre total de points expérimentaux enregistrés au cours de l'expérience. Il est ainsi possible de réaliser des expériences sur plusieurs jours.

III.3.2. Enregistrement des résultats

Au cours de l'expérience, l'opérateur peut surveiller l'évolution du signal des photodiodes et de la turbidité.

Le logiciel génère pour chaque expérience trois fichiers de données :

- le fichier contenant les mesures du courant d'obscurité pendant 5 minutes ;
- le fichier contenant les mesures du blanc pendant 5 minutes ;
- le fichier où est enregistrée l'intensité au cours de l'expérience.

III.4. Conclusion

Il est donc possible avec l'ensemble du dispositif expérimental décrit ci-dessus de mesurer l'évolution du spectre de turbidité à 20 longueurs d'onde de suspensions agitées initialement dispersées par ultrasons en contrôlant :

- les conditions d'agitation ;
- la température ;
- le pH pour les suspensions aqueuses.

IV. Protocole opératoire

Toutes les expériences ont été réalisées selon le même protocole opératoire qui comporte huit étapes successives :

1. Allumage de la source de lumière

L'utilisation de la lampe Xe-Hg demande une période de chauffe d'une heure pour que son intensité soit stabilisée.

2. Remplissage du réacteur par 500 cm³ du milieu liquide

Pour les solutions aqueuses, le pH a été ajusté à la valeur de travail par ajout d'une solution de soude ou d'acide chlorhydrique.

S'il y a lieu, les dispersants ont été ajoutés et le pH de nouveau ajusté à la valeur de travail.

3. Conditions de travail

La thermorégulation à 25°C du réacteur, l'agitation réglée à la vitesse de travail, la circulation gazeuse d'argon sont mises en route.

4. Mesure du courant d'obscurité

On place un cache devant la lampe pour empêcher la lumière de pénétrer dans la première fibre optique.

On réalise l'acquisition du signal mesuré par les photodiodes pendant 5 minutes à la fréquence d'un point toutes les 30 secondes.

Les résultats sont enregistrés dans le fichier de données de courant d'obscurité.

La valeur de I_p est calculée pour chacune des 20 longueurs d'onde comme la moyenne de ces mesures.

5. Mesure du blanc

On ôte le cache placé devant la lampe et comme précédemment, on réalise l'acquisition du signal pendant 5 minutes à la fréquence d'un point toutes les 30 secondes, les résultats sont enregistrés dans le fichier de données du blanc.

I_0 est calculé comme la moyenne des mesures pour chacune des longueurs d'onde.

L'opérateur vérifie à l'écran que les photodiodes ne saturent pas. Sinon, il faut modifier les paramètres d'acquisition (temps d'intégration) et recommencer les étapes 4 et 5.

6. Début de l'acquisition

L'expérience et l'acquisition des mesures sont alors lancées ; cela constitue l'instant $t = 0$ de la séquence préliminaire à l'expérimentation. Les cinq premières minutes sont utilisées pour vérifier que le signal de turbidité est nul et bien stable.

7. Introduction de la poudre

A $t = 5$ minutes, la masse de poudre mesurée avec une précision de $\pm 0,1$ mg est introduite dans le réacteur. La masse des différents échantillons est comprise entre 10 et 100 mg, ce qui correspond à des suspensions de fraction volumique comprise entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-5}$.

Les 5 minutes suivantes permettent d'observer la dispersion naturelle de l'échantillon dans le milieu liquide.

8. Application des ultrasons

A $t = 10$ minutes, les ultrasons sont déclenchés pour une période de 5 minutes de façon intermittente à 50 % du temps. Cela correspond à une application continue pendant 2 minutes et demi.

Conjointement, on bascule les électrovannes pour faire circuler une eau thermorégulée à 18°C .

Nous avons vérifié expérimentalement que cette durée d'application des ultrasons était suffisante pour disperser entièrement le solide.

A la fin de l'application des ultrasons, on rebascule les électrovannes pour une thermorégulation à 25°C .

A partir de la date $t_0 = 15$ minutes, le système évolue librement, cela correspond au temps initial de l'expérimentation.

La figure 2.9. présente le profil caractéristique de la turbidité en fonction du temps au cours d'une expérimentation. Elle permet d'illustrer les différentes étapes du protocole opératoire et de faire une description qualitative des phénomènes observés.

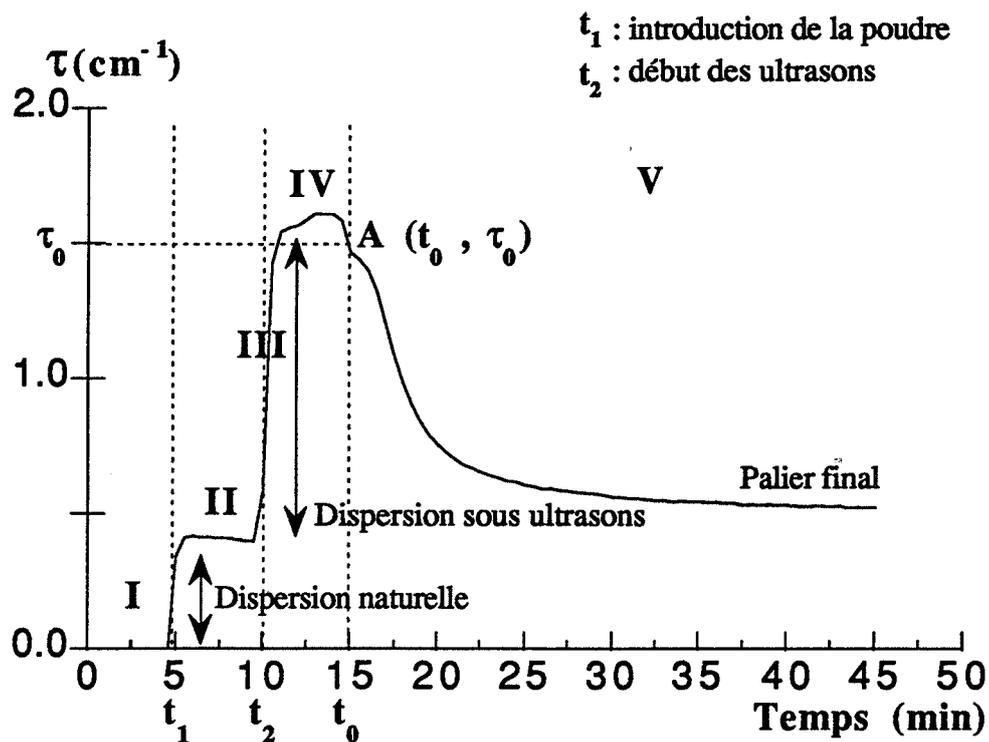


Figure 2.9. : évolution caractéristique de la turbidité avec le temps, obtenue lors de l'agglomération de suspension d'alumine α dans de l'eau.

Cette courbe τ fonction du temps présente cinq domaines distincts :

*** Domaine I (étape 6)**

L'échantillon solide n'a pas encore été introduit, la turbidité est nulle et stable.

*** Domaine II (étape 7)**

Une fois introduite, la poudre tombe partiellement au fond du réacteur puis est mise en suspension petit à petit ; la turbidité croît pour atteindre un palier correspondant à la dispersion naturelle du solide dans le milieu liquide.

*** Domaine III (étape 8)**

Les ultrasons sont déclenchés. La turbidité augmente très rapidement à cause de la fragmentation des agglomérats en particules individuelles.

*** *Domaine IV (étape 8)***

Le palier obtenu pendant l'application des ultrasons est perturbé par la présence des bulles de cavitation que la sonde détecte comme des particules.

*** *Domaine V***

A la fin de l'application des ultrasons, la turbidité chute brutalement en raison de la disparition des bulles de cavitation. Le point A (t_0, τ_0) correspond aux vraies valeurs initiales du début de l'expérimentation.

L'évolution du signal postérieure à t_0 qui se traduit par une chute de turbidité pour atteindre un palier final est caractéristique du phénomène d'agglomération comme nous le verrons dans le Chapitre III.

V. Autres caractérisations expérimentales

V.1. Granulométrie laser

Les mesures ont été réalisées à l'aide du granulomètre Coulter LS 130 qui est capable de mesurer en un seul essai des diamètres de particules compris entre 0,1 et 900 μm grâce à un double principe :

- * Les particules de diamètre compris entre 0,1 et 6 μm environ diffusent la lumière blanche d'une lampe halogène, polarisée à trois longueurs d'onde : 450, 600 et 900 nm.

L'intensité de la lumière diffusée est recueillie par cinq détecteurs centrés autour d'un angle moyen de 90° .

La conversion entre l'intensité mesurée et la distribution granulométrique est issue de la théorie de Mie de diffusion de la lumière pour un angle de 90° . Ce système a été nommé PIDS (Polarisation Intensity Differential Scattering).

- * Les particules de diamètre compris entre 4 et 900 μm diffractent la lumière monochromatique (750 nm) d'un faisceau laser à l'arséniure de gallium (diffraction de Fraunhofer).

La lumière diffractée focalisée par un double système de lentilles de Fourier est analysée par un ensemble de trois familles de détecteurs (photodiodes) aux petits, moyens et grands angles, situés cette fois perpendiculairement au faisceau incident.

La position d'un détecteur est caractéristique de la taille de la particule alors que l'intensité lumineuse qu'il reçoit est caractéristique de la concentration.

La théorie de Fraunhofer permet de traduire l'intensité de la lumière diffractée en une courbe granulométrique.

Les deux systèmes optiques (diffusion et diffraction) sont indépendants, et correspondent chacun à une cellule de mesure. Les deux cellules sont situées l'une au-dessus de l'autre, et sont traversées par les particules entraînées par la circulation du milieu liquide, assurée par une pompe à vitesse variable.

Les calculs sont effectués sur la moyenne des mesures et regroupés sur une seule courbe granulométrique.

V.2. Microscopie optique

Des observations sur des échantillons prélevés dans la suspension ont pu être réalisées à l'aide d'un microscope optique Zeiss-Axioscope fonctionnant en transmission munie d'une caméra vidéo reliée à un ordinateur qui offre la possibilité d'enregistrer une image digitale pouvant être retraitée. Ce microscope est équipé de quatre objectifs de grossissements x 5, x 10, x 20 et x 50. Il est possible d'observer des objets de taille voisine de 5 μm .

Les échantillons sont prélevés dans le réacteur soit à la hauteur de la sonde turbidimétrique, soit en fin de manipulation au fond du réacteur, puis déposés sur une lame, séchés puis observés.

Un étalonnage des photos à l'aide d'un micromètre permet de mesurer avec précision les dimensions des particules ou des agglomérats représentés.

V.3. Microscopie électronique

Nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Jeol JSM-840 Scanning Microscope pour caractériser la granulométrie et la forme des particules des poudres solides que nous avons utilisées.

L'observation des agglomérats formés n'a pas pu être possible compte tenu de la préparation des échantillons indispensable à toute observation au microscope électronique.

V.4. La zétamétrie

Pour caractériser l'état de dispersion des suspensions, nous avons réalisé des mesures de potentiel zéta en déterminant la vitesse de déplacement des particules soumises à un champ électrique connu, à l'aide d'un appareil laser Zee Meter Modèle 501 de Pen Kenn.

Compte tenu de la faible concentration des suspensions avec lesquelles nous avons travaillé, il a été possible de réaliser directement sans dilution les mesures de potentiel zéta sur des échantillons prélevés dans le réacteur après dispersion par les ultrasons (étape 8 du protocole opératoire).

Les valeurs de potentiel zéta ont été calculées en faisant la moyenne des résultats de dix mesures expérimentales.

VI. Conclusion

La turbidimétrie spectrale est une méthode expérimentale qui permet d'étudier l'évolution dans le temps de suspensions peu concentrées. Compte tenu du faible encombrement du capteur, cette étude peut se réaliser en continu et in situ dans le réacteur.

La théorie de Mie, tout en nécessitant des calculs souvent complexes, permet de relier la turbidité d'une suspension aux caractéristiques granulométriques des particules qui la composent dans un domaine de taille bien défini.

Nous avons décrit ensuite une méthode permettant d'évaluer la distribution granulométrique d'une suspension sans faire d'hypothèses a priori sur sa forme mathématique à partir de mesures réalisées pour plusieurs longueurs d'onde.

L'utilisation de la turbidité associée à des techniques de simulation numérique permet de valider des modèles cinétiques d'évolution de la population de particules.

Le dispositif expérimental utilisé selon le protocole opératoire que nous avons décrit associé à des techniques d'analyses complémentaires telles que la granulométrie laser, la microscopie et la mesure de potentiel zéta va nous permettre d'étudier le processus d'agglomération et de dispersion sous ses multiples aspects physico-chimiques et hydrodynamiques.

CHAPITRE 3

Résultats expérimentaux

I. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des études expérimentales qui ont permis d'identifier les différents phénomènes qui ont lieu, lorsque des particules d'alumine sont en suspension en milieu liquide, l'agglomération des particules, la sédimentation et la rupture des agglomérats formés.

Après avoir caractérisé les produits solides et liquides utilisés et le régime d'écoulement dans le réacteur, nous nous sommes intéressés à l'influence des différents paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques sur l'agglomération de poudres d'alumine en milieu aqueux et en milieu non aqueux.

En complément, nous avons réalisé une étude de la sédimentation de poudres d'alumine sous agitation.

II. Caractérisation des produits utilisés

II.1. Les liquides

Nous avons étudié des suspensions d'alumine α réalisées dans trois milieux liquides différents : l'eau, l'éthanol et le n-heptane pour lesquels la solubilité de l'alumine α est très faible, voire nulle. Nous sommes donc sûrs avec ces trois systèmes solide-liquide, de ne pas avoir affaire au cours de nos expériences à des phénomènes de germination, de croissance ou de mûrissement d'Ostwald.

II.1.1. Propriétés physiques

Le tableau 3.1. rassemble pour les trois liquides utilisés les valeurs de la masse volumique et de la viscosité dynamique.

Produit	Compagnie	Masse volumique : ρ_1 (kg.m^{-3})	Viscosité dynamique : μ ($\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
Eau	Milli Q	1000	$1,13.10^{-3}$
Ethanol 95 % hectapur	Prolabo	790	$1,2.10^{-3}$
N-heptane pour analyse	Merck	680	$0,40.10^{-3}$

Tableau 3.1. : milieux liquides utilisés pour l'étude de l'agglomération.

L'eau que nous avons utilisée provient d'un appareillage millipore d'une qualité ultrapure. L'eau est traitée par plusieurs méthodes : filtrage sur charbon actif, osmose inverse, ultrafiltration ($< 0,2 \mu\text{m}$) et résines échangeuses d'ions. Les impuretés solides sont donc négligeables, le pH est proche de 6.

II.1.2. Propriétés optiques

L'indice de réfraction de l'eau en fonction de la longueur d'onde a été calculé par [Hale et Querry 1973]. Un ajustement de leurs données entre 200 et 1000 nm par la formule de Cauchy nous donne :

$$n_{\text{eau}}(\lambda_0) = 1,3269 + \frac{1576,2}{\lambda^2} \quad (3.1.)$$

L'ajustement par la formule de Cauchy de quatre valeurs de l'indice de réfraction pour quatre longueurs d'onde proposées pour l'éthanol par [Robertson et Greaves 1911] et pour le n-heptane par [Schwers 1911] conduisent aux expressions (valables entre 300 et 800 nm) :

$$n_{\text{ethanol}}(\lambda_0) = 1,3533 + \frac{3167,3}{\lambda_0^2} \quad (3.2.)$$

$$n_{\text{heptane}}(\lambda_0) = 1,3708 + \frac{5229,4}{\lambda_0^2} \quad (3.3.)$$

Dans les expressions (3.1.), (3.2.) et (3.3.), λ_0 est exprimé en nanomètres.

II.2. Les solides

II.2.1. L'alumine CR6

L'étude du processus d'agglomération a été réalisée à partir de suspensions d'alumine α CR6 produite par la société Baikowski.

Cette poudre d'alumine pure à 99,9 % contient au moins 95 % d'alumine α ; sa surface spécifique, obtenue par application de l'équation B.E.T. aux isothermes d'adsorption d'azote sur la poudre, est de $5,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Pour éliminer des impuretés résiduelles et pour faciliter l'action ultérieure des ultrasons, la poudre industrielle CR6 a été lavée dans de l'éthanol, filtrée à $0,2 \mu\text{m}$, séchée puis broyée dans un mortier. Dans la suite de cette étude, nous utilisons toujours des échantillons de CR6 ayant subi ce traitement préliminaire.

La figure 3.1. présente les répartitions granulométriques en volume et en nombre obtenue par granulométrie laser de la poudre d'alumine CR6 dans de l'eau après un traitement sous ultrasons de 5 minutes identique à celui décrit dans le protocole opératoire.

Un traitement supplémentaire sous ultrasons ne fait plus évoluer la distribution granulométrique.

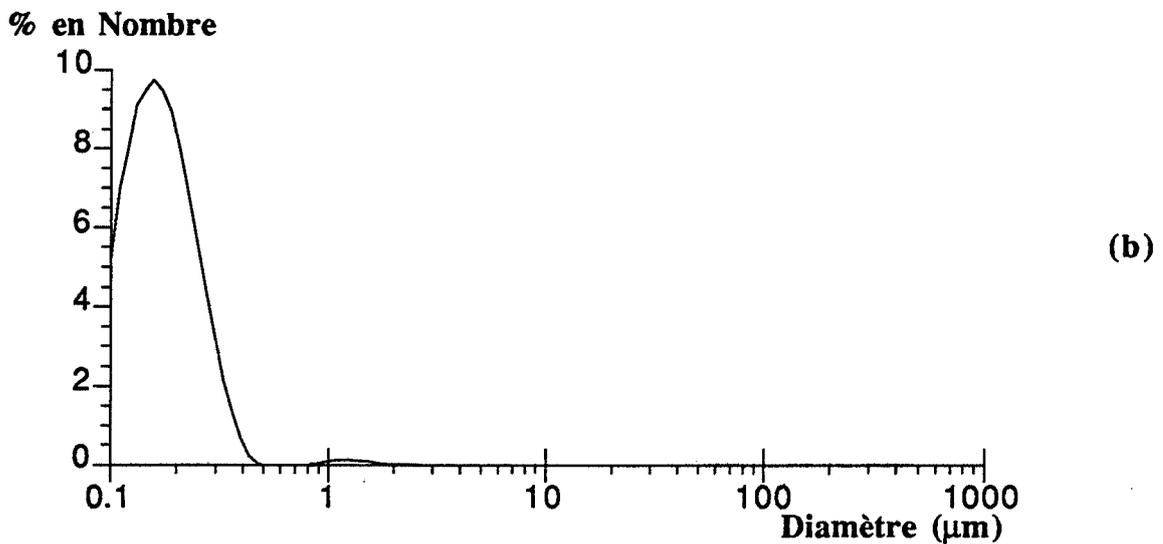
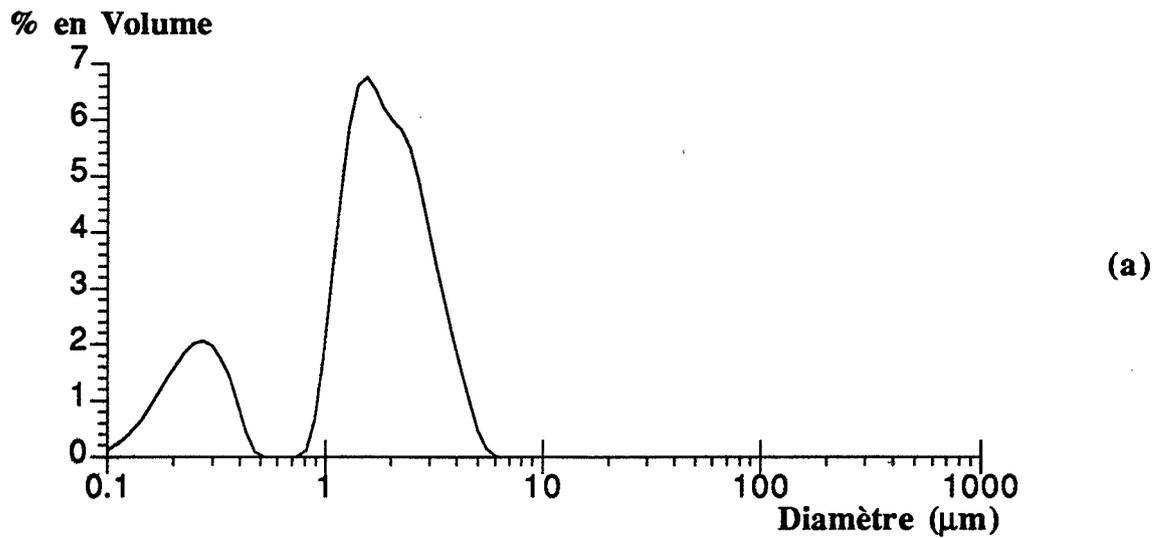


Figure 3.1. : répartition granulométrique de la poudre d'alumine α CR6 dans de l'eau mesurée par granulométrie laser
(a) répartition en volume
(b) répartition en nombre.

Nous avons donc réalisé la dispersion maximale de la poudre d'alumine CR6. La répartition granulométrique de la figure 3.1. est la répartition granulométrique des suspensions alumine CR6/eau que nous avons dans le réacteur à la fin du traitement sous ultrasons (domaine IV, étape 8 de la figure 2.9.). Elle correspond donc à la distribution granulométrique initiale à $t = t_0$ de nos expérimentations.

Nous pouvons observer que la poudre CR6 est constituée d'un très grand nombre de petites particules de diamètre moyen $0,2\ \mu\text{m}$ et de quelques particules ou agrégats plus gros, peu nombreux mais qui représentent une part importante du volume et donc de la masse de l'échantillon.

Ces résultats sont confirmés par l'examen des photographies réalisées au microscope électronique (figure 3.2.).

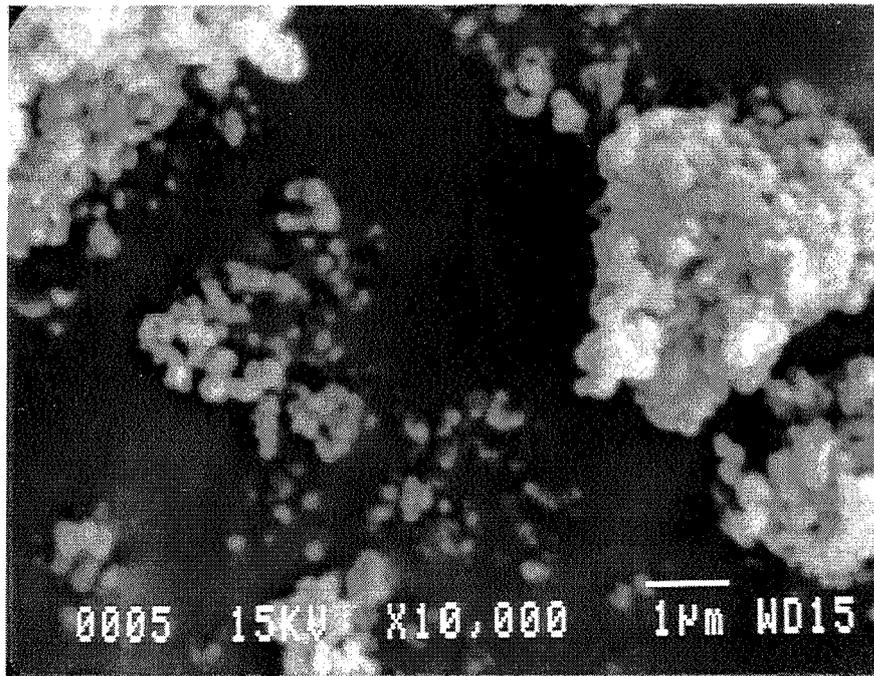


Figure 3.2. : photographie, par microscopie électronique à balayage, de la poudre d'alumine α CR6.

Sur la figure 3.2. réalisée pour un grossissement de $\times 10000$, nous observons des particules primaires agglomérées. Ces particules sont sphériques de diamètre proche de $0,2\ \mu\text{m}$.

Ces agglomérats sont très fragiles et sont détruits pendant l'application des ultrasons dans le réacteur, libérant les particules qui les composent.

La poudre CR6 possède donc une distribution granulométrique bimodale de particules sphériques. La quasi-totalité des particules (plus de 99 %) a un diamètre inférieur à $0,4\ \mu\text{m}$. La deuxième population est composée de particules de diamètre compris entre $1\ \mu\text{m}$ et $5\ \mu\text{m}$.

II.2.2. Les autres alumines α utilisées

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec l'alumine CR6 et pour réaliser des études complémentaires concernant notamment la sédimentation dans le réacteur, nous avons utilisé d'autres poudres d'alumine α , produites par la société Presi comme alumines de polissage. Le fabricant les commercialise en tant que poudres calibrées composées de particules de diamètre donné.

Le tableau 3.2. rassemble les données sur les poudres d'alumines Presi et CR6 : diamètre annoncé par le fabricant, diamètres moyens et écarts types calculés à partir des distributions granulométriques en volume et en nombre, mesurées par granulométrie laser.

alumine α	diamètre moyen en volume (μm)	écart type en volume (μm)	diamètre moyen en nombre (μm)	écart type en nombre (μm)
CR6	1,807	1,12	0,200	0,144
Presi 0,3 μm	2,074	12,9	0,164	0,115
Presi 1 μm	1,603	9,22	0,200	0,143
Presi 3 μm	4,229	2,04	1,967	1,02
Presi 9 μm	7,422	2,84	4,545	1,89
Presi 20 μm	15,69	5,79	9,361	4,38
Presi 40 μm	44,22	16,7	9,417	10,3

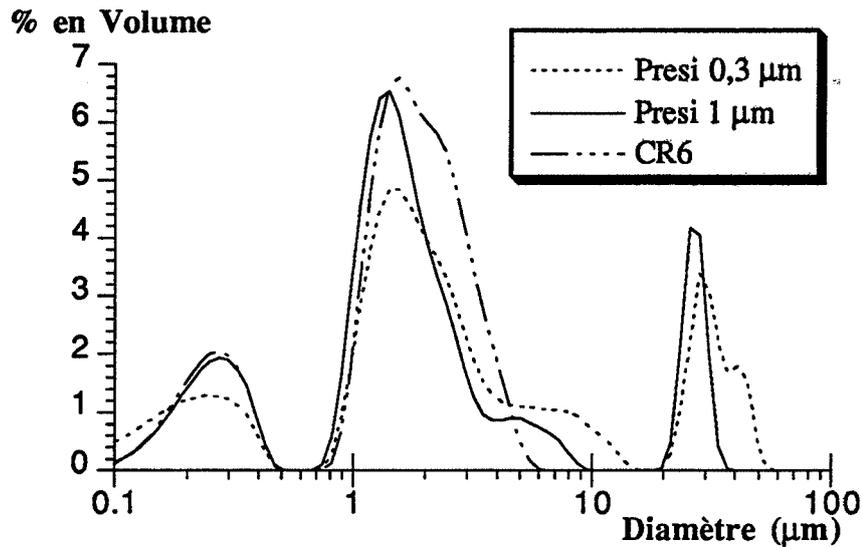
Tableau 3.2. : caractéristiques granulométriques des poudres d'alumine CR6 et Presi.

Le diamètre annoncé par le fabricant correspond au diamètre moyen mesuré en volume, à l'exception de la poudre d'alumine Presi 0,3 μm .

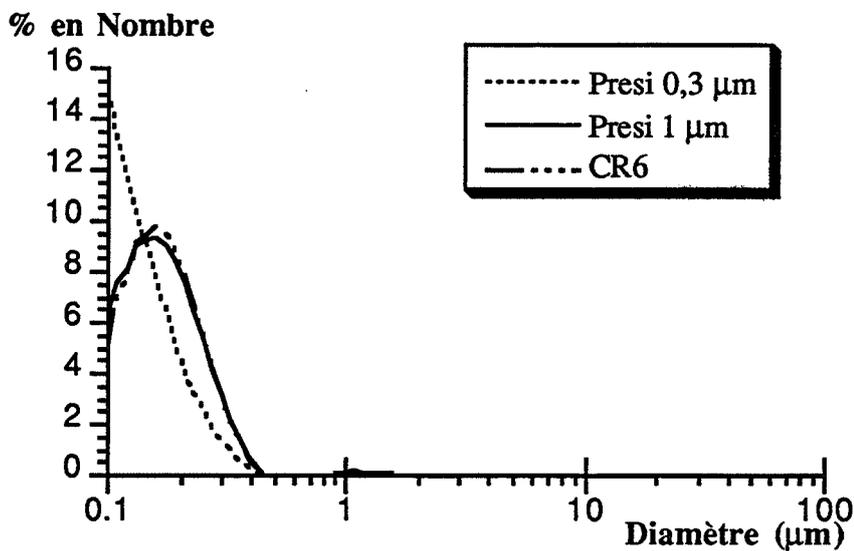
Les figures 3.3a., 3.3b. et 3.4a., 3.4b. présentent les répartitions granulométriques en volume et en nombre, mesurées par granulométrie laser, des poudres d'alumine Presi.

Les figures 3.5. à 3.10. montrent les photographies par microscopie électronique des différentes poudres d'alumine Presi.

La poudre Presi 0,3 μm se compose de très nombreuses petites particules sphériques (0,1 μm) mais aussi de gros agglomérats qui ne disparaissent pas après traitement par ultrasons (figures 3.3a., 3.3b. et 3.5.). Cette poudre est celle qui présente la plus importante polydispersion.



(a)



(b)

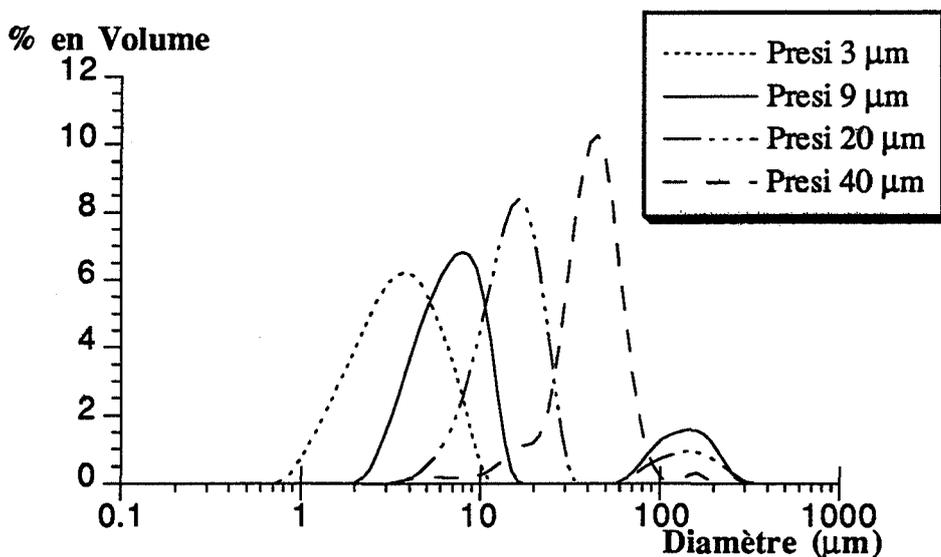
Figure 3.3. : répartition granulométrique des poudres d'alumine α Presi 0,3 μm et 1 μm dans de l'eau mesurée par granulométrie laser

(a) répartition en volume

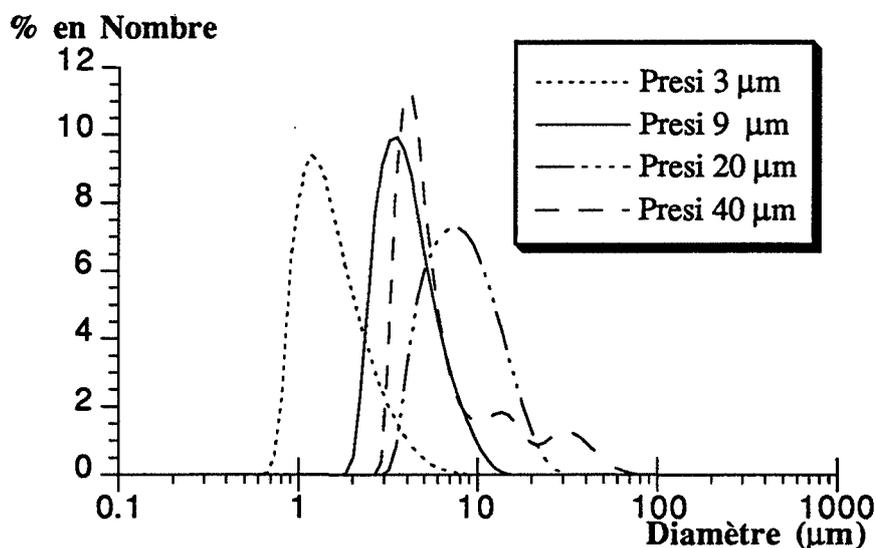
(b) répartition en nombre.

La poudre Presi 1 μm a une distribution granulométrique qui ressemble beaucoup à celle de l'alumine CR6 (figures 3.3a., 3.3b. et 3.6.) lorsque les agglomérats de 30 μm environ (figure 3.3a.) ont été éliminés par un traitement supplémentaire de 5 min aux ultrasons.

Nous utiliserons par la suite cette poudre Presi 1 μm dans l'étude de l'agglomération pour réaliser des comparaisons avec l'alumine CR6.



(a)



(b)

Figure 3.4. : répartition granulométrique des poudres d'alumine α Presi 3 μm , 9 μm , 20 μm , 40 μm dans de l'eau mesurée par granulométrie laser
(a) répartition en volume
(b) répartition en nombre.

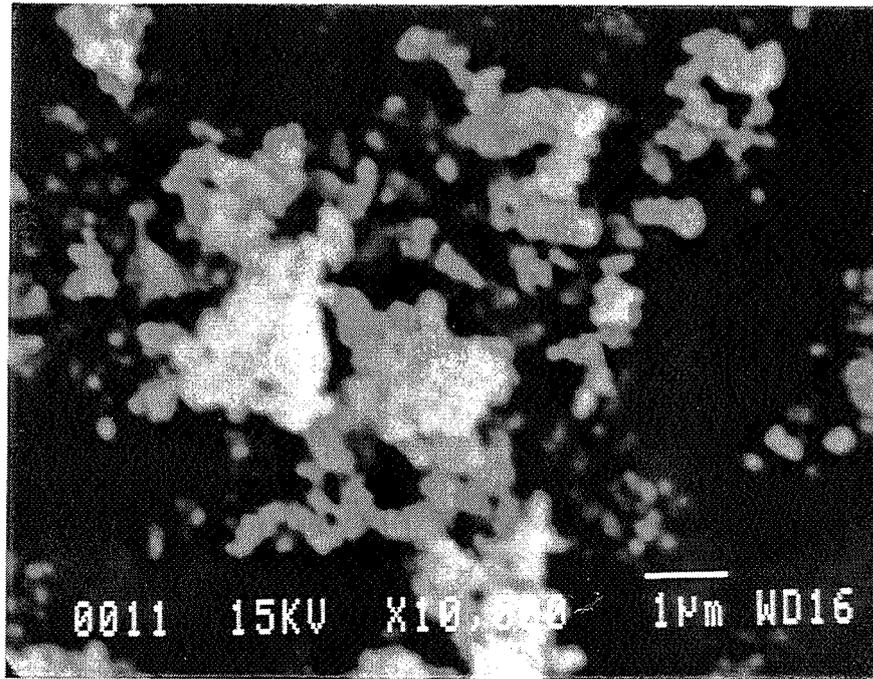


Figure 3.5. : photographie, par microscopie électronique à balayage, de la poudre d'alumine α Presi 0,3 μm .

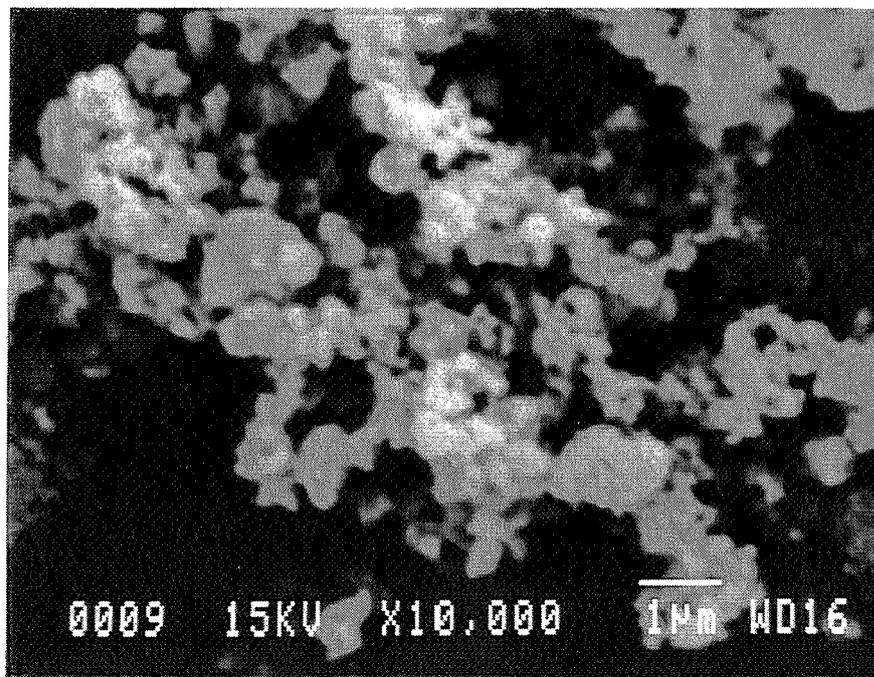


Figure 3.6. : photographie, par microscopie électronique à balayage, de la poudre d'alumine α Presi 1 μm .

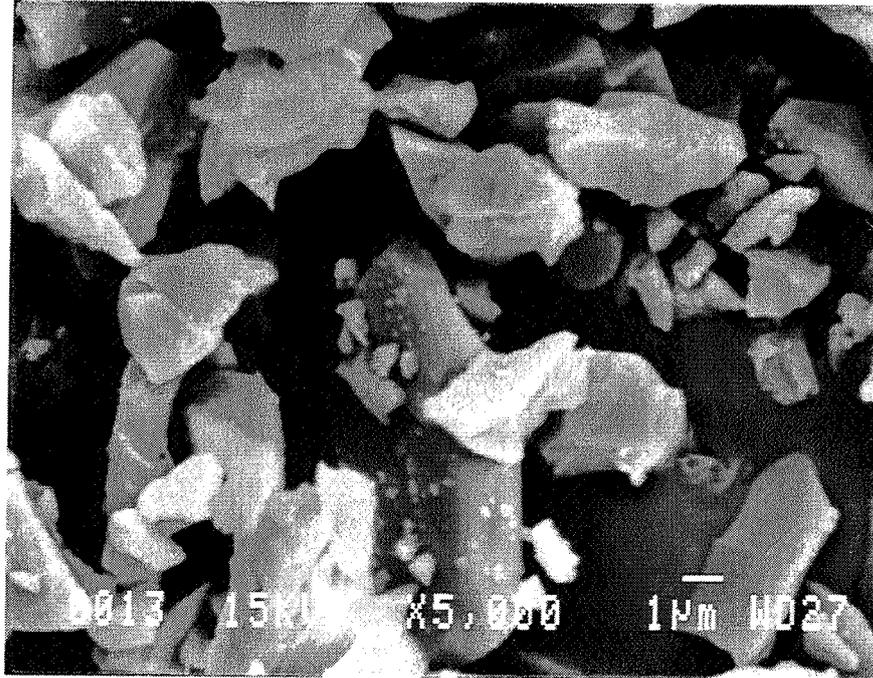


Figure 3.7. : photographie, par microscopie électronique à balayage, de la poudre d'alumine α Presi 3 μm .

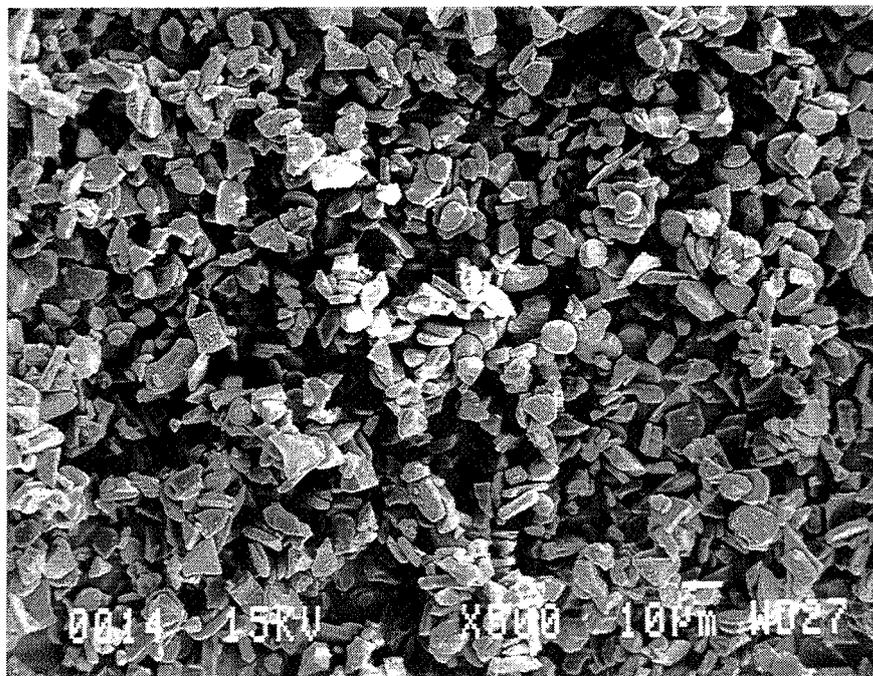


Figure 3.8. : photographie, par microscopie électronique à balayage, de la poudre d'alumine α Presi 9 μm .

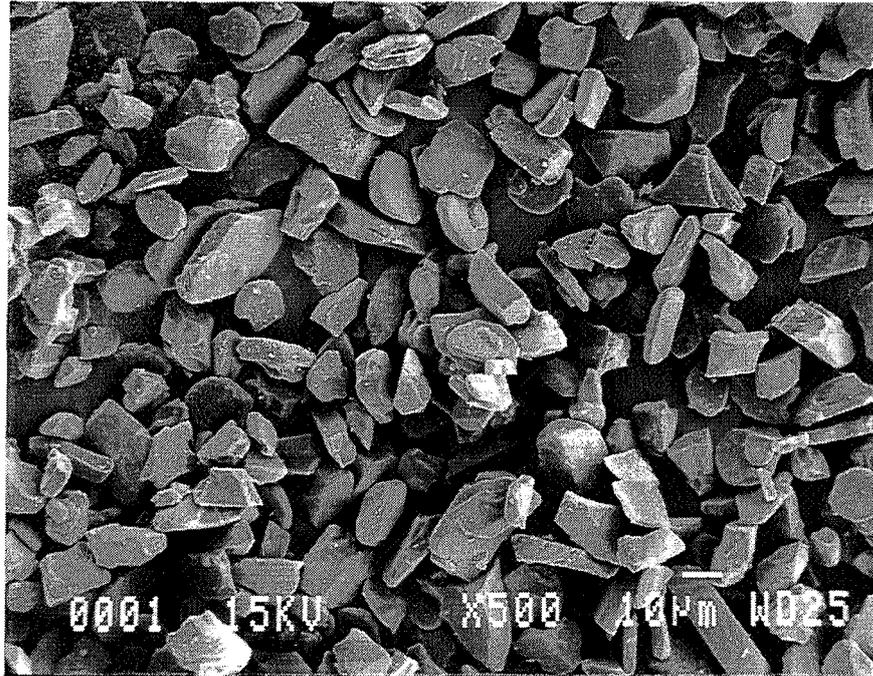


Figure 3.9. : photographie, par microscopie électronique à balayage, de la poudre d'alumine α Presi 20 μm .

