



HAL
open science

Agglomération d'un solide divisé en suspension dans un milieu liquide

Jean-Claude Masy

► **To cite this version:**

Jean-Claude Masy. Agglomération d'un solide divisé en suspension dans un milieu liquide. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1991. Français. NNT : 1991INPG4201 . tel-00844676

HAL Id: tel-00844676

<https://theses.hal.science/tel-00844676>

Submitted on 15 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

Jean - Claude MASY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

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

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**AGGLOMERATION D'UN SOLIDE DIVISE
EN SUSPENSION DANS UN MILIEU LIQUIDE**

Soutenue à SAINT-ETIENNE le 15 janvier 1991

COMPOSITION du JURY :

| | | |
|-----------|---|--------------------|
| Monsieur | G. BALDI | Président |
| Messieurs | J.P. KLEIN M. RENAUD | Rapporteurs |
| Messieurs | M. COURNIL M. LANCE M. SOUSTELLE | Examineurs |

THESE

Présentée par

Jean - Claude MASY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

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

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**AGGLOMERATION D'UN SOLIDE DIVISE
EN SUSPENSION DANS UN MILIEU LIQUIDE**

Soutenue à SAINT-ETIENNE le 15 janvier 1991

COMPOSITION du JURY :

| | | |
|-----------|---|--------------------|
| Monsieur | G. BALDI | Président |
| Messieurs | J.P. KLEIN M. RENAUD | Rapporteurs |
| Messieurs | M. COURNIL M. LANCE M. SOUSTELLE | Examineurs |



Nom : Jean-Claude MASY

Titre : AGGLOMERATION D'UN SOLIDE DIVISE EN SUSPENSION DANS UN MILIEU LIQUIDE

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : mûrissement, agglomération, cristallisation, sulfate de potassium, alumine α , turbulence, turbidimétrie

Résumé : Cette étude a été consacrée à l'analyse du processus d'agglomération du sulfate de potassium et de l'alumine α dans un milieu liquide turbulent.

La turbidité constitue une technique tout à fait adaptée à la caractérisation de l'agglomération dont les effets sont ressentis essentiellement au niveau de la distribution granulométrique de la phase dispersée.

Elle permet de quantifier et d'interpréter l'effet des différents paramètres qui interviennent au cours du développement du processus :

- paramètres hydrodynamiques : la cinétique d'agglomération est conditionnée par le mécanisme de rencontre des particules, lui même dépendant des conditions hydrodynamiques ; la morphologie des agglomérats peut témoigner de cette dépendance.
- paramètres physico-chimiques : lorsque les particules se rencontrent les interactions électrostatiques à l'interface doivent être susceptibles d'assurer la cohésion de l'amas formé.

Il est nécessaire, enfin, de tenir compte de l'agglomération lorsque le comportement d'un système biphasique est influencé par l'évolution de la distribution granulométrique de la phase dispersée : c'est le cas dans la plupart des procédés de cristallisation.

Nom : Jean-Claude MASY

Titre : **AGGLOMERATION D'UN SOLIDE DIVISE EN SUSPENSION DANS UN
MILIEU LIQUIDE**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : mûrissement, agglomération, cristallisation, sulfate de potassium, alumine α , turbulence, turbidimétrie

Résumé : Cette étude a été consacrée à l'analyse du processus d'agglomération du sulfate de potassium et de l'alumine α dans un milieu liquide turbulent.

La turbidité constitue une technique tout à fait adaptée à la caractérisation de l'agglomération dont les effets sont ressentis essentiellement au niveau de la distribution granulométrique de la phase dispersée.

Elle permet de quantifier et d'interpréter l'effet des différents paramètres qui interviennent au cours du développement du processus :

- paramètres hydrodynamiques : la cinétique d'agglomération est conditionnée par le mécanisme de rencontre des particules, lui même dépendant des conditions hydrodynamiques ; la morphologie des agglomérats peut témoigner de cette dépendance.
- paramètres physico-chimiques : lorsque les particules se rencontrent les interactions électrostatiques à l'interface doivent être susceptibles d'assurer la cohésion de l'amas formé.

Il est nécessaire, enfin, de tenir compte de l'agglomération lorsque le comportement d'un système biphasique est influencé par l'évolution de la distribution granulométrique de la phase dispersée : c'est le cas dans la plupart des procédés de cristallisation.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. Philippe SAINT RAYMOND
Directeur délégué à la recherche : M. Michel DARRIEULAT
Directeur des études et de la formation : M. Jean-Pierre LOWYS
Secrétaire général : M. Jean.Claude PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

| | | | |
|-----|-----------|-------------|--------------------------|
| MM. | BISCONDI | Michel | Matériaux |
| | COINDE | Alexandre | Economie |
| | DAVOINE | Philippe | Hydrogéologie |
| | FORMERY | Philippe | Mathématiques Appliquées |
| | GOUX | Claude | Matériaux |
| | LE COZE | Jean | Matériaux |
| | LOWYS | Jean-Pierre | Physique |
| | MATHON | Albert | Gestion |
| | PEROCHE | Bernard | Informatique |
| | PLA | Jean-Marie | Mathématiques |
| | RIEU | Jean | Matériaux |
| | SOUSTELLE | Michel | Génie des procédés |
| | VAUTRIN | Alain | Mécanique et Matériaux |
| | VERCHERY | Georges | Mécanique et Matériaux |

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

| | | | |
|----|----------|---------|-----------------------|
| M. | TOUCHARD | Bernard | Physique Industrielle |
|----|----------|---------|-----------------------|

DIRECTEURS DE RECHERCHE

| | | | |
|-----|----------|----------|---------------------|
| MM. | LESBATS | Pierre | Matériaux |
| | THEVENOT | François | Génie des Matériaux |

MAITRES DE RECHERCHE

| | | | |
|-----|-------------|--------------|---------------------------------|
| MM. | COURNIL | Michel | Chimie |
| | DRIVER | Julian | Matériaux |
| | GIRARDOT | Jean-Jacques | Informatique |
| | GUILHOT | Bernard | Génie des procédés |
| | GUY | Bernard | Géologie |
| | KOBYLANSKI | André | Matériaux |
| | LALAUZE | René | Génie des procédés |
| | LANCLOT | Francis | Génie Industriel-Biotechnologie |
| | MONTHEILLET | Frank | Matériaux |
| | THOMAS | Gérard | Génie des procédés |
| | TRAN MINH | Cahn | Génie Industriel-Biotechnologie |

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

| | | | |
|------|------------|-------------|---------------------------------|
| MM. | AIVAZZADEH | Sahram | Mécanique et Matériaux |
| | BIGOT | Jean-Pierre | Génie Industriel-Biotechnologie |
| | BRODHAG | Christian | Matériaux |
| | DECHOMETS | Roland | Stratégie du Développement |
| Mme. | GOEURIOT | Dominique | Matériaux |
| MM. | LONDICHE | Henry | Génie Industriel-Biotechnologie |
| | PIJOLAT | Christophe | Génie des procédés |
| Mme. | PIJOLAT | Michèle | Génie des procédés |

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

| | | | |
|-----|-------------|------------|---|
| MI. | BENHASSAINE | Ali | Génie des procédés (Ecole des mines Ales)) |
| | BOURGOIS | Jacques | Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne) |
| | GRAILLOT | Didier | Ingénieur RHEA |
| | MAGNIN | Thierry | Matériaux (Univ Lille) |
| | VERGNAUD | Jean-Marie | Génie des procédés (Univ St Etienne) |

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

| | | | | | |
|---------|-------------|---------------|---------|--------------|--------------|
| ENSERG | BARIBAUD | Michel | ENSPG | JOST | Rémy |
| ENSIEG | BARRAUD | Alain | ENSPG | JOUBERT | Jean-Claude |
| ENSPG | BAUDELET | Bernard | ENSIEG | JOURDAIN | Geneviève |
| INPG | BEAUFILS | Jean-Pierre | ENSIEG | LACOUME | Jean-Louis |
| ENSERG | BLIMAN | Samuel | ENSIEG | LADET | Pierre |
| ENSHMG | BOIS | Philippe | ENSHMG | LESIEUR | Marcel |
| ENSEEG | BONNETAIN | Lucien | ENSHMG | LESPINARD | Georges |
| ENSPG | BONNET | Guy | ENSPG | LONGUEUE | Jean-Pierre |
| ENSIEG | BRISSONNEAU | Pierre | ENSHMG | LORET | Benjamin |
| IUFA | BRUNET | Yves | ENSEEG | LOUCHET | François |
| ENSHMG | CAILLERIE | Denis | ENSEEG | LUCAZEAU | Guy |
| ENSPG | CAVAIGNAC | Jean-François | ENSIEG | MASSE | Philippe |
| ENSPG | CHARTIER | Germain | ENSIEG | MASSELOT | Christian |
| ENSERG | CHENEVIER | Pierre | ENSIMAG | MAZARE | Guy |
| UFR PGP | CHERADAME | Hervé | ENSIMAG | MOHR | Roger |
| ENSIEG | CHERUY | Ariette | ENSHMG | MOREAU | René |
| ENSERG | CHOVET | Alain | ENSIEG | MORET | Roger |
| ENSERG | COHEN | Joseph | ENSIMAG | MOSSIERE | Jacques |
| ENSEEG | COLINET | Catherine | ENSHMG | OBLED | Charles |
| ENSIEG | CORNUT | Bruno | ENSEEG | OZIL | Patrick |
| ENSIEG | COULOMB | Jean-Louis | ENSEEG | PAULEAU | Yves |
| ENSERG | COUMES | André | ENSIEG | PERRET | Robert |
| ENSIMAG | CROWLEY | James | ENSHMG | PIAU | Jean-Michel |
| ENSHMG | DARVE | Félix | ENSERG | PIC | Etienne |
| ENSIMAG | DELLA DORA | Jean-François | ENSIMAG | PLATEAU | Brigitte |
| ENSERG | DEPEY | Maurice | ENSERG | POUPOT | Christian |
| ENSPG | DEPORTES | Jacques | ENSEEG | RAMEAU | Jean-Jacques |
| ENSEEG | DEROO | Daniel | ENSPG | REINISCH | Raymond |
| ENSEEG | DESRE | Pierre | UFR PGP | RENAUD | Maurice |
| ENSERG | DOLMAZON | Jean-Marc | UFR PGP | ROBERT | André |
| ENSEEG | DURAND | Francis | ENSIMAG | ROBERT | François |
| ENSPG | DURAND | Jean-Louis | ENSIEG | SABONNADIERE | Jean-Claude |
| ENSHMG | FAUTRELLE | Yves | ENSIMAG | SAUCIER | Gabrielle |
| ENSIEG | FOGGIA | Albert | ENSIMAG | SCHLENKER | Claire |
| ENSIMAG | FONLUPT | Jean | ENSPG | SCHLENKER | Michel |
| ENSIEG | FOULARD | Claude | ENSPG | SCHLENKER | Pierre |
| UFR PGP | GANDINI | Alessandro | ENSERG | SERMET | Jacques |
| ENSPG | GAUBERT | Claude | UFR PGP | SILVY | Pierre |
| ENSERG | GENTIL | Pierre | ENSHMG | SIRIEYS | Jean-Claude |
| ENSIEG | GENTIL | Sylviane | ENSEEG | SOHM | Jean-Louis |
| IUFA | GREVEN | Hélène | ENSIMAG | SOLER | Jean-louis |
| ENSIEG | GUEGUEN | Claude | ENSEEG | SOUQUET | Philippe |
| ENSERG | GUERIN | Bernard | ENSHMG | TROMPETTE | Henri |
| ENSEEG | GUYO T | Pierre | ENSPG | VINCENT | François |
| ENSIEG | IVANES | Marcel | ENSERG | ZADWORNY | |
| ENSIEG | JAUSSAUD | Pierre | | | |