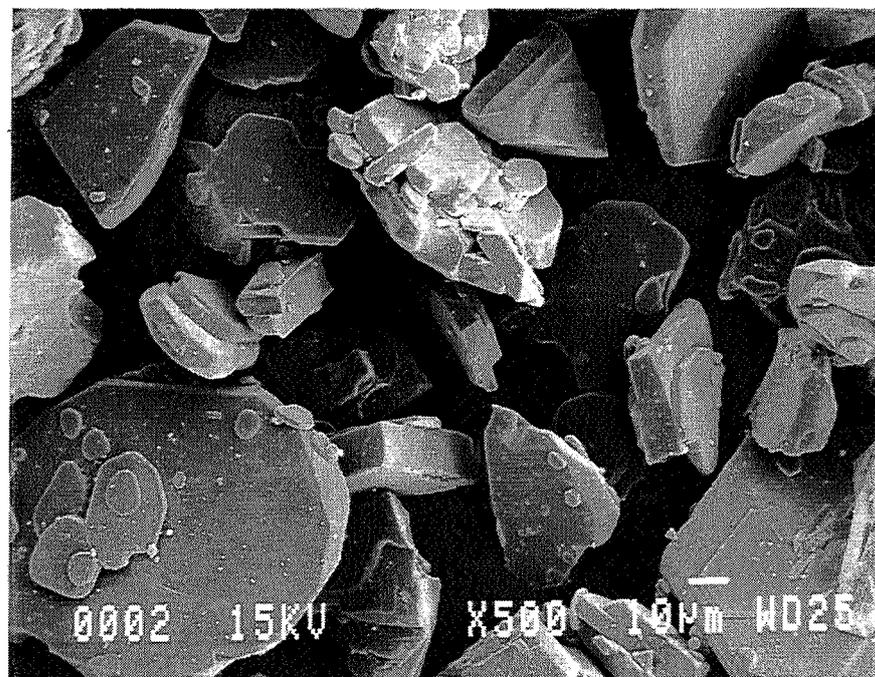


Figure 3.10. : photographie, par microscopie électronique à balayage, de la poudre d'alumine α Presi 40 μm .

Les autres poudres Presi : Presi 3 μm (figures 3.4a., 3.4b. et 3.7.), Presi 9 μm (figures 3.4a., 3.4b. et 3.8.), Presi 20 μm (figures 3.4a., 3.4b. et 3.9.), Presi 40 μm (figures 3.4a., 3.4b. et 3.10.) seront utilisées lors de l'étude de sédimentation.

Ces poudres sont relativement bien monodispersées. La poudre Presi 3 μm présente de plus des particules très anguleuses qui s'éloignent de la forme sphérique.

II.2.3. Point de charge nulle

Lorsqu'une poudre d'alumine α est introduite dans de l'eau, il se crée une charge à la surface de l'alumine qui dépend du pH.

Le mécanisme à l'origine de la création de cette charge a été identifié par [Parks et De Bruyn 1962] et [Yopps et Fuerstenau 1964]. La charge est due à l'hydratation des hydroxydes de surface selon deux équilibres présentés sur la figure 3.11.

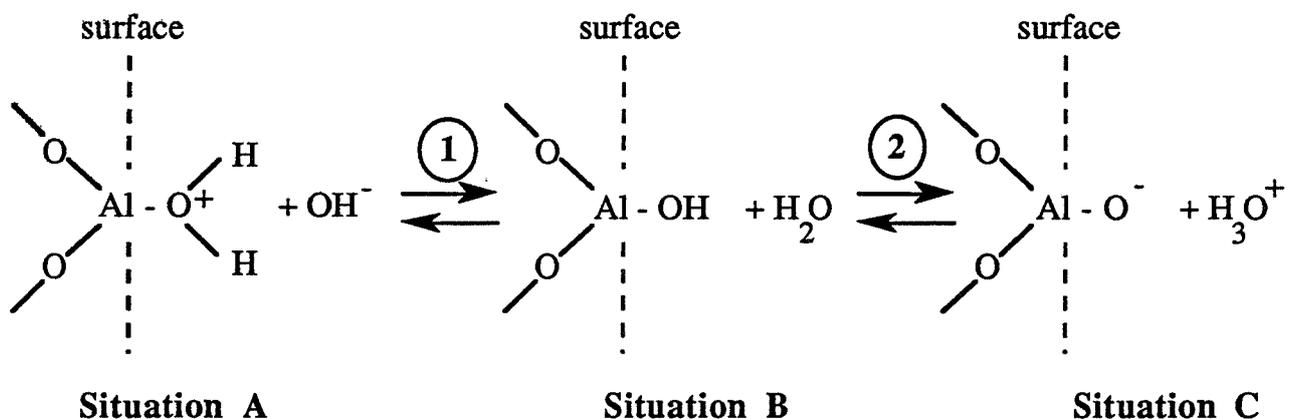


Figure 3.11. : état de surface de l'alumine α .

Les ions H_3O^+ et OH^- sont les ions déterminants pour le potentiel et compte tenu de leur mobilité très importante, ils peuvent diffuser de façon réversible dans la double couche. En s'approchant de la surface de l'alumine, ils peuvent déplacer les équilibres (1) et (2).

Le potentiel zéta d'une suspension d'alumine dans l'eau est donc très sensible aux concentrations des ions H_3O^+ et OH^- , c'est-à-dire au pH.

- * La situation (B) de la figure 3.11. correspond à une charge nulle, à un potentiel zéta nul. La valeur du pH correspondante est appelée point de charge nulle (P.C.N.).
- * Lorsque le pH est inférieur au P.C.N., la surface est chargée positivement (situation (A)).
- * Lorsque le pH est supérieur au P.C.N., la charge surfacique est négative (situation (C)).

Le point de charge nulle du système alumine α eau se situe selon les auteurs entre 8 et 9,5 [Parks et De Bruyn 1962] [Bitting et Harwell 1987].

Cette forte dispersion du P.C.N. selon les études peut s'expliquer par la chimie de la surface de l'alumine par la présence d'impuretés notamment cationiques [Kelso et Ferrazoli 1989].

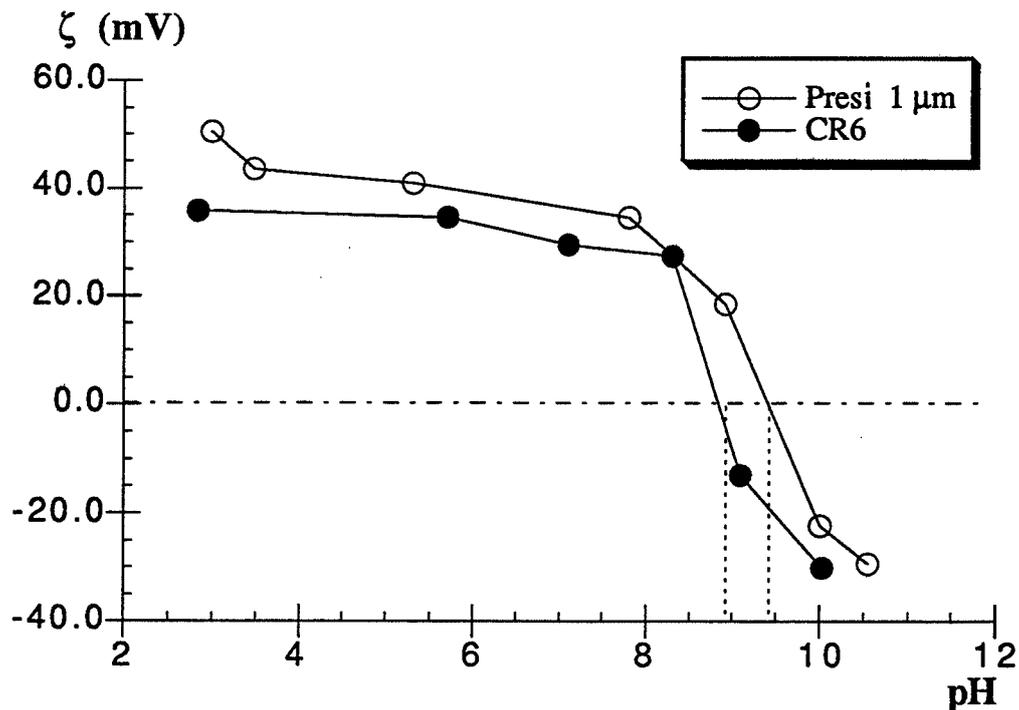


Figure 3.12. : potentiel zéta de suspensions d'alumine CR6 et Presi 1 μm dans de l'eau, en fonction du pH, pour une force ionique de $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Nous avons réalisé une étude du potentiel zéta en fonction du pH pour des suspensions de CR6 et de Presi 1 μm dans de l'eau, dans les mêmes conditions opératoires que les expérimentations d'agglomération dans le réacteur (50 mg de solide dans 500 cm^3 d'eau, pH ajusté avec une solution de NaOH ou de HCl 0,1 M). Pour les mesures de potentiel zéta, nous avons de plus travaillé à force ionique constante 2.10^{-3} M par ajout de NaCl.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.12.

Le point de charge nulle de l'alumine CR6 est mesuré à $\text{pH} = 9$ alors que celui de l'alumine Presi 1 μm est mesuré à $\text{pH} = 9,4$.

Ces valeurs sont très proches des données de la littérature. La figure 3.12. montre que les alumines CR6 et Presi 1 μm ne possèdent pas la même chimie de surface.

II.2.4. Propriétés optiques

L'indice de réfraction de l'alumine α en fonction de la longueur d'onde a été mesuré par [Gervais et Piriou 1974]. Un ajustement par la formule de Cauchy de ces données entre 200 et 1000 nm conduit à (λ_0 exprimé en nm) :

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,7513 + \frac{5686,7}{\lambda_0^2} \quad (3.4.)$$

III. Caractérisation hydrodynamique du réacteur

Pour étudier le régime d'écoulement dans le réacteur, nous avons pu réaliser une étude par anémométrie laser à effet Doppler de notre système, avec la collaboration du Professeur M. Lance (Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Ecole Centrale de Lyon).

L'anémométrie laser à effet Doppler permet de mesurer une composante de la vitesse moyenne tangentielle, radiale ou verticale d'un élément de fluide en mouvement et l'intensité de la turbulence définie par $\sqrt{u^2}$, u étant la fluctuation de vitesse (équation 1.4.).

Les mesures ont été réalisées dans un réacteur ayant la même configuration que celle présentée au § III. du Chapitre 2 (présence des contrepales, de la sonde à ultrasons et de la sonde de turbidité).

Nous avons pu tout d'abord observer que les conditions d'écoulement dans le réacteur ne sont pas totalement homogènes. Il existe des zones fortement turbulentes, comme la zone au voisinage de l'agitateur ou au-dessus de la sonde de la turbidité, et des zones moins turbulentes comme le fond du réacteur ou la zone située juste sous la sonde de turbidité.

A titre d'exemple, nous avons représenté, en fonction de la vitesse d'agitation, la vitesse moyenne radiale (figure 3.13.) et l'intensité de la turbulence (figure 3.14.), mesurées juste au-dessus et juste au-dessous de la sonde de turbidité.

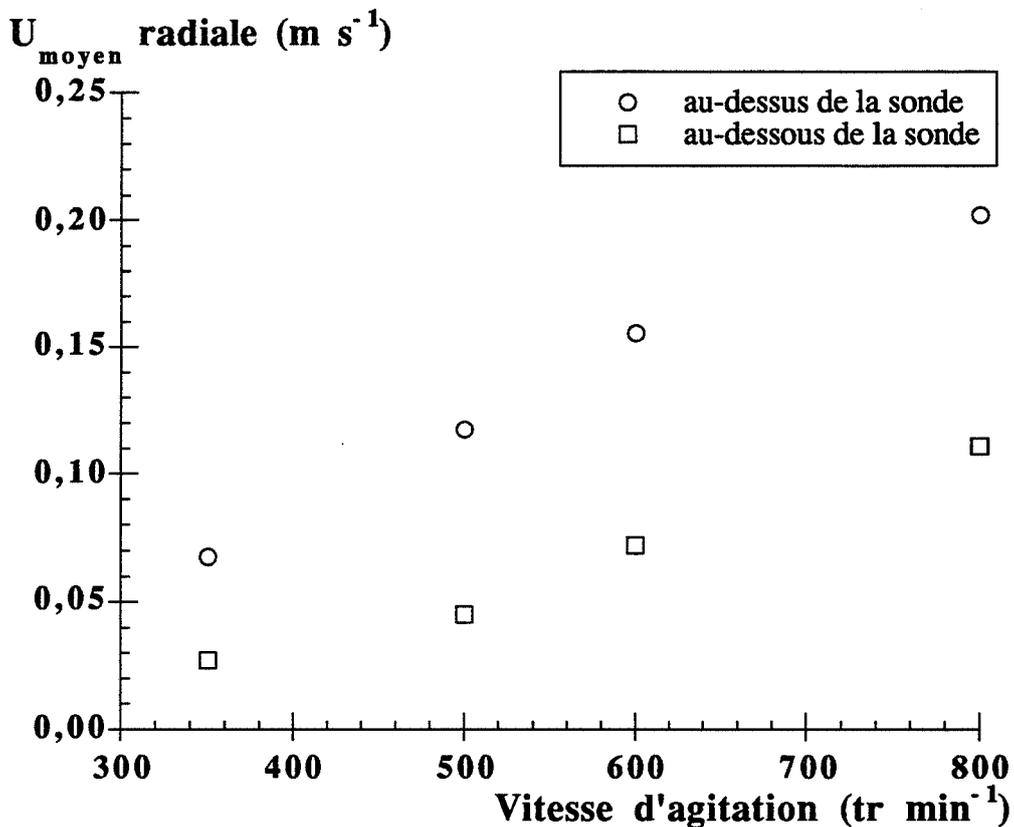


Figure 3.13. : vitesse moyenne radiale en fonction de la vitesse d'agitation, au-dessus et au-dessous de la sonde de turbidité.

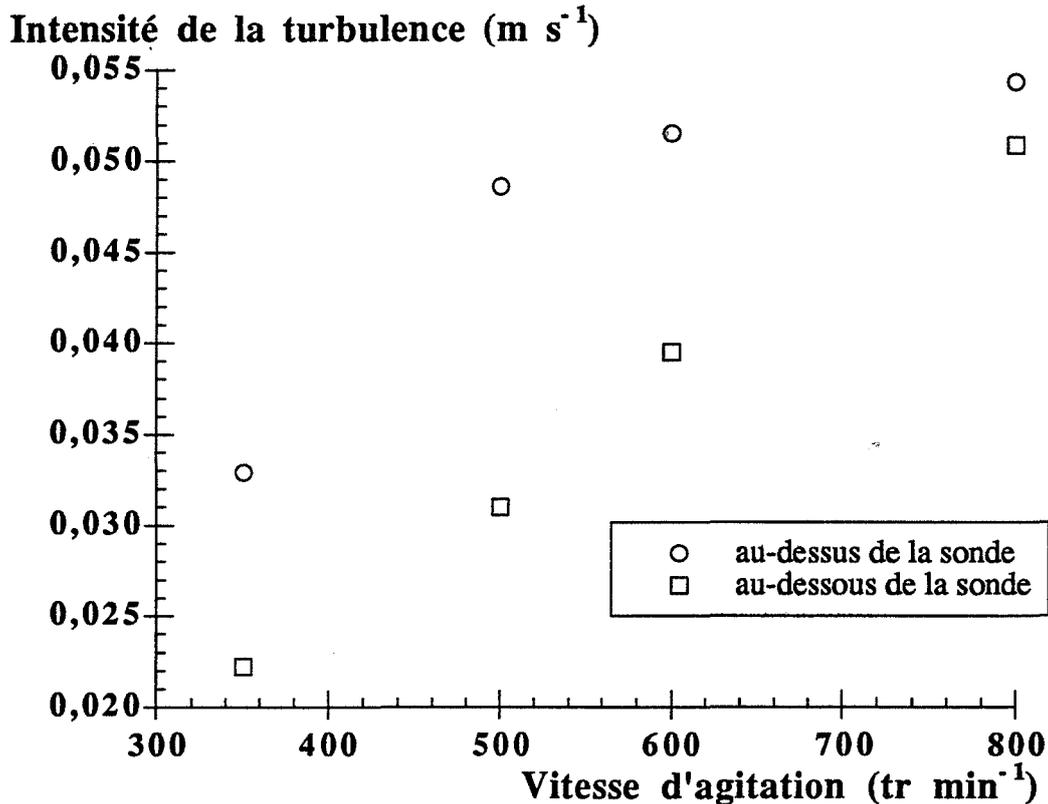


Figure 3.14. : intensité de la turbulence radiale en fonction de la vitesse d'agitation, au-dessus et au-dessous de la sonde de turbidité.

Les intensités de la turbulence, radiale, tangentielle et verticale, mesurées au même point, sont du même ordre de grandeur, ce qui permet d'utiliser l'approximation de l'isotropie locale de la turbulence dans le réacteur (théorie de Kolmogorov).

Nous avons effectué des mesures de la vitesse verticale d'un élément de fluide, en des points situés à proximité de la paroi du réacteur.

La vitesse verticale mesurée est ascensionnelle et croît de façon plus importante pour les fortes vitesses d'agitation que pour les faibles (figure 3.15.).

En faisant l'hypothèse de l'isotropie locale de la turbulence, il est possible à partir d'une analyse de la variation avec le temps de l'intensité de la turbulence, d'évaluer ϵ_m taux moyen de dissipation d'énergie.

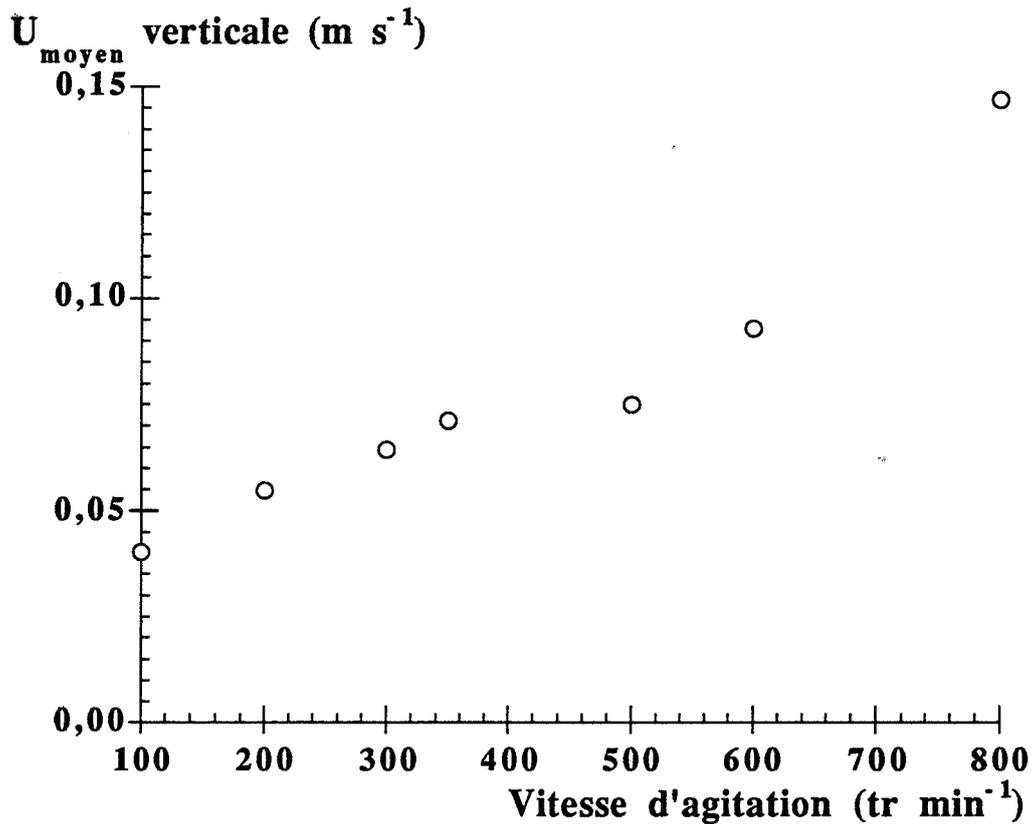


Figure 3.15. : vitesse moyenne verticale en fonction de la vitesse d'agitation, mesurée au bord de la paroi et à 1 cm du fond du réacteur.

A partir des mesures réalisées au-dessus (zone de forte turbulence) et au-dessous (zone de faible turbulence) de la sonde de turbidité, nous pouvons estimer que ϵ_m , dans le réacteur, est compris entre $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-3}$ et $5,80 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2\text{s}^{-3}$.

Les valeurs moyennes de ϵ_m calculées d'après [Baldi et coll. 1978] (équation 1.26.), sont pour notre système comprises entre $3,61 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-3}$ (à 100 tr min^{-1}) et $1,85 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2\text{s}^{-3}$ (à 800 tr min^{-1}).

Les valeurs estimées expérimentalement et celles calculées d'après 1.26. sont sensiblement du même ordre de grandeur.

Les différences peuvent s'expliquer dans le choix des positions de mesure dans le réacteur.

En effet [Baldyga et coll. 1995] font remarquer que ϵ_m varie beaucoup en fonction de la position dans le réacteur.

Aux environs de l'agitateur, dans la zone la plus turbulente qui représente seulement 5% du volume total, ϵ_m est environ 15 fois supérieur à la valeur moyenne de ϵ_m dans le réacteur. Dans le reste du réacteur (95% du volume), ϵ_m vaut seulement un quart de ϵ_m moyen.

Dans la suite, pour les calculs de modélisation (chapitre 4), nous avons choisi d'utiliser, pour calculer ϵ_m , l'expression 1.26. donnée par [Baldi et coll. 1978].

IV. Etude expérimentale de l'agglomération en milieu aqueux

Les expériences que nous avons effectuées pour étudier le processus d'agglomération ont été réalisées avec le montage expérimental et le protocole opératoire décrits au § IV. du Chapitre 2.

Pour la majorité d'entre elles, nous avons utilisé des suspensions de poudre d'alumine CR6.

IV.1. Evolution de la turbidité au cours de l'agglomération

IV.1.1. Résultats généraux

Nous présentons ici l'allure générale de la turbidité en fonction du temps au cours d'une expérience à partir des résultats obtenus sur une suspension de 50 mg de CR6 dans 500 cm³ d'eau à pH 9,5 agitée à 350 tr.min⁻¹ en présence d'un ciel gazeux d'argon.

Nous avons représenté sur la figure 3.16. la turbidité en fonction du temps pour quatre longueurs d'onde.

L'évolution de la turbidité est différente pour les petites et les grandes longueurs d'onde.

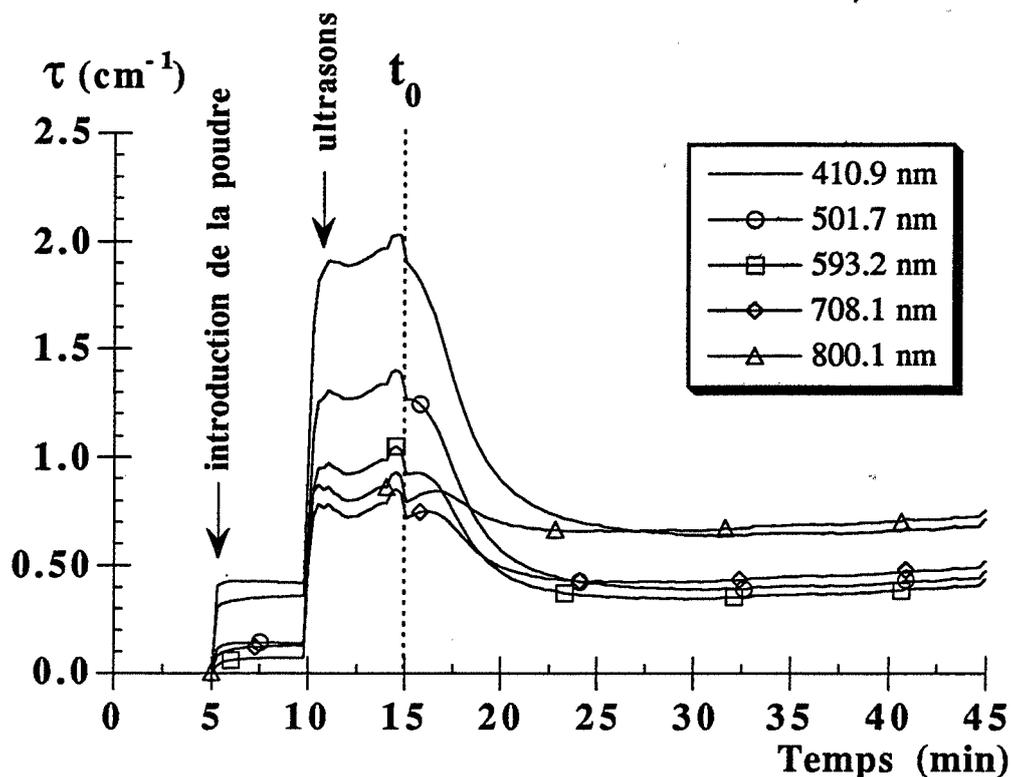


Figure 3.16. : évolution de la turbidité en fonction du temps, d'une suspension de 50 mg de poudre d'alumine CR6 dans 500 cm³ d'eau à pH 9,5 agitée à 350 tr min⁻¹.

Pour les petites longueurs d'onde (360-600 nm), la turbidité initiale à $t_0 = 15$ minutes est importante. Par la suite, la courbe $\tau = f(t)$ chute rapidement et fortement pour atteindre un palier final.

Pour les grandes longueurs d'onde (600-800 nm), la turbidité initiale est plus faible, et au cours du temps la courbe $\tau = f(t)$ peut présenter une légère croissance (figure 3.16., courbes à 708 et 800 nm) puis décroît pour atteindre un palier final.

La valeur de la turbidité correspondant au palier final est sensiblement la même pour toutes les longueurs d'onde.

L'observation de l'évolution au cours du temps du spectre de turbidité ($\tau = f(\lambda)$) confirme ces remarques. La figure 3.17. montre le spectre de turbidité à différents instants.

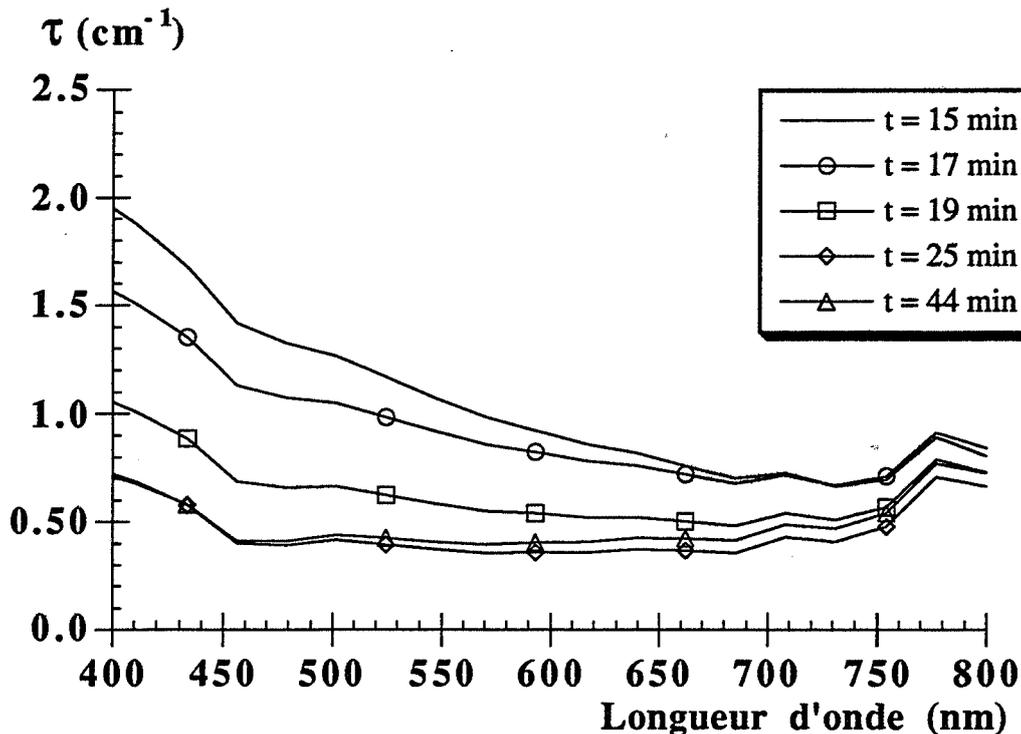


Figure 3.17. : évolution au cours du temps du spectre de turbidité $\tau = f(\lambda)$, d'une suspension de 50 mg de poudre d'alumine CR6 dans 500 cm³ d'eau à pH 9,5 agitée à 350 tr min⁻¹.

Au début de l'expérience ($t_0 = 15$ minutes), la courbe $\tau = f(\lambda)$ est une fonction décroissante de la longueur d'onde. Au cours de l'expérience la forme du spectre s'aplatit.

Ces résultats sont caractéristiques d'un phénomène d'agglomération. Pour permettre une interprétation qualitative, on dira que les particules d'une certaine taille diffusent un rayonnement de longueur d'onde donnée, longueur d'onde qui correspond à la valeur maximum du coefficient d'extinction (cf. § II.3.5. du Chapitre 2).

Après l'application des ultrasons à $t_0 = 15$ minutes, les particules primaires (0,2 μm) de l'alumine CR6 sont toutes dispersées dans le milieu, elles diffusent la lumière préférentiellement aux faibles longueurs d'onde.

Après collision, ces particules vont former des petits agglomérats renfermant quelques particules primaires. Ces agglomérats, étant de taille plus importante, vont diffuser la lumière préférentiellement pour des longueurs d'onde plus grandes. Cela correspond à la légère

croissance observée dans les premiers instants pour les grandes longueurs d'onde. Conjointement, la disparition des particules primaires qui se sont agglomérés entraîne une diminution de la turbidité pour les faibles longueurs d'onde.

Par la suite, en raison de la formation d'agglomérats plus nombreux et plus volumineux et de la diminution du nombre de particules primaires, la turbidité décroît pour toutes les longueurs d'onde et le spectre de turbidité devient plat, forme caractéristique de la présence d'agglomérats de taille importante (hors du domaine de sensibilité) et d'une forte polydispersité (cf. § II.3.5. du Chapitre 2 figures 2.2. et 2.3.).

IV.1.2. Action des ultrasons. Réversibilité de l'agglomération

La figure 3.18. montre l'effet des ultrasons sur les agglomérats de particules d'alumine CR6 formés à pH 9,5 et 350 tr.min⁻¹.

Au cours de l'expérience décrite précédemment, lorsque le palier final a été atteint, nous avons de nouveau appliqué des ultrasons. L'énergie ainsi dissipée dans le liquide casse les agglomérats formés et libère très rapidement les particules primaires. A la fin du traitement sous ultrasons, nous retrouvons les mêmes valeurs de turbidité et la même évolution au cours du temps qu'initialement.

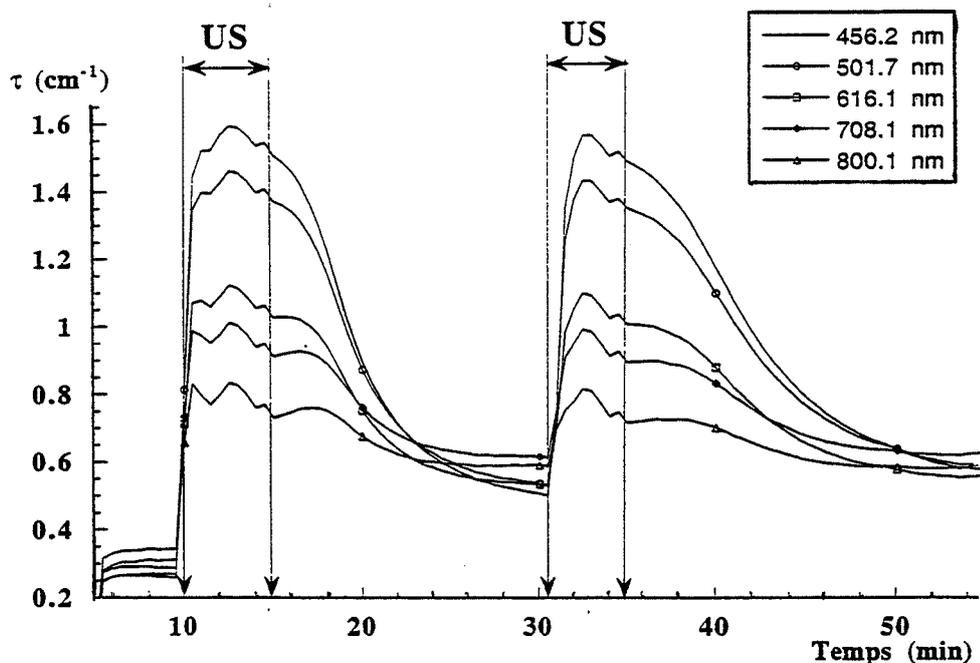


Figure 3.18. : effet des ultrasons sur les agglomérats de particules d'alumine CR6 formés à pH 9,5 et 350 tr min⁻¹.

Nous pouvons en conclure que les agglomérats formés sont fragiles, que les forces de cohésion entre les particules qui les composent ne sont pas suffisantes pour résister à l'effet des ultrasons. Le phénomène d'agglomération de particules d'alumine en milieu aqueux, observé, est donc réversible.

IV.1.3. Répétabilité des expériences

Au cours de l'expérimentation en absence de ciel gazeux d'argon, nous avons observé une bonne répétabilité des expériences réalisées en milieu non aqueux et en milieu aqueux à pH acide. Par contre, en milieu basique, nous avons été confronté à un problème d'irrépétabilité d'autant plus important que la vitesse d'agitation était élevée.

La mesure du pH a permis de déceler une chute importante du pH en cours d'expérience (pH initial : 9,5, pH au bout d'une heure : 7,2).

Le phénomène responsable de cette irrépétabilité et de cette chute de pH est la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans le milieu liquide. Plus la vitesse d'agitation est élevée, plus l'interface liquide-gaz, c'est-à-dire la surface libre du réacteur, est renouvelé rapidement, ce qui entraîne une dissolution de CO₂ plus importante.

Pour pallier ce problème, nous avons doté le réacteur d'un couvercle et créé un ciel gazeux d'argon au-dessus de la surface libre qui permet de maintenir le pH constant tout au long de l'expérience.

La figure 3.19. présente les résultats obtenus dans ces conditions pour trois expériences différentes réalisées à pH 9,5 et 350 tr.min⁻¹. La répétabilité est devenue bonne en ce qui concerne la valeur de turbidité initiale et l'évolution de la turbidité pour des temps supérieurs à $t_0 = 15$ minutes.

Entre les dates $t_1 = 5$ minutes et $t_2 = 10$ minutes, période pendant laquelle la poudre introduite se disperse naturellement dans le milieu liquide, nous observons des valeurs de turbidité différentes. Elles sont dues à l'état initial de la poudre sèche qui peut être plus ou moins agglomérée, et elles disparaissent à la fin de l'application des ultrasons ($t_0 = 15$ minutes).

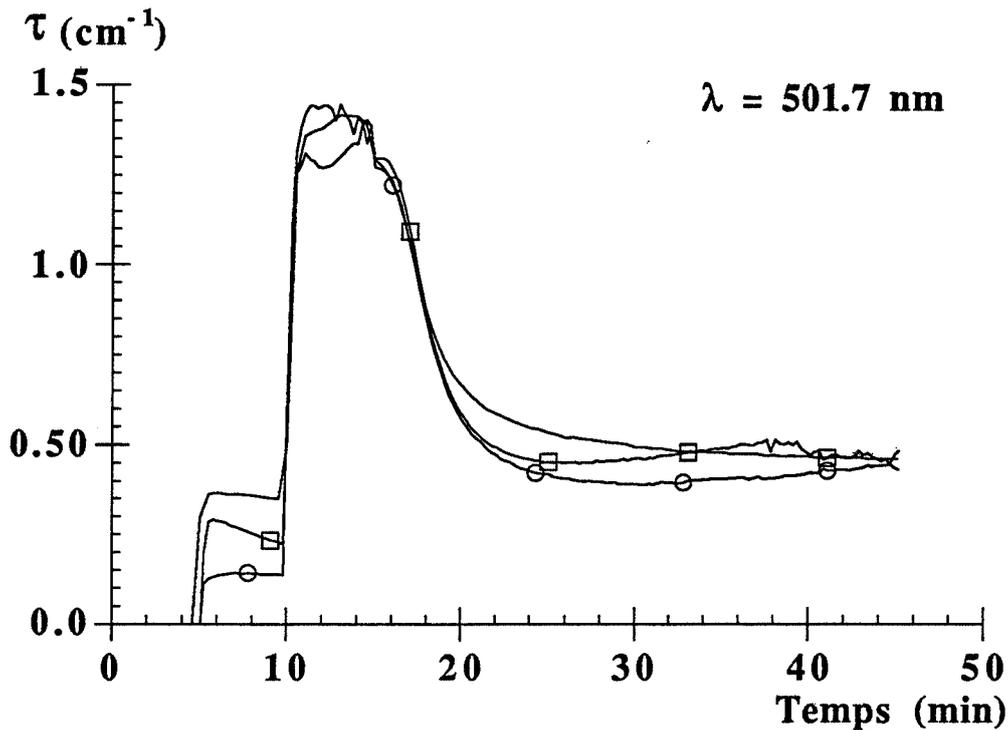


Figure 3.19. : étude de la répétabilité - comparaison de l'évolution au cours du temps de la turbidité à 501 nm de trois suspensions d'alumine CR6, réalisées à pH 9,5 et 350 tr min⁻¹.

Pendant l'application des ultrasons, le niveau de turbidité peut être différent selon les expériences. Si la fréquence d'application des ultrasons et la fréquence de prise de mesure de turbidité sont en phase, la sonde de turbidité détecte les bulles de cavitation créées par les ultrasons, en plus des particules. Dans le cas contraire, la sonde de turbidité ne détecte que les particules.

Comme les bulles de cavitation disparaissent presque instantanément après l'arrêt des ultrasons, elles n'ont aucune influence pour la suite.

IV.2. Influence de la masse de solide

En absence de diffusion multiple ou de diffusion secondaire, la turbidité initiale avant agglomération est proportionnelle au nombre total de particules présentes dans la suspension (équation (2.10.)), c'est-à-dire proportionnelle à la masse de poudre introduite.

Nous avons réalisé des expériences en faisant varier la masse de poudre entre 10 et 80 mg dans 500 cm³ de solution aqueuse pour deux valeurs de pH 8,5 et 9,5 et une vitesse d'agitation constante de 350 tr.min⁻¹

Sur la figure 3.20., nous avons tracé la turbidité initiale (mesurée juste après l'application des ultrasons) à la longueur d'onde de 501 nm, en fonction de la masse de poudre introduite à un pH de 9,5.

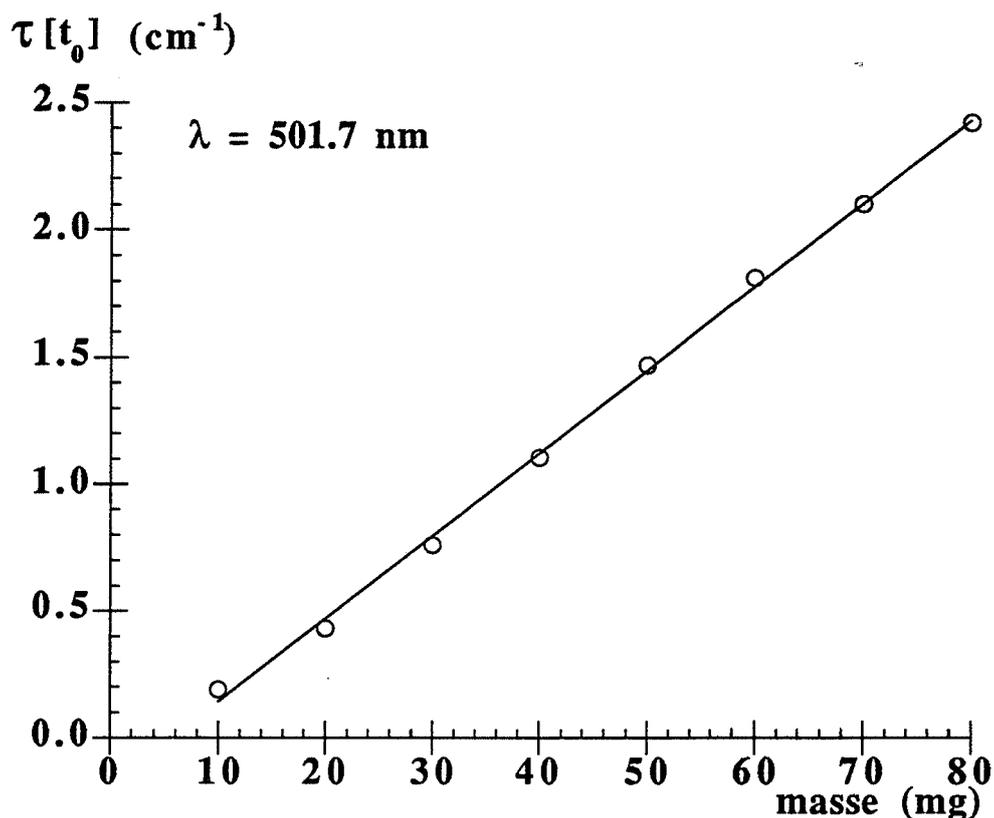


Figure 3.20. : turbidité initiale à 501 nm de suspensions d'alumine CR6 en fonction de la masse introduite à pH 9,5.

La relation de proportionnalité entre la turbidité initiale et la masse est bien vérifiée. Ce résultat est valable quelle que soit la longueur d'onde.

Dans le domaine de concentration en solide étudié correspondant à une fraction volumique de solide comprise entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-5}$, les phénomènes de diffusion multiple et secondaire sont donc négligeables. Ceci est en accord avec [Melik et Fogler 1983].

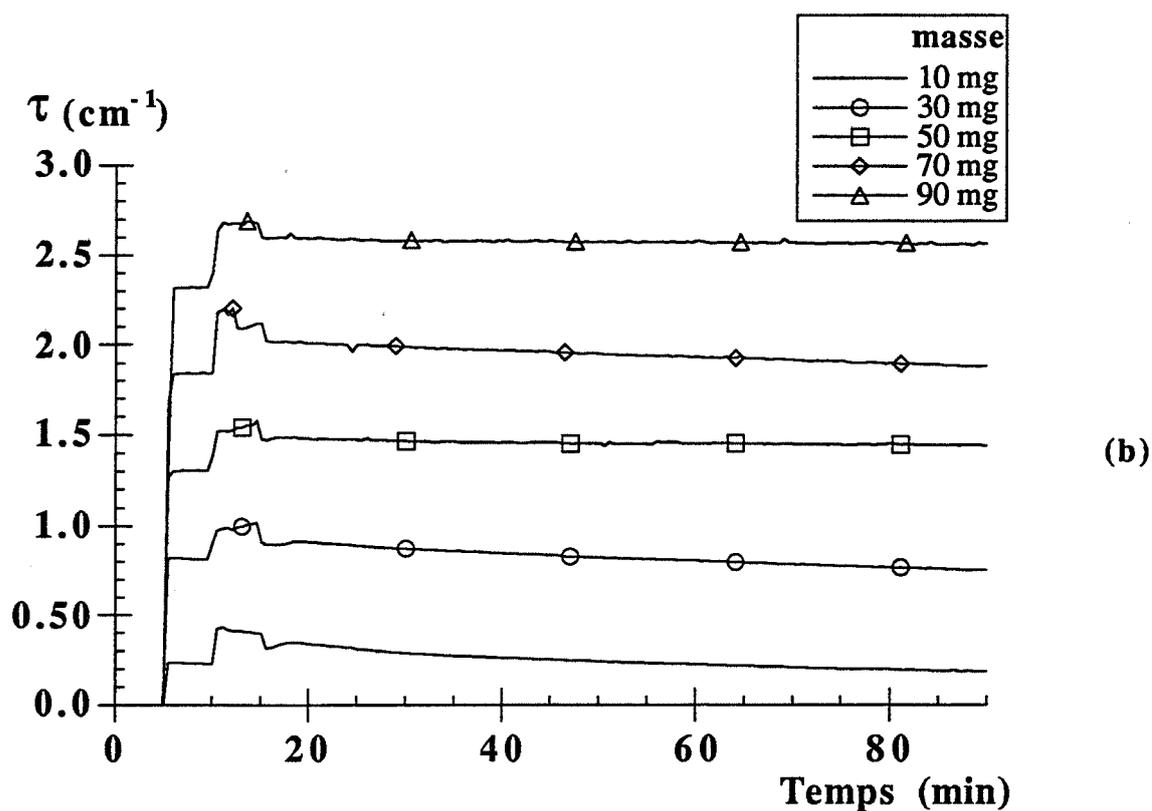
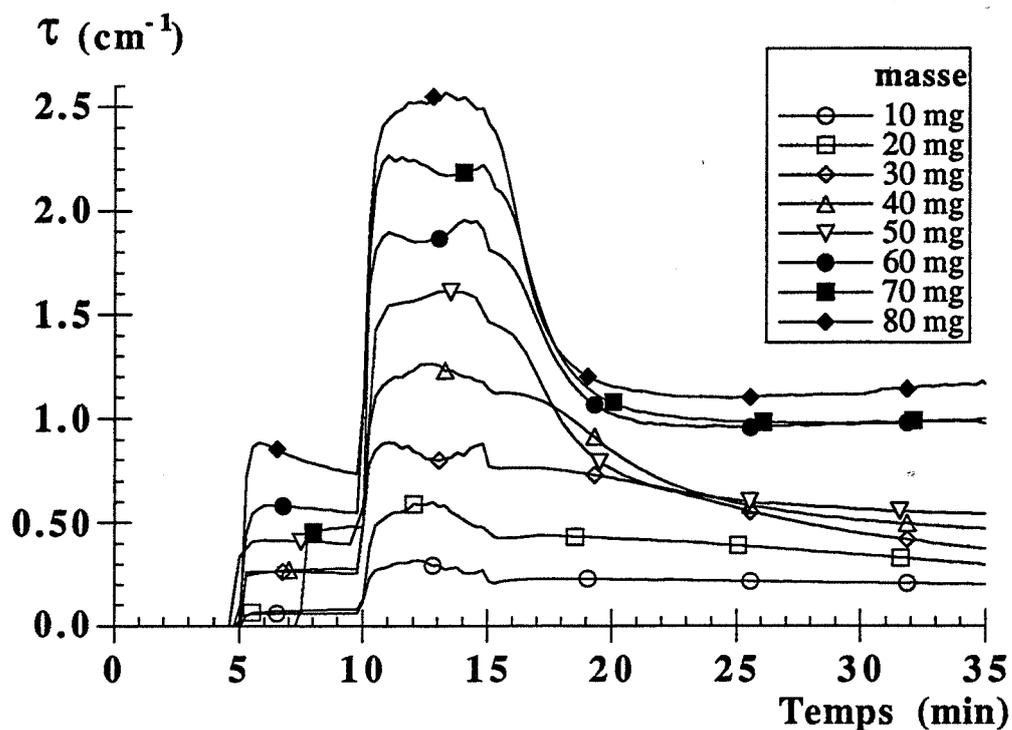


Figure 3.21. : évolution au cours du temps de la turbidité à 501 nm de suspensions d'alumine CR6, agitées à 350 tr min⁻¹, pour différentes masses de solide introduites

(a) pH 9,5

(b) pH 4.

Au-delà de 80 mg dans 500 cm³, le signal mesuré devient trop faible par rapport au bruit. Pour réaliser des mesures fiables, il est alors nécessaire de diminuer le chemin optique (distance de mesure entre les deux lentilles) ou d'augmenter la puissance de la lampe.

La figure 3.21. montre l'évolution au cours du temps de la turbidité à 501 nm en fonction de la masse de solide, pour deux valeurs de pH : pH 9,5 (figure 3.21a.) et pH 4 (figure 3.21b.).

A pH 9,5 (figure 3.21a.), nous remarquons un effet accélérateur de la masse de solide sur la vitesse de chute de la turbidité. Pour de faibles masses, la turbidité évolue peu et très lentement ; pour des masses importantes, la chute est rapide et brutale. Ceci peut s'expliquer en considérant qu'une masse de solide plus importante, c'est-à-dire un nombre de particules primaires plus grand dans la suspension, augmente la probabilité de collision entre deux particules et donc la vitesse d'agglomération, les autres paramètres physico-chimiques ou hydrodynamiques étant maintenus constants.

A pH 4 (figure 3.21b.), l'augmentation de la masse de solide ne provoque aucune modification sur l'évolution de la turbidité avec le temps ; les différentes courbes demeurent parallèles.

L'augmentation de la masse de solide entraîne bien une augmentation de la probabilité de collision entre deux particules, cependant les forces de répulsion qui sont dans ce cas importantes (absence d'évolution de la turbidité avec le temps) ne permettent pas aux particules de rester ensemble après le choc pour former un agglomérat. Les collisions sont très peu efficaces.

IV.3. Influence du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'agglomération de l'alumine en milieu aqueux a été réalisée à partir de suspensions de 50 mg de CR6 dans 500 cm³ d'eau dont le pH a été ajusté par ajout de faibles quantités de solution d'acide chlorhydrique ou de soude 10⁻¹ M.

Nous avons tracé la turbidité à 501 nm en fonction du temps pour différentes valeurs de pH, mesurée dans des suspensions agitées à 350 tr.min⁻¹ (figure 3.22.).

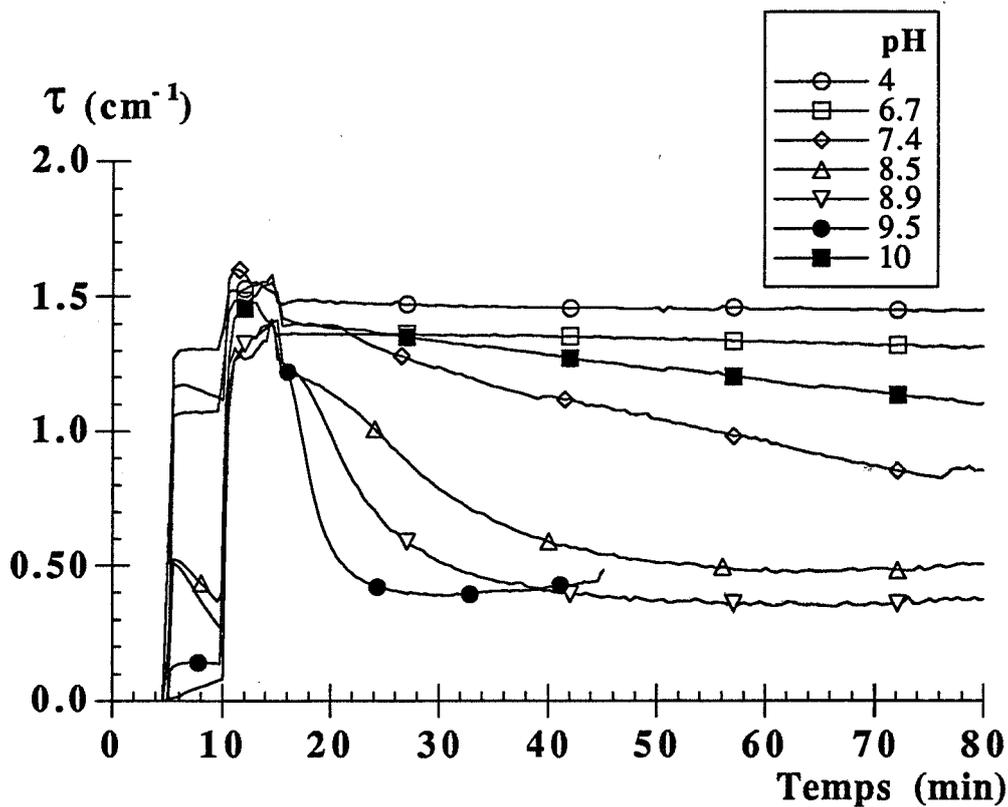


Figure 3.22. : évolution de la turbidité à 501 nm, au cours du temps, pour différentes valeurs de pH, de suspensions d'alumine CR6, agitées à 350 tr min⁻¹.

Nous pouvons distinguer sur ces deux figures trois domaines :

- 1) En milieu acide, la turbidité évolue peu et lentement, l'agglomération est faible.

Plus le pH augmente, plus la chute de turbidité s'accélère, plus l'agglomération devient importante.

La dispersion naturelle par agitation de la poudre (entre $t_1 = 5$ min et $t_2 = 10$ min) est plus importante qu'en milieu basique.

- 2) Dans le domaine de pH [8,5 ; 9,5], la chute de turbidité survient pour des temps très courts et est très brutale pour atteindre un palier final bas qui ne dépend pas du pH.

De visu, nous observons dans le réacteur, un éclaircissement important de la suspension.

Nous sommes en présence d'un phénomène d'agglomération très rapide. La vitesse d'agglomération la plus forte est obtenue à pH 9,5, valeur de pH pour laquelle on observe aussi visuellement la sédimentation des agglomérats au fond de la cuve.

- 3) Pour les valeurs de pH supérieures à 10, la vitesse d'agglomération diminue.

La dispersion naturelle de la poudre est pratiquement inexistante ; une fois introduite dans le réacteur, le solide tombe au fond et y demeure jusqu'au début du traitement par ultrasons.

Ces résultats nous permettent de conclure que :

- * La poudre d'alumine se disperse bien naturellement en milieu acide et pratiquement pas en milieu basique.
- * Il existe un domaine de pH entre 8,5 et 9,5 très favorable à l'agglomération de l'alumine CR6.
- * Pour des milieux aqueux très acides ($\text{pH} \leq 4$) ou très basiques ($\text{pH} \geq 10$), l'agglomération est très lente.

Nous retrouvons très bien les trois domaines précédents lorsque nous nous intéressons à l'évolution du potentiel zéta des suspensions en fonction du pH (figure 3.23.).

Les domaines (1) et (3) pour lesquels la vitesse d'agglomération est très faible, correspondent à un potentiel zéta supérieur en valeur absolue à 15 mV.

Dans le domaine (2) très favorable à l'agglomération, le potentiel zéta en valeur absolue est inférieur à 15 mV.

La valeur du potentiel zéta caractérise donc bien qualitativement l'état de stabilité d'une suspension.

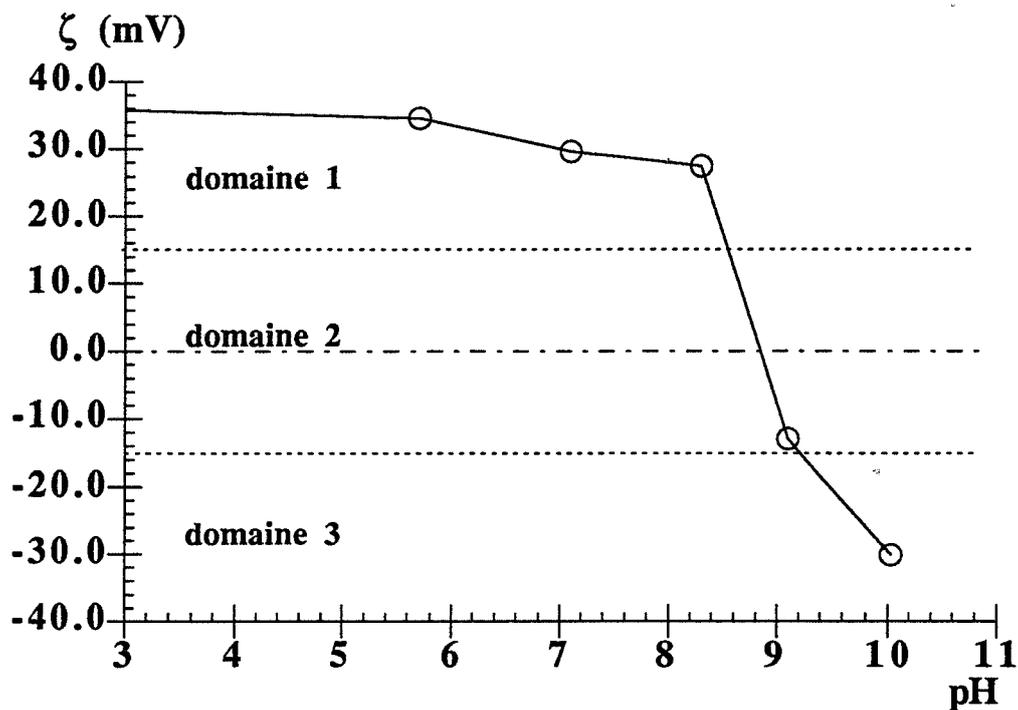


Figure 3.23. : potentiel zéta d'une suspension d'alumine CR6 en fonction du pH.

Certains auteurs s'accordent même pour définir la stabilité d'une suspension selon la valeur absolue du potentiel ζ , comme [Riddick 1967] qui propose :

$ \zeta $ (mV)	Stabilité
0 à 5	Forte agglomération
10 à 15	Seuil d'agglomération
16 à 30	Seuil de dispersion instable
31 à 40	Stabilité modérée
41 à 60	Bonne stabilité
61 à 80	Très bonne stabilité
80 à 100	Stabilité extrêmement bonne

Nos résultats expérimentaux sont globalement en accord avec cette classification. Cependant, le maximum de la vitesse d'agglomération que nous avons obtenu ne correspond pas à un potentiel ζ nul (point de charge nulle), mais à un potentiel zéta légèrement négatif.

Il faut donc être très attentif lorsqu'on utilise le potentiel zéta pour caractériser l'état de stabilité d'une suspension, seul il ne rend pas compte de tous les phénomènes. Dans l'industrie des céramiques, il est fréquemment complété par une mesure de hauteur de sédiments et une étude de viscosimétrie.

IV.4. Influence de la vitesse d'agitation

Les suspensions qui ont été utilisées pour l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation ont été réalisées à partir de 50 mg de poudre d'alumine CR6 dans 500 cm³ d'eau à pH fixé.

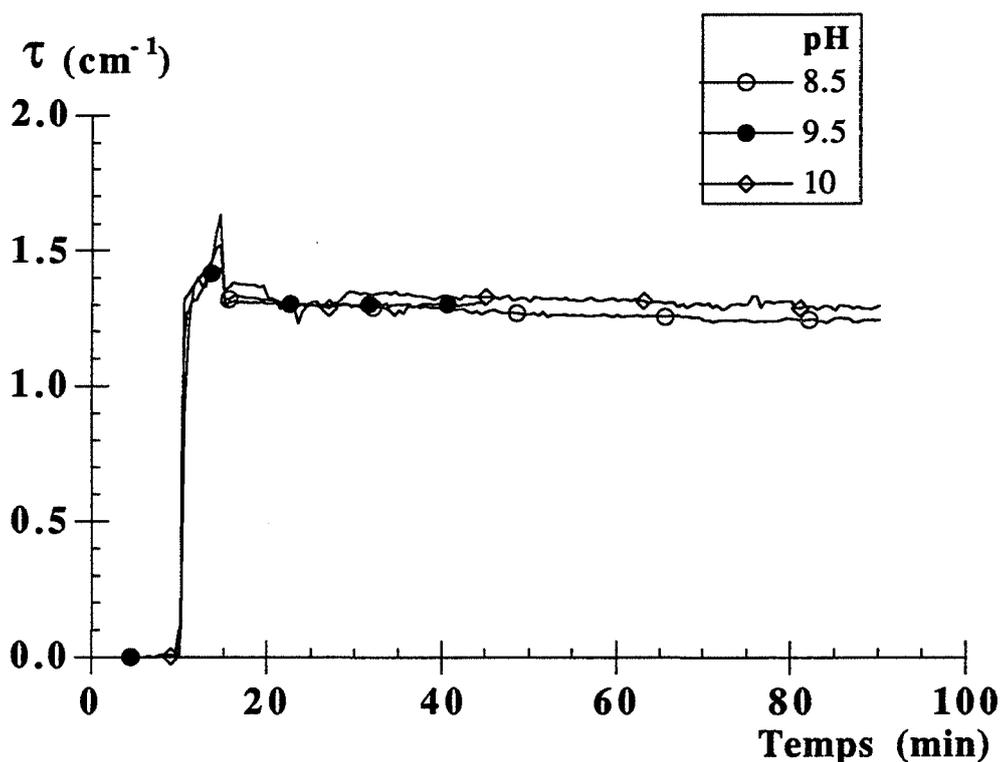


Figure 3.24. : évolution de la turbidité à 501 nm, au cours du temps, de suspensions d'alumine CR6 en milieu tranquille (sans agitation), pour différentes valeurs de pH.

Nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de l'agglomération de suspensions sans agitation. La figure 3.24. montre les courbes de la turbidité à 501 nm en fonction du temps pour différentes valeurs de pH avec une vitesse d'agitation nulle.

Quelles que soient les valeurs du pH, même dans le domaine favorable à l'agglomération, l'agglomération en absence d'agitation est très lente. le signal de turbidité décroît très lentement et est un peu bruité en raison du mouvement brownien des particules.

Nous avons par la suite fait varier la vitesse d'agitation entre 0 et 800 tr.min⁻¹. Nous présentons ici les résultats de l'influence de la vitesse d'agitation pour quatre valeurs de pH (figures 3.25. à 3.28.).

Nous ferons au préalable deux remarques concernant les expériences réalisées pour de fortes vitesses d'agitation :

- * Des vitesses d'agitation supérieures à 600 tr min⁻¹ provoquent l'apparition au niveau de l'agitateur, de bulles d'air qui sont ensuite entraînées par le fluide en mouvement dans tout le réacteur.

Ces bulles perturbent la mesure de turbidité au niveau de la sonde en créant de petites fluctuations du signal de turbidité (bruit).

Comme la taille des bulles (quelques millimètres de diamètre) est très importante par rapport à la taille des particules ou des agglomérats dans la suspension et se situe en-dehors du domaine de sensibilité de la turbidimétrie, les fluctuations du signal de turbidité ne sont pas suffisamment importantes pour masquer l'évolution de la turbidité consécutive aux variations de la distribution de taille des particules. Nous pouvons donc ignorer ces fluctuations.

- * Pour des vitesses d'agitation supérieures à 800 tr min⁻¹, la surface libre de la suspension est animée d'un mouvement suffisamment violent pour provoquer des projections sur les parois et le couvercle du réacteur. Cela provoque une perte de masse de solide et donc une diminution de turbidité.

Cette diminution du signal de turbidité étant incontrôlable, nous avons limité notre étude à des vitesses d'agitation comprises entre 0 et 800 tr min⁻¹.

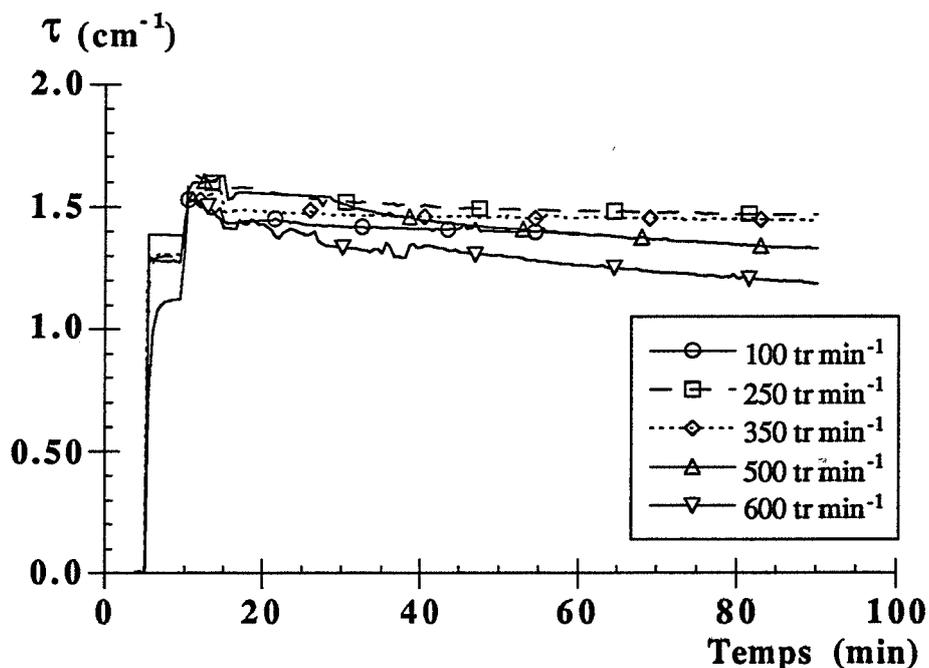


Figure 3.25. : influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution au cours du temps, de la turbidité à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 à pH 4.

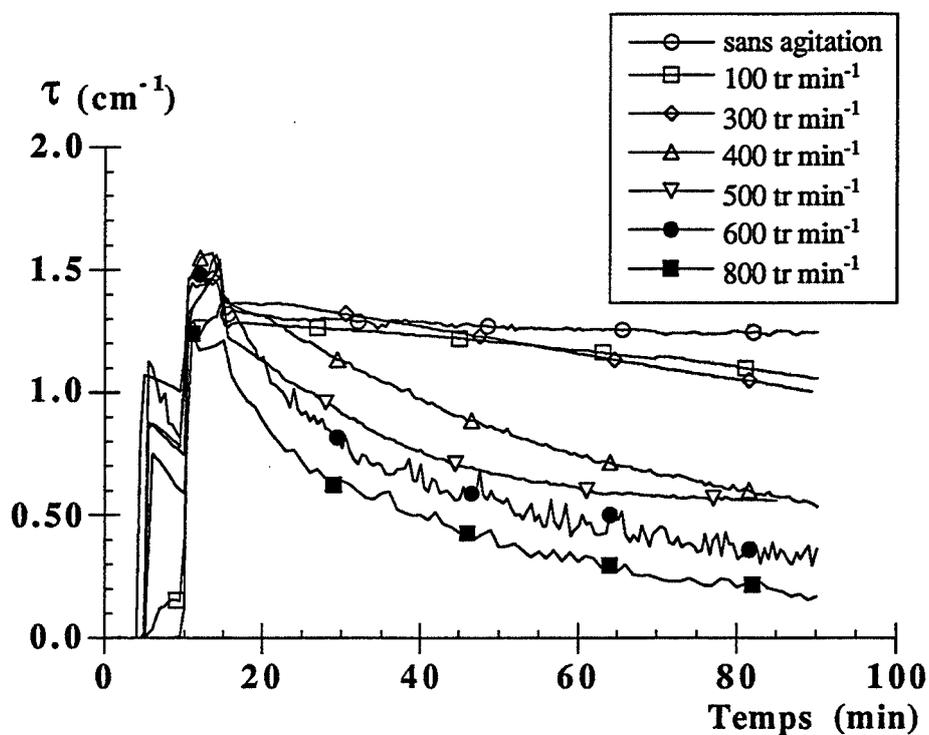


Figure 3.26. : influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution au cours du temps, de la turbidité à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 à pH 8,5.

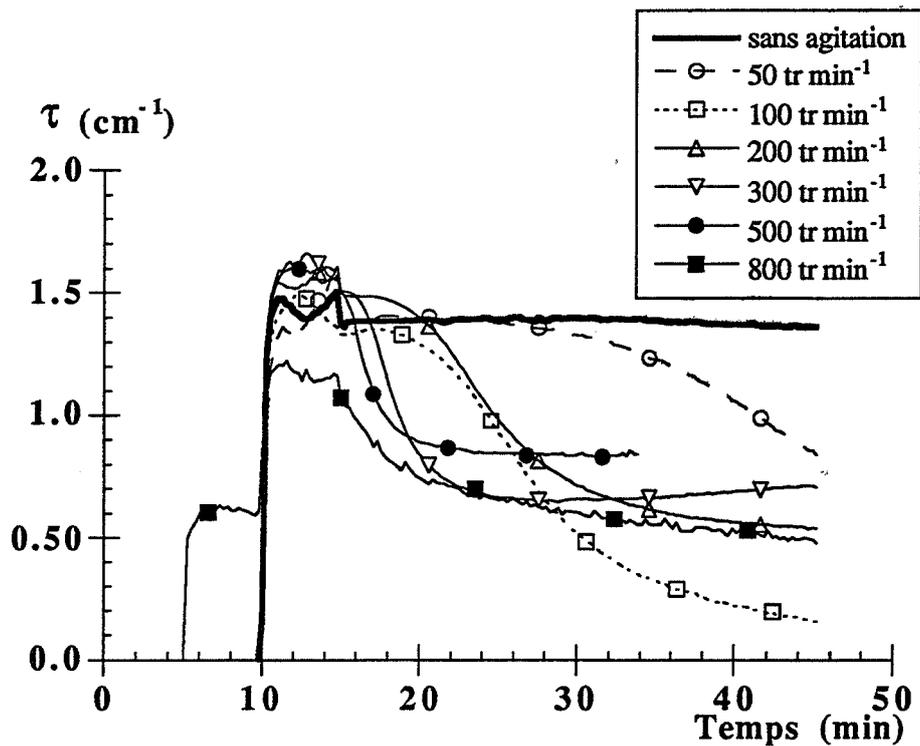


Figure 3.27. : influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution au cours du temps, de la turbidité à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 à pH 9,5.

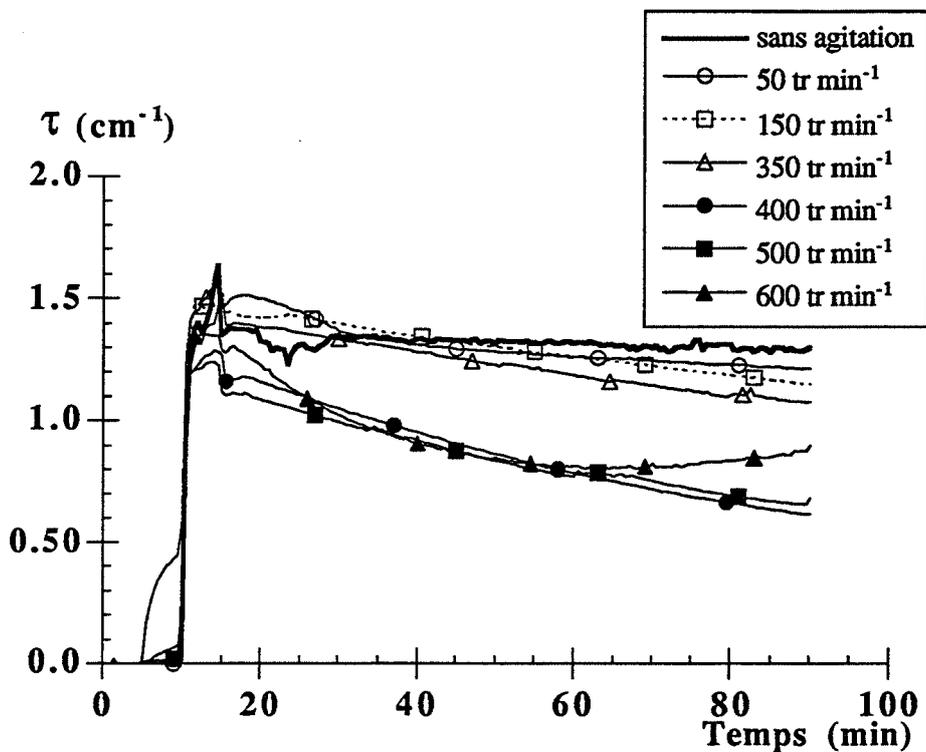


Figure 3.28. : influence de la vitesse d'agitation sur l'évolution au cours du temps, de la turbidité à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 à pH 10.

IV.4.1. Résultats généraux

De façon générale, l'augmentation de la vitesse d'agitation est à l'origine d'une augmentation de la vitesse de chute du signal de turbidité pour des temps supérieurs à $t_0 = 15$ min.

Pour des valeurs de pH hors du domaine favorable à l'agglomération (pH 4, figure 3.25. ou pH 10, figure 3.28.), cette influence est faible, alors qu'elle est très importante pour les valeurs de pH appartenant au domaine favorable à l'agglomération (pH 8,5, figure 3.26., pH 9,5, figure 3.27.).

On peut remarquer sur la figure 3.27. que même une vitesse d'agitation faible (50 tr min^{-1}) provoque une accélération importante de la vitesse de chute de turbidité par rapport à une suspension non agitée.

Dans tous les cas, une vitesse d'agitation élevée est favorable à la dispersion naturelle de la poudre (figures 3.25. à 3.28. pour des temps compris entre $t_1 = 5$ min et $t_2 = 10$ min).

IV.4.2. Agglomération et sédimentation

Pour les expériences réalisées à pH 9,5 et avec des vitesses d'agitation inférieures à 300 tr.min^{-1} , nous avons pu observer visuellement un éclaircissement graduel de la suspension au cours du temps qui débute en haut du réacteur pour s'étendre peu à peu jusqu'au fond. A la fin, tout le solide se trouve déposé au fond du réacteur.

L'observation au microscope optique d'échantillons de solide récoltés au fond du réacteur montre que les particules primaires de la CR6 ont formé des agglomérats compacts de taille importante (entre 10 et 50 μm de diamètre). Ces agglomérats ont sédimenté et sont responsables de l'éclaircissement total de la suspension.

Ces observations visuelles sont confirmées par les mesures de la turbidité en fonction du temps. Sur la figure 3.29., nous pouvons remarquer que pour des vitesses d'agitation inférieures à 300 tr min^{-1} , les courbes $\tau = f(t)$ atteignent un palier final correspondant à une turbidité presque nulle.

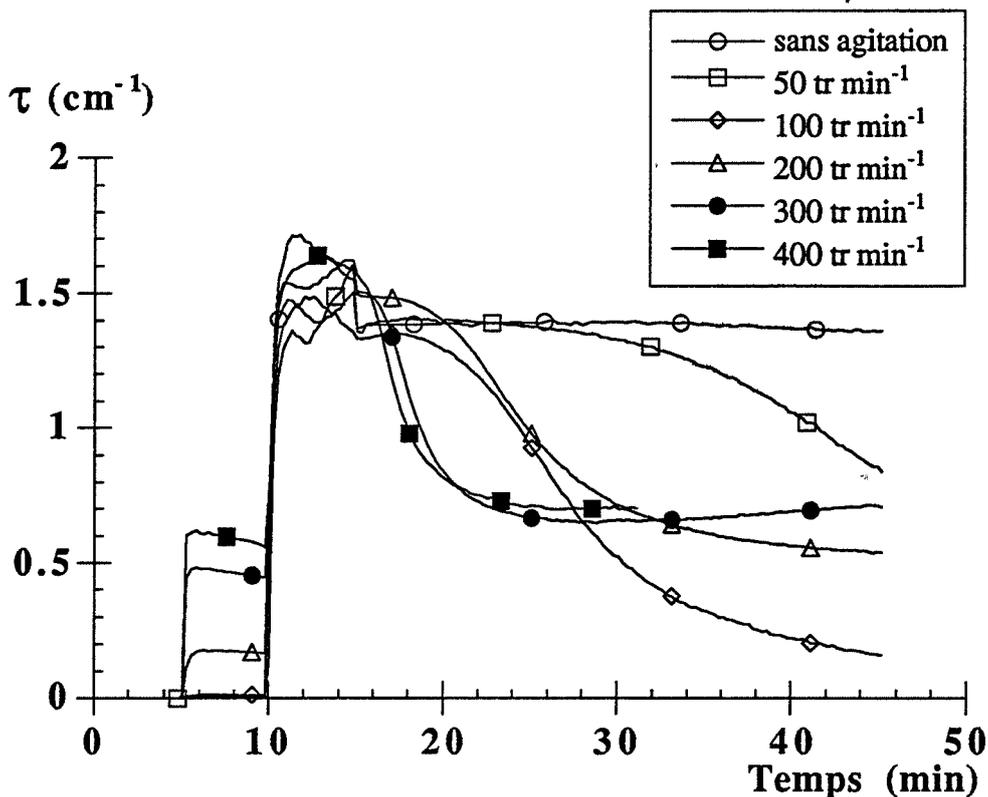


Figure 3.29. : influence des faibles vitesses d'agitation sur les courbes $\tau = f(t)$ à 501 nm de suspensions d'alumine CR6 à pH 9,5.

Pour des vitesses d'agitation supérieures à 300 tr.min⁻¹, nous n'observons pas visuellement d'éclaircissement total de la suspension. Le signal de turbidité atteint un palier final non nul. Il semble même que la turbidité correspondant au palier final est d'autant plus élevée que la vitesse d'agitation est importante.

Le phénomène d'éclaircissement total de la suspension aux faibles vitesses d'agitation n'a pas été observé pour les autres valeurs du pH.

Nous pouvons interpréter ces résultats en envisageant la compétition entre un phénomène d'agglomération des particules d'alumine et un phénomène de sédimentation des agglomérats formés.

A pH 9,5 qui correspond à une des valeurs de pH la plus favorable à l'agglomération de la poudre d'alumine CR6 sous agitation, les particules primaires s'agglomèrent très vite pour former des agglomérats compacts et volumineux.

Pour les vitesses d'agitation inférieures à 300 tr.min^{-1} , les conditions d'écoulement hydrodynamique dans le réacteur ne sont pas capables de maintenir ces agglomérats en suspension. Ils sédimentent donc au fond du réacteur.

Une augmentation de la vitesse d'agitation permet de maintenir en suspension des agglomérats plus volumineux et en même temps accélère leur formation. Ainsi, la turbidité chute plus vite à 100 tr.min^{-1} qu'à 50 tr.min^{-1} (figure 3.29.) et le palier final nul est plus vite atteint à 100 tr.min^{-1} qu'à 50 tr.min^{-1} . A 200 tr.min^{-1} , la chute de turbidité est plus rapide qu'à 100 tr.min^{-1} (agglomération plus rapide), cependant le palier final nul est atteint beaucoup plus lentement (sédimentation des agglomérats formés plus difficile).

Des vitesses d'agitation supérieures à 300 tr.min^{-1} permettent de maintenir en suspension au moins une partie des agglomérats formés (palier final non nul), et plus la vitesse d'agitation est élevée, plus la taille des agglomérats maintenus en suspension est importante, plus la masse totale de solide en suspension est importante, plus le palier final est élevé.

Pour les expériences réalisées pour les autres valeurs de pH, l'agglomération n'est pas suffisamment rapide pour permettre, aux faibles vitesses d'agitation, la formation d'agglomérats de taille suffisante pour sédimenter.

IV.4.3. Influence de la vitesse d'agitation sur la rupture des agglomérats

IV.4.3.1. Variation de la vitesse d'agitation en cours d'agglomération

Dans les systèmes solide-liquide en écoulement turbulent, l'agitation peut favoriser la rupture des agglomérats.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé un échelon de vitesse d'agitation au cours d'expériences d'agglomération.

Pour parvenir à visualiser les phénomènes, nous avons travaillé à pH 7 afin de ne pas se trouver dans des conditions d'agglomération trop rapide.

La figure 3.30. présente les résultats obtenus à partir de deux suspensions (50 mg de CR6 dans 500 cm^3 d'eau à pH 7) agitées à 200 tr.min^{-1} (figure 3.30a.) ou à 400 tr.min^{-1} (figure 3.30b.) pendant 4 heures.

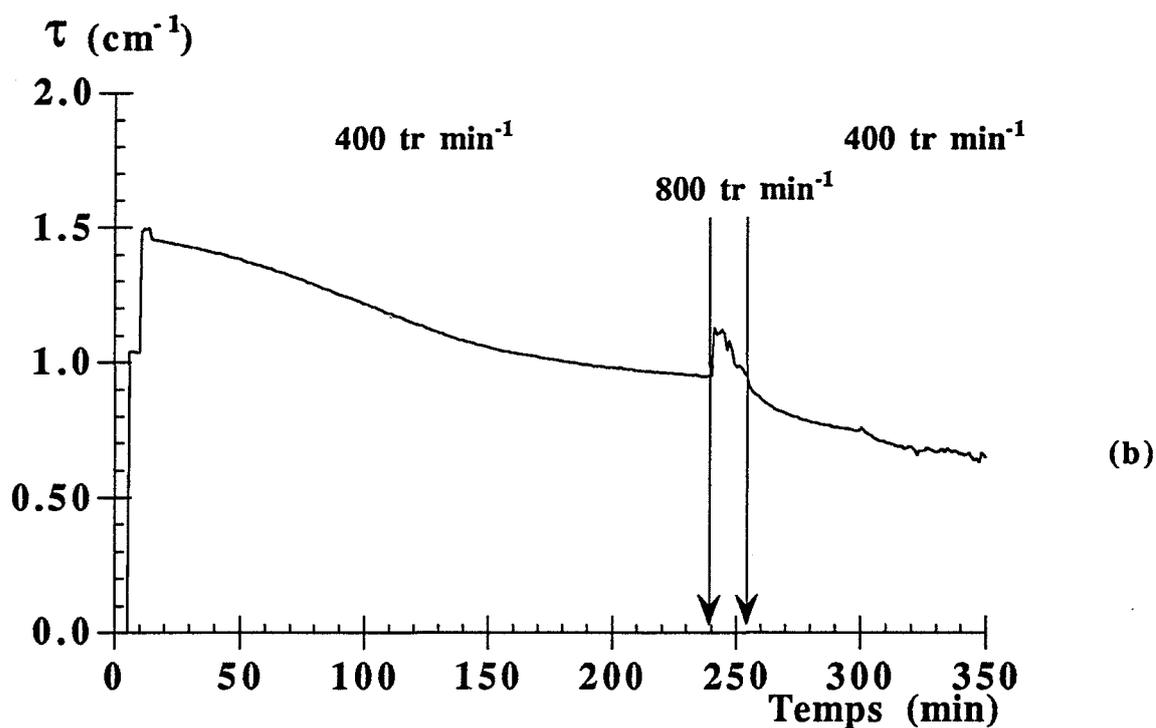
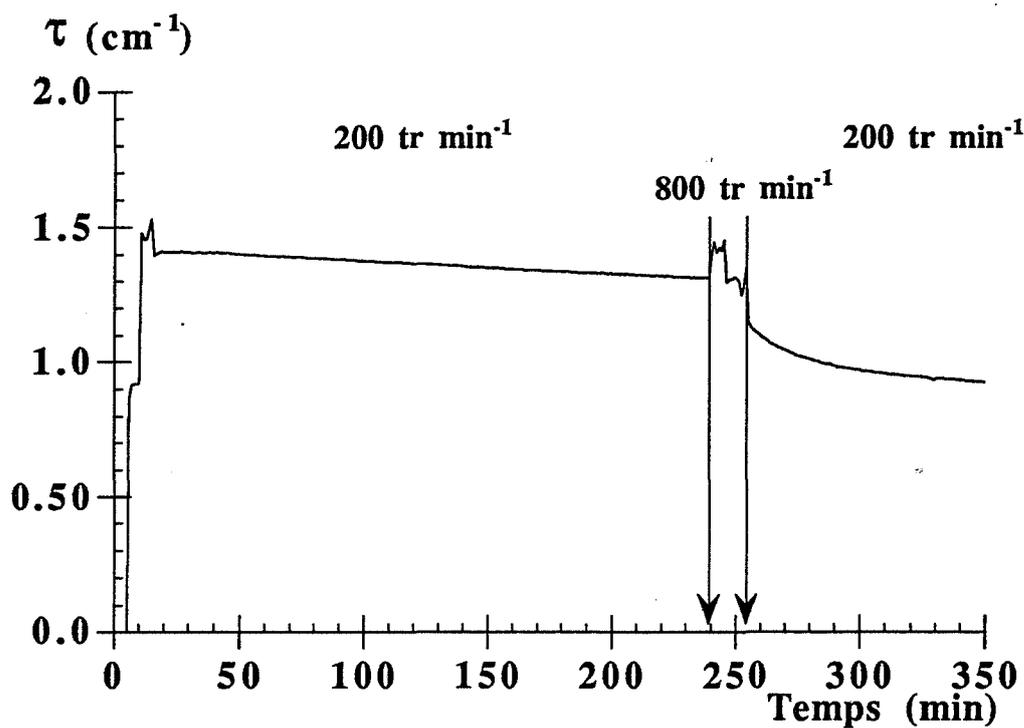


Figure 3.30. : influence d'un échelon de vitesse sur la rupture d'agglomérats formés à pH 7 et à une vitesse d'agitation de :
 (a) 200 tr min^{-1}
 (b) 400 tr min^{-1} .

On augmente alors la vitesses d'agitation à 800 tr.min^{-1} pendant 15 minutes (échelon de vitesse) puis on revient à la vitesse d'agitation initiale.