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

| | | | | |
|---------|----------|----------|-------------------|------------|
| ENSIMAG | LATOMBE | J.Claude | Détachement..... | 21/10/1989 |
| ENSHMG | PIERRARD | J.Marie | Détachement..... | 30/04/1989 |
| ENSIMAG | VEILLON | Gérard | Détachement..... | 30/09/1990 |
| ENSIMAG | VERJUS | J.Pierre | Détachement..... | 30/09/1989 |
| ENSPG | BLOCH | Daniel | Récteur à c/..... | 21/12/1988 |

SURNOMBRE

| | | | | |
|--------|------------|-----------------|--|------------|
| INPG | CHIAVERINA | Jean | | 30/09/1989 |
| ENSHMG | BOUVARD | Maurice.. .. | | 30/09/1991 |
| ENSEEG | PARIAUD | J.Charles | | 30/09/1991 |

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
d'habilitation à diriger des recherches

| | | | | | | | |
|------------|------|----------|------|-----------|----|--------------|------|
| BECKER | M. | DANES | F. | GHIBAUDO | G. | MULLER | J. |
| BINDER | Z. | DEROO | D. | HAMAR | S. | NGUYEN TRONG | B. |
| CHASSERY | J.M. | DIARD | J.P. | HAMAR | R. | NIEZ | J.J. |
| CHOLLET | J.P. | DION | J.M. | LACHENAL | D. | PASTUREL | A. |
| COEY | J. | DUGARD | L. | LADET | P. | PLA | F. |
| COLINET | C. | DURAND | M. | LATOMBE | C. | ROGNON | J.P. |
| COMMAULT | C. | DURAND | R. | LE HUY | H. | ROUGER | J. |
| CORNUEJOLS | G. | GALERIE | A. | LE GORREC | B. | TCHUENTE | M. |
| COULOMB | J.L. | GAUTHIER | J.P. | MADAR | R. | VINCENT | H. |
| COURNIL | M. | GENIL | S. | MEUNIER | G. | YAVARI | A.R. |
| DALARD | F. | | | | | | |

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

| | |
|-----------|---------|
| LANDAU | Ioan |
| NAYROLLES | Bernard |

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

| | | | |
|-----------|----------|-----------|-------------|
| ANSARA | Ibrahim | KRAKOWIAK | Sacha |
| CARRE | René | LEPROVOST | Christian |
| FRUCHARD | Robert | VACHAUD | Georges |
| HOPFINGER | Emile | VERJUS | Jean-Pierre |
| JORRAND | Philippe | | |

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

| | | | |
|----------------|-------------|-----------|--------------|
| ALEMANY | Antoine | JOUD | Jean-Charles |
| ALLIBERT | Colette | KAMARINOS | Georges |
| ALLIBERT | Michel | KLEITZ | Michel |
| ARMAND | Michel | KOFMAN | Walter |
| AUDIER | Marc | LEJEUNE | Gérard |
| BERNARD | Claude | MADAR | Roland |
| BINDER | Gilbert | MERMET | Jean |
| BONNET | Roland | MICHEL | Jean-Marie |
| BORNARD | Guy | MEUNIER | Jacques |
| CAILLER | Marcel | PEUZIN | Jean-Claude |
| CALMET | Jacques | PIAU | Monique |
| CHATILLON | Christian | RENOUARD | Dominique |
| CLERMONT | Jean-Robert | SENATEUR | Jean-Pierre |
| COURTOIS | Bernard | SIFAKIS | Joseph |
| DAVID | René | SIMON | Jean-Paul |
| DION | Jean-Michel | SUERY | Michel |
| DRIOLE | Jean | TEODOSIU | Christian |
| DURAND | Robert | VAUCLIN | Michel |
| ESCUDIER | Pierre | VENNEREAU | Pierre |
| EUSTATHOPOULOS | Nicolas | WACK | Bernard |
| GARNIER | Marcel | YONNET | Jean-Paul |
| GUELIN | Pierre | | |

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE
(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

| | | |
|-----------------|--|--|
| <u>ENSEEG</u> | HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON | Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul |
| <u>ENSERG</u> | BOREL | Joseph |
| <u>ENSIEG</u> | DESCHIZEAUX GLANGEAUD PERARD REINISCH | Pierre François Jacques Raymond |
| <u>ENSHMG</u> | ROWE | Alain |
| <u>ENSIMAG</u> | COURTIN | Jacques |
| <u>C.E.N.G</u> | CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON | Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc |
| | Laboratoire extérieurs : | |
| <u>C.N.E.T.</u> | DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU | Rodericq Roland Gérard Yves |

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Ce travail a été réalisé dans le Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, Directeur de ce Département, pour l'extrême sollicitude qu'il a toujours manifestée à mon égard.

Que Monsieur M. COURNIL, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les précieux conseils qu'il n'a cessé de prodiguer.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur G. BALDI du Polytechnico de Turin pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs les Professeurs M. RENAUD de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et J.P. KLEIN de l'Université de Lyon d'avoir accepté d'être rapporteurs et membres du jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur M. LANCE de l'Ecole Centrale de Lyon qui a accepté de participer à ce jury et de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle N. BERNE pour la patience et la compétence dont elle a fait preuve lors de la dactylographie de cette thèse.

Que Messieurs DAUZAT, DAVILLER, GRUY, TOURNIER et TRIBOULET trouvent ici le témoignage de ma très amicale sympathie.

Un tel travail ne peut se réaliser sans l'aide de tout le personnel de ce laboratoire, qu'il trouve ici le témoignage de toute ma gratitude.

SOMMAIRE

| | Page |
|---|-------------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I : ASPECTS THEORIQUES | 3 |
| . MURISSEMENT | 5 |
| . CINETIQUE D'AGGLOMERATION : MODELE DE SMOLUCHOWSKI | 11 |
| I. Mouvement brownien | 13 |
| II. Ecoulement sous cisaillement | 16 |
| . ASPECTS HYDRODYNAMIQUES : ECOULEMENTS TURBULENTS | 21 |
| . THEORIE D.L.V.O. | 31 |
| I. Forces de London - Van der Waals : interactions attractives | 32 |
| II. Forces électrostatiques de la double couche: interactions répulsives | 34 |
| III. Energie totale d'interaction entre deux particules en suspension | 40 |
| IV. Facteur de stabilité | 43 |
| V. Cas des suspensions minérales saturées en électrolyte | 44 |
| . MORPHOLOGIE DES AGGLOMERATS | 47 |

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE II : MOYENS EXPERIMENTAUX | 49 |
| I. Introduction bibliographique | 50 |
| II. Turbidité | 51 |
| II.1. Turbidité et théorie de Mie | 52 |
| II.2. Expression de la section efficace de diffusion lumineuse, $Q(\alpha, m)$ | 53 |
| II.3. Mesures expérimentales de la turbidité d'une suspension | 58 |
| II.4. Etalonnage de la phototrode par des suspensions modèles | 61 |
| II.5. Analyse granulométrique par mesures de turbidité | 68 |
| II.6. Etudes cinétiques de l'agglomération par mesures de turbidité | 82 |
| III. Mode opératoire | 87 |
| III.1. Schéma du réacteur | 87 |
| III.2. Rôle des ultrasons | 89 |
| III.3. Conductimétrie | 90 |
| IV. Méthodes expérimentales de caractérisation | 90 |
| IV.1. Potentiel zéta | 90 |
| IV.2. Granulométrie laser | 91 |
| IV.3. Microscopie optique | 92 |

CHAPITRE III : AGGLOMERATION DU SULFATE DE POTASSIUM DANS SA SOLUTION AQUEUSE **97**

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction bibliographique | 98 |
| I.1. Agglomération en cristallisation industrielle | 98 |
| I.2. Système solide-liquide : K_2SO_4 - solution aqueuse saturée de K_2SO_4 | 99 |
| II. Mode opératoire | 99 |

| | |
|--|------------|
| III. Caractéristiques de la phase solide | 100 |
| III.1. Phase solide initiale | 100 |
| III.2. Morphologie des agglomérats | 103 |
| IV. Turbidimétrie | 103 |
| IV.1. Résultats | 103 |
| IV.2. Interprétations | 109 |
| V. Conductimétrie | 117 |
| V.1. Résultats | 117 |
| V.2. Interprétations qualitatives | 119 |
| V.3. Modèle cinétique de mûrissement - agglomération | 122 |

**CHAPITRE IV : AGGLOMERATION DE K_2SO_4 EN MILIEU NON AQUEUX.
INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES** **139**

| | |
|---|------------|
| I. Choix du milieu | 140 |
| II. Etudes expérimentales | 142 |
| II.1. Influence de la constante diélectrique : mesure du potentiel zéta | 144 |
| II.2. Influence des conditions hydrodynamiques | 146 |
| III. Interprétations | 150 |
| III.1. L'existence d'une double couche défavorise l'agglomération | 150 |
| III.2. Mesure de l'ordre d'agglomération comme critère de mise en suspension | 154 |
| III.3. Accélération de l'agglomération par l'intervention d'un régime turbulent - Influence sur la morphologie des agglomérats | 157 |
| III 4 Etudes expérimentales complémentaires | 161 |

CHAPITRE V : AGGLOMERATION DE L'ALUMINE α EN MILIEU AQUEUX 173

| | |
|--|------------|
| I. Etudes expérimentales | 174 |
| I.1. Agglomération d'une poudre d'alumine α - 0,3 μm | 174 |
| I.1.1. Influence des ajouts d'une solution de potasse sur la cinétique d'agglomération initiale | 174 |
| I.1.2. Influence du potentiel zéta sur la cinétique d'agglomération initiale | 178 |
| I.2. Agglomération d'une poudre d'alumine α - 1 μm | 181 |
| I.2.1. Influence des ajouts d'une solution de potasse sur la cinétique d'agglomération | 181 |
| I.2.2. Influence du potentiel zéta sur la cinétique d'agglomération | 185 |
| I.2.3. Calcul des caractéristiques cinétiques de l'agglomération | 185 |
| II. Interprétations | 191 |
| II.1. Influence d'une solution de potasse sur le potentiel zéta de l'alumine α | 191 |
| II.2. Influence du potentiel zéta sur la cinétique d'agglomération | 195 |
| II.3. Identification d'un mécanisme d'agglomération dans le 2 ^{ème} minimum de la théorie D.L.V.O. | 203 |
| CONCLUSION | 215 |
| ANNEXE 1 : LISTE DES PRINCIPALES NOTATIONS | 209 |
| ANNEXE 2 : SIMULATION DU PROCESSUS D'AGGLOMERATION ET EVOLUTION DE LA TURBIDITE CORRESPONDANTE. CARACTERISATION DE LA CINETIQUE | 213 |

INTRODUCTION :

L'agglomération est un processus par lequel des unités de base initialement dispersées se regroupent sous l'action de forces attractives pour constituer des édifices dont la taille croît avec le temps.

Son influence est déterminante sur l'évolution de la distribution granulométrique des systèmes dispersés, ce qui lui confère une importance considérable d'un point de vue industriel :

- on peut y être favorable lorsqu'il est nécessaire d'éliminer de très fines particules par l'introduction d'additifs facilitant la formation des agglomérats, ceux-ci peuvent en effet décanter et on parle alors de floculation.
- on cherche pourtant à l'éviter dans la plupart des opérations industrielles et en particulier dans les opérations de cristallisation pour lesquelles la distribution granulométrique du précipité constitue un des principaux paramètres d'étude.

Le processus d'agglomération a été relativement peu étudié faute de moyens expérimentaux à la fois souples d'utilisation et sensibles à l'évolution d'une distribution granulométrique.

Le but de cette étude est d'examiner les différents aspects du processus d'agglomération d'un solide divisé en suspension dans un milieu liquide.

Nous nous intéresserons à une technique expérimentale originale qui permet de déterminer les paramètres cinétiques du processus par des mesures in-situ de la turbidité, la théorie de Mie permettant en effet, de relier ces mesures aux caractéristiques granulométriques de la phase dispersée ; nous utiliserons cette technique pour réaliser l'ensemble de nos études cinétiques

Nous étudierons l'agglomération d'une poudre de sulfate de potassium dans deux types de milieux :

- en milieu aqueux : la grande solubilité du sulfate de potassium dans l'eau nous oblige à saturer la phase liquide et à tenir compte du mûrissement d'Ostwald caractérisé par des mesures de conductivité électrique en solution
- en milieu non aqueux : nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence des conditions hydrodynamiques sur les caractéristiques cinétiques du processus, ainsi que sur la morphologie des agglomérats.

Nous étudierons le cas des suspensions aqueuses d'alumine- α à propos desquelles nous pourrions analyser les aspects microscopiques du processus d'agglomération en décrivant, grâce à la théorie D.L.V.O., les interactions à l'interface solide-liquide qui sont à l'origine de la cohésion des agglomérats.

Nous voyons donc que le développement de cette étude fait appel à des notions très variées qui concernent par exemple, le domaine de l'optique pour la théorie de Mie, le domaine de l'hydrodynamique ou le domaine de l'électrostatique pour la théorie D.L.V.O. ; ces différents aspects théoriques seront envisagés dans le premier chapitre.

CHAPITRE 1 :
ASPECTS THEORIQUES

MURISSEMENT D'OSTWALD

Le mûrissement d'Ostwald apparaît, au voisinage de la saturation, dans des systèmes sursaturés en cours de précipitation ou dans des systèmes saturés dans lesquels est introduite une phase solide du même sel ; il se traduit par une évolution lente de la distribution granulométrique avec dissolution progressive des petits grains au profit des gros grains.

La force motrice du processus a son origine dans la dépendance à l'égard du rayon de courbure de l'interface, de la concentration d'équilibre entre une solution et une particule solide. L'équation de Gibbs Kelvin décrit la relation solubilité-taille d'une particule supposée sphérique :

$$C_e(r) = C_e(r = \infty) \exp \left[\frac{2v_m \gamma}{r R \theta} \right]$$

v_m : volume molaire du sel.

γ : tension superficielle de l'interface solide liquide.

R : constante des gaz parfaits.

θ : température de la solution.

$C_e(r)$: solubilité d'une particule de rayon r .

$C_{(r=\infty)}$: solubilité d'une particule de taille infinie ou solubilité vraie ;

elle met en évidence la différence de solubilité pouvant exister entre des grains de différente taille qui implique notamment, une solubilité d'autant plus grande que le rayon de la particule est petit.

L'influence de la tension superficielle sur le mûrissement d'un solide divisé en suspension dans sa solution saturée pose un réel problème au niveau de sa modélisation à partir de l'équation de Gibbs Kelvin. En effet, comme le fait remarquer Söhnel (1982), si la tension superficielle est une notion bien définie et facilement accessible par des mesures directes lorsqu'il s'agit de systèmes liquide-gaz, elle est beaucoup plus délicate à interpréter et, de toute façon difficile à mesurer sans ambiguïté, si on considère un système mettant en contact un solide et sa solution saturée.

Söhnel décrit deux méthodes permettant de mesurer la tension superficielle dans ce type de système. La première consiste à la déduire de données de cristallisation par l'intermédiaire de la vitesse de germination et la seconde de la calculer à partir de données de dissolutions telles que l'enthalpie de dissolution.

Alors que les mesures réalisées en cristallisation sont reproductibles et comparables entre elles, mais nécessitent toutefois des conditions expérimentales draconiennes, celles réalisées à partir des données de dissolution, reposent sur un certain nombre d'hypothèses rendant les résultats d'autant moins rigoureux que le solide est très soluble ; ces deux méthodes sont dans l'ensemble peu satisfaisantes.

D'une façon générale $2v_m \gamma/rRT$ est très petit devant 1 et l'équation de Gibbs Kelvin peut s'écrire (Kahlweit (1961)):

$$C_e(r) = C_e(r = \infty) \left[1 + \frac{K}{r} \right] \quad (1)$$

En présence d'une phase solide polydispersée, la différence de solubilité entre les particules entraîne l'apparition d'un gradient de concentration entre les différentes tailles de particules qui se traduit par la croissance des grosses particules et la dissolution des petites particules ; le transfert de matière étant réalisé par diffusion à l'intérieur de la seconde phase.

Si on considère un processus de mûrissement contrôlé par la diffusion en présence de convection, l'équation différentielle exprimant l'évolution du rayon d'une particule en fonction du temps, s'écrit :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_F}{\delta} v_m [C - C_e(r)] \quad (2)$$

où D_F représente le coefficient de diffusion du soluté dans la couche d'épaisseur δ entourant la particule et C , la concentration moyenne dans la solution.

En introduisant (1) dans (2), l'équation différentielle devient :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_F}{\delta} v_m \left[\Delta C - C_e(r = \infty) \frac{K}{r} \right] \quad (3)$$

avec $\Delta C = C - C_e(r = \infty)$.

Dans des systèmes sursaturés en cours de précipitation ou dans les systèmes saturés dans lesquels est introduite une phase solide du même sel, ΔC est toujours positif ; le signe de dr/dt sera donc déterminé par rapport à un rayon caractéristique appelé rayon critique :

$$r_c = K \frac{C_e(r = \infty)}{\Delta C}$$

Le comportement d'une phase solide polydispersée soumis au processus de mûrissement à fait l'objet de beaucoup d'études dont les plus importantes sont celles qui ont été consacrées indépendamment par Lifshitz et Slyozov (1961) et par Wagner (1961) (théorie L.S.W.) en envisageant une cinétique de croissance contrôlée par la diffusion du soluté dans une solution non agitée (avec convection ou sans convection).

Ils montrent que le rayon critique évolue, après un temps infini, vers un état de pseudo-équilibre caractérisé par un comportement asymptotique par rapport au temps :

$$\frac{d(r_c^q)}{dt} \rightarrow \frac{1}{\tau} \quad (\text{Kahlweit (1975)})$$

avec τ , une constante de temps ; l'exposant q qui est supérieur à 1 est caractéristique de la cinétique de croissance limitante :

- $q = 2$ (Wagner (1961)) lorsque le processus est limité par la diffusion avec convection :

$$(r_c)_{t \rightarrow \infty} \approx t^{1/2}$$

- $q = 3$ (Wagner (1961)) lorsque le processus est limité par la diffusion sans convection, ($dr/dt = v D/r (C - C_e(r))$) :

$$(r_c)_{t \rightarrow \infty} \approx t^{1/3}$$

De ce comportement particulier du rayon critique conditionnant l'évolution granulométrique de la phase solide, ils en déduisent une évolution de la distribution granulométrique $N(r, t)$ vers une forme qui ne dépend pas explicitement du temps mais qui est influencée par la cinétique de croissance:

$$N(r, t) \rightarrow r_c^{-4} g \left[\frac{r}{r_c} \right] \quad (\text{Kahlweit (1975)})$$

où g est une fonction de r/r_c caractéristique de la cinétique de croissance.

Ces résultats ont eu à subir des critiques, qui portent essentiellement sur les aspects théoriques.

Les études expérimentales n'ont jamais mis en cause l'existence de l'état de pseudo-équilibre, leurs critiques portent essentiellement sur la forme exacte de la distribution granulométrique qu'elle permet de prévoir ; les expérimentateurs observent généralement une distribution granulométrique plus large que prévue (Greenwood (1969)).