Nous remarquons pour ces deux courbes que :

1. Au début de l'échelon de vitesse, le signal de turbidité augmente immédiatement. La turbidité est alors pour l'expérience à 200 tr.min^{-1} supérieure et pour celle à 400 tr.min^{-1} très inférieure à la turbidité initiale mesurée à $t_0 = 15$ minutes.

Dans le réacteur, nous avons remarqué l'apparition de bulles d'air provoquée par la forte agitation.

2. Pendant l'échelon, la turbidité diminue pour atteindre juste à la fin une valeur proche de celle du début de l'échelon.
3. Après l'échelon, la turbidité décroît tout d'abord plus rapidement qu'avant l'échelon. Puis, la vitesse de chute de la turbidité diminue progressivement pour retrouver une valeur semblable à celle avant échelon.

Si les agglomérats formés pendant la première phase de l'expérience s'étaient rompus, on devrait constater d'une part pendant l'échelon une augmentation significative de la turbidité et, d'autre part après l'échelon une évolution du signal de turbidité semblable à celle du début de l'expérience.

Ce n'est pas le cas. En effet, l'augmentation, au début de l'échelon de la turbidité qui peut atteindre un niveau supérieur à la turbidité initiale (figure 3.30a.) ne peut pas être due à la rupture des agglomérats mais plutôt à la présence des bulles.

La diminution de la turbidité au cours de l'échelon malgré la présence de bulles ne peut s'expliquer que par la formation d'agglomérats très favorisée par la vitesse d'agitation importante (800 tr.min^{-1}).

Ainsi, l'augmentation de la vitesse d'agitation au cours de l'échelon ne provoque pas la rupture des agglomérats formés à pH 7, mais au contraire accélère l'agglomération et favorise la formation d'agglomérats plus volumineux. La présence de ces gros agglomérats dans la suspension explique alors très bien l'évolution ultérieure de la turbidité lorsque l'on revient à la

vitesse d'agitation d'origine. En effet, ces gros agglomérats formés à 800 tr min^{-1} ne peuvent plus être maintenus en suspension à des vitesses d'agitation très inférieures. Ils sédimentent, ce qui provoque une accélération de la chute de turbidité. Au fur et à mesure qu'ils tombent au fond du réacteur, la suspension se retrouve dans un état proche de celui avant échelon (avec une certaine quantité de solide en moins) et va se comporter comme précédemment.

IV.4.3.2. Variation de la vitesse d'agitation après sédimentation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur la rupture des agglomérats formés à pH 9,5, pH correspondant à une agglomération très rapide, nous avons attendu l'éclaircissement total de la suspension à une vitesse d'agitation de 100 tr.min^{-1} , puis nous avons augmenté progressivement la vitesse d'agitation.

Sur la figure 3.31., nous avons représenté l'évolution de la turbidité en fonction du temps pour quatre longueurs d'onde différentes.

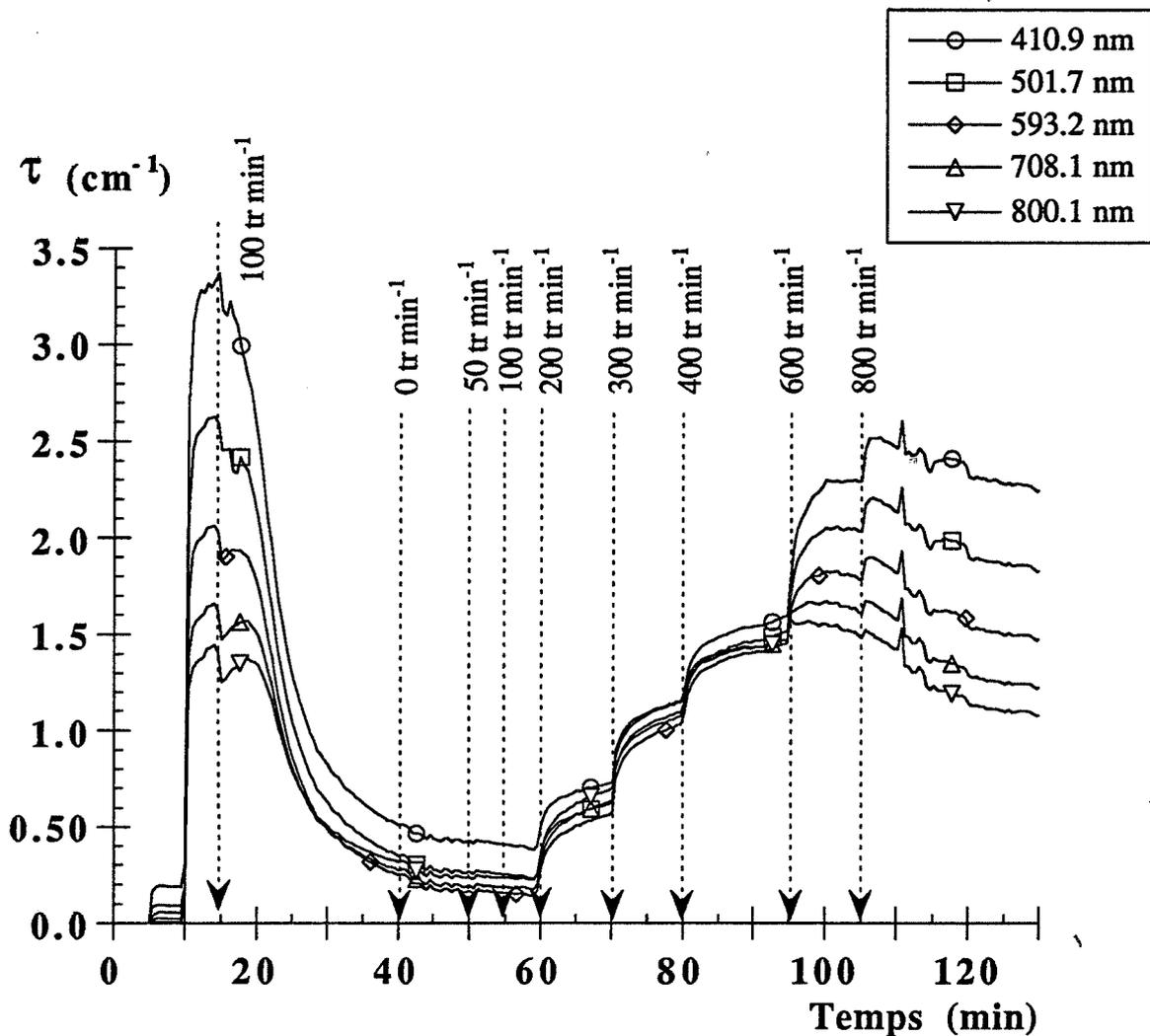


Figure 3.31. : influence d'un changement de vitesse d'agitation, après sédimentation des agglomérats formés à pH 9,5 et 100 tr.min⁻¹.

Après application des ultrasons ($t_0 = 15$ minutes), la suspension évolue à une agitation de 100 tr min⁻¹. Comme nous l'avons vu précédemment, la turbidité dans ce cas chute rapidement et atteint un palier final presque nul consécutif à la sédimentation des agglomérats formés.

A $t = 60$ minutes, le palier final est quasiment atteint ; on augmente alors progressivement la vitesse d'agitation.

Jusqu'à 600 tr min⁻¹, la turbidité augmente par palier, de la même façon pour les différentes longueurs d'onde. La forme du spectre de turbidité n'évolue pas. L'augmentation de

la vitesse d'agitation a donc pour conséquence la remise en suspension d'une partie des agglomérats formés dans la première phase.

A partir de 600 tr min^{-1} , l'augmentation de la turbidité est très différente selon les longueurs d'onde ; le spectre de turbidité qui était un spectre "plat" caractéristique d'agglomérats supérieurs à $10 \mu\text{m}$, retrouve une forme proche de celle qui le caractérisait à $t_0 = 15$ minutes et qui dénote la présence de particules ou d'agglomérats beaucoup plus petits (inférieurs à $1 \mu\text{m}$ de diamètre). Il y a donc rupture des agglomérats formés dans la première heure de l'expérience.

IV.4.3.3. Conclusion

L'absence de rupture des agglomérats formés à pH 7 et la rupture de ceux formés à pH 9,5 lorsque l'on applique de fortes vitesses d'agitation peuvent s'expliquer de deux façons :

- soit les agglomérats formés à pH 7 sont plus cohésifs que ceux formés à pH 9,5 (influence des conditions physico-chimiques) ;
- soit les agglomérats formés à pH 9,5 sont plus gros que ceux formés à pH 7, suffisamment gros pour être soumis à des forces de cisaillement importantes par les petits tourbillons turbulents créés aux fortes vitesses d'agitation.

La deuxième explication nous semble plus vraisemblable dans notre cas. En effet, nous observons la sédimentation des agglomérats formés à pH 9,5, ce qui n'est pas le cas à pH 7. Or, le phénomène de sédimentation, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, dépend des conditions hydrodynamiques et non des conditions physico-chimiques.

Nous pouvons donc conclure que :

- Une vitesse d'agitation de 800 tr min^{-1} ne provoque pas la rupture des agglomérats formés à pH 7 sous une agitation plus faible.
- Les agglomérats formés à pH 9,5 à faible vitesse d'agitation peuvent se rompre en fragments de petite taille lorsqu'on applique une agitation de vitesse supérieure à 600 tr min^{-1} .

IV.4.4. Conclusion de l'influence de la vitesse d'agitation

Dans notre montage expérimental, la vitesse d'agitation est le seul paramètre hydrodynamique que nous avons fait varier.

Les résultats que nous avons obtenus, montrent que la vitesse d'agitation a une influence déterminante sur l'évolution de la suspension au cours du temps, non seulement en ce qui concerne l'agglomération mais aussi sur les phénomènes de rupture et de sédimentation des agglomérats formés.

Nous avons observé que :

- Une vitesse d'agitation élevée accélère l'agglomération. Cet effet est beaucoup plus marqué pour des expériences réalisées dans des conditions de pH favorables à l'agglomération.
- Seuls, les agglomérats volumineux formés rapidement, peuvent se rompre sous l'effet de fortes vitesses d'agitation.
- La vitesse d'agitation contrôle la sédimentation des agglomérats dans le réacteur.

Cette étude de l'influence de la vitesse d'agitation nous a permis de mettre en évidence qu'au cours des expériences, l'évolution de la turbidité pouvait ne pas être provoquée uniquement par l'agglomération de la poudre d'alumine, mais aussi simultanément par la rupture et la sédimentation des agglomérats formés.

Pour réussir à distinguer la contribution de chacun de ces phénomènes, nous avons réalisé une étude séparée de la sédimentation qui est présentée au paragraphe VI.

IV.5. Influence des dispersants

La mise en suspension des poudres céramiques avant densification nécessite la préparation de barbotines, suspensions très concentrées, jusqu'à 70 % en poids de matière sèche.

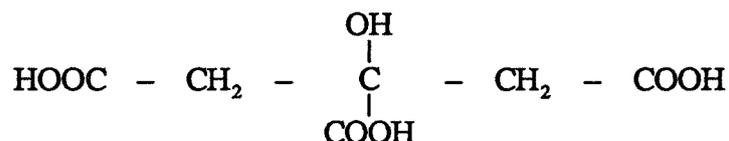
Pour atteindre l'état de dispersion le plus complet possible et pour maintenir ultérieurement la stabilité de la barbotine, les industriels utilisent couramment des dispersants.

[Sumita et coll. 1991] ont étudié de nombreux dispersants utilisés pour le système alumine α -eau. Ils montrent que pour chaque dispersant, il existe une valeur de pH et une concentration optimales pour la dispersion.

Parmi les dispersants les plus souvent employés, nous pouvons citer d'une part l'acide citrique qui fait partie des dispersants non polymères, et d'autre part des polyélectrolytes comme le polyacrylate (PAA) ou le polyméthacrylate (PMAA) d'ammonium.

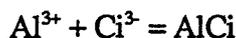
IV.5.1. L'acide citrique

L'acide citrique a pour formule chimique :



Il présente trois acidités dont les pKa sont : 3,15 ; 4,77 ; 6,19 [Hidber et coll. 1992].

En milieu basique, il est totalement dissocié sous formes d'ions citrates (notés Ci^{3-}) qui peuvent se complexer avec les ions Al^{3+} selon :



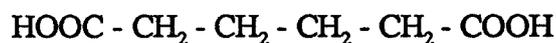
[Hidber et coll. 1992] ont décrit le mode d'adsorption des ions citrates à la surface de l'alumine α en mettant en évidence le rôle du groupement hydroxyle du citrate.

La stabilisation des suspensions en milieux aqueux est assurée par un mécanisme de répulsion électrostatique dû à la dissociation d'espèces de surface et à l'adsorption de molécules chargées.

Dans nos expériences, nous avons utilisé du citrate d'ammonium.

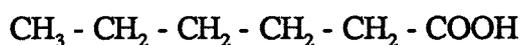
Nous avons aussi réalisé des expériences avec deux dispersants dont les molécules sont proches de celles de l'acide citrique :

- L'acide adipique de formule :



Il possède deux acidités de pKa : 4,41 et 4,43.

- L'acide hexanoïque de formule :

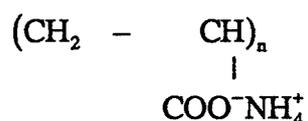


dont le pKa est de 4,88.

IV.5.2. Le polyacrylate d'ammonium (PAA)

Nous avons employé un produit commercial nommé Darvan C qui contient du polyacrylate d'ammonium de masse molaire moyenne approximative 12000 g mol^{-1} ($n = 135$).

La formule semi-développée du PAA est :



Le nombre de sites chargés négativement sur la molécule est une fonction croissante du pH. Lorsque le pH est proche de 3, le degré de dissociation α est presque nul, la chaîne de PAA présente une configuration peu développée en pelote ou rouleau [Cesararo III et Aksay 1988].

A pH basique, α tend vers 1, le PAA adopte une configuration étendue en bouquets dans la solution [Arnold et Overbeek 1950].

Le mécanisme à l'origine de la stabilité de suspensions d'alumine α contenant du PAA est un mécanisme électrostatique par adsorption d'espèces dissociées à la surface de l'alumine (groupements ancre) et expansion de boucles ("loops") chargées dans le solvant (§ II.3. du Chapitre 1).

IV.5.3. Mode opératoire

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus sur des suspensions peu concentrées, avec ceux obtenus lors de l'étude réalisée sur la CR6 par [Valdivieso 1995] au laboratoire des Céramiques Spéciales (Centre SMS) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour des barbotines à 70 % de matière sèche, nous avons travaillé avec les mêmes concentrations en dispersant exprimées en pourcentage massique par rapport à la masse d'alumine.

Pour le citrate d'ammonium, les acides adipique et hexanoïque, le domaine de concentration étudié est de [0,03 - 0,12 %].

Pour le PAA, il est de [0,1 - 0,5 %].

Le dispersant étudié a été ajouté (étape 2 du protocole opératoire, § IV. du Chapitre 2) à la solution aqueuse dont le pH a été ajusté préalablement à la valeur de travail. Le pH est de nouveau ajusté si nécessaire. La poudre d'alumine α est alors introduite (étape 7 du protocole opératoire).

IV.5.4. Résultats expérimentaux

Pour pouvoir observer correctement l'effet des dispersants, nous avons travaillé à pH 9,5 pour des suspensions de 50 mg de CR6 dans 500 cm³ de solution aqueuse, agitées à 350 tr min⁻¹.

Les figures 3.32. à 3.35. montrent l'évolution de la turbidité à 501 nm en fonction du temps pour les quatre dispersants étudiés.

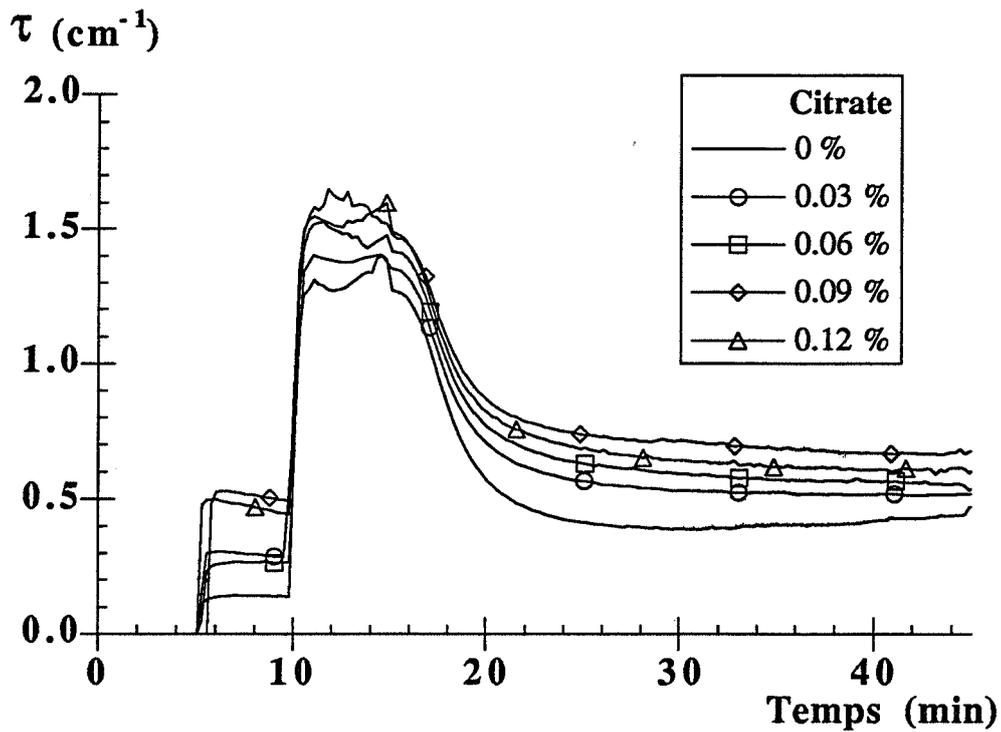


Figure 3.32. : effet de l'ajout du citrate d'ammonium, sur les courbes $\tau = f(t)$ de suspensions d'alumine CR6, à pH 9,5, agitées à 350 tr min⁻¹.

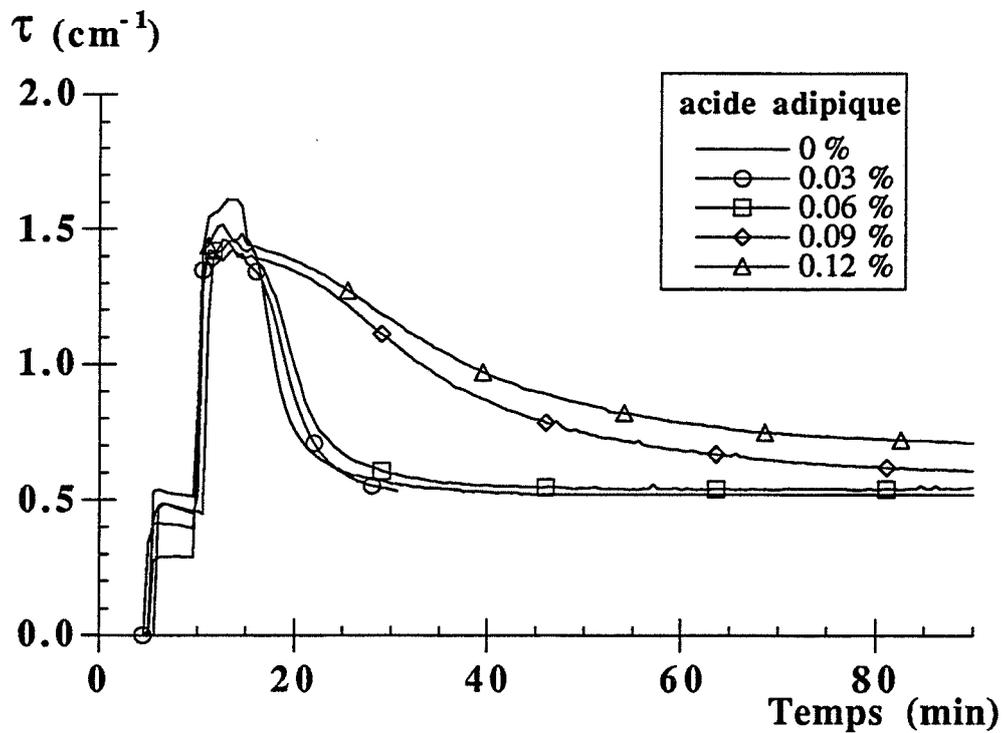


Figure 3.33. : effet de l'ajout de l'acide adipique, sur les courbes $\tau = f(t)$ de suspensions d'alumine CR6, à pH 9,5, agitées à 350 tr min⁻¹.

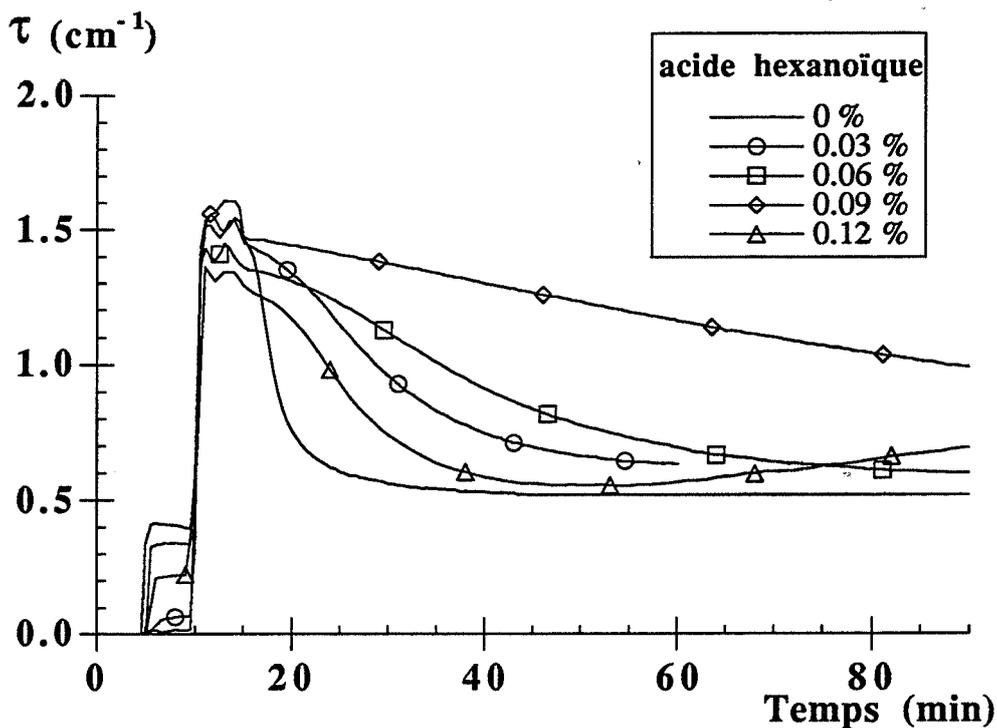


Figure 3.34. : effet de l'ajout de l'acide hexanoïque, sur les courbes $\tau = f(t)$ de suspensions d'alumine CR6, à pH 9,5, agitées à 350 tr.min⁻¹.

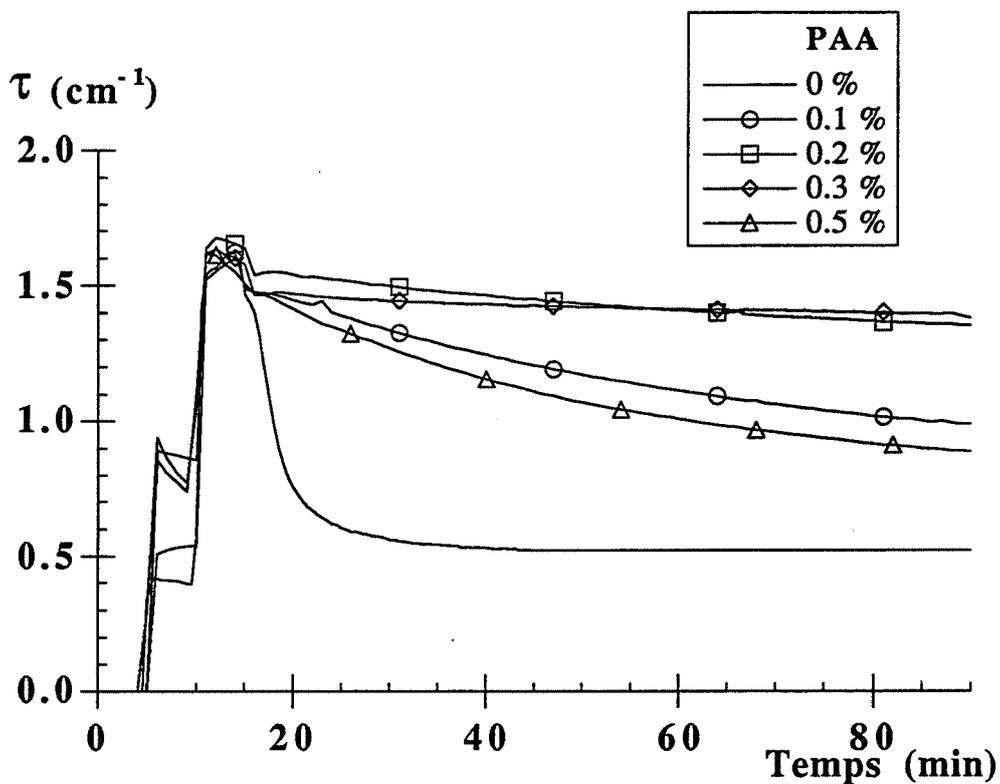


Figure 3.35. : effet de l'ajout du PAA, sur les courbes $\tau = f(t)$ de suspensions d'alumine CR6, à pH 9,5, agitées à 350 tr.min⁻¹.

Nous pouvons remarquer que :

- * L'effet du citrate d'ammonium est très faible. L'évolution de la turbidité en présence de citrate est peu différente de celle en absence de dispersant (figure 3.32.).

L'augmentation de la concentration n'a que peu d'influence sur l'évolution de la turbidité.

- * L'effet de l'acide adipique est quasiment nul pour des concentrations inférieures à 0,06 % en masse. Par contre, pour des concentrations supérieures, nous pouvons observer un ralentissement de la chute de turbidité pour atteindre un palier final plus élevé (figure 3.33.).
- * L'effet de l'acide hexanoïque est beaucoup plus important que celui du citrate d'ammonium et de l'acide adipique (figure 3.34.).

Dès les faibles concentrations, nous observons un ralentissement de la chute de turbidité. Cet effet est d'autant plus important que la concentration en acide hexanoïque augmente jusqu'à 0,09 % en masse. Pour 0,12 % en masse, au contraire, la chute de turbidité augmente de nouveau.

Nous observons donc pour l'acide hexanoïque l'existence d'une concentration optimale aux alentours de 0,09 % en masse.

- * L'effet du PAA (Darvan C), similaire à celui de l'acide hexanoïque, est encore plus marqué (figure 3.35.). Nous observons l'existence d'une concentration optimale aux alentours de 0,3 % en masse, pour laquelle l'évolution de la turbidité avec le temps est quasiment nulle, significative de l'absence d'agglomération.

Cette concentration optimale est très proche de celle trouvée à pH 10 par [Valdivieso 1995] et qui est de 0,2 %.

Nous avons tracé sur les figures 3.36. et 3.37. le potentiel zéta mesuré directement à partir des suspensions précédentes, en fonction de la quantité de dispersant ajoutée pour les quatre produits.

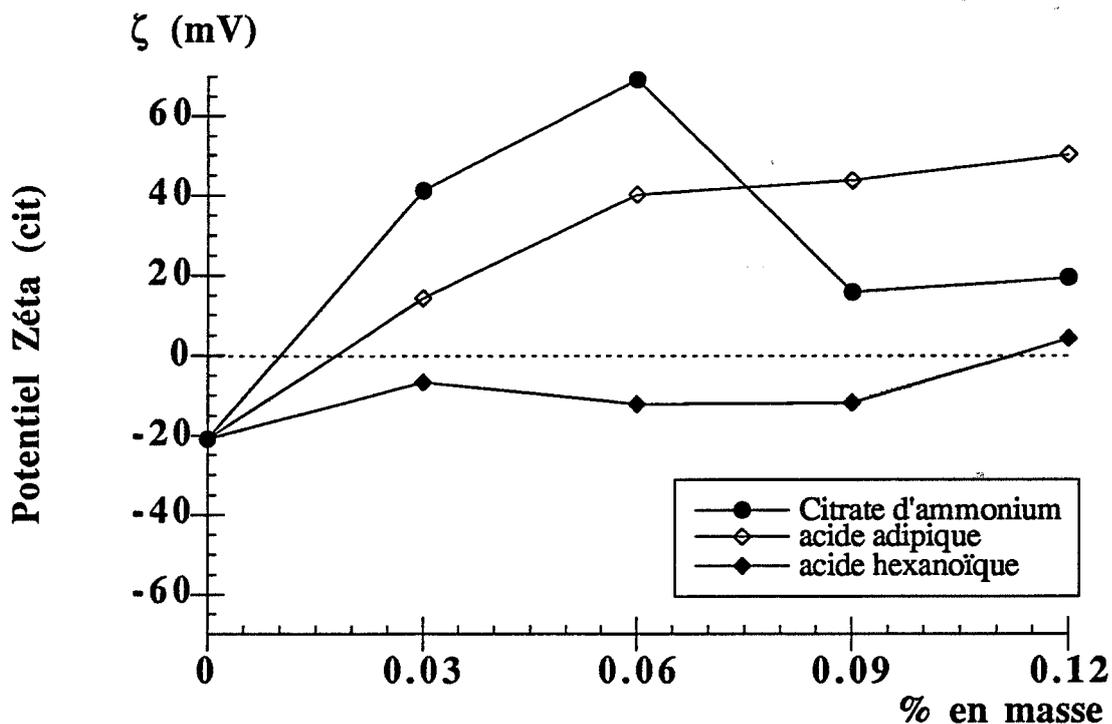


Figure 3.36. : influence de la quantité de dispersant ajoutée sur le potentiel zéta de suspensions agitées à 350 tr.min⁻¹, à pH 9,5.

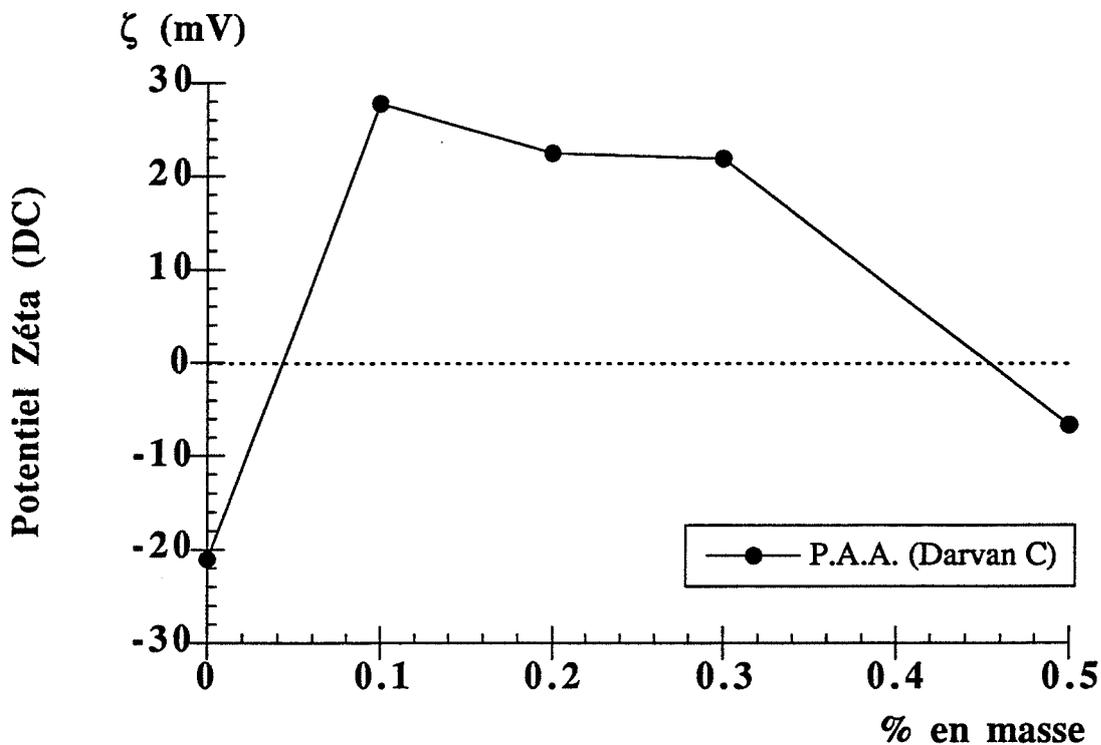


Figure 3.37. : influence de la quantité de PAA ajoutée sur le potentiel zéta de suspensions agitées à 350 tr.min⁻¹, à pH 9,5.

- * L'ajout de citrate d'ammonium a pour conséquence de changer le signe du potentiel zéta (figure 3.36.). Le potentiel zéta présente un maximum pour 0,06 % en masse. Il reste toujours positif.
- * Dans le cas de l'acide adipique (figure 3.36.), le potentiel zéta change aussi de signe et est une fonction toujours croissante de la concentration. Ce qui est en accord avec l'effet de la concentration sur l'évolution de la turbidité.

Nous observons donc un ralentissement de l'agglomération en augmentant la concentration en acide adipique en raison du renforcement des forces de répulsion (augmentation du potentiel de surface et donc du potentiel zéta).

- * Pour l'acide hexanoïque, le potentiel zéta ne change de signe que pour un ajout supérieur à 0,09 % (figure 3.36.), ce qui correspond de nouveau à une agglomération importante (on a dépassé la concentration optimale).
- * Un ajout de PAA (figure 3.37.) provoque le changement de signe du potentiel zéta pour atteindre des valeurs importantes (~ 30 mV), la suspension est de plus en plus stable.

Pour des ajouts supérieurs à 0,3 % en masse (concentration optimale), le potentiel zéta décroît et redevient négatif, les particules s'agglomèrent.

IV.5.5. Conclusion

A pH 9,5, le citrate d'ammonium a très peu d'effet stabilisant sur une suspension d'alumine α . Ceci a été remarqué par [Valdivieso 1995] qui montre que le citrate d'ammonium est beaucoup plus efficace à pH acide. Cependant il utilise le citrate d'ammonium à pH 10 pour renforcer l'effet du PAA.

L'acide adipique présente un effet stabilisant pour des concentrations supérieures à 0,06 %.

Il semble qu'aux pH basiques, l'effet stabilisant d'un monoacide soit plus important que celui d'un diacide, lui-même plus important que celui d'un triacide pour une longueur de chaîne carbonée identique.

L'existence d'une concentration optimale correspond à un changement de signe du potentiel zéta et donc de la charge surfacique de l'alumine.

Nos résultats confirment que l'effet stabilisant du PAA est d'origine électrostatique en raison de l'existence d'une concentration optimale et du changement de signe du potentiel zéta pour cette concentration.

Nous avons pour objectif d'étudier de façon plus systématique, l'effet de l'ajout d'additifs sur l'agglomération de poudres d'alumine en changeant la longueur de la chaîne carbonée et le nombre de fonctions acides des molécules.

Pour cela, il nous fallait tracer les isothermes d'adsorption pour chaque additif testé de façon à corréler la quantité d'additif adsorbé à l'effet sur l'évolution de la turbidité de la suspension.

Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de méthodes d'analyse capables de mesurer avec précision la quantité d'additif effectivement adsorbé à la surface de la poudre.

Nous ne présentons donc pas ici d'autres résultats.

V. Etude expérimentale de l'agglomération en milieux non aqueux

V.1. Etude expérimentale de l'agglomération dans l'éthanol

Dans l'éthanol, les paramètres que nous pouvons faire varier sont la masse de solide et la vitesse d'agitation.

La figure 3.38. présente les courbes $\tau = f(t)$ pour différentes masses de poudre d'alumine CR6. Pour toutes les masses de poudre, la turbidité n'évolue pratiquement pas avec le temps ; l'agglomération est quasi inexistante. La relation de proportionnalité entre la turbidité initiale ($t_0 = 15$ minutes) et la masse de poudre introduite est bien vérifiée.

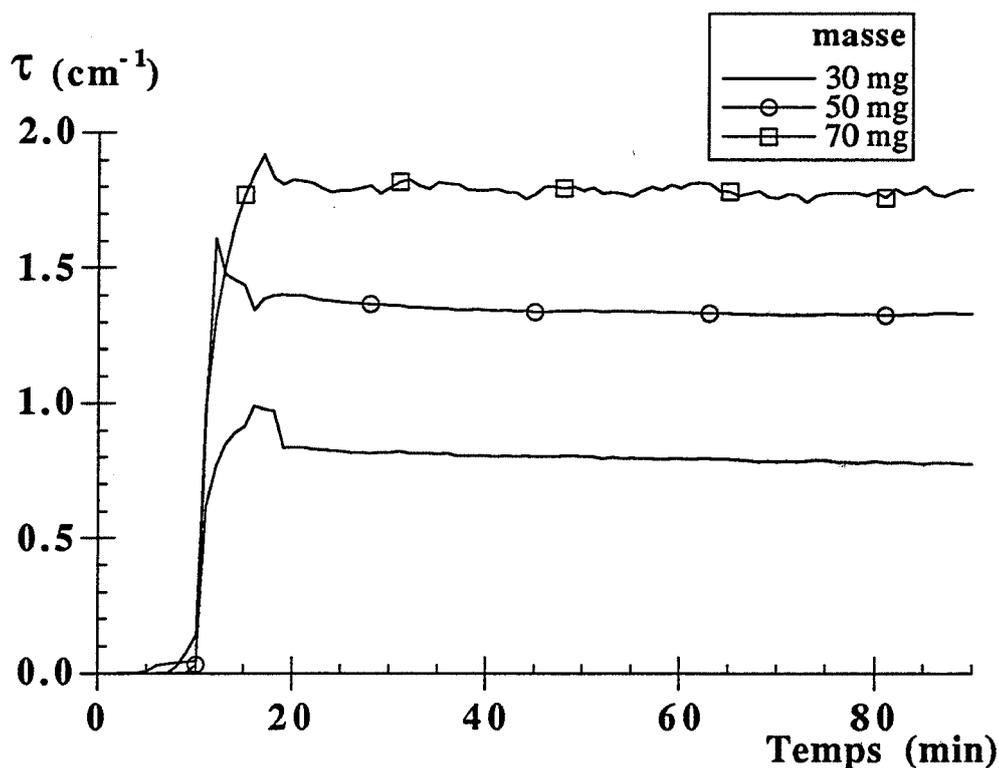


Figure 3.38. : influence de la masse de solide introduite sur les courbes $\tau = f(t)$ à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 dans l'éthanol.

Sur la figure 3.39., nous avons représenté l'évolution de la turbidité d'une suspension de 50 mg de poudre CR6 dans 500 cm³ d'éthanol pour différentes vitesses d'agitation.

Là aussi, nous pouvons remarquer une évolution très faible de la turbidité en fonction du temps et l'absence d'influence de la vitesse d'agitation.

De ces résultats, nous pouvons conclure que pour le système alumine-éthanol, le phénomène d'agglomération est plus lent qu'en milieu aqueux à pH 4, et donc quasiment inexistant.

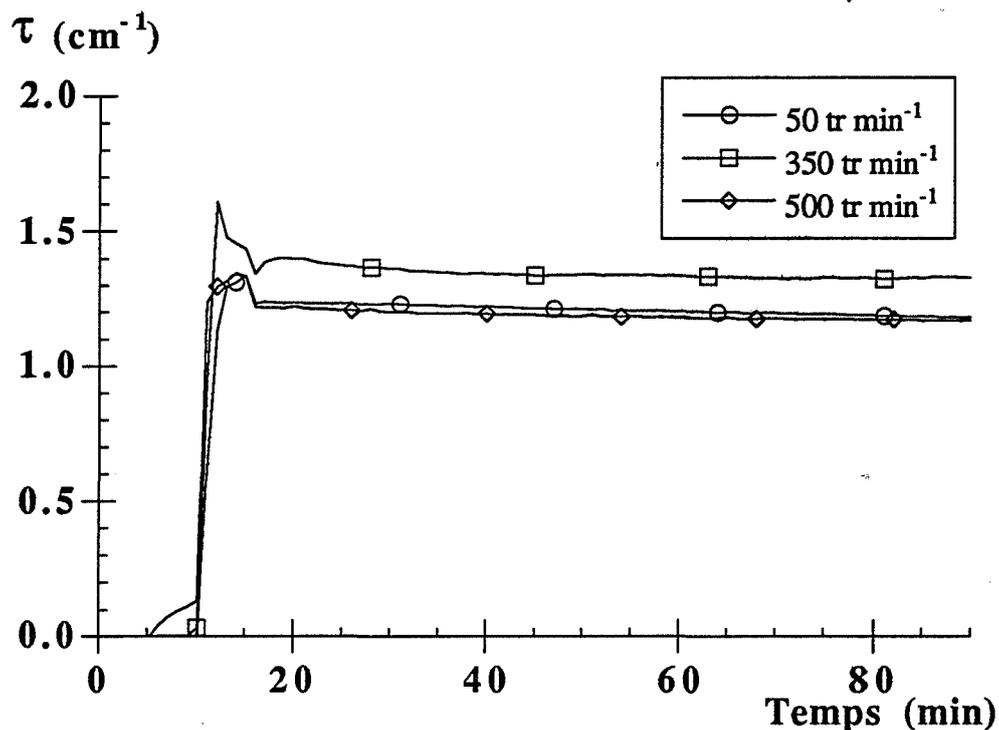


Figure 3.39. : influence de la vitesse d'agitation sur les courbes $\tau = f(t)$ à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 dans l'éthanol.

V.2. Etude expérimentale de l'agglomération dans le n-heptane

Comme pour l'étude dans l'éthanol, les paramètres auxquels nous avons accès sont la masse de poudre d'alumine CR6 introduite et la vitesse d'agitation.

V.2.1. Influence de la masse de poudre d'alumine

Comme il peut être observé sur la figure 3.40., la turbidité évolue de façon importante en fonction du temps.

L'absence d'ions dans cet hydrocarbure empêche la formation d'une double couche autour des particules. Seules les forces attractives de Van der Waals sont donc présentes. Il est donc normal que le phénomène d'agglomération dans le n-heptane soit rapide.