Du point de vue théorique, des critiques ont été émises par Kahlweit (1975) qui démontre que l'état de pseudo-équilibre apparaît à un temps fini t^* pour lequel la variable r/r_c , où r représente le rayon des plus grosses particules, a atteint sa valeur maximale. Cela ne porte pas à conséquence si t^* est grand par rapport à la durée du processus, les conclusions de la théorie L.S.W. sont toujours valables. Par contre si t^* est comparable à la durée du processus, l'état de pseudo-équilibre n'est plus un état définitif mais un état transitoire précédant une évolution ultérieure de la phase solide.

Bien que la majorité des études théoriques et expérimentales qui ont été réalisées à propos du processus de mûrissement concerne les systèmes solide-liquide, les principaux modèles qui s'y rapportent ont tous une origine thermodynamique ne faisant pas d'hypothèse sur la nature des phases les rendant ainsi applicables à d'autres types de systèmes tels que les systèmes liquide-liquide dans le cas de émulsions (Kabalnov (1987)), solide-solide, solide-liquide et solide-gaz dans les procédés de frittage (Jain (1976)).

BIBLIOGRAPHIE

Greenwood G.W.

Institute of metals monograph, 33, 105, (1969)

Gorbachev S.V. et Shlykov A.V.

Zh. Fiz Khim., 29, 777, (1955)

Kabalnov A.S., Pertzov A.V. et Shchukin E.D.

J.Coll. Inter. Sci., 118, 590, (1987)

Kahlweit M.

Z. Physik. Chem. NF, 28, 245, (1961)

Kahlweit M.

Advances in Colloid and Interface Science, 5, 1, (1975)

Lifshitz L.M. et Slyozov V.V.

J. Phys. Chem. Solids, 19, 35, (1961)

Söhnel O.

J. of Crystal Growth, 57, 101, (1982)

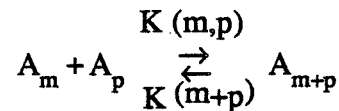
Wagner C.

Ber. Businges, Phys. Chem., 65, 581, (1961)

CINETIQUE D'AGGLOMERATION : MODELE DE SMOLUCHOWSKI

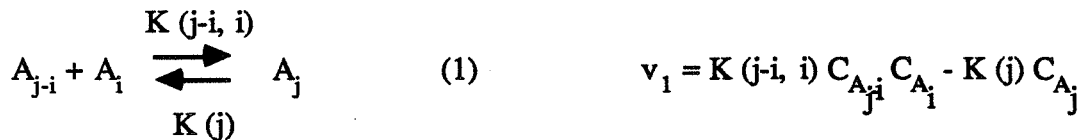
Les premières études théoriques concernant le processus d'agglomération d'un solide divisé en suspension dans un liquide ont été réalisées par Smoluchowski (1917). En reprenant le formalisme mathématique utilisé dans le domaine de la cinétique chimique, il a pu décrire l'évolution cinétique du processus d'agglomération et identifier la constante cinétique d'agglomération à une fréquence de chocs entre particules, celle-ci dépendant du comportement hydrodynamique du fluide support de la suspension.

La cinétique du processus d'agglomération peut être symbolisée par la réaction suivante :



où A_m représente une entité composée de m particules élémentaires, $K(m,p)$ le coefficient cinétique de la réaction de formation de l'espèce A_{m+p} , $K(m+p)$ le coefficient cinétique de réaction de fractionnement de l'espèce A_{m+p} .

On peut exprimer d'une façon plus explicite la réaction précédente :



avec



La première équation représente la formation d'une espèce A_j à partir des espèces de taille inférieure A_i et A_{j-i} qui s'agglomèrent. La seconde représente la disparition de l'espèce A_j par agglomération avec toute espèce en solution. On a donc les conditions suivantes :

$$i \leq j - 1$$

$$1 \leq k \leq M$$

où M représente la plus grande taille d'agglomérat existant au moment de l'agglomération $A_j + A_k$. Ces réactions sont écrites de façon réversible, ce qui suppose l'existence d'un processus de fractionnement.

L'évolution de la concentration A_j s'écrit alors :

$$\frac{dC_{A_j}}{dt} = v_1 - v_2$$

soit en effectuant une sommation sur i et k :

$$\frac{dC_{A_j}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{j-1} K(i,j-i) C_{A_i} C_{A_{j-i}} - K(j) C_{A_j} - \sum_{k=1}^M K(j,k) C_{A_j} C_{A_k} + \sum_{k=1}^M K(j+k) C_{A_{j+k}}$$

ou encore :

$$\frac{dC_{A_j}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{j-1} K(i,j-i) C_{A_i} C_{A_{j-i}} - K(j) C_{A_j} - C_{A_j} \sum_{k=1}^M K(j,k) C_{A_k} + \sum_{k=1}^M K(j+k) C_{A_{j+k}} \quad (1)$$

Si on considère le processus de fractionnement négligeable, l'évolution de la concentration de A_j s'écrit :

$$\frac{dC_{A_j}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{j-1} K(i,j-i) C_{A_i} C_{A_{j-i}} - K(j) C_{A_j} - C_{A_j} \sum_{k=1}^M K(j,k) C_{A_k} \quad (2)$$

La collision entre espèces A_i et A_{j-i} étant identique à celle concernant les espèces A_{j-i} et A_i , on introduit, lors de la sommation, un facteur $1/2$ tenant compte de cette symétrie.

Smoluchowski (1917) a résolu l'équation (1) ou (2) dans le cas où le coefficient cinétique $K(i,j)$ est identique pour toute taille de particules :

$$\frac{dN}{dt} = -k_a N^2$$

avec : k_a : constante cinétique d'agglomération

N : concentration totale en particules qui s'exprime sous la forme d'une

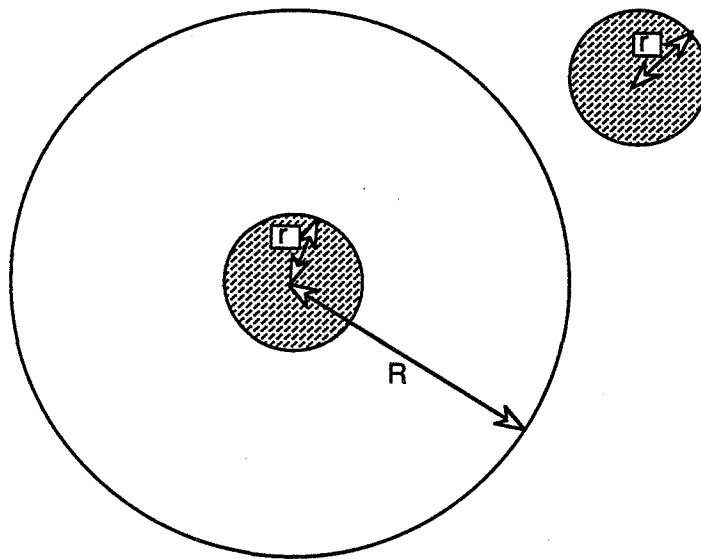
sommation:

$$N = \sum_{i,1}^M C_{A_i}$$

Pour exprimer la constante cinétique k_a , Smoluchowski (1917) a supposé que tout choc entre particules conduisait à la formation d'un agglomérat, ce qui permettait d'exprimer k_a à partir de la fréquence des collisions dans deux types de système :

- système dans lequel le fluide est au repos, les chocs étant, dans ce cas, dus au mouvement brownien des particules
- système dans lequel le fluide est en écoulement laminaire, les particules subissant alors un processus de déplacement du type "écoulement sous cisaillement".

I.) MOUVEMENT BROWNIEN



Il s'agit d'exprimer le flux de diffusion d'une particule quelconque vers une particule de référence à travers une surface sphérique de rayon R , concentrique à cette particule de référence.

La valeur de ce flux lorsque R tend vers $2r$ donne le nombre de particules qui atteignent la particule de référence par unité de temps. La vitesse d'agglomération qui représente le nombre de particules initiales qui disparaissent par unité de temps et par unité de volume est exprimée en multipliant le flux par la concentration en particules (Overbeek (1952)).

Le flux de diffusion d'une particule à travers cette surface est donnée par la loi de Fick :

$$J(R) = -4 \pi R^2 D_F \frac{\partial N}{\partial R} \quad (3)$$

avec : N : nombre de particules par unité de volume

D_F : coefficient de diffusion d'une particule

d'où le bilan :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \frac{\partial N}{\partial R} \right] \quad (4)$$

avec les conditions aux limites :

. à $t = 0$, $N = N_0$ pour $2r < R < \infty$ (5)

. à $t > 0$, $N = 0$ pour $R = 2r$ (6) ; la particule qui s'agglomère perd son individualité

. à $t \geq \infty$, $N = N_0$ pour $R \rightarrow \infty$ (7) ; diffusion stationnaire à l'infini

Smoluchowski (1917) propose pour les équations (4) à (7) la solution suivante :

$$N(R, t) = N_0 \left[1 - \frac{2r}{R} \operatorname{erfc} \left[\frac{R - 2r}{2 \sqrt{D_F t}} \right] \right] \quad (8)$$

En différenciant l'équation (8) pour l'introduire en (3), on exprime $J(R \rightarrow 2r)$

$$J(R \rightarrow 2r) = -4\pi 2r D_F N_0 \left[1 + \frac{2r}{\sqrt{\pi D_F t}} \right] \quad (9)$$

Smoluchowski (1917) se place dans l'état stationnaire pour lequel le flux en particules dans tout élément de volume de solution reste constant ; état qui est atteint après un temps très long ($t \gg r^2/D$) (Roebersen (1974)) : $J = -8 \pi r D_F N_0$.

Ainsi,

$$\frac{dN}{dt} = -8 \pi r D_F N_0 N \quad (10)$$

On peut généraliser cette étude au cas de deux types de particules de rayon r_i et r_j

Ainsi :

$$-\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_j}{dt} = 8\pi D_{ij} a_{ij} N_i N_j \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } D_{ij} &= D_i + D_j \\ a_{ij} &= (r_i + r_j)/2 \end{aligned}$$

L'expression d'Einstein donne le coefficient de diffusion en mouvement brownien :

$$D_{ij} = \frac{kT}{6\pi\mu} \left[\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right]$$

avec μ , la viscosité dynamique du fluide.