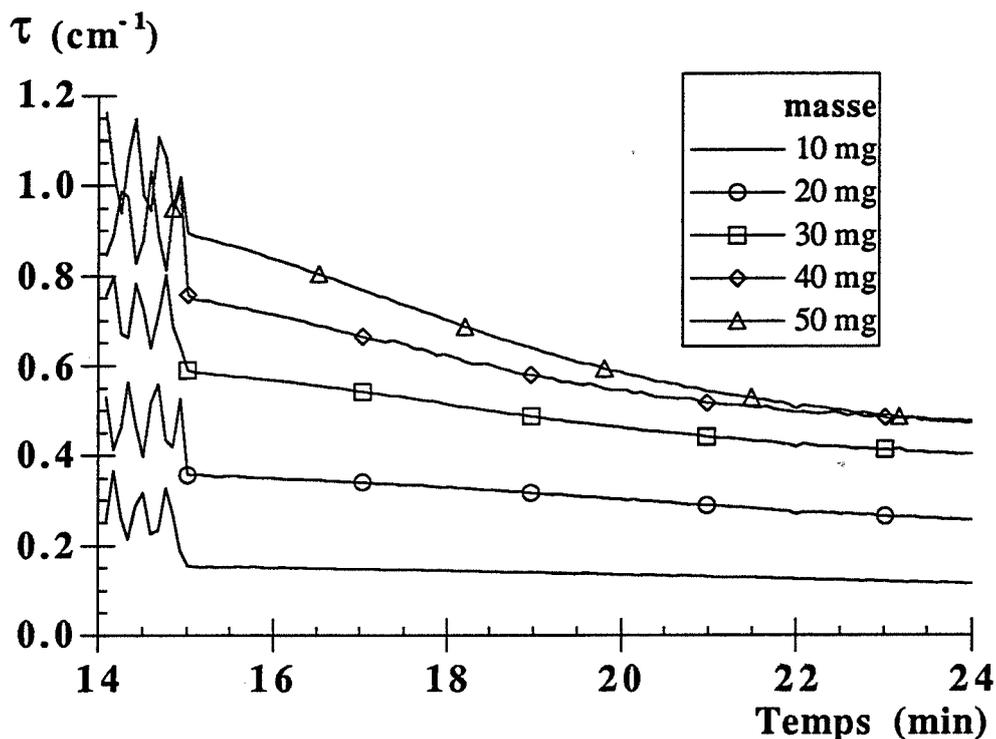


Figure 3.40. : influence de la masse de solide introduite sur les courbes $\tau = f(t)$ à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 dans le n-heptane.

Nous constatons, comme dans le cas de milieux aqueux à pH 8,5 ou 9,5, un effet accélérateur de la masse de poudre d'alumine sur la chute de turbidité et donc sur l'agglomération.

La relation de proportionnalité (loi de Beer Lambert) entre la turbidité initiale ($t_0 = 15$ minutes) et la masse de poudre introduite est bien vérifiée (figure 3.41.).

V.2.2. Influence de la vitesse d'agitation

Sur la figure 3.42., nous avons tracé la turbidité en fonction du temps mesurée à partir de suspensions de 50 mg de CR6 dans 500 cm³ de n-heptane pour différentes vitesses d'agitation.

Nous ne présentons pas ici les résultats obtenus pour des vitesses d'agitation supérieures à 600 tr.min⁻¹ car la mesure de turbidité est très perturbée par la présence de bulles, plus importante encore qu'en milieu aqueux.

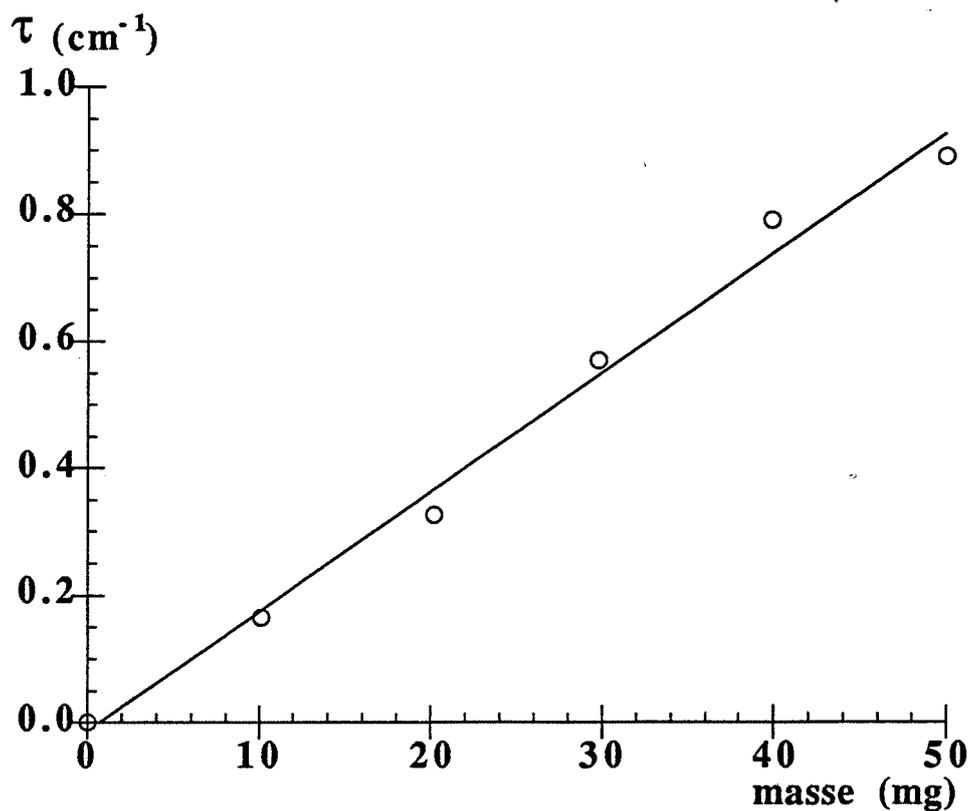


Figure 3.41. : turbidité initiale à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 dans le n-heptane, en fonction de la masse de solide introduite.

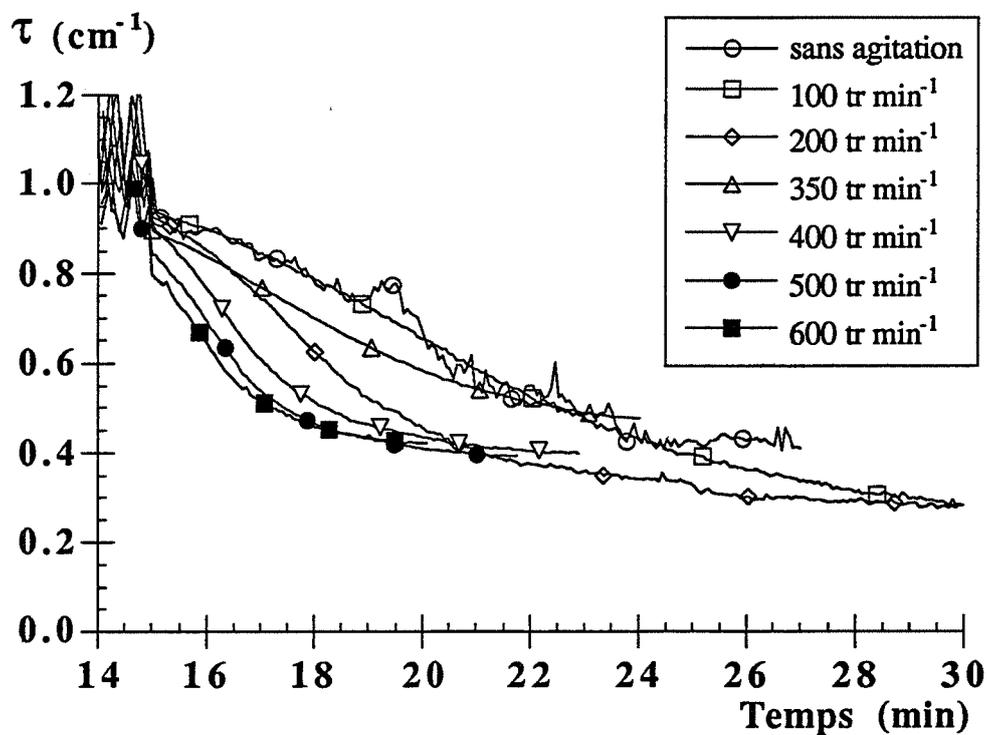


Figure 3.42. : influence de la vitesse d'agitation, sur l'évolution au cours du temps de la turbidité à 501 nm, de suspensions d'alumine CR6 dans le n-heptane.

Comme dans le cas de milieux aqueux, nous avons un effet accélérateur de la vitesse d'agitation sur la vitesse de chute de la turbidité. Nous observons un phénomène de sédimentation plus important aux faibles qu'aux fortes vitesses d'agitation.

La figure 3.43. montre une photographie réalisée au microscope optique d'agglomérats ayant sédimenté (prise d'échantillon au fond du réacteur) pour une expérience réalisée à 350 tr.min^{-1} . Nous observons des agglomérats de taille importante (20 à 60 μm de diamètre), relativement compacts ainsi que la présence d'agglomérats plus petits (environ 5 μm de diamètre).

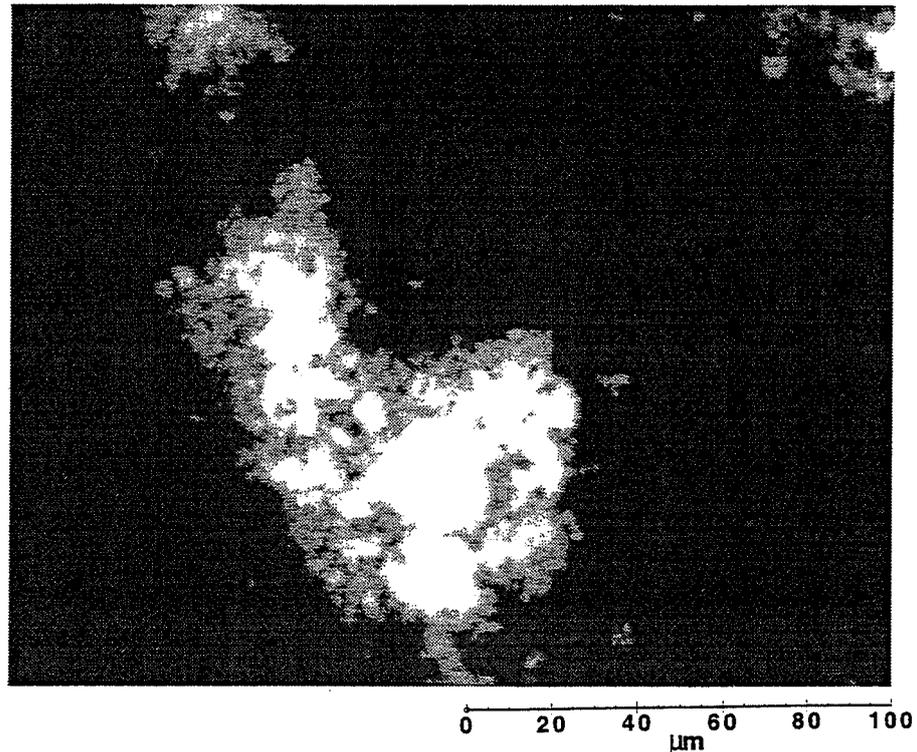


Figure 3.43. : photographie, par microscopie optique, d'agglomérats ayant sédimenté au fond du réacteur, après agglomération à 350 tr.min^{-1} dans le n-heptane.

Par contre, l'étude dans le n-heptane est le seul cas étudié où nous pouvons observer une agglomération significative sans agitation. Le signal est bruité mais décroît de façon très nette. De plus visuellement, nous pouvons observer la formation d'agglomérats sous forme de filaments de longueur importante (5 à 6 mm). Il a été impossible de réaliser des observations par microscopie optique de ces agglomérats filamenteux car ils se détruisent lors de la prise d'échantillon.

V.2.3. Action des ultrasons - Réversibilité de l'agglomération

La figure 3.44. montre l'effet des ultrasons sur les agglomérats de particules d'alumine CR6 formés à 300 tr.min⁻¹.

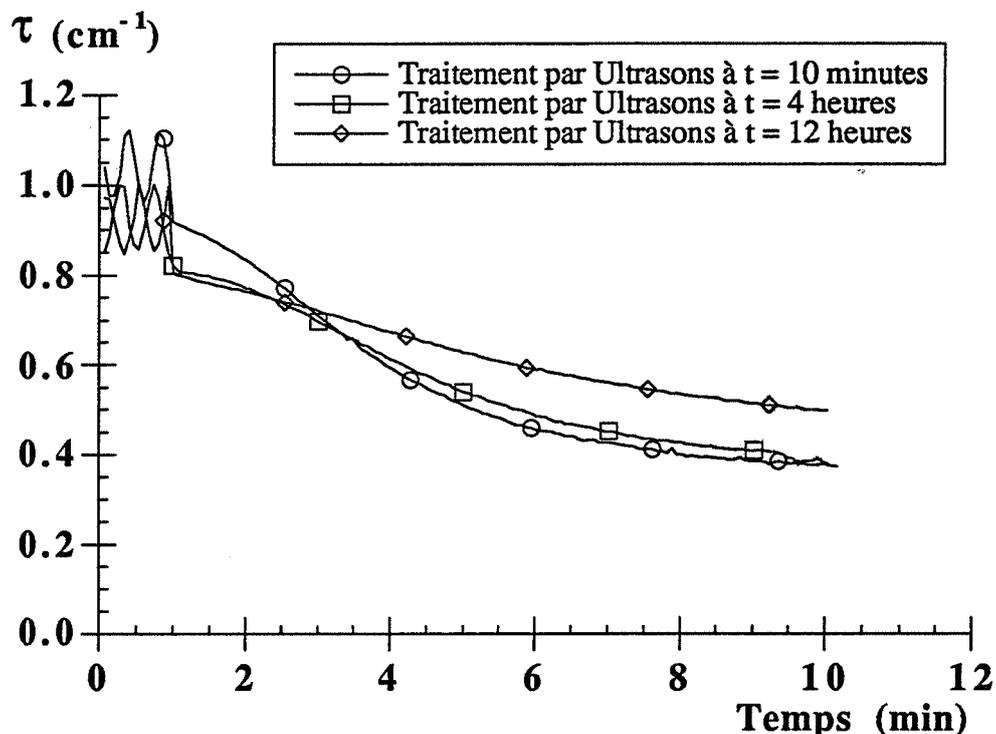


Figure 3.44. : effet des ultrasons sur les agglomérats de particules d'alumine CR6, formés à 300 tr min⁻¹.

Nous avons laissé évoluer la suspension pendant 4 heures. Le palier final étant atteint, nous avons de nouveau appliqué les ultrasons. Cette opération est répétée 8 heures plus tard (figure 3.44.).

Nous pouvons remarquer que contrairement à ce que nous avons obtenu en milieu aqueux, l'énergie dissipée dans le liquide par les ultrasons n'est pas suffisante pour casser les agglomérats formés et libérer toutes les particules initiales. Nous ne retrouvons pas le niveau de turbidité initial ($t_0 = 15$ minutes), et l'évolution ultérieure de la turbidité est différente : chute moins prononcée et plus lente.

Le phénomène d'agglomération de particules d'alumine dans le n-heptane est irréversible.

VI. Etude expérimentale de la sédimentation

Ayant observé dans certaines de nos expériences la sédimentation des agglomérats formés, nous nous sommes intéressés à la sédimentation sous agitation de particules de différentes tailles, en suspension dans le réacteur.

Nous avons travaillé à pH 4 pour nous affranchir du phénomène d'agglomération. En effet, pour cette valeur de pH, nous avons remarqué que l'agglomération était très lente.

Nous avons utilisé des suspensions de poudres d'alumine Presi de différentes tailles (§ II.2.2.) comprises entre 0,3 et 40 μm .

VI.1. Etude de la sédimentation

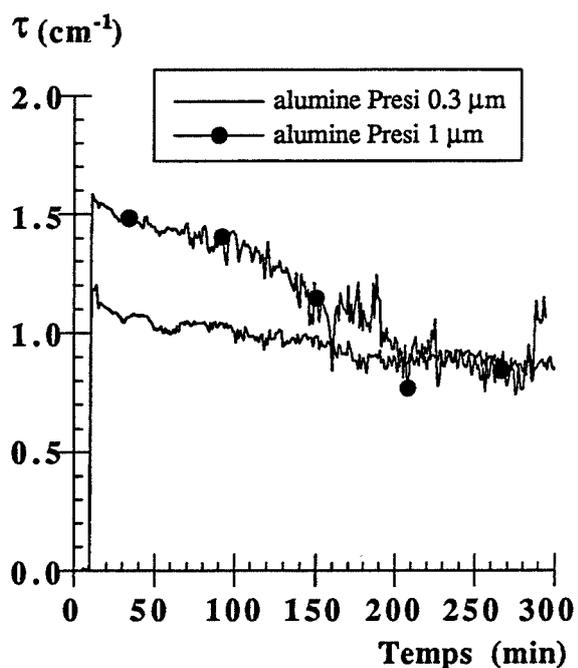
Nous avons tout d'abord effectué des expériences en absence d'agitation, c'est-à-dire en milieu tranquille. La poudre, tout d'abord dispersée par les ultrasons, évolue librement.

L'ensemble des résultats est regroupé sur la figure 3.45. où nous avons tracé l'évolution de la turbidité à 501 nm pour les différentes poudres d'alumine étudiées.

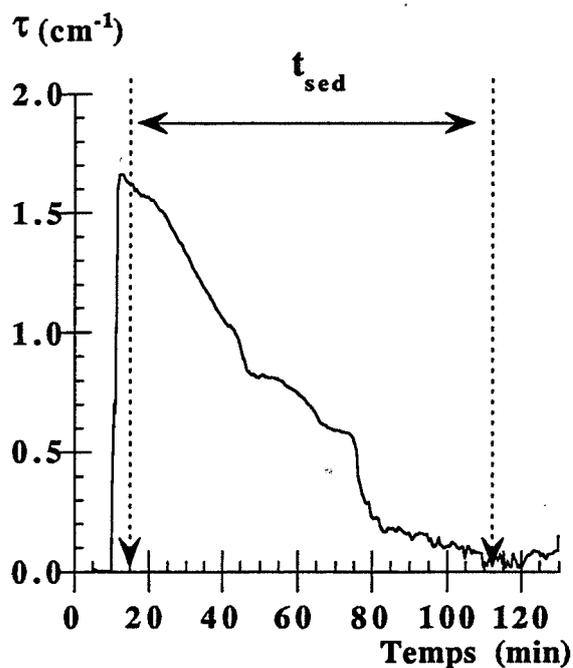
Nous pouvons remarquer en premier lieu que pour les aluminés Presi 0,3 μm et Presi 1 μm (figure 3.45a.), nous n'observons pas de phénomène de sédimentation très marqué.

Pour les autres poudres d'alumine Presi 3 μm (figure 3.45b), 9 μm (figure 3.45c), 20 μm et 40 μm (figure 3.45d), nous constatons une chute totale de la turbidité au bout d'un temps plus ou moins long.

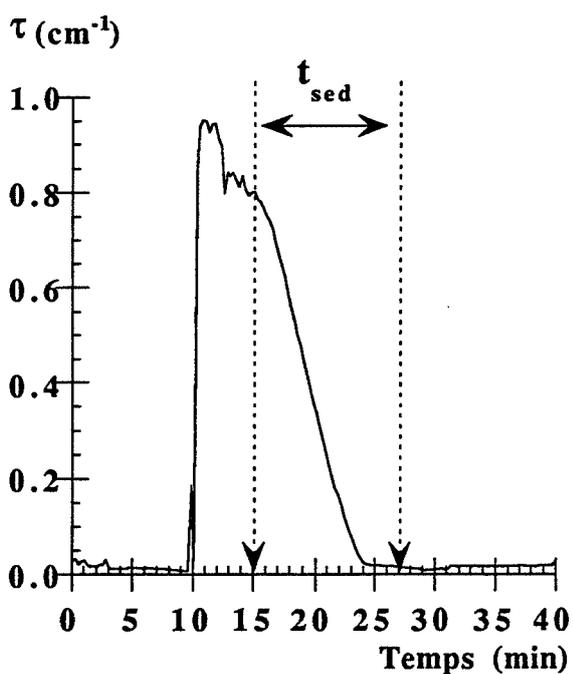
Nous avons mesuré pour chacune de ces poudres, le temps t_{sed} que met la turbidité pour décroître jusqu'à zéro : temps expérimental de sédimentation de la suspension.



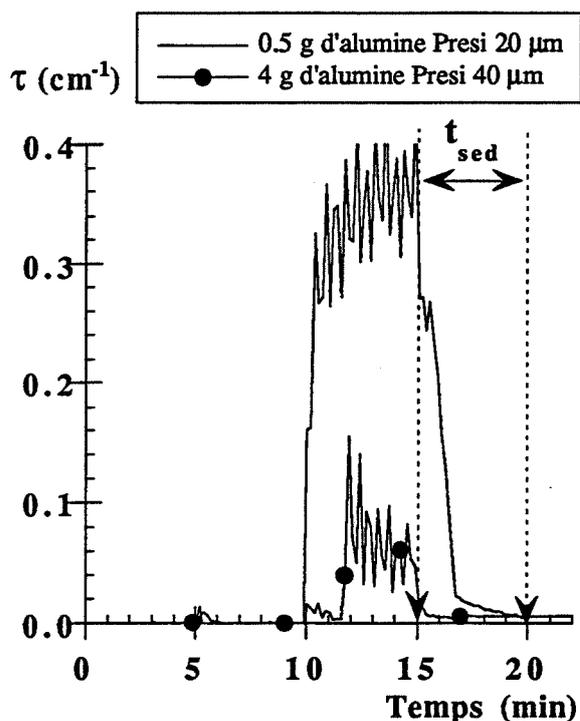
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.45. : évolution en fonction du temps de la turbidité à 501 nm, de suspensions d'alumines Presi, en cours de sédimentation en milieu tranquille (pH 4)

- (a) alumines Presi 0,3 μm et 1 μm
- (b) alumine Presi 3 μm
- (c) alumine Presi 9 μm
- (d) alumines Presi 20 μm et 40 μm .

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.3. où nous avons aussi fait figurer les diamètres moyens en nombre et en volume de chacune des poudres mesurés par granulométrie laser.

Produit	d_{num} (μm)	d_{vol} (μm)	t_{sed} (min)
Presi 3 μm	1,78	4,02	95
Presi 9 μm	4,55	7,42	12
Presi 20 μm	9,36	16,00	5
Presi 40 μm	9,56	45,51	2

Tableau 3.3. : temps expérimental de sédimentation des poudres d'alumine Presi.

Nous confirmons ainsi que plus le diamètre moyen des particules en suspension est élevé, plus le phénomène de sédimentation totale est rapide.

Il faut noter toutefois que le paramètre expérimental t_{sed} est une mesure globale de la sédimentation de toutes les particules présentes dans la suspension et est sensible à la présence de fines particules qui sédimentent lentement.

VI.2. Etude de la sédimentation sous agitation

Pour étudier la sédimentation en présence d'agitation, nous avons pour chacune des quatre poudres ci-dessus, réalisé des expériences où nous faisons varier la vitesse d'agitation. La figure 3.46. présente un exemple (poudre Presi 20 μm) des courbes que nous avons obtenues.

La suspension est préalablement dispersée sous ultrasons, puis on la laisse sédimenter sans agitation. Lorsque le palier final est obtenu, on applique de nouveau des ultrasons pendant lesquels on augmente la vitesse d'agitation. On laisse de nouveau évoluer la suspension sous agitation. Lorsque le nouveau palier final est atteint, on applique de nouveau des ultrasons et on augmente l'agitation, et ainsi de suite.

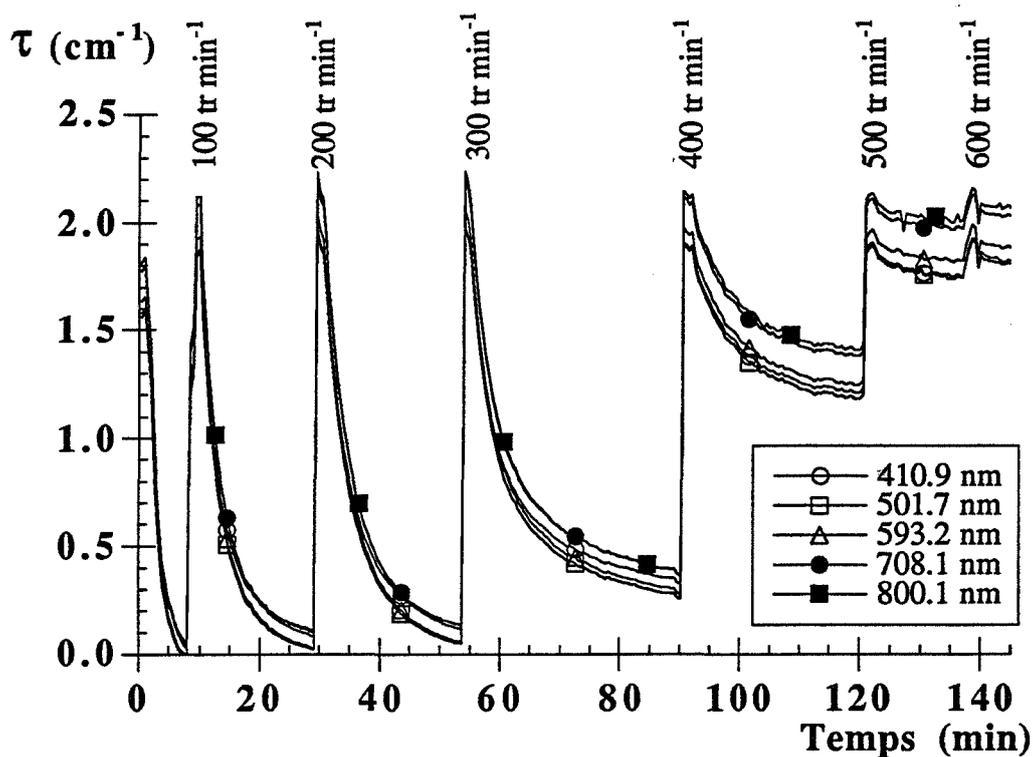


Figure 3.46. : influence de la vitesse d'agitation sur la sédimentation d'une suspension d'alumine Presi 20 μm (pH 4).

Nous avons ainsi pu mesurer non seulement le temps expérimental de sédimentation de la suspension pour chaque vitesse d'agitation, mais aussi la vitesse critique expérimentale de maintien en suspension des particules de la suspension $\omega_{c_{exp}}$. Cette vitesse correspond à la vitesse d'agitation pour laquelle toutes les particules sont mises en suspension et ne sédimentent plus.

Sur la figure 3.46., nous voyons très nettement que pour la poudre Presi 20 μm , $\omega_{c_{exp}}$ est comprise entre 500 et 600 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. En effet, à 600 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, la turbidité après l'arrêt des ultrasons demeure quasiment constante avec le temps quelle que soit la longueur d'onde. Au contraire à 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, il y a une légère décroissance de la turbidité après l'arrêt des ultrasons. Le tableau 3.4. rassemble les valeurs de $\omega_{c_{exp}}$ mesurées pour les poudres d'alumine Presi 3 μm , 9 μm , 20 μm .

De façon générale, le temps de sédimentation est une fonction croissante de la vitesse d'agitation. Plus la vitesse d'agitation est importante, plus la sédimentation des particules est freinée, plus le temps de sédimentation est long.

La hauteur du palier final dépend aussi de la vitesse d'agitation.

Produit	ω_{exp} (tr.min ⁻¹)
Presi 3 μm	300 - 400
Presi 9 μm	400 - 500
Presi 20 μm	500 - 600

Tableau 3.4. : vitesse critique expérimentale de mise en suspension.

VII. Conclusion

La turbidimétrie spectrale se révèle être une bonne méthode de suivi des phénomènes responsables de l'évolution dans le temps de suspensions d'alumine α peu concentrées (fraction volumique de solide comprise entre $5 \cdot 10^{-6}$ et $5 \cdot 10^{-5}$).

Nous avons pu caractériser trois phénomènes responsables de cette évolution : l'agglomération des particules, la sédimentation et la rupture des agglomérats formés.

La vitesse d'agitation, seul paramètre hydrodynamique testé, a une influence primordiale sur ces trois phénomènes. Une forte vitesse d'agitation favorise l'agglomération, ralentit ou empêche la sédimentation et peut entraîner (dans le n-heptane) la rupture des agglomérats formés.

En milieu aqueux, nous avons pu montrer l'existence d'un domaine de valeurs de pH [8,5 ; 9,5] très favorable à l'agglomération, en accord avec les mesures de potentiel zéta et observer l'effet de l'ajout d'additifs.

En dehors de ce domaine, l'agglomération est très lente ou inexistante, en raison de la présence d'importantes forces électrostatiques de répulsion de la double couche.

En milieu non aqueux, nous avons observé l'absence d'agglomération dans l'éthanol et une agglomération très rapide dans le n-heptane (absence d'ions et présence de forces attractives de Van der Waals).

L'étude de la sédimentation des poudres d'alumine Presi sous agitation a permis de mesurer les temps expérimentaux de sédimentation et d'évaluer la vitesse critique de maintien en suspension.

CHAPITRE 4

Modélisation

I. Introduction - Présentation des objectifs

La méthode d'inversion linéaire (chapitre 2 § II.4.2.), utilisée pour extraire la distribution granulométrique d'une poudre à partir d'un spectre de turbidité à 35 longueurs d'onde (nombre de photodiodes du détecteur), ne s'est pas révélée suffisamment précise pour pouvoir interpréter de façon quantitative nos résultats expérimentaux présentés au chapitre 3. Il aurait fallu pour cela disposer d'un détecteur à 256 photodiodes, afin de mesurer un spectre de turbidité mieux défini.

Nous avons donc choisi de réaliser des simulations de l'évolution du spectre de turbidité avec le temps, en fonction des différents paramètres expérimentaux (méthode d'exploitation directe des résultats de la turbidimétrie présentée au § II.4.1. du chapitre 2).

Cette méthode consiste, en partant d'une population de particules de distribution initiale d'origine expérimentale $f(t=0)$, à résoudre le bilan de population du système (équation de Smoluchowski 1.98. ou 1.99.).

Nous obtenons alors, à tout instant, la fonction de distribution en taille des particules (et des agglomérats) $f(t)$. Cela nous permet de calculer à chaque instant le spectre de turbidité $\tau(t, \lambda)$ de la suspension en appliquant la relation linéaire matricielle 2.25. : $\tau = Af$.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux des simulations, nous permettra d'interpréter quantitativement l'influence des paramètres expérimentaux physico-chimiques et hydrodynamiques sur le processus d'agglomération des particules en suspension.

Pour pouvoir résoudre le bilan de population du système, nous devons spécifier la loi d'agglomération, c'est-à-dire choisir un noyau d'agglomération K_{ij} qui prenne en compte les différents paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques du système.

Dans le bilan de population, il est possible de tenir compte de la sédimentation des agglomérats formés, laquelle a été observée expérimentalement.

Dans la suite de ce chapitre, nous exposons tout d'abord comment et pourquoi nous avons été amenés à calculer un nouveau noyau d'agglomération pour notre système.

Après avoir décrit les hypothèses et les conditions de réalisation des calculs de simulation, nous présenterons les résultats issus de ce modèle et nous les confronterons avec nos données expérimentales. Ceci nous permettra de tester la validité des hypothèses et de conclure cette étude sur le phénomène d'agglomération.

II. Hypothèses du modèle - Calcul du noyau d'agglomération

Nos résultats expérimentaux présentés au chapitre 3, nous ont montré que l'agglomération d'une suspension dépend fortement non seulement des paramètres physico-chimiques mais aussi des paramètres hydrodynamiques. Notre modélisation devra donc tenir compte des deux ensembles de paramètres.

Jusqu'à maintenant, peu d'auteurs ont considéré en même temps les interactions électrostatiques de la double couche, les forces de Van der Waals, les forces visqueuses et les interactions hydrodynamiques provoquées par l'écoulement (tableau récapitulatif 1.4 du chapitre 1). Cela n'a été réalisé que dans le cas brownien [*Spielman 1970*] ou pour un écoulement sous cisaillement [*Van de Ven et Mason 1977*].

La caractérisation réalisée par anémométrie laser (§ III. du chapitre 3), des conditions d'écoulement dans notre réacteur, a confirmé que le régime d'écoulement dans notre réacteur est turbulent.

L'examen du tableau 1.5. du chapitre 1 qui rassemble les différentes expressions des noyaux d'agglomération répertoriées dans la littérature, conduit à envisager deux démarches différentes pour tenir compte à la fois des conditions d'écoulement turbulentes et de l'ensemble des interactions intervenant entre les particules :

- adapter les travaux de [*Higashitani et coll. 1983*] et [*Van de Ven et Mason 1977*] réalisés pour un écoulement sous cisaillement, en faisant l'hypothèse que l'écoulement à l'intérieur des tourbillons est localement laminaire sous cisaillement.

- reprendre la démarche de [Levich 1962] et son concept de diffusion turbulente en y faisant intervenir les différentes interactions envisagées.

La première méthode nécessite la résolution numérique complète des équations paramétrées de la trajectoire relative de deux particules en interaction dans un écoulement sous cisaillement. Cette résolution est longue et délicate lorsque l'on considère deux particules de même taille et uniquement des forces de Van der Waals [Higashitani et coll. 1983], cela se complique encore pour des particules de taille différentes et un potentiel d'interaction complet (répulsif et attractif).

Nous avons donc préféré reprendre la démarche de [Levich 1962] compte tenu d'une part de son approche beaucoup plus physique de la turbulence et d'autre part des similitudes de son formalisme avec le traitement de l'agglomération en mouvement brownien, ce qui va permettre d'utiliser les travaux de [Fuchs 1934] et [Spielman 1970] pour prendre en compte les interactions entre les particules. Les expressions obtenues sont alors beaucoup plus simples et faciles à manipuler.

Dans la suite, nous supposons les particules sphériques. Pour les agglomérats de particules primaires, nous ferons l'hypothèse de la sphère équivalente, c'est-à-dire qu'un agglomérat contenant n particules primaires sera considéré comme la sphère de volume équivalent à celui des n particules primaires.

II.1. Approche de [Levich 1962] : la diffusion turbulente

[Levich 1962] considère que, dans un écoulement turbulent, les particules portées par le tourbillon ont un mouvement chaotique semblable au mouvement brownien (cf. § IV.5.2. du chapitre 1).

Il définit alors un coefficient de diffusion turbulent D_{turb} par analogie avec le coefficient de diffusion brownien D_F .

D_{turb} est proportionnel à la taille λ_r et à la vitesse v_{λ_r} du tourbillon portant la particule, soit :

$$D_{\text{turb}} \propto v_{\lambda_r} \lambda_r \quad (4.1)$$

On peut assimiler la taille du tourbillon à la distance que devra parcourir une autre particule pour entrer en collision avec la particule portée par le tourbillon.

Pour une distance de séparation plus petite que l'échelle de Kolmogorov λ_{K_0} , l'équation 1.9. nous permet d'écrire :

$$D_{\text{urb}} = \beta_{\text{urb}} \left(\frac{\varepsilon_m}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_r^2 \quad \lambda_r < \lambda_{K_0} \quad (4.2.)$$

Pour une distance de séparation plus grande que λ_{K_0} , l'équation 1.6. nous donne :

$$D_{\text{urb}} = \alpha_{\text{urb}} (\varepsilon_m \lambda_r)^{\frac{1}{3}} \lambda_r \quad \lambda_r > \lambda_{K_0} \quad (4.3.)$$

β_{urb} et α_{urb} sont des constantes de proportionnalité.

Nous pouvons remarquer que D_{urb} ne dépend pas de la taille de la particule.

II.1.1. Calcul du flux de diffusion en l'absence d'interactions

En l'absence de forces d'interaction entre les particules, le flux de diffusion de particules vers une particule de référence est donné par la loi de Fick, comme dans le cas brownien (équation 1.64.) selon :

$$J(r) = -4\pi r^2 D_{\text{urb}} \frac{\partial N}{\partial r} \quad (4.4.)$$

En régime quasi stationnaire :

$$J(r) = J(a_i + a_j) \quad (4.5.)$$

Les conditions aux limites de l'équation 4.5. sont :

$$N = 0 \text{ pour } r = a_i + a_j$$

$$N = N_0 \text{ pour } r = \infty$$

Pour des particules plus petites que λ_{κ} , la résolution de l'équation différentielle 4.5. conduit à l'expression du noyau d'agglomération de [Levich 1962] (équation 1.109.).

II.1.2. Calcul du flux de diffusion en présence d'interactions

[Fuchs 1934] a développé l'approche purement brownienne de [Smoluchowski 1917] en traduisant l'effet des forces d'interactions par un terme supplémentaire dans l'équation différentielle du flux de diffusion (équation 1.73.). [Spielman 1970] a complété cette approche en représentant l'effet des forces visqueuses par deux fonctions $G(r)$ et $A(r)$ qui interviennent dans l'écriture du flux J , soit :

$$J(r) = -4\pi r^2 G(r) \left[\frac{1-A(r)}{G(r)} D_F \frac{\partial N}{\partial r} + \frac{N}{6\pi\mu} \frac{a_i + a_j}{a_i a_j} \frac{\partial V_T}{\partial r} \right] \quad (4.6.)$$

V_T : potentiel total d'interaction entre les deux particules de rayon a_i et a_j .
 $A(r)$ et $G(r)$ sont des fonctions ne dépendant que de r , a_i et a_j .

L'analyse simpliste de [Fuchs 1934] revient à prendre $A(r) = 0$ et $G(r) = 1$ pour tout r .

Pour un système de particules en interaction dans un écoulement turbulent, nous avons choisi d'utiliser l'équation 4.6. valable originellement en mouvement brownien, dans laquelle nous remplaçons le coefficient de diffusion brownien D_F par le coefficient de diffusion turbulent de [Levich 1962], D_{urb} . Les deux particules sont traitées de façon symétrique.

Ainsi le flux de diffusion de particules j vers une particule de référence i est :

$$J_j(r) = -4\pi r^2 G(r) \left[\frac{1-A(r)}{G(r)} 2D_{\text{urb}} \frac{\partial N_j}{\partial r} + \frac{N_j}{6\pi\mu} \frac{a_i + a_j}{a_i a_j} \frac{\partial V_T}{\partial r} \right] \quad (4.7.)$$

Les conditions aux limites sont les mêmes que celles de l'équation 4.5.

II.2. Calcul du noyau d'agglomération

II.2.1. Formulation exacte

Pour résoudre l'équation 4.7., il est nécessaire de faire les hypothèses suivantes :

- on suppose le régime quasi stationnaire. Ainsi le flux de diffusion $J_j(r)$ est uniforme, égal à J_j ;
- toutes les particules ou agglomérats présents en suspension ont une taille inférieure à l'échelle de Kolmogorov λ_{K_0} .

Nous avons calculé, λ_{K_0} (équation 1.8.), en utilisant pour ϵ_m l'expression de [Baldi et coll. 1978] (cf. § III du chapitre 3). Nous obtenons :

. pour le système alumine α - eau :

$$\text{à } 100 \text{ tr min}^{-1} : \lambda_{K_0} = 144,60 \mu\text{m}$$

$$\text{à } 800 \text{ tr min}^{-1} : \lambda_{K_0} = 86,01 \mu\text{m}$$

. pour le système alumine α - n-heptane :

$$\text{à } 100 \text{ tr min}^{-1} : \lambda_{K_0} = 67,51 \mu\text{m}$$

$$\text{à } 800 \text{ tr min}^{-1} : \lambda_{K_0} = 40,14 \mu\text{m}$$

Dans tous les cas λ_{K_0} est bien supérieure à la taille des plus gros agglomérats observés en suspension, ce qui justifie cette hypothèse et permet donc d'utiliser comme expression pour D_{urb} l'équation 4.2.

L'équation 4.7. peut alors s'écrire :

$$J_j = -4\pi r^2 G(r) \left[\frac{1-A(r)}{G(r)} 2\beta_{urb} \left(\frac{\epsilon_m}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} r^2 \frac{\partial N_j}{\partial r} + \frac{N_j}{6\pi\mu} \frac{a_i + a_j}{a_i a_j} \frac{\partial V_T}{\partial r} \right] \quad (4.8.)$$

L'intégration de l'équation différentielle ordinaire conduit à :

$$J_j = 4\pi 2\beta_{\text{turb}} \left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{C_{ij}} N_j \quad (4.9.)$$

avec :

$$C_{ij} = \int_{a_i+a_j}^{\infty} \frac{dr}{r^4 (1-A(r))} \exp \left[\frac{a_i + a_j}{a_i a_j} \left(12\pi\mu\beta_{\text{turb}} \left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \right)^{-1} \int_{\infty}^r \frac{G(r')}{1-A(r')} \left(\frac{dV_T}{dr'} \right) \frac{dr'}{r'^2} \right] \quad (4.10.)$$

Le nombre total de collisions par unité de temps entre les particules i et j, J_{ij} est donné par :

$$J_{ij} = J_j N_i = K_{ij\text{turb}} N_i N_j \quad (4.11.)$$

On en déduit facilement l'expression du noyau d'agglomération $K_{ij\text{turb}}$:

$$K_{ij\text{turb}} = 8\pi\beta_{\text{turb}} \left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{C_{ij}} \quad (4.12.)$$

Nous pouvons maintenant calculer la constante de proportionnalité β_{turb} . [Levich 1962] a calculé (tableau 1.5. du chapitre 1) le noyau d'agglomération en écoulement turbulent sans interactions ni électrostatiques ni hydrodynamiques et a obtenu :

$$K_{ij} = 13,8 \left(\frac{\varepsilon_m}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} (a_i + a_j)^3 \quad (1.109.)$$

Dans l'équation 4.12., en absence d'interactions électrostatiques et hydrodynamiques, nous pouvons écrire :

$$\forall r, G(r) = 1, A(r) = 0$$

$$V_T = 0$$

on obtient alors :

$$K_{ij,urb} = 24\pi\beta_{urb} (a_i + a_j)^3 \left(\frac{\epsilon_m}{v} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.13.)$$

En identifiant les relations 4.13. et 1.109. et en prenant pour ϵ_m la relation 1.17., il vient :

$$\beta_{urb} = \sqrt{\frac{2}{15}} \approx 0,365 \quad (4.14.)$$

II.2.2. Hypothèses simplificatrices

Les expressions obtenues 4.10. et 4.12. se présentent sous une forme relativement compliquée. Pour obtenir des temps de calculs acceptables du noyau d'agglomération, il est nécessaire de faire quelques approximations.

II.2.2.1. Approximation de la fonction $G(r)/1 - A(r)$

Les fonctions $G(r)$ et $A(r)$ se présentent sous la forme [Spielman 1970] de fonctions séries faisant intervenir la distance de séparation adimensionnée des deux particules $x = 2 + (2r/a_i + a_j)$, ainsi que le rapport de leur rayon a_j/a_i .

Nous pouvons cependant faire les remarques suivantes :

- pour x grand le rapport $G(r)/1 - A(r)$ est pratiquement constant et indépendant de a_j/a_i (figure 4.1.)
- pour $x \leq 2,5$ $G(r)/1 - A(r)$ dépend fortement de a_j/a_i .

Pour simplifier dans 4.10. le calcul de l'intégrale faisant intervenir le potentiel d'interaction V_T , nous avons supposé que le rapport $G(r)/1 - A(r)$ ne variait pas avec la distance de séparation x et ne dépendait que de a/a_1 .

Les meilleurs résultats des calculs nous ont conduits à choisir $\xi_{ij} = G(r)/1 - A(r)$ calculé pour $x = 2,2$.

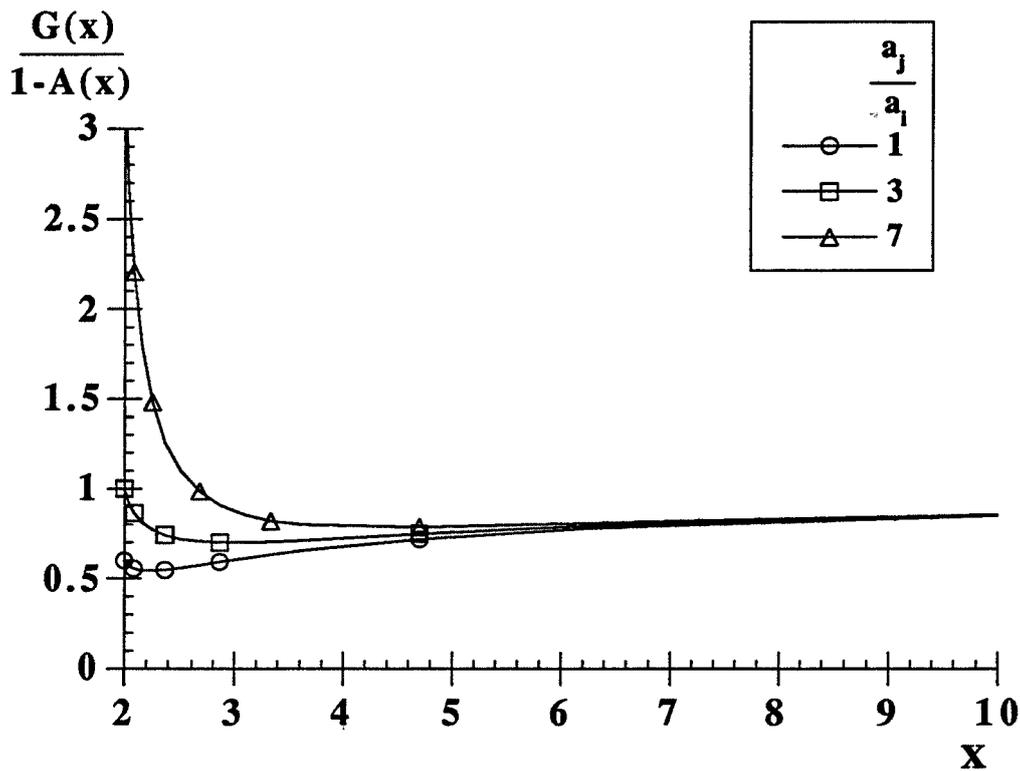


Figure 4.1. : $G(r)/1 - A(r)$ en fonction de la distance de séparation adimensionnée x , pour différentes valeurs de a_j/a_1 selon [Spielman 1970].

II.2.2.2. Approximation sur la première intégrale

En tenant compte de l'approximation ci-dessus, la première intégrale de l'équation 4.10. peut s'écrire :

$$\int_{-\infty}^r \frac{G(r')}{1-A(r')} \frac{dV_T}{dr'} \frac{dr'}{r'^2} = \xi_{ij} \int_{-\infty}^r \frac{dV_T}{dr'} \frac{dr'}{r'^2} \quad (4.15.)$$

Les forces d'interaction particulières attractives, répulsives ou stériques sont des forces à relativement courte portée, le potentiel d'interaction est donc nul pour une distance de séparation très grande, ainsi nous pouvons écrire :

$$\int_{-\infty}^r \frac{dV_T}{dr'} \frac{dr'}{r'^2} \approx \frac{V_T}{r^2} \quad (4.16.)$$

II.2.2.3. Noyau d'agglomération simplifié

En utilisant les deux approximations exposées ci-dessus, et en réalisant un changement de variable, nous obtenons une expression simplifiée du noyau d'agglomération que nous avons utilisé dans nos calculs de simulation (4.17.) :

$$K_{ij_{urb}} = 8\pi\beta_{urb} \left(\frac{\epsilon_m}{v}\right)^{\frac{1}{2}} \xi_{ij} \left[\int_0^{\infty} \exp \left(\frac{a_i + a_j}{a_i a_j} \frac{1}{12\pi\mu\beta_{urb} \xi_{ij} \left(\frac{\epsilon_m}{v}\right)^{\frac{1}{2}} (h + a_i + a_j)^2} V_T(h) \right) \frac{dh}{G(h)(h + a_i + a_j)^4} \right]^{-1}$$

II.2.3. Choix du potentiel d'interaction

Pour pouvoir exploiter dans des calculs de simulation le noyau d'agglomération que nous avons calculé, il nous reste à choisir une forme pour le potentiel d'interaction adapté à notre système.

Dans la suite, dans un souci de simplification, nous n'avons pas envisagé d'interactions stériques mais uniquement des forces d'interactions attractives de Van der Waals et répulsives de la double couche électrique.

II.2.3.1. Potentiel répulsif

Le choix de l'expression du potentiel répulsif dépend essentiellement de la valeur du paramètre κa .

Pour les conditions opératoires choisies, κa varie entre 2 et 200. Ainsi nous avons utilisé (tableau 1.3. du chapitre 1) :

- pour $2 \leq \kappa a \leq 10$ l'expression 1.58. :

$$V_R = 4\pi\epsilon_D\epsilon_0 \frac{a_i a_j}{h + a_i + a_j} B(h) \psi_0^2 \exp(-\kappa h)$$

- pour $\kappa a > 10$ l'expression 1.59. :

$$V_R = 4\pi\epsilon_D\epsilon_0 \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} \psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)]$$

II.2.3.2. Potentiel attractif

Ayant besoin de connaître le potentiel attractif pour des distances de séparation supérieures à 10 nm, nous avons tenu compte de l'effet de retard (cf. chapitre 1 § II.1.2.) et choisi d'utiliser les expressions (équation 1.50.), proposées par [Schenkel et Kitchener 1960].

Connaissant les lois de variation de l'indice de réfraction du milieu et du solide en fonction de la longueur d'onde, nous avons calculé les constantes de Hamaker des systèmes alumine α - eau, alumine α - n-heptane selon [Gregory 1969].

Nous obtenons :

$$A (\text{alumine } \alpha \text{ - eau}) = 2,670 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$A (\text{alumine } \alpha \text{ - n-heptane}) = 2,378 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Les calculs de ces constantes sont présentés dans l'annexe I. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs proposées dans la littérature [Yasrebi et coll. 1991], [Moortgat 1989].

III. Discussion des résultats obtenus sur l'efficacité de capture α_{ij}

Nous pouvons calculer à partir du noyau d'agglomération turbulent (équation 4.17.), une efficacité de capture turbulente $\alpha_{ij\text{turb}}$ (§ II.5.4. du Chapitre 1) :

$$K_{ij\text{turb}} = \alpha_{ij\text{turb}} K_{ij} \quad (\text{Levich 1962}) \quad (4.18.)$$

soit :

$$\alpha_{ij\text{turb}} = \frac{K_{ij\text{turb}}}{13,8 \left(\frac{\epsilon_m}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} (a_i + a_j)^3} \quad (4.19.)$$

Pour valider notre calcul de noyau d'agglomération turbulent, nous pouvons comparer les valeurs de $\alpha_{ij\text{turb}}$ que nous obtenons avec celles obtenues pour un écoulement sous cisaillement :

- d'une part, par [Higashitani et coll. 1982], pour des particules de tailles différentes, en présence uniquement de forces attractives de Van der Waals retardées ;
- d'autre part, par [Van de Ven et Mason 1977], dans le cas de particules de même taille, en présence de forces de Van der Waals retardées et de forces répulsives de la double couche.

III.1. Comparaison avec les résultats de [Higashitani et coll. 1982]

Nous avons représenté sur la figure 4.2. les résultats obtenus par [Higashitani et coll. 1982] (figure 4.2.a.) et nos résultats (figure 4.2.b.) en utilisant la même présentation : $\log(\alpha_{ij})$ en fonction de $\log(6C_A)$:

$$C_A = \frac{A}{36\pi\mu\gamma \left(\frac{a_i + a_j}{2} \right)^3} \text{ nombre sans dimension attractif} \quad (4.20.)$$

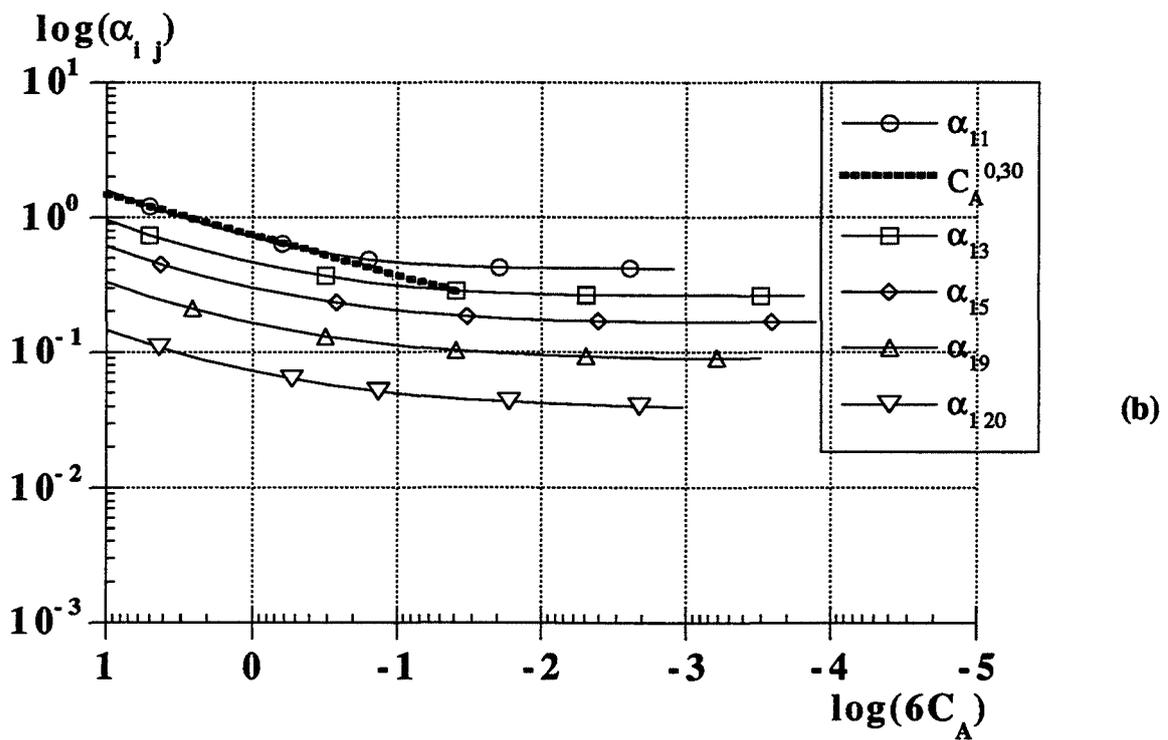
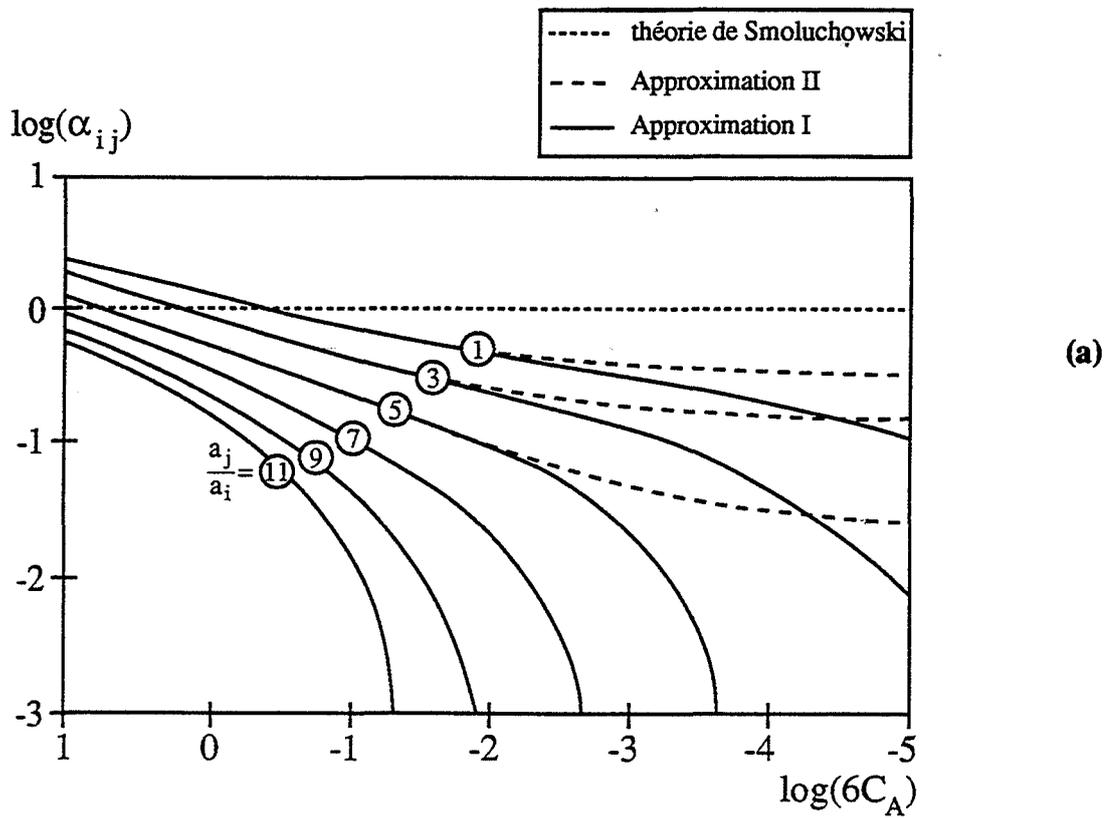


Figure 4.2. : efficacité de capture en fonction de $\log(6C_A)$ en présence des forces attractives retardées seules.

(a) α_{ij} [Higashitani et coll. 1982]

(b) α_{ijturb}

Nos calculs ont été réalisés dans ce cas en ne considérant que des forces attractives de Van der Waals retardées et aucune force de répulsion.

Nous retrouvons bien les résultats de [Higashitani et coll. 1982].

- $\alpha_{ij\text{turb}}$ est une fonction faiblement croissante de C_A et donc une fonction décroissante de la vitesse d'agitation ; ainsi plus l'agitation dans le réacteur est importante, moins la collision conduit à l'agglomération.
- Les collisions entre particules de même taille $\alpha_{11\text{turb}}$ sont plus efficaces que les collisions entre particules de tailles différentes $\alpha_{ij\text{turb}}$ $i \neq j$, résultats confirmés par [Potanin 1990] et [Kuster 1991].

Nous pouvons cependant remarquer trois différences importantes :

- Les courbes $\alpha_{ij\text{turb}} = f(C_A)$ ont la même allure générale que celles de [Higashitani et coll. 1982] utilisant l'approximation II, c'est-à-dire calculées en faisant une approximation sur les fonctions $A(r)$ et $G(r)$ (cf. §II.2.2.1.). Elles n'ont pas du tout au contraire, l'allure des courbes utilisant l'approximation I, c'est-à-dire avec $A(r)$ et $G(r)$ exactes. Nos propres calculs utilisent aussi une approximation de ces fonctions, il est donc logique de ne pas obtenir l'allure des courbes en approximation I. Nous n'obtenons donc pas d'annulation de l'efficacité de capture en augmentant la vitesse d'agitation.
- Pour C_A appartenant au domaine $[0,1 \ 10]$, nous pouvons ajuster la courbe $\alpha_{ij\text{turb}} = f(C_A)$ par une loi puissance (figure 4.2b.) et nous obtenons :

$$\alpha_{ij\text{turb}} \propto C_A^{0.30} \quad (4.21.)$$

Le coefficient 0.30 est sensiblement différent de celui de 0,18 obtenu par une autre modélisation [Higashitani et coll. 1982] ou de 0,11 obtenu théoriquement par [Potanin 1990].

- Les valeurs d'efficacité de capture que nous obtenons sont de façon générale plus grandes que celles de [Higashitani et coll. 1982], et cela est d'autant plus vrai que les particules sont de tailles très différentes.

Ces deux dernières différences ne s'expliquent pas uniquement par l'utilisation de l'expression approchée du rapport $G(r)/1 - A(r)$ puisque ces résultats sont vérifiés quel que soit le rapport de taille a_i/a_j et que cette approximation est très proche de la réalité pour $0,2 \leq a_i/a_j \leq 1$.

Nous pouvons donc conclure que le modèle d'agglomération en écoulement turbulent que nous proposons, en présence uniquement de forces attractives, conduit à des collisions plus efficaces et donc à un phénomène d'agglomération plus rapide et plus important que pour un écoulement laminaire sous cisaillement.

Les collisions les plus efficaces sont celles qui ont lieu entre des particules de tailles peu différentes.

III.2. Comparaison avec les résultats de [Van de Ven et Mason 1977]

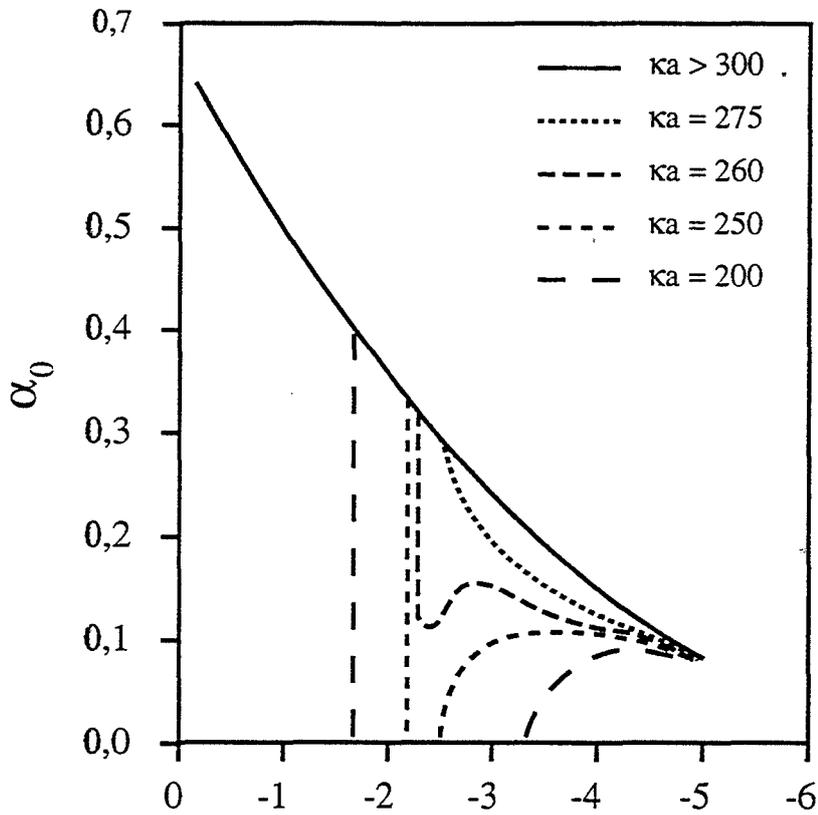
[Van de Ven et Mason 1977] ont réalisé des calculs d'efficacité de capture de particules de même taille en écoulement laminaire sous cisaillement en présence de forces de Van der Waals retardées et de forces électrostatiques répulsives de la double couche.

Ils ont utilisé comme approximation de $G(r)/1 - A(r)$ l'approximation II de [Higashitani et coll. 1982].

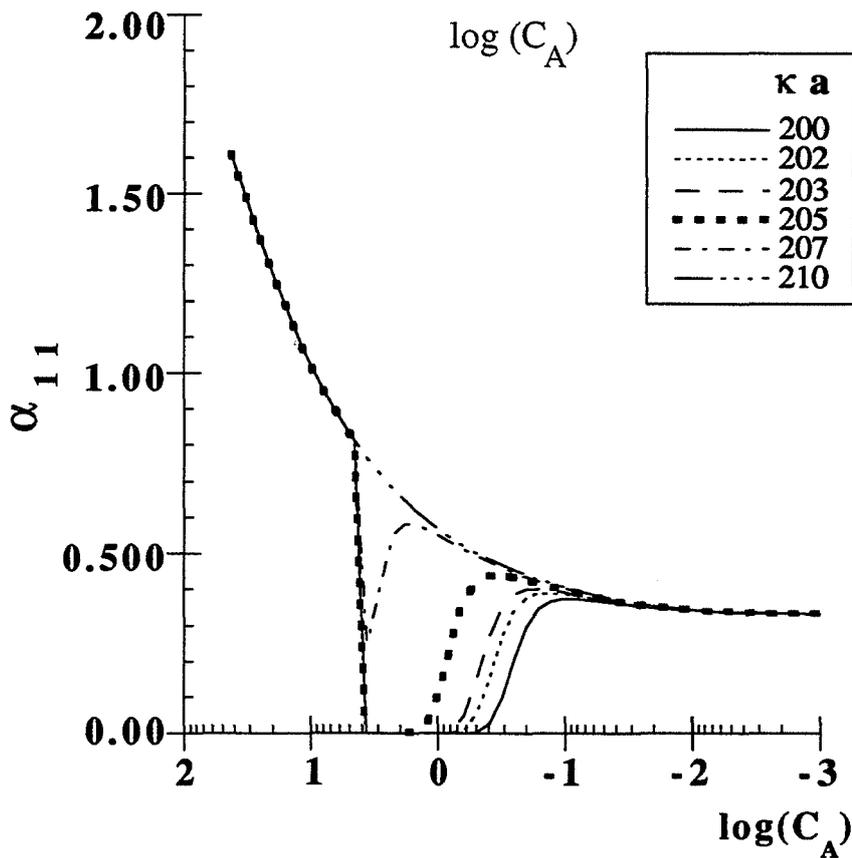
Ils ont montré, pour certaines valeurs des paramètres physicochimiques du système (épaisseur de la double couche κ^{-1} , rapport des forces répulsives aux forces attractives), l'existence d'un domaine de vitesse de cisaillement où les interactions hydrodynamiques et les forces de répulsion parviennent à annuler l'efficacité d'une collision (figure 4.3.a.).

Nous présentons nos résultats de calcul de $\alpha_{11\text{turb}}$ en fonction de $\log(C_A)$, pour différentes valeurs des paramètres κa (figure 4.3.b.) et C_R/C_A (figure 4.4.) où :

$$C_R = \frac{2\varepsilon_D \varepsilon_0 \Psi_0^2}{3\mu \gamma a^2} \text{ nombre sans dimension répulsif} \quad (4.22.)$$



(a)



(b)

Figure 4.3. : efficacité de capture, pour différentes valeurs de ka , en présence des forces attractives retardées et des forces répulsives de la double couche ($C_R / C_A = 950$).

(a) α_{ij} [Van de Ven et Mason 1977]

(b) $\alpha_{ij\text{turb}}$

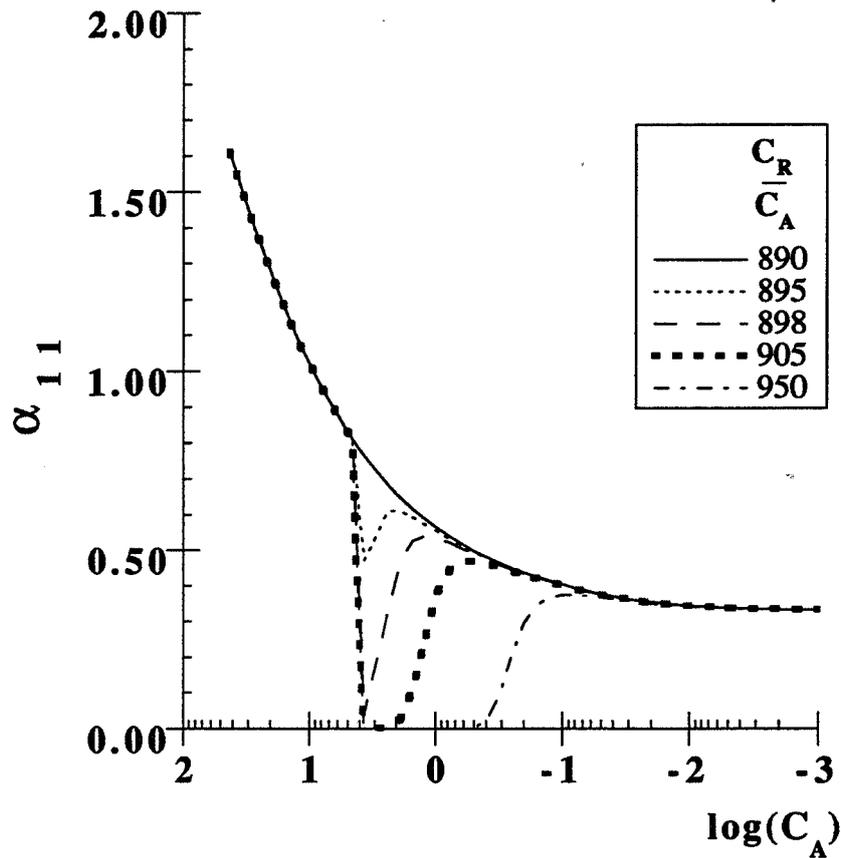


Figure 4.4. : efficacité de capture $\alpha_{11\text{turb}}$ pour différentes valeurs de C_R/C_A en présence des forces attractives retardées et des forces répulsives de la double couche ($\kappa a = 200$).

Nous observons aussi l'existence d'un domaine de C_A et donc de vitesse d'agitation pour lequel $\alpha_{11\text{turb}}$ est nul ; la suspension est alors stable.

Nous obtenons cependant ce phénomène pour des valeurs des paramètres κa et C_R/C_A sensiblement différentes de celles de [Van de Ven et Mason 1977].

Celui-ci se produit pour des valeurs de κa plus petites ($\kappa a < 210$) que les leurs ($\kappa a \leq 300$), ce qui correspond à une double couche plus diffuse, et surtout pour des valeurs du rapport C_R/C_A beaucoup plus grandes ($C_R/C_A > 890$) que les leurs ($C_R/C_A > 150$).

Ainsi le noyau d'agglomération en écoulement turbulent $K_{ij\text{turb}}$ conduit à des collisions entre particules de même taille beaucoup plus efficaces que les collisions en

écoulement laminaire sous cisaillement, décrites par [Van de Ven et Mason 1977], puisque pour annuler l'efficacité d'une collision, il est nécessaire d'avoir un rapport des forces de répulsion sur les forces d'attraction environ 6 fois supérieur et une double couche plus diffuse.

III.3. Conclusion

Nous retrouvons, dans l'ensemble, les principaux résultats de [Higashitani et coll. 1982] et [Van de Ven et Mason 1977].

Les résultats sur l'efficacité de capture obtenus avec le noyau d'agglomération en écoulement turbulent que nous proposons, révèlent que les collisions sont plus efficaces que les collisions en écoulement laminaire sous cisaillement, tant en présence uniquement de forces attractives qu'en présence simultanée de forces attractives et répulsives.

Quand les forces répulsives sont très importantes, il est possible d'annuler l'efficacité de capture c'est-à-dire d'obtenir des suspensions agitées stables.

IV. Prise en compte du mouvement brownien

Dans un réacteur en régime d'écoulement turbulent, il n'est pas possible de négliger dans tous les cas le phénomène d'agglomération en mouvement brownien. Cela dépend notamment de la taille des particules qui agglomèrent.

[Levich 1962] a défini un critère pour savoir s'il faut tenir compte de l'agglomération brownienne en plus de l'agglomération turbulente. Pour cela il compare les coefficients de diffusion brownien D_F et turbulent D_{urb} .

D_{urb} est une fonction croissante de la taille du tourbillon (équation 4.1.), qui est assimilable à la distance que devra parcourir une autre particule pour entrer en collision avec la première. Ainsi la valeur la plus petite de D_{urb} correspond à une distance de séparation nulle entre les deux particules, c'est à dire à un tourbillon dont la taille est le diamètre des particules.

[Levich 1962] définit un diamètre critique d_c qui correspond au cas d'égalité de D_F et de la plus petite valeur de D_{urb} selon :

$$d_c = \left[\frac{kT}{3\pi\mu\beta_{urb}} \left(\frac{v}{\epsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.23.)$$

Pour des particules de diamètre supérieur à d_c , le coefficient de diffusion turbulent est toujours plus grand que le coefficient de diffusion brownien.

Pour des particules de diamètre inférieur à d_c , on ne peut conclure. Il faut tenir compte des deux phénomènes simultanément.

Dans ce cas [Adachi et coll. 1994] proposent de sommer les contributions respectives de l'agglomération turbulente et de l'agglomération brownienne au flux total de diffusion (cette dernière étant supposée petite) :

$$J_{ij_r} = \delta_{urb} J_{ij_{urb}} + \delta_{br} J_{ij_{br}} \quad (4.24.)$$

Expérimentalement, ces auteurs ont pu vérifier la validité de cette approximation et ont trouvé :

$$\delta_{br} \equiv 0,5 \qquad \delta_{urb} \equiv 1$$

Pour la suspension d'alumine α dans l'eau, le diamètre critique d_c , calculé pour une agitation de 350 tr min^{-1} est de $0,76 \mu\text{m}$.

Comme le montre la figure 3.1.b. du chapitre 3 présentant la répartition granulométrique en nombre d'une suspension d'alumine α CR6 dans de l'eau après traitement aux ultrasons, la quasi totalité des particules ont un diamètre plus petit que d_c . Il est donc indispensable dans notre cas de tenir compte de l'agglomération brownienne pour les calculs de simulation.

Nous avons alors utilisé pour les calculs de simulation effectués par la suite la loi d'agglomération globale suivante :

$$K_{ij} = K_{ij_{\text{max}}} + 0,5 \frac{2kT}{3\mu} (a_i + a_j) \left(\frac{1}{a_i} + \frac{1}{a_j} \right) \quad (4.25.)$$

Remarque :

Une amélioration pourrait consister dans le remplacement du coefficient empirique constant δ_{ij} par l'inverse du coefficient de stabilité W_{ij} de [Fuchs 1934].

V. Sédimentation

Ayant observé expérimentalement un phénomène de sédimentation des agglomérats formés en même temps que l'agglomération, il nous a semblé souhaitable de prendre en compte la sédimentation dans les simulations.

Les suspensions étudiées étant très peu concentrées en particules, nous pouvons supposer que chaque particule sédimente de façon indépendante par rapport aux autres.

Il est admis que le nombre de particules de diamètre d_p qui sédimentent pendant l'intervalle de temps dt obéit à une loi du premier ordre :

$$\frac{dN_{d_p}}{dt} = -k_{\text{sed}}(d_p, \omega) N_{d_p}(t) \quad (4.26.)$$

$k_{\text{sed}}(d_p, \omega)$ est la constante cinétique de sédimentation des particules de diamètre d_p . Elle dépend de d_p et des conditions d'écoulement dans le réacteur, notamment de la vitesse d'agitation. $k_{\text{sed}}(d_p, \omega)$ a pour dimension l'inverse d'un temps, donc $1/k_{\text{sed}}(d_p, \omega)$ peut être considéré comme un temps caractéristique de sédimentation.

V.1. Détermination expérimentale de k_{sed}

Il est possible de mesurer expérimentalement $k_{\text{sed}}(d_p, \omega)$ en exploitant les expériences de sédimentation que nous avons présentées au § IV.4.2. du chapitre 3, réalisées sur les poudres d'alumine Presi 3, 9 et 20 microns.

Si l'on suppose qu'après dispersion par les ultrasons à $t_0 = 15$ minutes, les suspensions d'alumine Presi 3, 9 et 20 microns sont monodispersées, la turbidité est proportionnelle au nombre de particules en suspension (équation 2.9.).

Dans les premiers instants de l'expérience, en-dehors de tout autre phénomène que la sédimentation, nous pouvons écrire :

$$\tau \propto N \quad (4.27.)$$

En introduisant l'équation (4.27.) dans (4.26.) :

$$\frac{d\tau}{dt} = -k_{sed}(d_p, \omega)\tau(t) \quad (4.28.)$$

Ainsi en ajustant à nos courbes expérimentales $\tau = f(t)$, dans les premiers instants, une courbe $\tau = \tau_0 \exp(-k_{sed}(t - t_0))$, nous pouvons mesurer expérimentalement $k_{sed}(d_p, \omega)$.

La figure (4.5.) montre un tel ajustement réalisé sur une suspension d'alumine Presi 20 microns à 100 tr min^{-1} et à pH 4 (en absence d'agglomération).

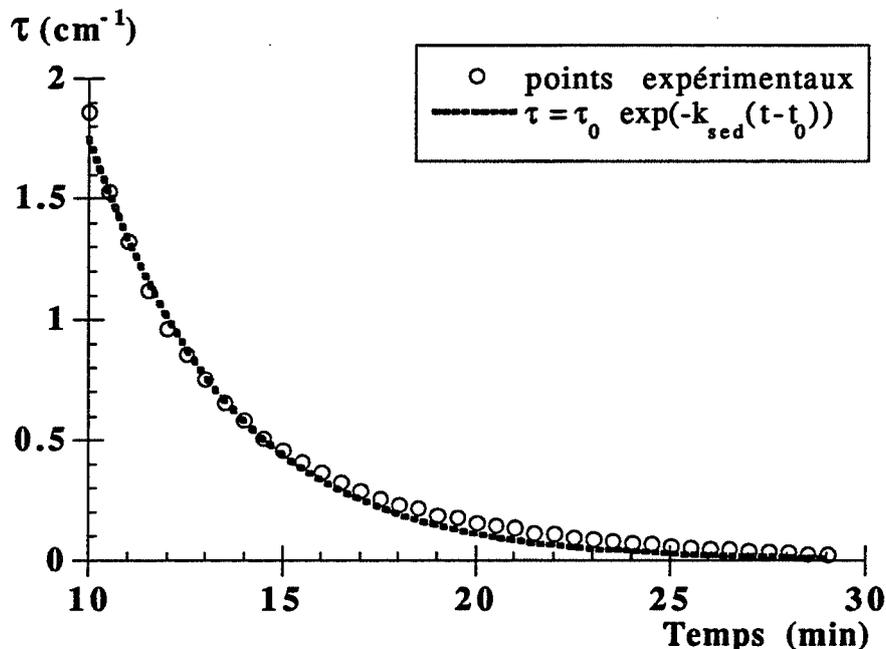


Figure 4.5. : ajustement de $\tau = f(t)$ dans les premiers instants (alumine Presi 20 microns à 100 tr min^{-1}) selon l'équation $\tau = \tau_0 \exp(-k_{sed}(t - t_0))$.

V.2. Résultats expérimentaux

Nous avons représenté k_{sed} en fonction du diamètre moyen des particules en suspension (figure 4.6.), et en fonction de la vitesse d'agitation (figure 4.7.).

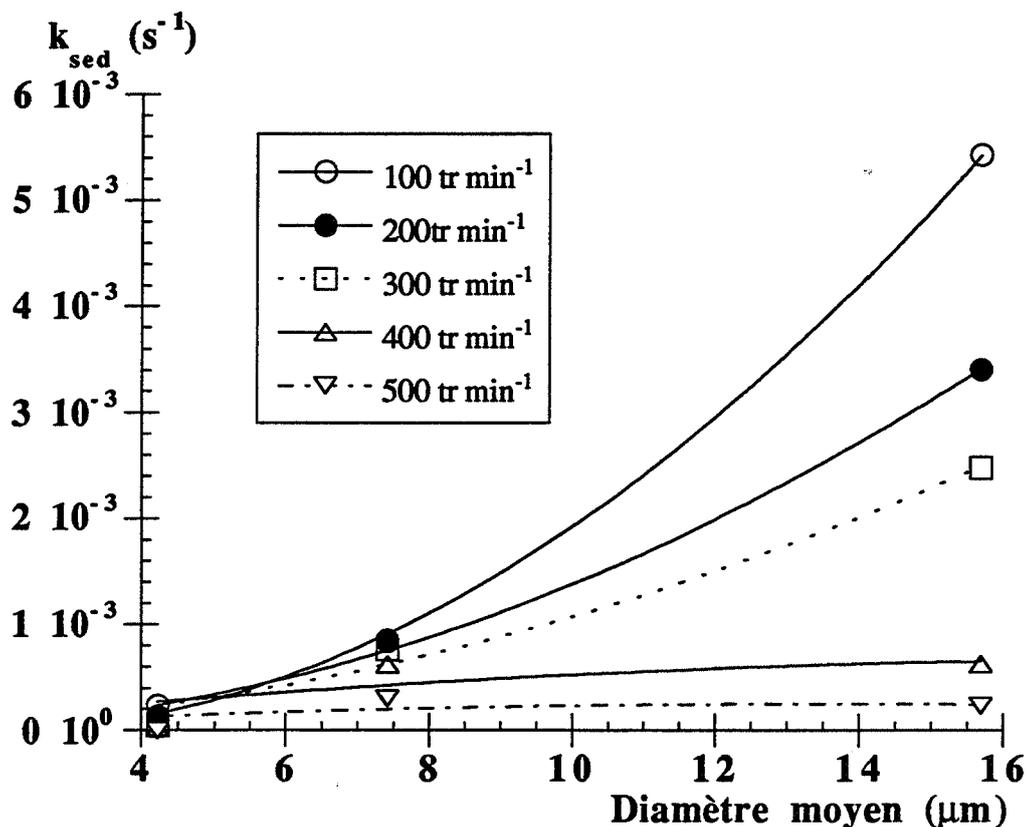


Figure 4.6. : constante cinétique de sédimentation k_{sed} en fonction du diamètre moyen des particules en suspension.

Nous avons fait figurer sur la figure (4.6.) les valeurs de k_{sed} pour une vitesse d'agitation nulle que nous avons calculées comme l'inverse du temps que mettent les particules pour sédimenter librement (sans agitation) d'une demi hauteur de réacteur :

$$k_{sed}(\omega = 0) = \frac{\Delta\rho g d_p^2}{18\mu H} \quad (4.29.)$$

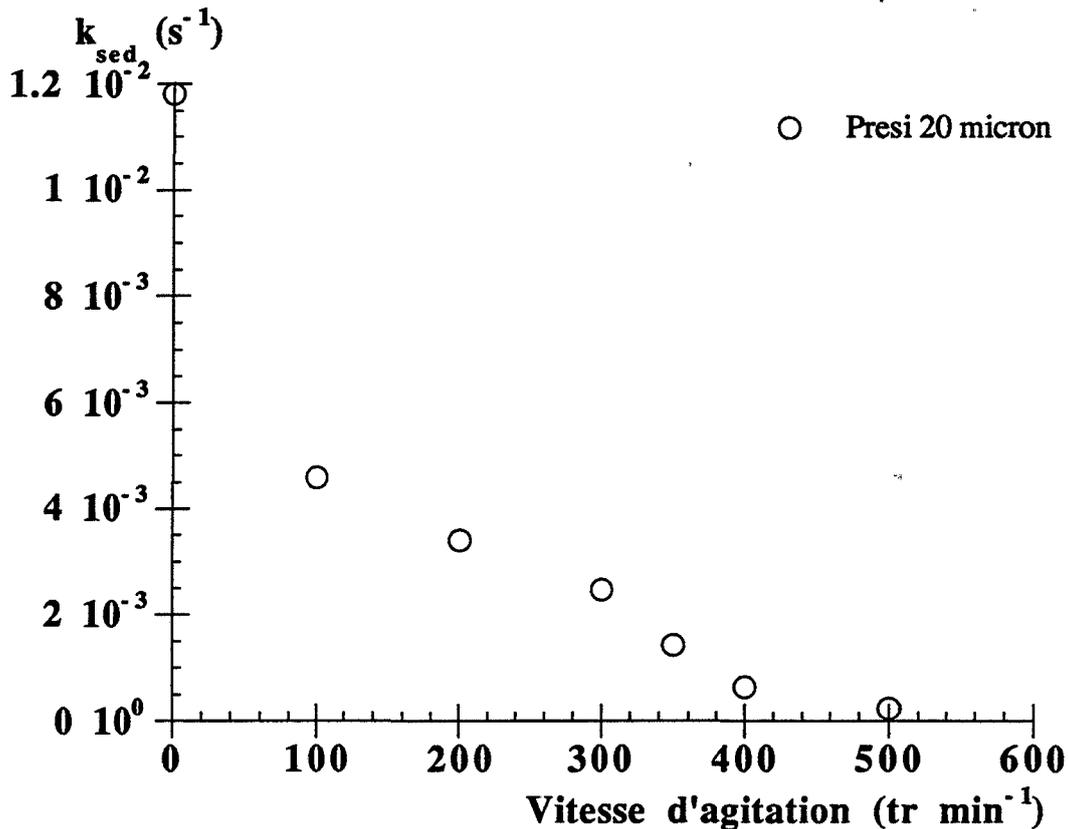


Figure 4.7. : constante cinétique de sédimentation k_{sed} en fonction de la vitesse d'agitation.

Nous pouvons faire plusieurs remarques :

- k_{sed} dépend fortement de la vitesse d'agitation. On constate qu'une faible agitation réduit de façon importante la vitesse de sédimentation de grosses particules (alumine Presi 20 micron) par rapport à un milieu tranquille.
- A partir des courbes $k_{sed} = f(\omega)$, il est possible d'obtenir la vitesse critique de maintien en suspension, définie au chapitre 1, des particules de diamètre d_p , comme l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

En pratique les résultats que nous obtenons sont très peu précis et donc difficilement exploitables pour deux raisons :

- * D'une part les poudres d'alumine que nous avons utilisées ne sont pas réellement monodisperses. La présence de fines particules entraîne une sous estimation de k_{sed} .

- * D'autre part la détermination expérimentale de k_{sed} par ajustement est de plus en plus difficile et donc de plus en plus imprécise lorsque la vitesse d'agitation est proche de la vitesse critique de maintien en suspension. La variation de la turbidité correspondante est alors très faible.
- sur la figure (4.6.), nous pouvons noter un changement de concavité de la courbe $k_{sed} = f(d_p)$ en fonction de la vitesse d'agitation. Pour des vitesses d'agitation inférieures à 350 tr min^{-1} , la courbe est concave, pour des vitesses supérieures, elle est convexe.

V.3. Discussion

Si nous comparons les résultats que nous avons obtenus à ceux prévus par le modèle de [Voit et Mersman 1985], qui propose une expression de la vitesse de sédimentation de particules en écoulement turbulent dans l'ensemble du réacteur (chapitre 1, § I.2.2.), nous pouvons observer un profond désaccord.

En effet selon ces auteurs, la vitesse de sédimentation et donc k_{sed} sont indépendants de la vitesse d'agitation et proportionnels à la racine carrée du diamètre des particules (équation 1.28.).