On exprime la vitesse d'agglomération :

$$-\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_j}{dt} = \frac{2kT}{3\mu} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j} N_i N_j \quad (12)$$

On met ainsi en évidence une constante cinétique k_a :

$$k_a = \frac{2kT}{3\mu} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j}$$

Des études expérimentales (Swift (1964)) ont montré la validité de cette expression dans le cas d'une agglomération en mouvement brownien.

II.) ECOULEMENT SOUS CISAILLEMENT

On suppose que les particules sont réparties au hasard dans le liquide et qu'elles suivent les lignes de courant à la même vitesse que le fluide comme si aucune autre particule n'était présente. Dans ces conditions, l'agglomération apparaît au cours de chocs entre particules emmenées par des lignes de courant parallèles.

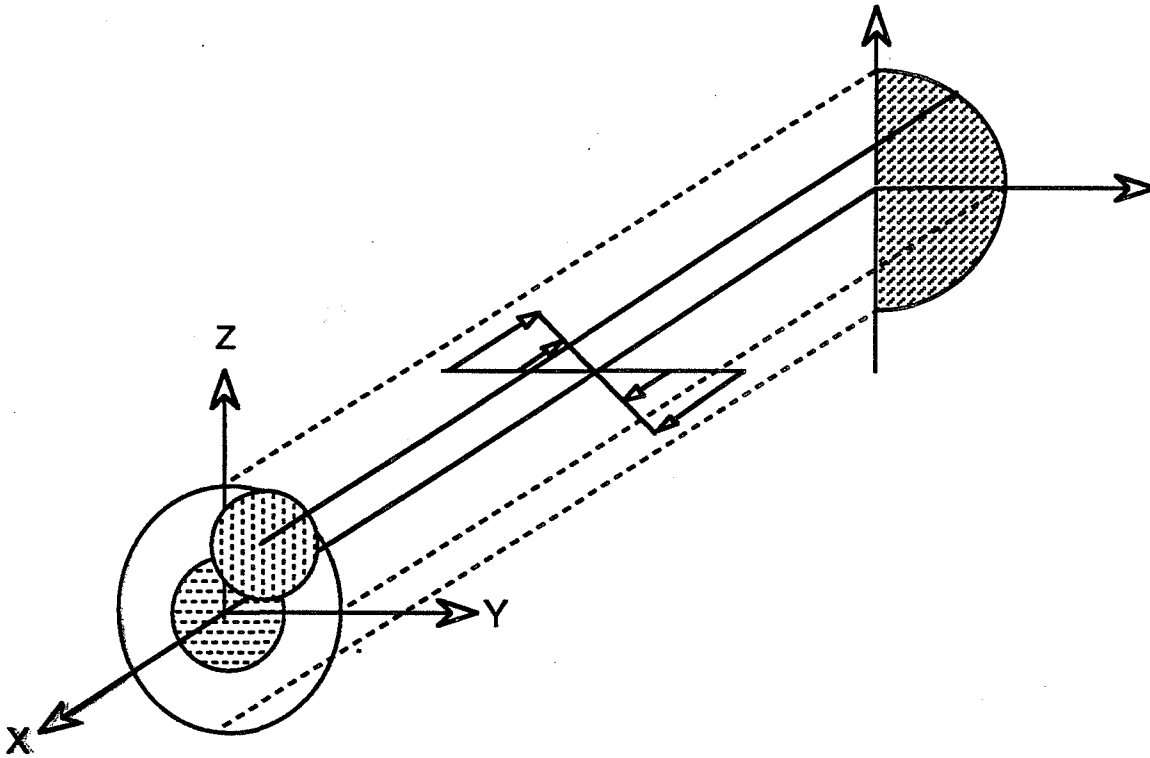


Figure 1

Le gradient de vitesse sous cisaillement s'exprime par la relation :

$$G = \frac{du_x}{dy}$$

avec u_x , la vitesse du fluide dans la direction X par rapport à une particule de référence placée au centre du repère et y , la coordonnée de la particule par rapport à l'axe Y.

Dans un écoulement laminaire à gradient constant, $u_x = Gy$.

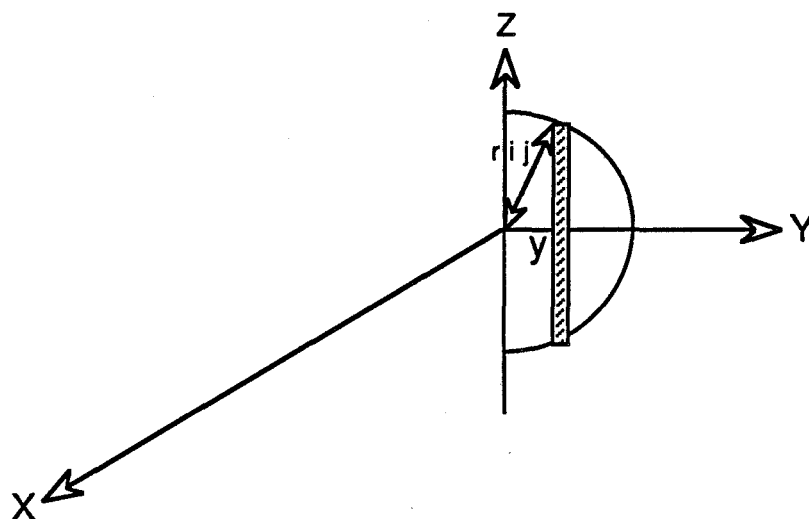


Figure 2

On considère, dans un premier temps, des particules de même rayon r . Le nombre de particules susceptibles de rentrer en collision avec la particule de référence est égal au nombre de particules traversant la surface hachurée sur la figure 1 correspondant à un demi-disque de rayon $r_{ij} = 2r$ (figure 2).

Ce nombre de collisions par unité de temps s'exprime sous la forme d'une intégrale :

$$N \int_0^{r_{ij}} G y \left[2 (r_{ij}^2 - y^2)^{1/2} \right] dy$$

avec $\int_0^{r_{ij}} 2 (r_{ij}^2 - y^2)^{1/2} dy$ représentant la surface hachurée sur la figure 1.

Le raisonnement est répété pour chaque particule considérée comme sphère de référence afin d'exprimer le nombre de particules, par seconde, qui disparaissent en s'agglomérant à d'autres particules à la suite de collisions :

$$\frac{dN}{dt} = N^2 G \int_0^{r_{ij}} (r_{ij}^2 - y^2)^{1/2} d(y^2)$$

Après intégration,

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{2}{3} G (r_{ij})^3 N^2$$

La constante cinétique k_a s'exprime par la relation :

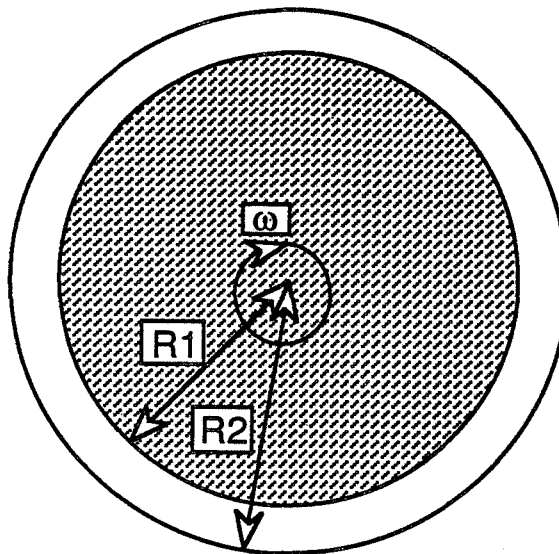
$$k_a = \frac{2}{3} G r_{ij}^3$$

Si les particules qui rentrent en collision sont de deux tailles différentes, il sera nécessaire de prendre en compte deux mécanismes de collision ; la particule de référence aura successivement un rayon r_i et un rayon r_j et dans ce cas $r_{ij} = r_i + r_j$.

Ainsi,

$$k_a = \frac{4}{3} G r_{ij}^3 \quad \text{et} \quad -\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_j}{dt} = \frac{4}{3} G r_{ij}^3 N_i N_j$$

Les principales études expérimentales concernant ce type de mécanisme (Koh (1984)) ont été réalisées sur des écoulements de Couette qui sont facilement modélisables. Dans ce cas, le fluide est introduit dans le volume délimité par deux cylindres concentriques dont seul le cylindre interne tourne à une vitesse angulaire constante ω .



Dans ce cas particulier, le gradient de vitesse sous cisaillement s'exprime par la relation :

$$G = 2 \omega \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2}$$

L'étude réalisée par Smoluchowski sur le processus d'agglomération pose deux types de problèmes :

- en supposant que tous les chocs interparticulaires conduisent inévitablement à la formation d'agglomérats, il surestime la cinétique d'agglomération et néglige la fragmentation. La théorie DLVO montre, en effet, que ce type de cinétique rapide se rencontre dans des conditions physicochimiques très particulières
- les processus d'agglomération sous cisaillement sont, en général, loin d'être uniformes avec un gradient de vitesse constant.

BIBLIOGRAPHIE

- Camp T.R., et Stein P.C.
J. Boston. Soc. Civ. Engrs, 220, (1943)
- Koh P.T.L., Andrew J.R.G. et Uhler P.H.T.
Chemical Eng. Science, 39, 975, (1984)
- Overbeek S. TH., G.
In "Colloïd Sciences", 1, 278, 1952
- Parfitt G.D., "Dispersions of powders in liquids"
London, (1973)
- Roebersen G.J. et Wierserma P.H.
J. Coll. Inter Sci, 49, 98, (1974)
- Smoluchowski M. Von
Z. Physik, Chem., 92, 129, (1917)
- Swift D.L. et Friedlander S.K.
J. Coll. Sci., 19, 621, (1964)

ASPECTS HYDRODYNAMIQUES : ECOULEMENTS TURBULENTS

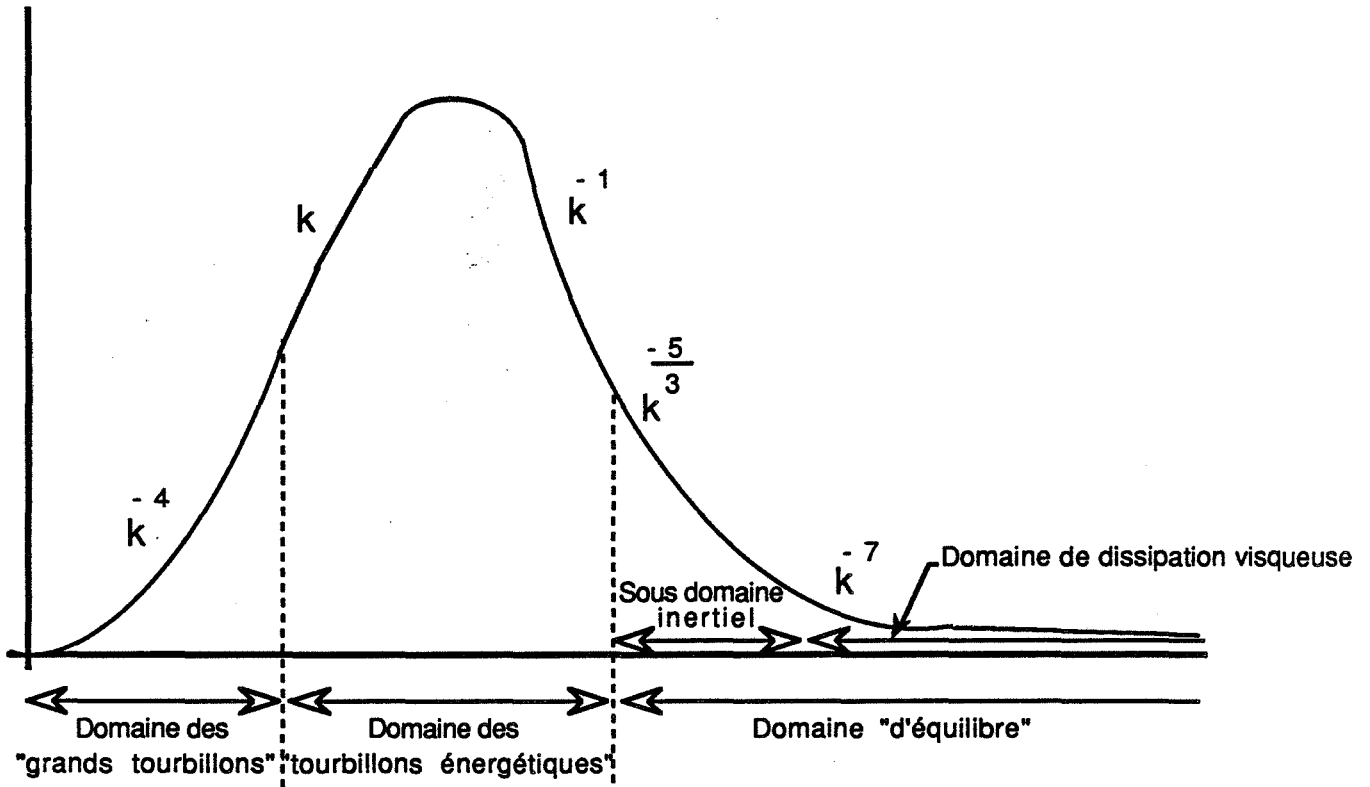
La majorité des procédés industriels intervenant dans des systèmes solide-liquide se déroulent dans des conditions hydrodynamiques turbulentes

En écoulement turbulent, les filets de fluide n'ont plus aucune individualité, et entre les différentes couches, se produit un perpétuel échange de petites masses de fluides par l'intermédiaire de tourbillons. Les paramètres définissant le mouvement (vitesse, pression) varient alors sans aucune régularité en fonction du temps et de l'espace, mais de telle sorte que, statistiquement, certaines valeurs moyennes puissent être définies ; on exprime la vitesse instantanée U par la somme d'une vitesse moyenne \bar{U} et d'une fluctuation u : $U = \bar{U} + u$.

On caractérise alors l'intensité de la turbulence par :

$$\sqrt{\overline{u^2}}$$

Si l'on considère les fréquences caractéristiques liées aux dimensions des tourbillons, on peut représenter l'énergie de la turbulence en fonction de ces fréquences et obtenir ainsi le spectre de turbulence.



Ce spectre peut être divisé en 4 domaines (Kim et Manning (1964)) qui identifient chacun un aspect de la turbulence:

- le domaine des tourbillons de grandes dimensions (k petit) dans lequel Batchelor (1947, 1949) et Lin (1947, 1948) montrent que la densité d'énergie $E(k)$ dépend du nombre d'onde k selon une loi en puissance : $E(k) \approx k^4$.
- le domaine des tourbillons énergétiques à propos duquel Van Karman et Lin (1949) mettent en évidence un paramètre D_0 caractérisant le mécanisme de transfert d'énergie et démontrent par une analyse dimensionnelle que $E(k) \approx D_0^2 k$.
- le domaine "d'équilibre" dans lequel on peut identifier un sous domaine inertiel et un sous domaine de dissipation visqueuse. Il y a eut deux approches à l'étude de ce domaine d'équilibre :
 - * l'approche de Kolmogoroff (1941) qui a été le premier à introduire le concept d'isotropie locale dans la turbulence et dont l'une des conséquences est la relation de la proportionnalité $E(k) \approx k^{-5/3}$ dans le sous domaine inertiel.
 - * l'approche de Tchen (1953), plus récente, a permis de mettre en évidence l'existence d'un 3^{ème} sous domaine avec une relation de proportionnalité $E(k) \approx k^{-1}$ alors que les deux autres sous domaines étaient caractérisés respectivement par les relations de proportionnalités $E(k) \approx k^{-5/3}$ et $E(k) \approx k^{-7}$.

Dans un écoulement turbulent, ce sont les tourbillons primaires volumineux qui contiennent l'ensemble de l'énergie cinétique. Les interactions entre ces tourbillons et des courants de fluide plus lents font apparaître des tourbillons plus petits et plus énergétiques qui vont se détruire en libérant leur énergie par dissipation visqueuse.

La théorie de l'isotropie locale de Komogoroff (1941) affirme que, pour des grands nombres de Reynolds ($Re < 10000$, Coualoglou (1977)) les plus petits tourbillons sont indépendants du mouvement d'ensemble du fluide et sont isotropes. Un état d'équilibre est atteint lorsque les transferts d'énergie sont entièrement réalisés par dissipation visqueuse.

Hinze (1959) énonce ainsi la théorie de Kolmogoroff :

"Pour des nombres de Reynolds suffisamment grands, il existe un domaine de grands nombres d'onde où la turbulence est statistiquement en "équilibre" et uniquement déterminée par les paramètres ϵ et ν ; ϵ représentant la vitesse de dissipation énergétique par unité de masse et ν la viscosité cinématique du fluide.

On définit une échelle de Kolmogoroff caractérisant le diamètre des tourbillons :

$$\eta = \left[\frac{v^3}{\varepsilon} \right]^{1/4}$$

La théorie de Kolmogoroff a permis à des auteurs tels que Camp et Stein (1943) ou Saffman et Turner (1956) de comprendre les mécanismes de collisions entre particules qui sont à l'origine du processus d'agglomération dans les suspensions agitées turbulentes. Ils ont d'ailleurs été les premiers, avec chacun une approche différente, à exprimer la fréquence de collision dans des conditions turbulentes selon une formulation similaire à celle proposée par Smoluchowski à propos des écoulements laminaires ; Camp et Stein envisagent les collisions à l'intérieur des tourbillons alors que Saffman et Turner s'intéressent aux collisions entre les particules emmenées par des tourbillons différents.

Approche de Camp et Stein

Ils supposent que les collisions entre particules en mouvement dans un écoulement turbulent se produisent dans les petits tourbillons isotropes décrit par Kolmogoroff. Or, le mouvement du fluide à l'intérieur de ces petits tourbillons est localement laminaire et les particules y sont entraînées selon un mécanisme de déplacement du type "écoulement sous cisaillement" dans lesquels l'étude de Smoluchowski (1917) permet d'exprimer la fréquence des collisions par unité de volume, par la relation :

$$Z_{ij} = \frac{4}{3} G r_{ij}^3 N_i N_j$$

avec $r_{ij} = r_i + r_j$ et N_i, N_j , les concentrations numériques en particules de rayon r_i et r_j .

Il est ensuite nécessaire d'exprimer le gradient de vitesse sous cisaillement G . Pour cela, Camp et Stein expriment le travail des forces de cisaillement sur un élément de fluide parallélépipédique incompressible.

Ils expriment le travail ϕ des forces de cisaillement par unité de volume et par unité de temps par la relation :

$$\phi = v (g_{xy}^2 + g_{yz}^2 + g_{xz}^2)$$

où v représente la viscosité cinématique du fluide et g_{xy}, g_{xz}, g_{yz} décrivent les vitesses de distorsion angulaire dans les plans xy, xz et yz de l'élément de fluide.

Ce qui leur permet d'obtenir une relation simple entre G et ϕ :

$$G = \sqrt{\frac{\phi}{\nu}}$$

avec :

$$G = \sqrt{g_{xy}^2 + g_{yz}^2 + g_{xz}^2},$$

le gradient de vitesse sous cisaillement en un point.

Dans le cadre des hypothèses de Kolmogoroff et en considérant l'ensemble du volume de fluide, Camp et Stein expriment un gradient de vitesse sous cisaillement moyen :

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{\bar{\epsilon}}{\nu}}$$

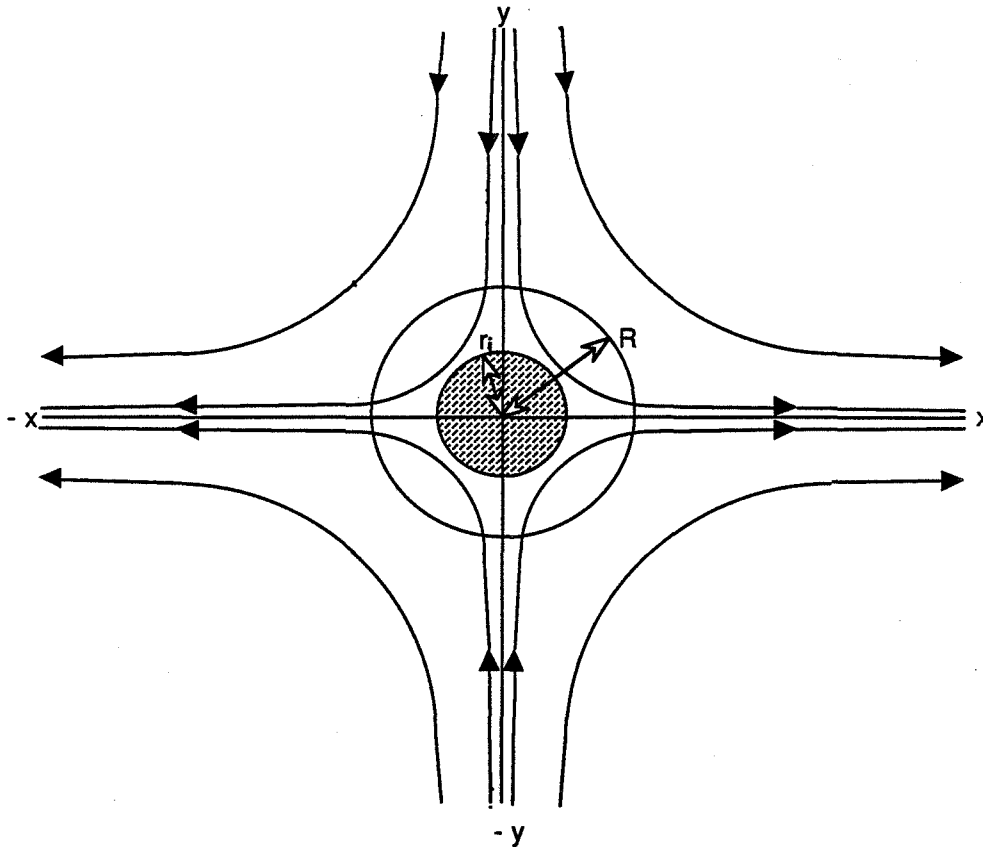
avec $\bar{\epsilon}$: énergie moyenne dissipée par unité de temps et par unité de masse.