Ceci peut s'expliquer parce que ces auteurs ont travaillé dans des conditions d'écoulement beaucoup plus turbulentes que les nôtres. Nous avons pu remarquer dans notre cas (figure 4.6.) que pour des vitesses d'agitation supérieures ou égales à 400 tr min^{-1} , l'influence de la vitesse d'agitation était beaucoup plus faible et que les courbes $k_{sed} = f(d_p)$ se rapprochaient.

Il est tout aussi difficile de tenter d'interpréter nos résultats par l'intermédiaire du modèle de sédimentation dans la couche limite laminaire de [Molerus et Latzel 1987] et [Wichterle 1988] présenté au chapitre 1, § I.2.2.

En effet, il peut être déduit du travail de [Molerus et Latzel 1987] que :

$$k_{sed} = m_1 d_p^2 - m_2 d_p \omega^2 \quad (4.30.)$$

m_1 et m_2 étant des constantes positives ne dépendant ni de d_p ni de ω .

A d_p constant, nos résultats ne présentent pas du tout cette dépendance en ω .

A ω constant, il est possible d'ajuster nos points expérimentaux par une courbe d'équation 4.30. comme sur la figure 4.6.

Cependant, les valeurs de m_1 et de m_2 que nous obtenons ne sont ni constantes ni toujours positives. Elles n'ont donc pas une signification physique claire.

Le phénomène de sédimentation que nous observons ne doit pas avoir lieu seulement dans la couche limite laminaire présente aux parois et au fond du réacteur, mais aussi dans l'ensemble du réacteur.

Ne pouvant utiliser un modèle connu et n'ayant pas d'autres renseignements expérimentaux sur le phénomène de sédimentation, nous avons choisi d'utiliser les ajustements d'après l'équation 4.30. dans les calculs de simulation. Ils nous donnent, à une vitesse d'agitation fixée, une expression de la constante cinétique de sédimentation en fonction du diamètre des particules en prenant en compte le changement de concavité observé.

Nous avons de plus négligé le phénomène de sédimentation de particules de diamètre inférieur à $2 \mu\text{m}$.

Le bilan de population d'une classe de particules de taille i (équation 1.100.) est modifié pour tenir compte de la sédimentation en :

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{ji} N_j N_{i-j} - \sum_{k=1}^{\infty} K_{ik} N_i N_k - k_{sed}(i) N_i \quad (4.31.)$$

VI. Simulations

L'ensemble des programmes que nous avons mis au point en Borland Pascal 7.0, permettent de simuler l'évolution au cours du temps du spectre de turbidité d'une suspension.

Les distributions initiales déterminées par granulométrie laser sont celles utilisées lors des calculs présentés par la suite.

Le modèle développé laisse à l'utilisateur le choix du noyau d'agglomération et des conditions d'écoulement. Ces conditions peuvent donc être browniennes, laminaires sous cisaillement ou turbulentes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à ce dernier cas.

Le programme permet de tenir compte d'un éventuel phénomène de sédimentation des agglomérats. Lors des calculs, nous avons négligé tout phénomène de cassure des agglomérats.

Un calcul proprement dit se déroule en trois étapes successives :

- étape 1 : calcul du coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext}
- étape 2 : calcul du noyau d'agglomération K_{ij}
- étape 3 : calcul du spectre turbidimétrique $\tau(\lambda, t)$ à l'instant t .

VI.1. Etape 1 - Calcul de Q_{ext}

Le coefficient d'efficacité d'extinction Q_{ext} est calculé (programme *Qcalc.pas*) selon la théorie complète de Mie en tenant compte de l'angle d'acceptance de la sonde turbidimétrique (correction de Walstra).

Le calcul n'est réalisé qu'une fois pour un système solide-liquide donné.

Il nécessite de connaître :

- les indices de réfraction du milieu liquide et du solide aux longueurs d'onde désirées ;
- la méthode de discrétisation employée.

Les valeurs de $Q_{ext}(\lambda, i)$ sont stockées dans un fichier de type texte.

VI.2. Etape 2 - calcul du noyau d'agglomération K_{ij}

Le programme *Noyau.pas* permet de calculer le noyau d'agglomération K_{ij} pour tout couple d'agglomérats contenant respectivement i et j particules primaires.

L'utilisateur peut choisir le type de noyau d'agglomération qu'il désire et fixe les valeurs des paramètres du calcul liés aux paramètres expérimentaux dont nous avons observé l'influence sur l'agglomération comme le pH, la force ionique, la nature du milieu liquide et la vitesse d'agitation. Ces paramètres de calcul sont :

- A : constante de Hamaker du système solide-liquide
- ν : viscosité cinématique du milieu
- ψ_0 : potentiel de surface
- κ : longueur inverse de Debye-Hückel
- ω : vitesse d'agitation.

Les valeurs de K_{ij} sont stockées dans un fichier de type texte.

VI.3. Etape 3 - calcul du spectre turbidimétrique

A partir des fichiers dans lesquels sont stockés les valeurs de K_{ij} , le programme calcule à chaque instant t , le nombre $N_i(t)$ d'agglomérats de taille i selon :

$$N_i(t) = N_i(t - \Delta t) + \Delta N_i(t) \quad (4.32.)$$

$\Delta N_i(t)$ est calculé à partir de l'équation de Smoluchowski (1.100.) en gérant l'ensemble des collisions possibles entre les agglomérats de taille i et tous les autres agglomérats.

Pour chaque longueur d'onde, le programme calcule alors et enregistre $\tau(\lambda, t)$ suivant :

$$\tau(\lambda, t) = \frac{\pi}{4} \sum_i d_i^2 Q_{ext}(\lambda, i) N_i(t) \quad (4.33.)$$

Discrétisation - Gestion des collisions

En raison d'observations expérimentales dans le réacteur, des résultats de microscopie et de granulométrie laser, nous avons choisi de travailler avec une discrétisation en taille de particule couvrant le domaine [0,2 μm - 20 μm].

Nous pourrions ainsi simuler un éventuel phénomène de sédimentation et suivre sur une durée importante l'agglomération (formation d'agglomérats volumineux).

Toute entité solide est considérée, dans l'hypothèse de la sphère équivalente, être un agglomérat de particules primaires (particules de plus petite taille : 0,2 μm).

Ainsi une particule de 20 μm est considéré comme un agglomérat de 10^6 particules de 0,2 μm .

Ne pouvant gérer 10^6 classes de taille de particules, nous avons utilisé une discrétisation sur 649 classes de taille de particules avec un pas variable, qui permet une discrétisation précise dans le domaine de sensibilité de la méthode d'observation expérimentale (la turbidimétrie) tout en assurant des temps de calculs acceptables. Le détail de cette discrétisation est présenté dans l'annexe II.

L'utilisation de ce type de discrétisation à pas variable nous a conduit à faire une autre approximation pour obtenir une gestion complète des collisions.

Considérons deux agglomérats de taille i et j , c'est-à-dire contenant respectivement i et j particules primaires, et supposons que i et j fassent partie des 649 tailles de particules de la

discrétisation. Lorsque ces deux agglomérats vont se rencontrer, ils pourront former si la collision est efficace, un agglomérat de taille $k = i + j$.

Deux cas peuvent alors se présenter :

- soit k est une taille de la discrétisation utilisée. Une collision efficace aura alors pour conséquences :

$$\Delta N_i(t) = -1 \text{ disparition d'un agglomérat de taille } i$$

$$\Delta N_j(t) = -1 \text{ disparition d'un agglomérat de taille } j$$

$$\Delta N_k(t) = +1 \text{ formation d'un agglomérat de taille } k$$

- soit k n'est pas une taille de la discrétisation utilisée. Pour prendre en compte ce type de collision, physiquement possible, nous avons choisi de répartir l'agglomérat formé k sur les deux tailles de la discrétisation les plus proches.

Soient l et p les deux tailles de la discrétisation encadrant k telles que $l < k < p$.

La collision aura alors pour conséquences :

$$\Delta N_i(t) = -1 \text{ disparition d'un agglomérat de taille } i$$

$$\Delta N_j(t) = -1 \text{ disparition d'un agglomérat de taille } j$$

$$\Delta N_l(t) = +e_l \text{ formation de } e_l \text{ agglomérat de taille } l$$

$$\Delta N_p(t) = +e_p \text{ formation de } e_p \text{ agglomérat de taille } p.$$

La conservation du nombre total de particules primaires mises en jeu (c'est-à-dire la conservation de la masse) lors de cette collision nous impose :

$$le_1 + pe_p = k = i + j \quad (4.34.)$$

La conservation du nombre d'agglomérats mis en jeu lors de la collision impose :

$$e_1 + e_p = +1 \quad (4.35.)$$

Les deux équations de conservation (4.34.) et (4.35.) permettent de calculer e_1 et e_p de manière relativement réaliste dans tous les cas de figure, et ainsi de gérer toutes les collisions possibles.

Des essais réalisés avec des méthodes de discrétisation plus fines, ont montré que cette approximation avait très peu de conséquences sur la précision des résultats des calculs du spectre de turbidité, mais par contre un impact sur la durée totale de calcul, laquelle est réduite d'un facteur 30.

Une simulation, réalisée sur un P.C. Pentium 70 MHz a une durée moyenne de 16 heures.

VII. Résultats de la modélisation

VII.1. Influence du pH pour le système alumine α - eau

Nous avons représenté sur la figure 4.8. d'une part les résultats des calculs de simulation en fonction du pH réalisés à 500 tr min^{-1} en tenant compte du noyau turbulent, du noyau brownien et de la sédimentation et d'autre part les résultats expérimentaux dans les mêmes conditions. L'origine des temps d'une simulation correspond à l'état de dispersion maximale de la suspension, c'est-à-dire juste après l'arrêt des ultrasons à $t_0 = 15$ minutes.

Nous pouvons faire deux remarques :

- A pH 4 ou à pH 10, les résultats expérimentaux et ceux du modèle coïncident bien. La turbidité évolue très peu au cours du temps. Nous observons bien un

phénomène d'agglomération très lent en raison d'importantes forces de répulsion de la double couche.

- A pH 9,5, l'évolution de la turbidité obtenue par simulation est beaucoup plus lente que celle observée expérimentalement, notamment pour des temps supérieurs à 5 minutes.

La valeur de la turbidité du palier final est identique pour le modèle et pour l'expérience. Cependant dans le cas du modèle, elle est obtenue au bout d'un temps dix fois plus long.

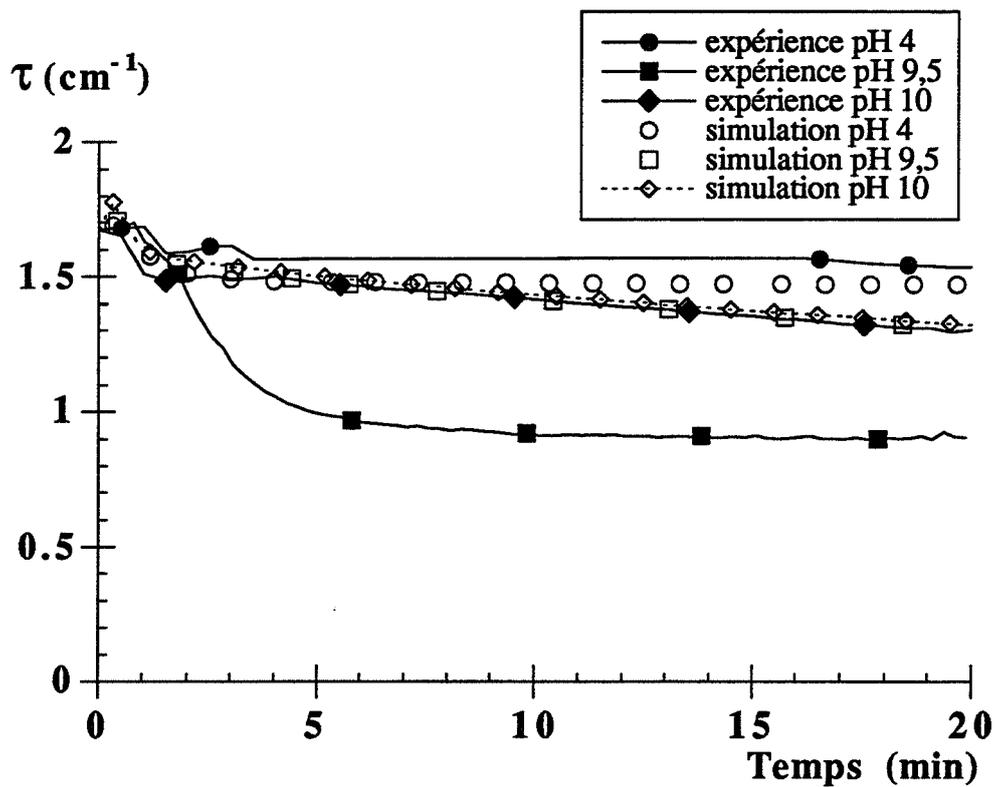


Figure 4.8. : comparaison entre les résultats de la modélisation et les résultats expérimentaux en fonction du pH, pour une vitesse d'agitation de 500 tr min^{-1} .

VII.2. Influence de la vitesse d'agitation pour le système alumine α - eau

Sur la figure 4.9., nous présentons les résultats des calculs de simulation à pH 9,5 en fonction de la vitesse d'agitation que nous comparons aux courbes $\tau = f(t)$ expérimentales.

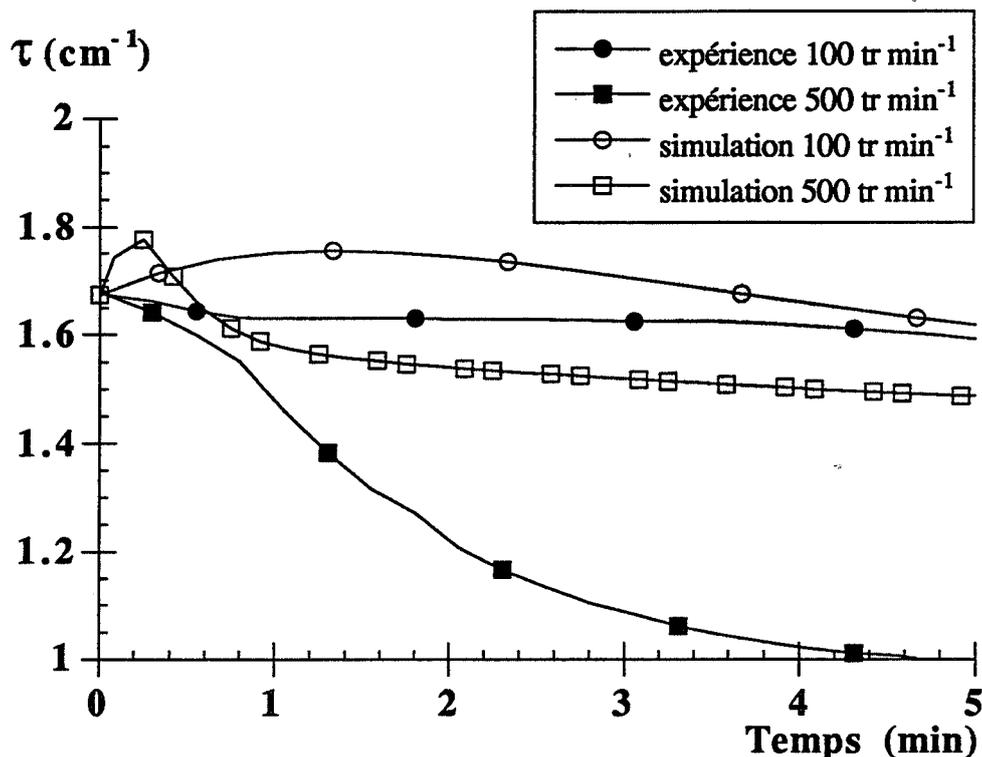


Figure 4.9. : comparaison entre les résultats de la modélisation et les résultats expérimentaux à pH 9,5 en fonction de la vitesse d'agitation.

De façon générale, le modèle d'agglomération que nous proposons, conduit à une évolution de la turbidité en fonction du temps beaucoup plus lente que celle observée expérimentalement, excepté dans les premiers instants (les deux ou trois premières minutes selon l'agitation).

Nous retrouvons bien l'effet accélérateur de la vitesse d'agitation sur la chute de turbidité, mais nettement moins prononcé.

Dans les premiers instants, la vitesse de chute de turbidité en fonction du temps calculée par le modèle est en bonne adéquation avec la vitesse de chute de la turbidité expérimentale et ceci pour toutes les vitesses d'agitation.

Il semble donc que lorsque l'agglomération est importante, le modèle proposé ne décrit correctement les phénomènes qui ont lieu pendant l'expérience que dans les premiers instants. Il est alors capable de retrouver l'influence de la vitesse d'agitation.

VII.3. Influence de la vitesse d'agitation pour le système alumine α n-heptane

Lorsque l'on calcule la turbidité d'une suspension de poudre d'alumine α CR6 dans le n-heptane, avec la distribution granulométrique utilisée dans le cas d'un milieu aqueux (présentée au § II.2.1. du chapitre 3) et pour une masse de poudre identique à celle introduite dans le réacteur, nous ne retrouvons pas le niveau de turbidité expérimental.

Nous pouvons en déduire que, à la fin du traitement par ultrasons, la suspension d'alumine α dans le n-heptane n'a pas atteint le même état de dispersion qu'en milieu aqueux. Il demeure des agglomérats plus nombreux que dans l'eau.

Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'étude de l'effet des ultrasons dans le n-heptane présentée au § V.2.3. du chapitre 3 : nous avons observé qu'une application ultérieure des ultrasons n'était pas suffisante pour casser les agglomérats formés préalablement.

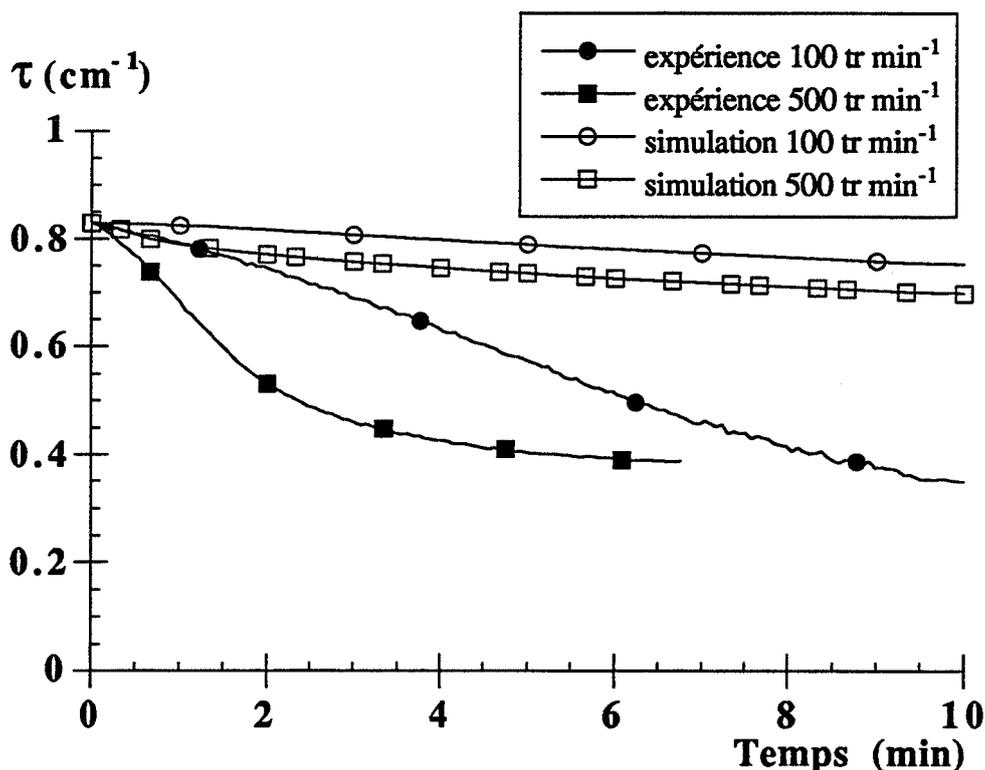


Figure 4.10. : comparaison entre les résultats de la modélisation et les résultats expérimentaux dans le n-heptane en fonction de la vitesse d'agitation.

Pour les calculs de simulation (figure 4.10.), nous avons donc utilisé une distribution granulométrique comportant des particules plus grosses qu'en milieu aqueux. Cette distribution bimodale, formée d'une population de petits agglomérats de $0,4 \mu\text{m}$ de diamètre et d'une population d'agglomérats plus gros ($2,5 \mu\text{m}$ de diamètre), permet d'obtenir un spectre de turbidité comparable à celui de l'expérience.

Nous retrouvons alors le résultat obtenu en milieu aqueux : une évolution plus lente qui conduit au même palier final que celui de l'expérience. Dans les premiers instants, le modèle décrit bien les phénomènes expérimentaux.

VII.4. Discussion

Pour tenter de comprendre pourquoi les résultats des calculs ne coïncident avec les résultats expérimentaux, uniquement au tout début ou tout à la fin des expériences, il nous faut examiner les différentes contributions de l'agglomération turbulente, de l'agglomération brownienne et de la sédimentation et reprendre les hypothèses du modèle.

En milieu aqueux, le spectre turbidimétrique calculé à partir de la distribution granulométrique initiale mesurée par granulométrie laser, permet bien de retrouver le spectre turbidimétrique expérimental à $t = t_0 = 15$ minutes.

De plus, le calcul permet dans tous les cas d'obtenir le niveau du palier de turbidité final et l'observation par microscopie optique a montré que les agglomérats finaux étaient plutôt compacts.

Ceci nous permet de conclure que d'une part les calculs du coefficient d'extinction par la théorie de Mie et d'autre part le choix de la distribution initiale dans les simulations sont corrects.

Sur la figure 4.11. nous avons fait figurer les résultats des simulations ainsi que la courbe $\tau = f(t)$ expérimentale, réalisées pour un pH de 9,5 et une vitesse d'agitation de 300 tr min^{-1} , en utilisant différents noyaux d'agglomération :

- (a) noyau d'agglomération brownien [Smoluchowski 1917] (équation 1.104.)
- (b) noyau d'agglomération turbulent de [Levich 1962] (équation 1.109.)
- (c) $K_{ij\text{turb}}$ seul (équation 4.17.)

- (d) K_{ijurb} compte tenu de la contribution brownienne
- (e) K_{ijurb} compte tenu de la contribution brownienne et de la sédimentation
- (f) expérience

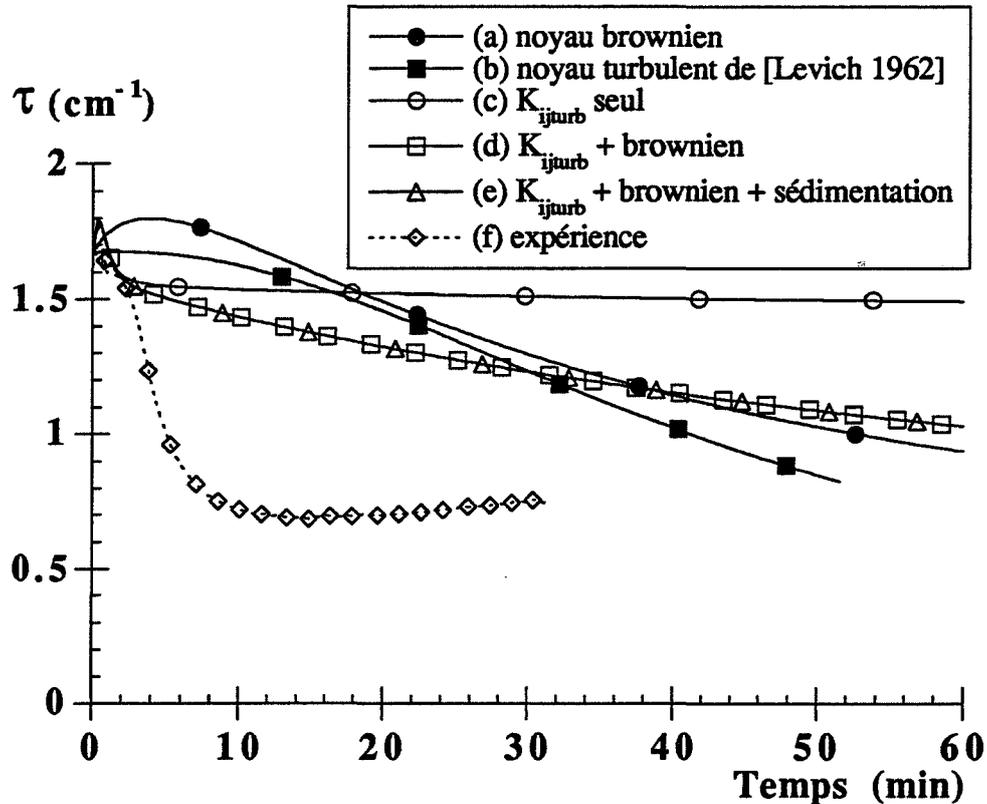


Figure 4.11. : simulations pour différents noyaux d'agglomération (pH 9,5 ; 300 tr min⁻¹).

Nous pouvons remarquer que l'évolution de la turbidité avec le temps (courbe a) obtenue avec le noyau purement brownien est très lente comparée à celle expérimentale (courbe f) et plus lente que celle donnée par notre modèle complet (courbe e).

L'évolution de la turbidité calculée avec le noyau turbulent de [Levich 1962] en absence d'interactions hydrodynamiques et de forces d'interaction (courbe b) est, elle aussi, plus lente que dans l'expérience mais plus rapide que dans le cas de la courbe e. Cependant dans les premiers instants, le modèle de [Levich 1962] surestime de façon importante la chute de turbidité initiale expérimentale.

Il est donc très important de prendre en compte les interactions hydrodynamiques et les forces d'interaction notamment pour interpréter l'effet du pH.

Les courbes c et d confirment qu'on ne peut pas négliger en régime turbulent, l'agglomération de type brownienne de petites particules (diamètre < 0,76 μm).

En comparant les courbes d et e, il apparaît que le phénomène de sédimentation tel que nous l'avons représenté, participe pour une part négligeable à la chute de turbidité alors que nous avons pu observer expérimentalement un éclaircissement important de la suspension.

Nous pouvons en déduire que le modèle d'agglomération proposé ne conduit pas assez rapidement et en assez grande quantité à la formation d'agglomérats de masse suffisante pour sédimenter.

L'examen de l'équation 4.19. :

$$K_{ij_{mb}} = 13,8\alpha_{ij_{mb}} \left(\frac{\epsilon_m}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} (a_i + a_j)^3$$

suggère que le modèle sous-estime :

- soit la dissipation d'énergie ϵ_m ;
- soit l'efficacité de capture des agglomérats contenant i particules primaires vis-à-vis des autres agglomérats ;
- soit le diamètre des agglomérats formés de i particules compte tenu de l'hypothèse de la compacité des agglomérats.

Dans les simulations, nous avons utilisé pour calculer ϵ_m , l'expression (équation 1.26.) de [Baldi et coll. 1978]. Les mesures de ϵ_m dans le réacteur par anémométrie laser et les données de la littérature (§ III. du chapitre 3) prouvent que ϵ_m peut être localement au plus 15 fois supérieure à la valeur utilisée ; ce qui compte tenu de la puissance 0,5 dans l'expression 4.19. n'est pas suffisant pour expliquer les différences observées entre le modèle et l'expérience.

Une sous-estimation de $\alpha_{ij_{\text{turb}}}$ ne peut pas non plus être à l'origine des différences entre le modèle et l'expérience. En effet nous avons pu vérifier en accord avec [Higashitani et coll. 1982], [Potanin 1990], que les collisions les plus efficaces avaient lieu entre entités de même taille, et donc que :

$$\forall i, \forall j, \alpha_{11_{\text{turb}}} \geq \alpha_{ij_{\text{turb}}} \quad (4.36.)$$

Si on remplace pour tout i et pour tout j $\alpha_{ij_{\text{turb}}}$ par $\alpha_{11_{\text{turb}}}$ dans l'équation 4.19., nous obtenons :

$$K_{ij_{\text{turb}}} = \alpha_{11_{\text{turb}}} K_{ij} \quad (\text{Levich 1962}) \quad (4.37.)$$

qui est l'expression de [Levich 1962] à $\alpha_{11_{\text{turb}}}$ près.

Or à pH 9,5 et à 300 tr min⁻¹, $\alpha_{11_{\text{turb}}}$ est égal à 1,09 : et nous avons pu déjà remarquer sur la figure 4.11. qu'une modification de la modélisation en ce sens n'est pas suffisante.

Il semble donc que ce soit l'hypothèse de compacité des agglomérats qui est à l'origine des différences observées entre le modèle et l'expérience.

Des auteurs comme [De Boer et coll. 1989] et [Kuster 1991] ont déjà remarqué ce phénomène d'agglomération expérimentale très rapide que n'expliquent pas des modèles d'agglomération formant des agglomérats compacts.

Aux tous premiers instants de l'agglomération, il se forme des agglomérats ne contenant que quelques particules primaires. L'hypothèse de la compacité est alors bien vérifiée. Le modèle coïncide avec l'expérience.

A un stade ultérieur, il est possible d'envisager la formation d'agglomérats ramifiés et même fractals [Kuster 1991].

Pour tester cette éventualité, nous avons réalisé une simulation en adaptant le noyau de [Levich 1962] à la formation d'agglomérats fractals.

[Potanin 1991] a montré théoriquement que le modèle balistique d'agglomération conduisait à la formation d'agglomérats de dimension fractale : 1,89 (chapitre 1, § III.1.1.).

Par définition, le diamètre d'un agglomérat fractal en fonction du nombre de particules primaires i qu'il contient obéit à la relation :

$$d_i = d_0 i^{\frac{1}{1,89}} \quad (4.38.)$$

En première approximation, nous avons supposé que $\alpha_{ij_{\text{turb}}} = \alpha_{11_{\text{turb}}} \forall i, \forall j$, puisque les agglomérats étant très ramifiés, seules les quelques particules, qui les composent, situées dans la zone de collision peuvent influencer sur la collision.

Nous obtenons les expressions du noyau d'agglomération turbulent fractal :

$$K_{ij_{\text{turb}}}(\text{fractal}) = 13,8 \alpha_{11_{\text{turb}}} \left(\frac{\epsilon_m}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d_0}{2} \right)^3 \left[i^{\frac{1}{1,89}} + j^{\frac{1}{1,89}} \right]^3 \quad (4.39.)$$

Pour obtenir le spectre turbidimétrique, nous avons conservé l'hypothèse de sphère équivalente compacte pour calculer les coefficients d'extinction $Q_{\text{ext}}(\lambda, i)$.

Nous avons tracé sur la figure 4.12. les résultats des simulations à pH 9,5 et 300 tr min⁻¹, obtenues en utilisant :

- (a) noyau d'agglomération turbulent (agglomérats compacts) $K_{ij_{\text{turb}}}$
- (b) noyau d'agglomération turbulent (agglomérats fractals) $K_{ij_{\text{turb}}}(\text{fractal})$

et l'expérience (courbe c).

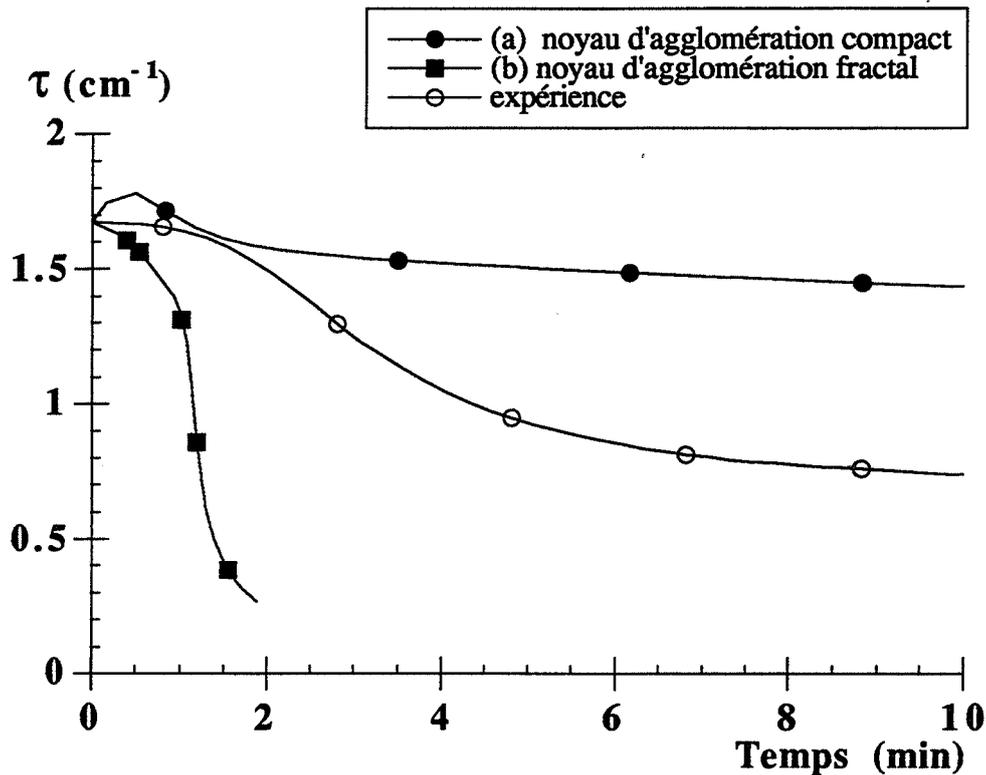


Figure 4.12. : comparaison des résultats de la modélisation pour des agglomérats compacts ou fractals.

Nous remarquons que la courbe $\tau = f(t)$ obtenue avec le noyau d'agglomération turbulent fractal décroît beaucoup plus rapidement que celle obtenue avec le noyau turbulent compact et de façon comparable à celle observée expérimentalement.

Ainsi pour expliquer les phénomènes d'agglomération observé expérimentalement dans les suspensions d'alumine α en milieu liquide, il est nécessaire d'envisager la formation d'agglomérats ramifiés.

L'utilisation d'un modèle d'agglomération conduisant à la formation d'agglomérats fractals apparaît être une bonne voie pour retrouver la chute de turbidité rapide observée expérimentalement dans des conditions de forte agglomération.

Cependant une modélisation rigoureuse nécessite l'accès à des modèles de connaissances qui ne sont pas disponibles actuellement :

- En effet pour interpréter correctement les expériences de turbidité, il va être nécessaire de pouvoir calculer les coefficients d'extinction, selon la théorie complète de diffusion de la lumière de Mie, d'objets fractals ou ramifiés.
Ceci n'a jamais été réalisé jusqu'à maintenant sauf dans le cas particulier d'objets fractals de taille plus petite que la longueur d'onde du rayonnement (domaine de Rayleigh), hypothèse qui ne s'applique pas à notre système.
- Comme nous avons pu observer qu'il était très important de prendre en compte les interactions hydrodynamiques et les forces d'interaction pour pouvoir interpréter l'effet des paramètres hydrodynamiques (vitesse d'agitation) et physico-chimiques (pH ...), il conviendra de calculer l'efficacité de capture d'un agglomérat fractal ou ramifié de taille j par un agglomérat fractal ou ramifié de taille i ; cela nécessite notamment d'adapter la théorie D.L.V.O. pour calculer le potentiel total d'interaction entre deux objets fractals ou ramifiés.
- Il serait peut-être également nécessaire de prendre en compte le phénomène de rupture des agglomérats fractals ou ramifiés. En raison de leur grande étendue spatiale qui pourra être supérieure à l'échelle de Kolmogorov, ils seront sensible aux forces de cisaillement créées par les tourbillons.

VII.5. Conclusion

Dans ce chapitre , nous présentons un nouveau modèle d'agglomération en régime turbulent, déduit de l'approche de la diffusion turbulente de [Levich 1962], conduisant à la formation d'agglomérats compacts et tenant compte des interactions hydrodynamiques et des forces d'interaction attractives de Van der Waals et répulsives de la double couche.

Ce modèle permet de retrouver dans l'ensemble les principaux résultats des études précédentes concernant l'efficacité de capture et de montrer d'une part que les collisions en régime turbulent sont plus efficaces que celles en écoulement laminaire et que d'autre part les collisions les plus efficaces sont celles qui ont lieu entre particules de même taille.

Nous avons alors réalisé des simulations de l'évolution de la turbidité en fonction du temps d'une suspension en cours d'agglomération en régime turbulent ; ces simulations

tiennent compte, d'une part de la contribution brownienne pour les petits agglomérats, d'autre part de la sédimentation, modélisée par une loi du premier ordre d'origine expérimentale.

Cette modélisation prédit bien l'évolution expérimentale de la turbidité et l'influence de paramètres hydrodynamiques ou physico-chimiques dans des conditions où le phénomène d'agglomération est très lent.

Par contre, elle ne rend compte que des tous premiers instants de l'expérience lorsque l'agglomération est importante. Pour modéliser alors entièrement l'évolution de la turbidité expérimentale, il se révèle nécessaire d'envisager la formation d'agglomérats ramifiés. Des premiers résultats utilisant un noyau d'agglomération turbulent très simplifié produisant des agglomérats fractals, confirment ce point de vue.

Une modélisation plus complète et rigoureuse nécessiterait probablement une refonte importante du modèle sur la base de nouveaux développements théoriques dans les domaines suivants :

- diffusion de Mie par des objets fractals ou ramifiés
- forces d'interaction entre agglomérats ramifiés
- transport et rupture de structures fractales ou ramifiées.

Conclusion

Cette étude confirme que le phénomène d'agglomération de poudres solides en suspension agitée ne peut se traiter sans prendre en compte l'ensemble de ses multiples aspects : physico-chimiques, hydrodynamiques, mécaniques et morphologiques.

La turbidimétrie spectrale s'est révélée être une technique expérimentale appropriée au suivi de l'évolution au cours du temps d'une suspension agitée de particules solides submicroniques ou microniques, grâce à l'utilisation d'un capteur in-situ.

Cette méthode permet en analysant le spectre turbidimétrique $\tau = f(\lambda)$ mesuré, de retrouver la distribution granulométrique de suspensions, faiblement polydispersées, de particules d'alumine α ayant un diamètre compris entre 0,2 et 5 μm .

Une étude de répétabilité a permis de mettre en évidence qu'il est important de contrôler rigoureusement l'ensemble des paramètres expérimentaux hydrodynamiques et physico-chimiques. Pour cela il a fallu équiper le réacteur de contrepalettes et d'un dispositif qui assure la présence d'un ciel gazeux inerte pour éviter la dissolution en solution aqueuse du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère.

L'étude expérimentale de l'évolution au cours du temps du spectre turbidimétrique d'une suspension d'alumine α , a permis d'identifier et de caractériser trois phénomènes responsables de cette évolution : l'agglomération des particules, la sédimentation et la rupture des agglomérats formés.

Nous avons pu observer lors de l'étude expérimentale de l'agglomération d'alumine α en milieu liquide que :

- (i) une vitesse d'agitation importante favorise l'agglomération des particules
- (ii) la théorie D.L.V.O. permet d'interpréter d'une part l'existence, en milieu aqueux, d'un domaine de valeur de pH [8,5 ; 9,5] pour lequel l'agglomération

d'alumine α est rapide et importante (faibles forces répulsives) alors qu'en-dehors de ce domaine l'agglomération est lente ou inexistante (fortes forces de répulsion) et d'autre part un phénomène d'agglomération très rapide dans le n-heptane (absence de forces de répulsion).

Nous nous sommes intéressés aussi à l'effet de l'ajout d'additifs sur l'agglomération d'alumine α en milieu aqueux. Les observations confirment les résultats obtenus sur des suspensions très concentrées. Cependant aucune interprétation quantitative n'a pu être avancée car nous ne sommes pas arrivés à mesurer la quantité d'additif effectivement adsorbée à la surface de la poudre.

Une étude particulière de la sédimentation de particules sous agitation a montré que la turbidimétrie est également une méthode adaptée à la mesure de vitesse de sédimentation et de vitesse critique de maintien en suspension si l'on dispose de poudres de granulométrie contrôlée.

Nous proposons alors une modélisation pour laquelle nous avons été amené à calculer un noyau d'agglomération original en régime turbulent, déduit de l'approche de la diffusion turbulente de [Levich 1962] qui tient compte des interactions hydrodynamiques et des forces d'interaction interparticulaires. Celui-ci est adapté à la formation d'agglomérats compacts. Ce modèle, plus facile à manipuler et plus complet que les précédents, conduit aux mêmes prévisions.

Nous avons montré que le phénomène d'agglomération brownienne des petits agglomérats ne pouvait pas être négligé même en régime turbulent, et qu'il était possible de modéliser la sédimentation des agglomérats sous agitation par une loi du premier ordre d'origine expérimentale.

Cette modélisation qui fait intervenir les théories les plus avancées à l'heure actuelle prédit bien l'évolution de la turbidité et l'influence des paramètres hydrodynamiques ou physico-chimiques dans des conditions où le phénomène d'agglomération est très lent ou dans les premiers instants de l'expérience lorsqu'il est important.

Dans des conditions où le phénomène d'agglomération est important, il se révèle nécessaire d'envisager la formation d'agglomérats ramifiés pour modéliser l'ensemble du processus.

Pour compléter et affiner cette étude, on peut envisager de :

- reprendre l'étude expérimentale en utilisant un spectrophotomètre capable de mesurer le spectre turbidimétrique de la suspension pour des longueurs d'onde beaucoup plus nombreuses. Il sera alors possible d'obtenir en temps réel la distribution granulométrique de façon précise et ainsi de mieux observer la formation des agglomérats ;
- mettre au point une technique d'analyse pouvant mesurer la quantité d'additifs adsorbée effectivement sur la poudre afin de pouvoir étudier quantitativement l'effet de l'ajout d'additifs sur l'agglomération en s'intéressant à la longueur de la chaîne carbonée ou au nombre de fonctions acides des molécules utilisées ;
- adapter à des objets ramifiés ou fractals les modèles de connaissance actuels sur la diffusion de la lumière, les forces d'interaction interparticulaires et les phénomènes de transport et de rupture afin d'obtenir une modélisation complète et rigoureuse capable d'interpréter les phénomènes dans les conditions d'agglomération les plus diverses.

ANNEXE I

Calcul de la constante de Hamaker selon [Gregory 1969]

I. Principe

La constante de Hamaker A_{12} relative aux interactions entre un matériau 1 et un matériau 2 est définie par :

$$A_{12} = \pi^2 \lambda_{L12} N_1 N_2 \quad (\text{AI.1.})$$

λ_{L12} est la constante de London caractéristique du système formé par une molécule de matériau 1 et une molécule de matériau 2,

N_1 et N_2 sont respectivement le nombre de molécules par unité de volume des matériaux 1 et 2.