Par cette étude, Camp et Stein ont été les premiers à pouvoir exprimer la fréquence de collision entre particules dans un écoulement turbulent caractérisé par une vitesse d'énergie de dissipation moyenne $\bar{\epsilon}$ et une viscosité cinématique ν :

$$Z_{ij} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\bar{\epsilon}}{\nu}} \cdot r_{ij}^3 N_i N_j$$

Approche de Saffman et Turner

Saffman et Turner se sont intéressés au problème de coalescence de gouttes liquides dans une atmosphère turbulente. Pour exprimer la fréquence de collision de gouttelettes soumises à une agitation turbulente, ils ont choisi un repère centré sur une goutte avec des axes de coordonnées orientées dans la direction des principaux courants. Les lignes de courant du fluide relatives à la goutte de référence sont décrites sur la figure suivante.



Toute goutte de rayon r_j entraînée par une ligne de courant traversant la sphère de rayon R , rentrera en collision avec la goutte de référence de rayon r_i ; dans le cas où la turbulence est isotrope (théorie de Kolmogoroff), la moyenne du flux en un point sera égale à la moyenne sur l'ensemble du volume.

Ainsi, dans les conditions de turbulence isotrope et en introduisant l'expression de Taylor reliant la moyenne du carré du gradient de vitesse à la vitesse d'énergie de dissipation par unité de masse et à la viscosité cinématique ($\overline{(\nabla u / \nabla x)^2} = 2\varepsilon/15\nu$), Saffman et Turner expriment la fréquence de collision par la relation :

$$Z_{ij} = N_i N_j (r_i + r_j)^3 \sqrt{\frac{8 \pi \varepsilon}{15 \nu}}$$

$$Z_{ij} = 1,3 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} r_{ij}^3 N_i N_j$$

Cette expression ne se différencie de celle de Camp et Stein que par un coefficient légèrement différent (il était de $4/3$ pour Camp et Stein) alors que $\sqrt{\varepsilon/\nu}$ peut, par analogie, être assimilé à un gradient de vitesse moyen.

Par la suite, d'autres études ont été réalisées afin d'exprimer cette fréquence de collision sous la forme : $Z_{ij} = k_{ij} N_i N_j$.

| | k_{ij} | |
|-----------------------------------|--|------------------|
| Camp and Stein (1943) | $1,33 r_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}$ | $N_i N_j$ |
| Saffman and Turner (1956) | $1,3 r_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}$ | $N_i N_j$ |
| Levich (1963) | $13,8 r_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}$ | $N_i N_j$ |
| Delichatsios and Probstein (1974) | $0,8 r_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}$ | $N_i N_j$ |
| Higashitani et al. (1983) | $1,3 r_{ij}^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}$ | $\alpha N_i N_j$ |

Levich (1961) propose une théorie basée sur le concept de diffusion turbulente qui possède beaucoup de points communs avec la théorie du mouvement brownien. L'expression qu'il obtient est de la même forme que celle de Camp et Stein ou Saffman et Turner mais avec un coefficient égal à 13,8 ; comme pour les précédentes expressions elle ne s'applique qu'à des particules de même taille plus petites que l'échelle de Kolmogoroff .

Delichatsios (1974) calcule la fréquence de collision en utilisant le concept du libre parcours moyen par analogie à la théorie cinétique des gaz ; il obtient un coefficient égal à 0,8 en négligeant les interactions hydrodynamiques.

Higashitani (1982) reprend le modèle d'agglomération en écoulement sous cisaillement dans les petites échelles de turbulence en introduisant un facteur d'efficacité de collision, α , qui prend en compte les interactions entre particules décrites par la théorie D.L.V.O.

En utilisant la théorie cinétique des gaz, Abrahamson (1975) calcule la fréquence de collision dans un fluide très turbulent pour lequel l'échelle de Kolmogoroff est plus petite que le diamètre des particules et obtient une expression sensiblement différente.

Uhler (1984) propose un modèle à multiples compartiments pour estimer le gradient de vitesse sous cisaillement moyen ($\bar{G} = \sqrt{\bar{\varepsilon}/\nu}$) ; il montre en effet que la vitesse d'énergie de dissipation est très inégalement répartie dans un réacteur agité.

Le problème majeur dans l'utilisation de ces expressions reste la détermination de la vitesse d'énergie de dissipation $\bar{\varepsilon}$.

Azad (1989) décrit des méthodes expérimentales basées sur des mesures anémométriques .

Une autre voie consiste, par une analyse dimensionnelle, à déduire ε des caractéristiques géométriques du réacteur.

Baldi (1977) utilise la théorie de Kolmogoroff afin de décrire les mécanismes de mise en suspension complète des particules. Il propose une expression de la vitesse d'énergie de dissipation moyenne qui dépend du diamètre du réacteur (T_R) et de l'agitateur (D_A), de la densité du liquide (d_L), de la vitesse d'agitation (ω) et d'un nombre de puissance ψ , qui dépend des caractéristiques géométriques de l'agitateur :

$$\varepsilon = \frac{4}{\pi} \psi d_L \frac{\omega^3 D_A^5}{T_R^3}$$

avec $\psi = 1,2$ (Baldi (1987)) pour un agitateur à 4 pales inclinées de 45° .

BIBLIOGRAPHIE

Abrahamson J.

J. Chem. Engng. Sci., 30, 1371, (1975)

Azad R.S. et Kassab S.Z.

Experiments in fluids, 7, 81, (1985)

Baldi G., Conti R. et Alaria F.

Chem. Engng. Sci., 33, 21, (1977)

Barresi A. et Baldi G.

Chem. Engn. Sci., 42, 2949, (1987)

Batchelor G.K.

Proc. Camb. Phil. Soc., 43, 533, (1947)

Batchelor G.K.

Proc. Roy. Soc., A195, 513, (1949)

Camp T.R. et Stein P.C.

Boston Society of Civil engineers, 219, (1943)

Coulaloglou C.A. et Tavlarides L.L.

Chem. Engng. Sci., 32, 1289, (1977)

Delichatsios et Probst

J. Coll. Int. Sci., 51, 394, (1974)

Hinze J.O.

"Turbulence" Mc. Graw-Hill, New-York, (1959)

Kim W.J. et Manning F.S.

AIChE Journal, 10, 747, (1964)

Koh P.T.L., Adrews J.R.G. et Uhler P.H.T.

Chem. Engng. Sci., 39, 975, (1984)

Kolmogoroff A.N.

Comptes rendus de l'académie des sciences de l'URSS, 30, 301, (1941)

Levich V.G.

Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (1962)

Levins D.M. et Glastonbury J.R.
Chem. Engng. Sci., 27, 537, (1972)

Lin C.C.
First Symp. Appl. Math. Am. Math. Soc., (1947)

Lin C.C.
"Proc. Seventh Int. Cargs. Appl. Math., London", 2, part I, (1948)

Saffman P.G. et Turner J.S.
J. fluid Mech, 1, 16 (1956)

Smoluchowski M.Von
Z. Phys. Chem., 92, 129, (1917)

Taylor G.I.
Proc. Roy. Soc. A, 151, 429, (1935)

Tchen C.M.
J. Res. Math. Bur. standards, 50, 51, (1953)

Van Karman T. et Lin C.C.
Rev. Modern Phys., 21, 516, (1949)

THEORIE D.L.V.O.

Pour que des particules en suspension s'agglomèrent, il faut qu'au moins deux conditions soient réunies :

- Existence de contacts étroits entre les particules : chocs
- Existence de forces de cohésion susceptibles de garder les particules en contact.

Smoluchowski (1917) décrit la cinétique du processus d'agglomération en fonction de la fréquence des collisions, sans faire d'hypothèses sur la nature des forces d'attraction entre les particules. Celles-ci ont été identifiées plus tard par Kalleman et Willstätter (1932) comme des interactions de type électrostatiques de même nature que les forces de London-Van der Waals qui doivent leur existence aux propriétés intrinsèques des particules.

D'autres types d'interactions peuvent apparaître au voisinage de l'interface solide-liquide :

- Interactions répulsives par gêne stérique lorsque des molécules volumineuses sont partiellement adsorbées à la surface des particules
- Interactions attractives par pontages entre macromolécules adsorbées à la surface des particules ; ce type d'interactions est utilisé dans les procédés industriels de floculation .
- Interactions électrostatiques répulsives par interpénétration de double couches de charges électriques localisées au voisinage des particules.

Parmi les 3 interactions décrites, celle due à l'existence de la double couche est prépondérante dans les milieux aqueux .

La théorie de D.L.V.O. est basée sur l'hypothèse selon laquelle la stabilité d'une suspension colloïdale est conditionnée par la combinaison de deux types d'interactions antagonistes et indépendantes :

- Interactions attractives de London-Van der Waals dont on exprime le potentiel par V_A
- Interactions répulsives de la double couche, de potentiel V_R .