[Eisenchitz et London 1930] ont provoqué une expression de λ_{L12} :

$$\lambda_{L12} = \frac{3h_p e^4}{32\pi^4 m_e^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \sum_1 \sum_2 \frac{f_1 f_2}{\nu_1 \nu_2 (\nu_1 + \nu_2)} \quad (\text{AI.2.})$$

h_p : constante de Planck

m_e : masse de l'électron

f_1 et f_2 sont des constantes de forces d'oscillateurs correspondant aux fréquences de transitions ν_1 et ν_2 dans les atomes 1 et 2. La sommation est réalisée sur toutes les transitions possibles pour chacun des deux atomes.

Pour chacun des matériaux, il est possible de relier par l'intermédiaire de l'équation de Lorentz-Lorentz, l'indice de réfraction du matériau à f_i selon :

$$\frac{n_i^2(\nu)-1}{n_i^2(\nu)+2} \frac{M_i}{\rho_i} = \frac{e^2 N_{av}}{3m_e \epsilon_0 4\pi^2} \sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \quad (\text{AI.3.})$$

M_i : masse molaire du matériau i

ρ_i : densité du matériau i

N_{av} : nombre d'Avogadro

$n_i(\nu)$ est l'indice de réfraction du matériau i en fonction de la fréquence ; $n_i(\nu) = f(\nu)$ est appelé équation de dispersion ; c'est pour cette raison que les forces postulées par London sont connues sous le nom de forces de dispersion.

Pour beaucoup de matériaux, la variation de l'indice de réfraction avec la fréquence (ou avec la longueur d'onde), hors des bandes d'absorption, peut être représentée par une équation de dispersion avec un seul terme ; ce qui est le cas pour l'alumine α , l'eau et n-heptane.

L'équation (AI.3.) peut s'écrire :

$$\frac{n_i^2(\nu)-1}{n_i^2(\nu)+2} \frac{M_i}{\rho_i} = \frac{e^2 N_{av}}{3m_e \epsilon_0 4\pi^2} \frac{s}{\nu_v^2 - \nu^2} \quad (\text{AI.4})$$

$s = \sum f$ est le nombre effectif d'électrons de dispersion

ν_v est la fréquence caractéristique.

L'équation (AI.2.) devient :

$$\lambda_{L_{12}} = \frac{3h_p e^4}{32\pi^4 m_e^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{s_1 s_2}{\nu_{1v} \nu_{2v} (\nu_{1v} + \nu_{2v})} \quad (\text{AI.5.})$$

Connaissant la loi de variation de l'indice de réfraction de chaque matériau avec la fréquence, il suffit d'après l'équation (AI.4.) de tracer $\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}$ en fonction de v^2 pour obtenir s_i et v_{iv} . L'équation (AI.5.) permet alors de calculer λ_{L12} .

La constante de Hamaker du système formé par un solide 1 immergé dans un milieu liquide 2 s'exprime grâce à la relation :

$$A(1,2) = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \quad (\text{AI.6.})$$

II. Application à l'eau et l'alumine α

Nous avons réalisé ces calculs pour l'alumine α et l'eau. La figure (AI.1.) montre $\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = f\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ pour ces deux matériaux de référence et l'ajustement selon l'équation (AI.4.).

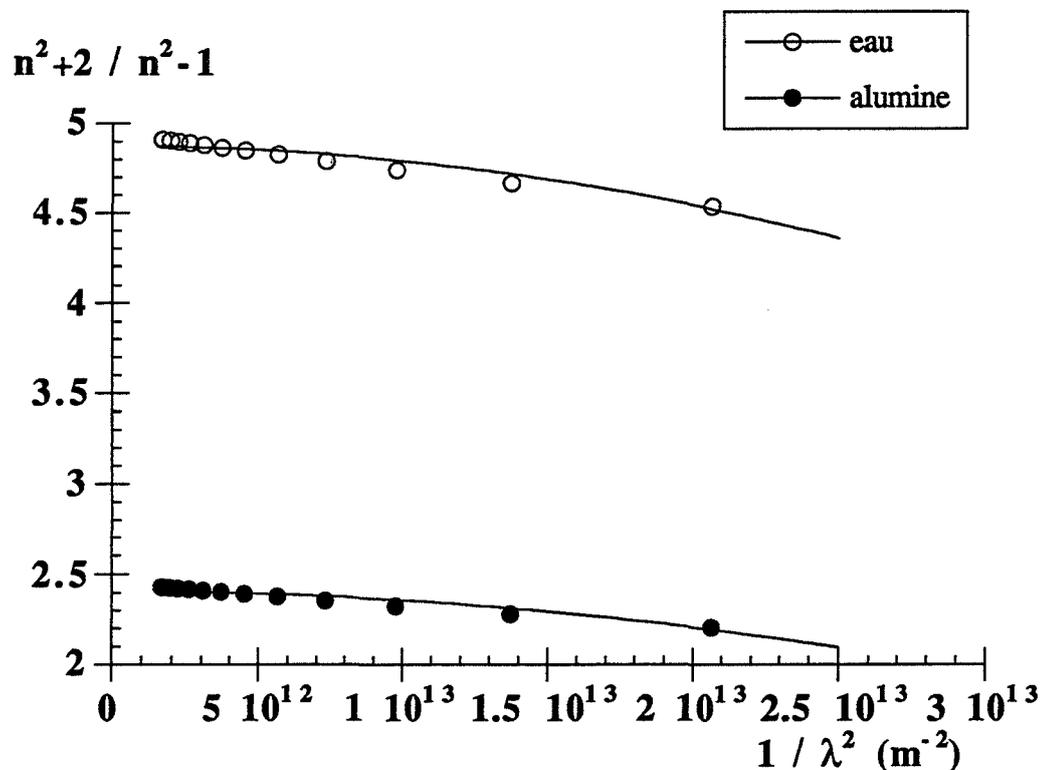


Figure AI.1. : $\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}$ en fonction de $\frac{1}{\lambda^2}$, pour l'eau et l'alumine α . Les courbes en traits pleins sont les ajustements des données selon l'équation AI.4.

Les valeurs de s et de v_v que nous obtenons sont rassemblées dans le tableau (AI.1.) avec celles calculées par [Grégory 1969] pour l'eau.

matériau	s	$v_v (10^{-15} \text{ s}^{-1})$	[Grégory 1969]	
			s	$v_v (10^{-15} \text{ s}^{-1})$
eau	5,113	4,760	2,51	3,35
alumine α	11,970	4,301		

Tableau AI.1. : données de dispersion calculées pour l'eau et l'alumine α

Nous pouvons remarquer une différence entre nos données et celles de [Grégory 1969] pour l'eau. Elle s'explique sans doute par une différence sur l'expression de $n(v)$. Cependant l'ordre de grandeur est respecté.

Pour le n-heptane, n'ayant pas assez de données sur la variation de l'indice de réfraction, nous avons utilisé les données fournies par [Grégory 1969].

$$s = 23,9$$

$$v_v = 3,39 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous :

$$A_{\text{eau, eau}} = 6,353 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$A_{\text{n heptane, n heptane}} = 4,952 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$A_{\text{alumine } \alpha, \text{ alumine } \alpha} = 1,724 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$A_{\text{alumine } \alpha, \text{ eau}} = 1,046 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$A_{\text{alumine } \alpha, \text{ n heptane}} = 9,905 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$A(\text{alumine } \alpha, \text{ eau}) = 2,670 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$A(\text{alumine } \alpha, \text{ n heptane}) = 2,378 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

III. Discussion

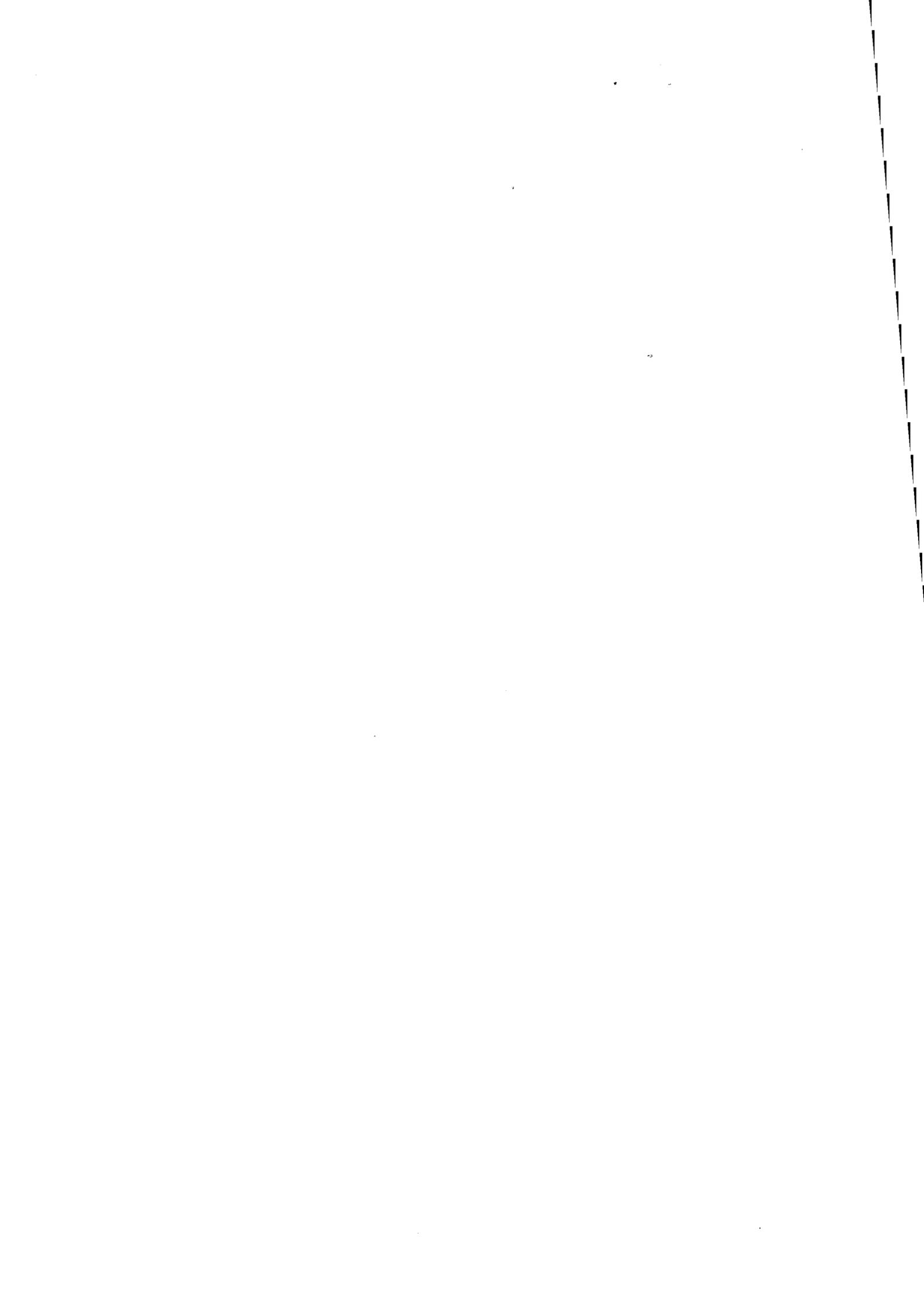
La valeur que nous obtenons ainsi pour $A_{\text{alumine } \alpha, \text{ alumine } \alpha}$ est en bon accord avec celle utilisée par [Yasrebi et coll. 1991] de $1,2 \cdot 10^{-19}$ J.

Notre valeur de $A_{\text{eau, eau}}$ correspond bien à celles proposées par :

[Verwey-Overbeek 1948]	$6,0 \cdot 10^{-20}$ J
[Schenkel et Kitchener 1960]	$7,7 \cdot 10^{-20}$ J.

Cependant elle est plus importante que celle calculée à partir des données de [Grégory 1969] qui obtient $3,77 \cdot 10^{-20}$ J, valeur reprise par [Vincent 1973].

Nous avons préféré utiliser les valeurs de A que nous avons calculées : les données de l'indice de réfraction de l'eau en fonction de la longueur d'onde de [Hale et Querry 1973] que nous avons utilisées sont plus récentes que celles utilisées par [Grégory 1969] ; leur domaine de validité [200-1000 nm] est de plus connu.



ANNEXE II

Discrétisation utilisée dans les simulations

Nous avons utilisé une discrétisation pour la fonction de distribution en diamètre de particules couvrant le domaine [0,2 μm - 20 μm] en 649 classes regroupées en domaines selon le pas de discrétisation utilisé.

Cette discrétisation a été réalisée à partir du nombre i de particules primaires de diamètre $d_0 = 0,2 \mu\text{m}$ (classe 1) contenues dans l'agglomérat de diamètre d_i .

Nous avons d'après l'hypothèse de la sphère équivalente :

$$i = \left(\frac{d_i}{d_0} \right)^3 \quad (\text{AII.1.})$$

Nous avons choisi de privilégier les classes correspondant à des agglomérats contenant peu de particules primaires pour deux raisons :

- ce sont les particules de ces classes qui interviennent de façon prépondérante au début du processus d'agglomération, puisque pour former un agglomérat volumineux, il faut au préalable avoir formé des agglomérats de tailles intermédiaires.
- ce sont ces classes de taille de particules qui se situent dans le domaine de sensibilité de la méthode expérimentale de suivi : la turbidimétrie.

Dans le tableau (AII.1) ci-dessous, nous avons fait figurer, pour chacun des 5 domaines, la plus petite et la plus grande taille des agglomérats du domaine et le pas utilisé, exprimés en nombre de particules primaires contenues dans un agglomérat, ainsi que le plus petit et le plus grand diamètre correspondants en μm .

Domaine	Taille min.	Taille max.	pas	d_{\min} (μm)	d_{\max} (μm)	nombre de classes
1	1	99	1	0,200	0,925	99
2	100	990	5	0,928	1,993	90
3	1000	9950	50	2,000	4,302	180
4	10 000	99 500	500	4,309	9,268	180
5	100 000	1 090 000	10 000	9,283	20,583	100

Total	649
-------	-----

Tableau AII.1. définition des différents domaines de la discrétisation utilisée

GLOSSAIRE

Symbole	Description	Unité	Dimension
A	Constante de Hamaker	J	ML^2T^{-2}
A_{12}	Constante de Hamaker relative aux interactions entre un matériau 1 et un matériau 2	J	ML^2T^{-2}
a, a_i , a_j	Rayon d'une particule	m	L
A_{coll}	Aire de collision	m^2	L^2
Ar	Nombre d'Archimède	-	-
$A(r)$	Fonction de [<i>Spielman 1970</i>]	-	-
B_r	Fonction de corrélation de vitesse à deux points radiale	m^2s^{-2}	L^2T^{-2}
B_t	Fonction de corrélation de vitesse à deux points tangentielle	m^2s^{-2}	L^2T^{-2}
$B(d)$	Vitesse globale de rupture d'un agglomérat de taille d	$m^{-3}s^{-1}$	$L^{-3}T^{-1}$
B_{ij}	Noyau de rupture	s^{-1}	T^{-1}
C_0	Concentration numérique initiale	m^{-3}	L^{-3}
C_A	Nombre adimensionné attractif	-	-
C_{abs}	Section efficace d'absorption d'une particule	m^2	L^2
C_D	Coefficient de traînée	-	-
C_{ext}	Section efficace d'extinction d'une particule	m^2	L^2
C_{geom}	Aire de la section transversale d'une particule	m^2	L^2
C_i	Concentration numérique de X_i	m^{-3}	L^{-3}
C_R	Nombre adimensionné répulsif	-	-
C_{sca}	Section efficace de diffusion pure d'une particule	m^2	L^2
d_A	Diamètre de l'agitateur	m	L
d_c	Diamètre critique brownien / turbulent	m	L
D_f	Dimension fractale	-	-
D_F	Coefficient de diffusion brownien d'une sphère	m^2s^{-1}	L^2T^{-1}

D_{ij}	Coefficient de diffusion relatif d'une sphère de rayon a_j par rapport à une sphère de référence de rayon a_i	$m^2 s^{-1}$	$L^2 T^{-1}$
d_p	Diamètre de la particule	m	L
d_R	Diamètre du réacteur	m	L
$D(r)$	Tenseur relatif de diffusion	$m^2 s^{-1}$	$L^2 T^{-1}$
D_{turb}	Coefficient de diffusion turbulent	$m^2 s^{-1}$	$L^2 T^{-1}$
e	Charge de l'électron	C	TA
$E(k)$	Distribution d'énergie cinétique	$m^3 s^{-2}$	$L^3 T^{-2}$
E	Tenseur de vitesse de déformation	s^{-1}	T^{-1}
\bar{F}_{ext}	Forces extérieures	N	MLT^{-2}
F_A	Force de Van der Waals	N	MLT^{-2}
$f(d_p)$	Distribution numérique de taille de particules	-	-
Fr	Nombre de Froude	-	-
g	Accélération de la pesanteur	ms^{-2}	LT^{-2}
$G(h)$	Fonction qui tient compte des interactions hydrodynamiques visqueuses [<i>Spielman 1970</i>]	-	-
h	Distance de séparation surface - surface	m	L
H	Hauteur de liquide dans le réacteur	m	L
h_p	Constante de Planck	Js	$ML^2 T^{-1}$
I_0	Intensité du faisceau incident (courant de la photodiode)	A	A
I	Intensité du faisceau transmis	A	A
i_{max}	Taille limite d'agglomérat	-	-
I_p	Intensité mesurée quand la source lumineuse est éteinte	A	A
J	Fréquence de collision	s^{-1}	T^{-1}
J^0	Fréquence de collision de référence (Smoluchowski)	s^{-1}	T^{-1}
J_{Br}^0	Fréquence de collision brownienne (coagulation rapide)	s^{-1}	T^{-1}
J_{Br}	Fréquence de collision brownienne (coagulation lente)	s^{-1}	T^{-1}
k_B	Constante de Boltzman	JK^{-1}	$ML^2 T^{-2} \Theta^{-1}$
k	Nombre d'onde	m^{-1}	L^{-1}
k_c	Nombre de coordinence	-	-
K_{ij}	Noyau d'agglomération	$m^3 s^{-1}$	$L^3 T^{-1}$
$K_{ij T}$	Noyau d'agglomération total (brownien + turbulent)	$m^3 s^{-1}$	$L^3 T^{-1}$
$K_{ij turb}$	Noyau d'agglomération turbulent	$m^3 s^{-1}$	$L^3 T^{-1}$

k_{sed}	Constante cinétique de sédimentation	s^{-1}	T^{-1}
L	Taille caractéristique à l'échelle du réacteur	m	L
l	Echelle fondamentale de la turbulence	m	L
L_{opt}	Chemin optique	m	L
m	Indice de réfraction relatif	-	-
m_e	Masse de l'électron	kg	M
$M^k(t)$	Moment d'ordre k de la fonction de distribution	-	-
N, N_0	Concentration numérique de sphères	m^{-3}	L^{-3}
n_{abs}	Partie imaginaire de l'indice de réfraction d'un matériau	-	-
N_{av}	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}	mol^{-1}
n_i	Nombre de charges de valence Z_i par unité de volume	Cm^{-3}	$L^{-3}TA$
n_m	Indice de réfraction du milieu	-	-
n_p	Indice de réfraction de la particule	-	-
N_p	Concentration numérique en particules	m^{-3}	L^{-3}
n_r	Partie réelle de l'indice de réfraction d'un matériau	-	-
N_v	Coefficient de circulation	-	-
p	Pression	Pa	$ML^{-1}T^{-2}$
$P(r, a_1/a_2)$	Probabilité que la sphère de rayon a_2 soit dans l'élément de volume dr centré à la distance r de la sphère de rayon a_1	-	-
P_{coll}	Probabilité de collision conduisant à une rupture	-	-
q	Nombre d'atomes par unité de volume de matériau	m^{-3}	L^{-3}
Q_{abs}	Coefficient d'efficacité d'absorption d'une particule	-	-
Q_{ext}	Coefficient d'efficacité d'extinction d'une particule	-	-
Q_{sca}	Coefficient d'efficacité de diffusion pure d'une particule	-	-
Re	Nombre de Reynolds	-	-
S_p	Surface de la particule	m^2	L^2
$T_{\lambda r}$	Période de révolution d'un tourbillon	s^{-1}	T^{-1}
T	Température	K	Θ
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie	s	T
t_0	Temps initial de l'expérimentation (fin des ultrasons)	s	T
u_0	Vitesse du fluide aux abords de la couche laminaire	ms^{-1}	LT^{-1}
\bar{U}	Vitesse moyenne de l'écoulement	ms^{-1}	LT^{-1}
U	Vitesse caractéristique	ms^{-1}	LT^{-1}

u_E	Mobilité électrophorétique	$m^2 s^{-1} V^{-1}$	$M^{-1} L^{-1} T^2 A$
u_r	Vitesse de frottement	ms^{-1}	LT^{-1}
\bar{u}	Fluctuation de vitesse	ms^{-1}	LT^{-1}
\bar{v}	Vitesse instantanée de la parcelle de fluide	ms^{-1}	LT^{-1}
$v_{\lambda r}$	Vitesse radiale maximum d'un tourbillon	ms^{-1}	LT^{-1}
V_p	Volume de la particule	m^3	L^3
V_1^0	Volume moléculaire du solvant	m^3	L^3
v_{lam}	Vitesse du fluide dans la couche laminaire	ms^{-1}	LT^{-1}
V_A	Potentiel d'attraction	J	$ML^2 T^{-2}$
V_A^*	Potentiel d'attraction retardé	J	$ML^2 T^{-2}$
V_{at-at}	Potentiel attractif entre deux atomes	J	$ML^2 T^{-2}$
\vec{v}_{Br}	Champ de vitesse dû au mouvement brownien dans un fluide au repos	ms^{-1}	LT^{-1}
\vec{v}_{ecoul}	Champ de vitesse dû à l'écoulement du fluide	ms^{-1}	LT^{-1}
\vec{v}_F	Champ de vitesse dû aux forces extérieures dans un fluide au repos	ms^{-1}	LT^{-1}
V_{max}	Maximum du potentiel d'interaction	J	$ML^2 T^{-2}$
V_R	Potentiel de répulsion	J	$ML^2 T^{-2}$
v_{sed}	Vitesse de sédimentation d'une particule	ms^{-1}	LT^{-1}
V_{st}	Potentiel d'interaction stérique	J	$ML^2 T^{-2}$
V_T	Potentiel total d'interaction	J	$ML^2 T^{-2}$
\bar{v}_z	Vitesse ascensionnelle moyenne dans le réacteur	ms^{-1}	LT^{-1}
W_{ij}	Facteur de stabilité	-	-
W_{ij}^{visc}	Facteur de stabilité visqueux	-	-
x	Distance à la surface	m	L
X_i	Entité composée de i particules élémentaires	-	-
Z_i	Valence d'un ion	-	-
α	Taille adimensionnée	-	-
α_{ij}	Efficacité de capture	-	-
$\alpha_{ij\ turb}$	Efficacité de capture turbulente	-	-
β_{turb}	Coefficient de proportionnalité dans l'équation 4.2.	-	-
$\Delta\rho$	$\rho_s - \rho_l$	kgm^{-3}	ML^{-3}

δ	Epaisseur de la couche de Stern	m	L
δ_p	Epaisseur de la couche de polymère	m	L
ϵ_0	Constante diélectrique du vide	Fm ⁻¹	M ⁻¹ L ⁻³ T ⁴ A ²
$\epsilon_{\lambda r}$	Taux de dissipation d'énergie dans un tourbillon par unité de masse	m ² s ⁻³	L ² T ⁻³
ϵ_m	Taux de dissipation d'énergie global par unité de masse	m ² s ⁻³	L ² T ⁻³
ϵ_v	Taux de dissipation d'énergie moyen par unité de volume	kgm ⁻¹ s ⁻³	ML ⁻¹ T ⁻³
ϵ_D	Constante diélectrique du milieu	Fm ⁻¹	M ⁻¹ L ⁻³ T ⁴ A ²
ϵ_b	Taux de dissipation d'énergie au fond du réacteur par unité de volume	kgm ⁻¹ s ⁻³	ML ⁻¹ T ⁻³
ϕ	Fraction volumique des chaînes dans la couche adsorbée	-	-
ϕ_{agg}	Fraction volumique de solide dans un agglomérat	-	-
ϕ_m	Rapport massique de la suspension	-	-
ϕ_v	Fraction volumique de la suspension	-	-
$\dot{\gamma}$	Gradient de vitesse sous cisaillement moyen	s ⁻¹	T ⁻¹
κ	Longueur inverse de Debye Hückel	m ⁻¹	L ⁻¹
λ_{κ_0}	Echelle de Kolmogorov	m	L
λ_r	Taille d'un tourbillon	m	L
λ_0	Longueur d'onde dans le vide	m	L
λ	Longueur d'onde dans le milieu	m	L
λ_{el}	Longueur d'onde caractéristique	m	L
λ_{L12}	Constante de London caractéristique du système formé par une molécule du matériau 1 et une molécule du matériau 2	-	-
λ_L	Constante de London	-	-
μ	Viscosité dynamique du fluide	kgm ⁻¹ s ⁻¹	ML ⁻¹ T ⁻¹
ν	Viscosité cinématique du fluide	m ² s ⁻¹	L ² T ⁻¹
$\bar{\Omega}$	Vitesse angulaire de l'écoulement	s ⁻¹	T ⁻¹
ψ_s	Potentiel électrostatique de la couche de Stern	V	ML ² T ⁻³ A ⁻¹
ψ_0	Potentiel électrostatique de surface	V	ML ² T ⁻³ A ⁻¹
ψ	Potentiel électrostatique	V	ML ² T ⁻³ A ⁻¹
ψ_p	Nombre de puissance	-	-
χ	Paramètre d'interaction polymère-solvant	-	-

ρ_f	Masse volumique du fluide	kgm^{-3}	ML^{-3}
ρ_s	Masse volumique du solide	kgm^{-3}	ML^{-3}
ρ_c	Densité volumique de charges	Cm^{-3}	L^{-3}TA
σ	Force de cohésion de l'agglomérat	Nm^{-2}	$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$
$\tau(\lambda_0)$	Turbidité de la suspension à la longueur d'onde λ_0	m^{-1}	L^{-1}
τ_{sh}	Contrainte moyenne turbulente de cisaillement	Nm^{-2}	$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$
τ_w	Contrainte de cisaillement au voisinage de la paroi	Nm^{-2}	$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$
ω_c	Vitesse critique de l'agitateur	s^{-1}	T^{-1}
ω^*	Vitesse d'agitation	trmin^{-1}	rad T^{-1}
ω	Vitesse de l'agitateur	s^{-1}	T^{-1}
Ω	Angle d'acceptance	-	-
ζ	Potentiel zéta	V	$\text{ML}^2\text{T}^{-3}\text{A}^{-1}$

BIBLIOGRAPHIE

[Abrahamson 1975] :

J. Abrahamson, *Chem. Eng. Sci.*, 30, 1371-1379, (1975)

[Adachi et coll. 1994] :

Y. Adachi, M. A. Cohen Stuart, R. Fokkink, *J. Coll. I. Sci.*, 165, 310, (1994)

[Argaman et Kaufman 1970] :

Y. Argaman, W. J. Kaufman, *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, 96, 223-241, (1970)

[Arnold et Overbeek 1950] :

R. Arnold, J. Th. G. Overbeek, *Receuil.*, 69, 192-206, (1950)

[Baldi et coll. 1978] :

G. Baldi, R. Conti, E. Alaria, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 21-25, (1978)

[Baldyga et coll. 1995] :

J. Baldyga, W. Podgorska, R. Pohorecki, *Chem. Eng. Sci.*, 50, 1281-1300, (1995)

[Brandolin et coll. 1991] :

A. Brandolin, L. H. Garcia Rubbio, T. Provder, M.E. Kiechler, C. Kuo, *Particle size distribution II : Assessment and characterization*, ACS Symposium series, ed. Provder, Washington, (1991)

[Batchelor 1947] :

G. K. Batchelor, *Proc. Camb.Phil. Soc.*, 43, 533, (1947)

[Batchelor 1949] :

G. K. Batchelor, *Proc. Roy. Soc.*, A195, 513, (1949)

[Batchelor 1976] :

G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.*, 74, 1-29, (1976)

[Batchelor et Green 1972] :

G. K. Batchelor, J. T. Green, *J. Fluid Mech.*, 56, 375, (1972)

[Bitting et Harwell 1987] :

D. Bitting, J. H. Harwell, *Langmuir*, 3, 500-511, (1987)

[Bogush et Zukowski 1991] :

G. H. Bogush, C. F. Zukowski, *J. Coll. I. Sci.*, 142, 19-34, (1991)

[Camp et Stein 1943] :

T. R. Camp, P. C. Stein, *Boston Society of Civil Engineers*, 219, (1943)

[Casimir et Polder 1948] :

H. B. G. Casimir, D. Polder, *Phys. Rev.*, 73, 360, (1948)

[Cesarano et Aksay 1988] :

III. Cesarano, I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1062-1067, (1988)

[Chapman 1913] :

D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, 25, 475, (1913)

[Crawley 1991] :

G. M. Crawley, - Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétriques spectrales - D.E.A. Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1991)

[Crawley 1994] :

G. M. Crawley, - Granulométrie des suspensions de particules fines par mesures turbidimétriques spectrales. Application à l'étude de la fragmentation des cristaux dans une cuve agitée - Thèse Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1994)

[Crump et Seinfeld 1982] :

J. G. Crump, J. H. Seinfeld, *J. Coll. I. Sci.*, 90, 469, (1982)

[Curtis et Hocking 1970] :

A. S. G. Curtis, L. M. Hocking, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1381, (1970)

[David et coll. 1991] :

R. David, P. Marchal, J. P. Klein, J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.*, 46, 205-213, (1991)

[Davies 1972] :

J. T. Davies, - Turbulence Phenomena - Academic Press, N.Y., (1972)

[De Boer et coll. 1989] :

G. B. J. De Boer, C. De Weerd, D. Thoenes, *Chem. Eng. Res. Des.*, 67, 308-315, (1989)

[Deepack et Box 1978a] :

A. Deepack, M. A. Box, *Appl. Opt.*, 17, 2900-2907, (1978)

[Deepack et Box 1978b] :

A. Deepack, M. A. Box, *Appl. Opt.*, 17, 3169-3176, (1978)

[Derjaguin 1940] :

B. Derjaguin, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 203, (1940)

[Derjaguin et coll. 1956] :

B. V. Derjaguin, E. M. Lifshitz, J.J. Abrikosova, *Quart. Rev.*, 10, 295-329, (1956)

[Di Benedetto et coll. 1991] :

D. Di Benedetto, M. Cournil, G. M. Crawley, J. P. Poyet, - Pittcon'91 - Chicago, (1991)

[Drolen et Tien 1987] :

B. L. Drolen, C. L. Tien, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 37, 433-448, (1987)

[Eliçabe et Garcia Rubbio 1989] :

G. E. Eliçabe, L. H. Garcia Rubbio, *J. Coll. I. Sci.*, 129, 192-200, (1989)

[Family et Landau 1984] :

F. Family, D. P. Landau, - Kinetics of aggregation and gelation - Elsevier, Amsterdam, (1984)

[Forrest et Witten 1979] :

S. R. Forrest, T. A. Witten, *J. Phys. A : Math. Gen. UK*, 12, L109-L117, (1979)

[Fuchs 1934] :

N. Fuchs, *Z. Physik.*, 89, 736-743, (1934)

[Gervais et Pirion 1974] :

F. Gervais, B. Pirion, *J. Phys. C - Solid St. Phys.*, 7, 2374, (1974)

[Gouy 1910] :

G. Gouy, *J. Phys.*, 9, 457, (1910)

[Gouy 1917] :

G. Gouy, *Ann. Phys.*, 9, 129, (1917)

[Grahame 1947] :

D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441, (1947)

[Gregory 1969] :

J. Gregory, *Advan. Colloid Interface Sci.*, 2, 396-417, (1969)

[Gregory 1981] :

J. Gregory, *J. Coll. I. Sci.*, 83, 1, (1981)

[Gruy et coll. 1995] :

F. Gruy, K. Kudlocz, C. Tontrup, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*, (à paraître)

[Halle et Querry 1973] :

G. M. Halle, M. R. Querry, *Appl. Opt.*, 12, 555-563, (1973)

[Hamaker 1937] :

H. C. Hamaker, *Physica*, 4, 1058, (1937)

[Heilmann 1992] :

O. J. Heilmann, *J. Phys. A*, 25, 3763-3771, (1992)

[Hendriks et Ziff 1985] :

E. M. Hendriks, R. M. Ziff, *J. Coll. I. Sci.*, 105, 247-256, (1985)

[Hidber et coll. 1992] :

P. Hidber, Th. Graule, L. J. Gauckler, *Proceedings 8th SIMCER*, Rimini, (1992)

[Higashitani et coll. 1982] :

K. Higashitani, R. Ogawa, G. Hosokawa, Y. Matsuno, *J. Chem. Eng. Japan*, 15, 299-304, (1982)

[Higashitani et coll. 1983] :

K. Higashitani, K. Yamauchi, G. Hosokawa, Y. Matsuno, *J. Chem. Eng. Japan*, 16, 299-304, (1983)

[Hogg et coll. 1966] :

R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1638, (1966)

[Holland et Gagne 1970] :

A. C. Holland, G. Gagne, *Appl. Opt.*, 9, 1113, (1970)

[Hunter 1981] :

R. J. Hunter, - *Zeta Potential in Colloid Science : Principles and Applications* - Academic Press, (1981)

[Julien 1986] :

R. Julien, *Ann. Telecommun.*, 41, 343-372, (1986)

[Julien et coll. 1984] :

R. Julien, M. Kolb, R. Botet, *J. Phys. Fr.*, 45, L211, (1984)

[Kallmann et Willstätter 1987] :

H. Kallmann, M. Willstätter, *Naturwissenschaften*, 20, 952, (1932)

[Kelso et Ferrazzoli 1989] :

J. F. Kelso, T. A. Ferrazzoli, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 625-627, (1989)

[Kerker 1969] :

M. Kerker, - *The Scattering of Light and other electromagnetic radiation* - Academic Press, N.Y., (1969)

[Kolb et coll. 1983] :

M. Kolb, R. Botet, R. Julien, *Phys. Rev. Lett. USA*, 51, 1123-1126, (1983)

[Kolmogorov 1941] :

A. Kolmogorov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 30, 301-305, (1941)

[Kusters 1991] :

K. A. Kusters, *PhD Thesis*, Technische Universität Eindhoven, (1991)

[Landau 1984] :

D. P. Landau, F. M. Lifshitz; - Fluid Mechanics 2nd Edition -, 6, Pergamon Press, (1984)

[Langmuir 1938] :

I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, 6, 893, (1938)

[Lesieur 1994] :

M. Lesieur, - La Turbulence -, 6, Presses Universitaires de Grenoble, (1994)

[Levich 1962] :

V. G. Levich, - Physicochemical Hydrodynamics - Prentice Hall, N.Y., (1962)

[Levine et Dube 1940] :

S. Levine, G. P. Dube, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 215, (1940)

[Logtenberg 1983] :

E. H. P. Logtenberg, Thèse Université de Technologie de Eindhoven, (1983)

[London 1930] :

F. London, *Z. Physik.*, 63, 245, (1930)

[Mandelbrot 1975] :

B. Mandelbrot, - Les objets fractals, forme, hasard et dimension - Flammarion, Paris, (1975)

[Masy 1991] :

J. C. Masy, - Agglomération d'un solide divisé en suspension dans un milieu liquide - Thèse Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1991)

[Maude 1961] :

A. D. Maude, *Brit. J. Appl. Phys.*, 12, 293, (1961)

[Mc. Gown et Parfitt 1967] :

D. N. L. Mc. Gown, G. D. Parfitt, *J. Phys. Chem.*, 71, 449, (1967)

[Meakin 1983] :

P. Meakin, *Phys. Rev. Lett. USA*, 51, 1119-1122, (1983)

[Melik et Fogler 1983] :

D. H. Melik, H. S. Fogler, *J. Coll. I. Sci.*, 92, 161, (1983)

[Mie 1908] :

G. Mie, *Ann. Physik.*, 25, 377, (1908)

[Molerus et Latzel 1987] :

O. Molerus, W. Latzel, *Chem. Eng. Sci.*, 42, 1423-1430, (1987)

[Müller 1928] :

H. Müller, *Kolloid Chemische Beiheft*, 27, 223, (1928)

[Napper 1977] :

D. H. Napper, *J. Coll. I. Sci.*, 58, 390-407, (1977)

[Napper et Ottewill 1963] :

D. H. Napper, R. H. Ottewill, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1466, (1963)

[Overbeek 1977] :

J. Th. G. Overbeek, *J. Coll. I. Sci.*, 58, 408, (1977)

[Papenhuijzen et coll. 1985] :

J. Papenhuijzen, H. A. Van der Schee, G. J. Fleer, *J. Coll. I. Sci.*, 104, 540-551, (1985)

[Parks et De Bruyn 1962] :

G. A. Parks, P. L. De Bruyn, *J. Phys. Chem.*, 66, 967, (1962)

[Peng et Williams 1994] :

S. J. Peng, R. A. Williams, *J. Coll. I. Sci.*, 166, 321-332, (1994)

[Potanin 1990] :

A. A. Potanin, *Kolloidnyi Zhurnal*, 52, 1101-1108, (1990)

[Potanin 1991] :

A. A. Potanin, *J. Coll. I. Sci.*, 145, 140-157, (1991)

[Riddick 1967] :

Th. M. Riddick, - Control of Colloid Stability through Zeta Potential - Livingston Publishing Company, Wynnewood Pennsylvania (1967)

[Rieger et Dittl 1994] :

F. Rieger, P. Dittl, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 2219-2227, (1994)

[Robertson et Greaves 1911] :

M. Robertson, M. Greaves, *J. Bio. Chem.*, 9, 181, (1911)

[Roe 1974] :

R. J. Roe, *J. Chem. Phys.*, 60, 4192, (1974)

[Rosenbrock 1960] :

H. H. Rosenbrock, *Comp. J.*, 3, 175-184, (1960)

[Rumpf 1962] :

H. Rumpf, - Agglomeration - Ed. W. A. Knepper Wiley, N.Y., (1962)

[Saffman et Turner 1956] :

P. G. Saffman, J. S. Turner, *J. Fluid Mech.*, 1, 16-30, (1956)

[Schenkel et Kitchener 1960] :

J. H. Schenkel, J.A. Kitchener, *Trans. Faraday. Soc.*, 56, 161, (1960)

[Schwers 1911] :

M. Schwers, *Bulletin de la Classe des Sciences Academie Royale de Belgique.*, 641, (1911)

[Shamlou et coll. 1994] :

P. A. Shamlou, S. Stavrinides, N. Titchener-Hooker, M. Hoare, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 2647-2656, (1994)

[Smoluchowski 1917] :

M. Smoluchowski, *Z. Physik. Chem.*, 92, 129, (1917)

[Spielman 1970] :

L. A. Spielman, *J. Coll. I. Sci.*, 33, 562, (1970)

[Stern 1924] :

O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30, 508, (1924)

[Stewart 1991] :

I. W. Stewart, *J. Appl. Math. Phys.*, 42, 746-756, (1991)

[Sumita et coll. 1991] :

S. Sumita, W. E. Rhine, H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2189-2196, (1991)

[Twomey 1977] :

S. Twomey, -Introduction to the Mathematics of Inversion in Remote Sensing and Indirect Measurements - *, (1977)

[Valdivieso 1995] :

F. Valdivieso, - Etude de la dispersion par voie aqueuse ou organique de mélanges de céramiques oxydes ou non oxydes. Influence de la morphologie des grains - Thèse Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1995)

[Van de Hulst 1957] :

H. C. Van de Hulst, -Light Scattering by small Particles - John Wiley, N. Y., (1957)

[Van der Schee et Lyklema 1984] :

H. A. Van der Schee, J. Lyklema, *J. Phys. Chem.*, 88, 6661-6667, (1984)

[Van de Ven et Mason 1977] :

T. G. Van de Ven, S. G. Mason, *Colloid and Polymer Sci.*, 255, 468-479, (1977)

[Verwey et Overbeek 1948] :

E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, - Theory of the Stability of Lyophobic Colloids - Elsevier, Amsterdam (1948)

[Vigil et Ziff 1989] :

P. D. Vigil, R. M. Ziff, *J. Coll. I. Sci.*, 133, 257-264, (1989)

[Voit et Mersmann 1985] :

H. Voit, A. Mersmann, *Chem. Ing. Tech.*, 57, 692-693, (1985)

[White 1980] :

W. White, *Proc. Am. Math. Soc.*, 80, 273, (1980)

[Wichterle 1988] :

K. Wichterle, *Chem. Eng. Sci.*, 43, 467-471, (1988)

[Winterton 1970] :

R. H. S. Winterton, *Contemp. Phys.*, 11, 559-574, (1970)

[Witten et Sander 1981] :

T. A. Witten, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett. USA*, 47, 1400-1403, (1981)

[Yopps et Fuerstenau 1964] :

J. A. Yopps, D. W. Fuerstenau, *J. Coll. I. Sci.*, 19, 61-71, (1964)

[Zeichner et Schowalter 1977] :

G. R. Zeichner, W. R. Schowalter, *A. I. Ch. E. J.*, 23, 243-254, (1977)

[Zollars 1980] :

R. L. Zollars, *J. Coll. I. Sci.*, 74, 163-172, (1980)

[Zwietering 1958] :

Th. N. Zwietering, *Chem. Eng. Sci.*, 8, 244-253, (1958)

Nom : Hubert SAINT-RAYMOND

**Titre : ETUDE DE L'AGGLOMERATION PAR TURBIDIMETRIE DE POUDRES
D'ALUMINE EN MILIEU LIQUIDE**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Agglomération
Dispersion
Sédimentation
Modélisation
Hydrodynamique
Turbidimétrie
Céramique
Alumine

Résumé :

Dans les procédés industriels mettant en oeuvre des systèmes solide liquide, le contrôle du processus d'agglomération des particules est fondamental compte tenu de son influence déterminante sur l'évolution de la distribution granulométrique des produits finaux.

Ce travail a pour objectif l'étude du processus d'agglomération de suspensions d'alumine, agitées, peu concentrées en s'intéressant tout particulièrement aux aspects physico-chimiques et hydrodynamiques.

La principale technique expérimentale utilisée est la turbidimétrie spectrale, méthode optique qui permet de suivre in-situ, l'évolution dans le temps de l'ensemble de la distribution granulométrique d'une suspension.

Nous avons ainsi pu identifier expérimentalement trois phénomènes responsables de cette évolution : l'agglomération, la sédimentation et la rupture des agglomérats formés et étudier l'influence des paramètres hydrodynamiques et physico-chimiques.

Nous proposons alors une modélisation par l'intermédiaire du calcul d'un noyau d'agglomération original en régime turbulent qui tient compte des interactions hydrodynamiques et des forces d'interaction interparticulaires.

Les résultats expérimentaux et ceux du modèle sont confrontés au moyen de simulations numériques de l'évolution dans le temps de la turbidité d'une suspension.