I.) FORCES DE LONDON-VAN DER WAALS : INTERACTIONS ATTRACTIVES

I.1.) APPROCHE MICROSCOPIQUE

Cette approche, basée sur l'hypothèse de la continuité de la matière, suppose que les interactions entre les atomes ou molécules sont additives et qu'une intégration sur l'ensemble des paires d'atomes (ou molécules) permettra d'exprimer l'énergie totale d'attraction relative à la matière condensée.

L'énergie attractive de London-Van der Waals entre une paire d'atomes ou molécules est inversement proportionnelle à la puissance sixième de la distance les séparant (D) :

$$V_A = - \frac{B}{D^6}$$

avec B, la constante de London.

Ainsi l'énergie d'attraction entre deux particules de charge q_1 , q_2 et de volume V_1 , V_2 est donnée par :

$$V_A = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{q_1 q_2 B}{D^6} dV_1 dV_2$$

L'intégration doit tenir compte de la géométrie du système ; on peut présenter 2 cas particuliers classiques :

- **deux surfaces planes identiques séparées, dans le vide, d'une distance D :**

$$V_A = \frac{H}{12 \pi D^2} : \text{Overbeek (1984)}$$

$H = \pi^2 q^2 B$, est la constante de Hamaker et apparaît au cours de l'intégration (q : nombre d'atomes (ou molécules) par unité de volume).

- deux particules sphériques de rayon r dont les surfaces sont séparées, dans le vide, d'une distance D :

$$V_A = -\frac{H}{6} \left[\frac{2r^2}{(D+2r)^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{(D+2r)^2} + \ln \left[\frac{(D+2r)^2 - 4r^2}{(D+2r)^2} \right] \right] : \text{Overbeek (1984)}$$

On a pu constater que si les interactions de London-Van der Waals ne sont significatives que sur de très faibles distances (\AA), leur intégration met en évidence des forces interparticulaires qui sont significatives sur des distances de l'ordre de la taille des particules (μm).

Il est nécessaire, par ailleurs, de tenir compte de la présence du milieu séparant les particules:

- La transmission des forces de London-Van der Waals à travers un milieu autre que le vide et sur une distance supérieure à 100\AA , diminue leur intensité, et on parle alors de forces "retardées" ("retarded forces"), (Casimir et Polder (1948), Derjaguin, Lifshitz et Abrikosova (1956)). Gregory (1981) donne une expression de V_A pour deux particules de rayon différent qui tient compte des forces retardées en introduisant un facteur correctif :

$$V_A = -\frac{H}{6} \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2) D} \left[1 - \frac{bD}{\lambda} \ln \left[1 - \frac{\lambda}{bD} \right] \right] \quad (1)$$

- avec
- λ : longueur d'onde caractéristique de l'interaction = 100 nm
 - b : constante = $5,32$
 - r_1, r_2 : rayon des particules
 - D : distance entre les surfaces des particules

- La constante de Hamaker doit nécessairement prendre en compte deux nouveaux types d'interactions :

$$H = H_{pp} + H_{mm} - 2H_{pm}$$

H_{mm}, H_{pp} : constantes relatives aux interactions milieu-milieu et particules-particules.

H_{mp} : constante relative aux interactions milieu-particules.

I.2.) APPROCHE MACROSCOPIQUE

Cette approche utilise la théorie quantique du champ pour définir les interactions entre deux corps séparés par un 3^{ème} milieu. Elle nécessite la connaissance de certaines données optiques connues pour, seulement, un petit nombre de milieux et est donc très peu utilisée.

Elle a, par contre, l'avantage d'être très rigoureuse et ainsi, de tenir compte implicitement des forces retardées.

II.) FORCES ELECTROSTATIQUES DE LA DOUBLE COUCHE : INTERACTIONS REPULSIVES

Lorsqu'une particule solide est immergée dans un liquide, elle est susceptible d'acquérir une charge électrostatique superficielle :

- par dissociation de groupements ionisables présents à la surface de la particule ; c'est le cas des oxydes métalliques et, en particulier de l'alumine α dont les hydroxyles de surface subissent, dans l'eau, un équilibre de dissociation (Yopps et Fuerstenau (1964))
- par adsorption à la surface de la particule d'ions présents dans la solution aqueuse
- par adsorption et orientation de molécules dipolaires à la surface de la particule.

La présence d'une telle couche de charges électrostatiques dans un liquide électriquement neutre provoque la localisation d'une seconde couche plus diffuse qui est constituée d'ions et qui masque la charge superficielle de la particule.

Aussi lorsque deux particules s'approchent, les doubles couches s'interpénètrent en perturbant les distributions de charge et font apparaître des forces de répulsion dont l'intensité croît à mesure que la distance séparant les particules diminue.

II.1.) CALCUL DU POTENTIEL DE DOUBLE COUCHE

Le premier modèle qui a permis de décrire simplement les propriétés de la double couche a été réalisé par Helmholtz qui a assimilé celle-ci à un condensateur dont les plaques sont représentées par chacune des deux couches.

Même si ce modèle a permis d'interpréter un certain nombre de phénomènes électrocinétiques, il faut reconnaître qu'il ne représente la réalité physique que d'une façon très imparfaite. En effet si les charges qui apparaissent sur une plaque métallique peuvent être considérées comme étant distribuées sur un même plan, ce n'est pas le cas dans une phase liquide où les charges ont la possibilité de diffuser. Ainsi une théorie prenant en compte des phénomènes de diffusion de charges à l'intérieur d'une couche "diffuse" a été établie, séparément, par Gouy et Chapman.

Elle considère la double couche comme l'association d'une couche de charge répartie uniformément au contact d'une surface de géométrie donnée avec une couche "diffuse" constituée de charges ponctuelles immergées dans un milieu diélectrique continu.

On peut exprimer le potentiel ψ dans la couche ionique diffuse à l'aide de l'équation de Poisson-Boltzman (Hunter (1981)):

- équation de Poisson :

$$\nabla^2 \psi = - \frac{\rho_c}{\epsilon_0 D_R}$$

- distribution de Boltzman :

$$\rho_c = \sum_i n_i^0 Z_i e \exp \left[- \frac{Z_i e \psi}{kT} \right]$$

$$\Rightarrow \nabla^2 \psi = - \frac{1}{\epsilon_0 D_R} \sum_i n_i^0 Z_i e \exp \left[- \frac{Z_i e \psi}{kT} \right] \quad (2)$$

avec : ρ_c : densité volumique de charges
 ϵ_0 : permittivité dans le vide
 D_R : permittivité relative ϵ/ϵ_0
 n_i^0 : nombre de charges ponctuelles de valence Z_i par unité de volume de solution
 e : charge de l'électron
 k : constante de Boltzman.

La résolution de l'équation (2) dépend de la géométries de l'interface :

• **Double couche au contact d'une surface plane**

$$\nabla^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dx^2}$$

Ψ représente le potentiel électrostatique à une distance x de la surface

On admet généralement que ψ est très petit à l'intérieur de la double couche et $Z_i e \psi \ll kT$.

Ainsi :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = K_{D.H}^2 \psi \quad \text{avec} \quad K_{D.H} = \left[\frac{e^2 \sum n_i^0 Z_i^2}{\epsilon_D kT} \right]^{1/2}$$

$K_{D.H}$ est homogène à l'inverse d'une longueur et est appelée longueur réciproque de Debye Hückel.

L'intégration permet d'exprimer ψ :

$$\psi = \psi_0 \exp (-K_{D.H}x) \quad (\text{Hunter (1981)})$$

avec ψ_0 , le potentiel à la surface de la particule.

• **Double couche autour d'une sphère**

On utilise l'équation de Poisson-Boltzman en tenant compte de la symétrie sphérique.

Hunter donne l'expression de ψ :

$$\frac{Z_i e \psi}{kT} \ll 1, \quad \psi = \psi_0 r \frac{\exp (-K_{D.H}x)}{(r+x)}$$

avec $K_{D.H}$: la distance inverse de Debye Huckel
 r : le rayon de la sphère

Hunter (1981) a donné une signification physique à la longueur réciproque de Debye Huckel en utilisant la condition d'électroneutralité qui suppose que le potentiel de la particule (ψ_0) est égal, dans l'électrolyte, à la somme du potentiel de surface (ψ_0^s) et du potentiel des charges de signe opposé (ψ_0^a) :

$$\psi_0 = \psi_0^s + \psi_0^a$$

Il montre, alors, que ψ_0^a correspond au potentiel qui apparait sur une enveloppe de rayon $(r + 1/K_{D.H})$ entourant la particule de rayon r , ce qui permet ainsi d'assimiler $1/K_{D.H}$ à l'épaisseur de la double couche. On remarque que l'épaisseur ainsi définie :

$$1/K_{D.H} = \left(\frac{\epsilon_D kT}{e^2 \sum n_i Z_i^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

est inversement proportionnelle (à la puissance 1/2) à la concentration électrolytique de la solution et que celle-ci aura une influence notable sur les interactions répulsives entre particules.

II.2.) STRUCTURE DE LA PARTIE INTERNE (COMPACTE) DE LA DOUBLE-COUCHE

Par la suite, Stern compléta le modèle de Gouy et Chapman en s'intéressant à la structure électrostatique de la partie interne de la double couche ; les hypothèses qui permettaient, d'une part de considérer les ions comme des charges ponctuelles et d'autre part d'assimiler la solution à un milieu continu sont, en effet, peu satisfaisantes au voisinage immédiat de l'interface et a de faibles valeurs de potentiel. Le modèle de Stern suppose l'existence d'une couche de charges ponctuelles appelée couche de Stern dont la surface passe par les centres des ions adsorbés spécifiquement (ions dont l'adsorption dépend de la nature plutôt que de leur charge (Parfitt (1973)) .

Il a été complété plus tard, par Grahamme (1947) qui distingue la couche de Stern appelée aussi couche interne de Helmholtz (Inner Helmholtz Plane : I.H.P.) de la couche externe de Helmholtz (Outer Helmholtz Plane : O.H.P.) qui décrit la plus courte distance d'approche des ions hydratés. Le schéma de la figure 1 décrit un exemple de distribution de potentiel où on peut distinguer une couche compacte (I.H.P., O.H.P.) dans laquelle la distribution de potentiel est déterminée par la taille des ions et des molécules ainsi que par les interactions à courte distance entre les ions, la surface solide et les molécules dipolaires, et une couche diffuse où la distribution de charge est décrite par l'équation de Poisson-Boltzman.

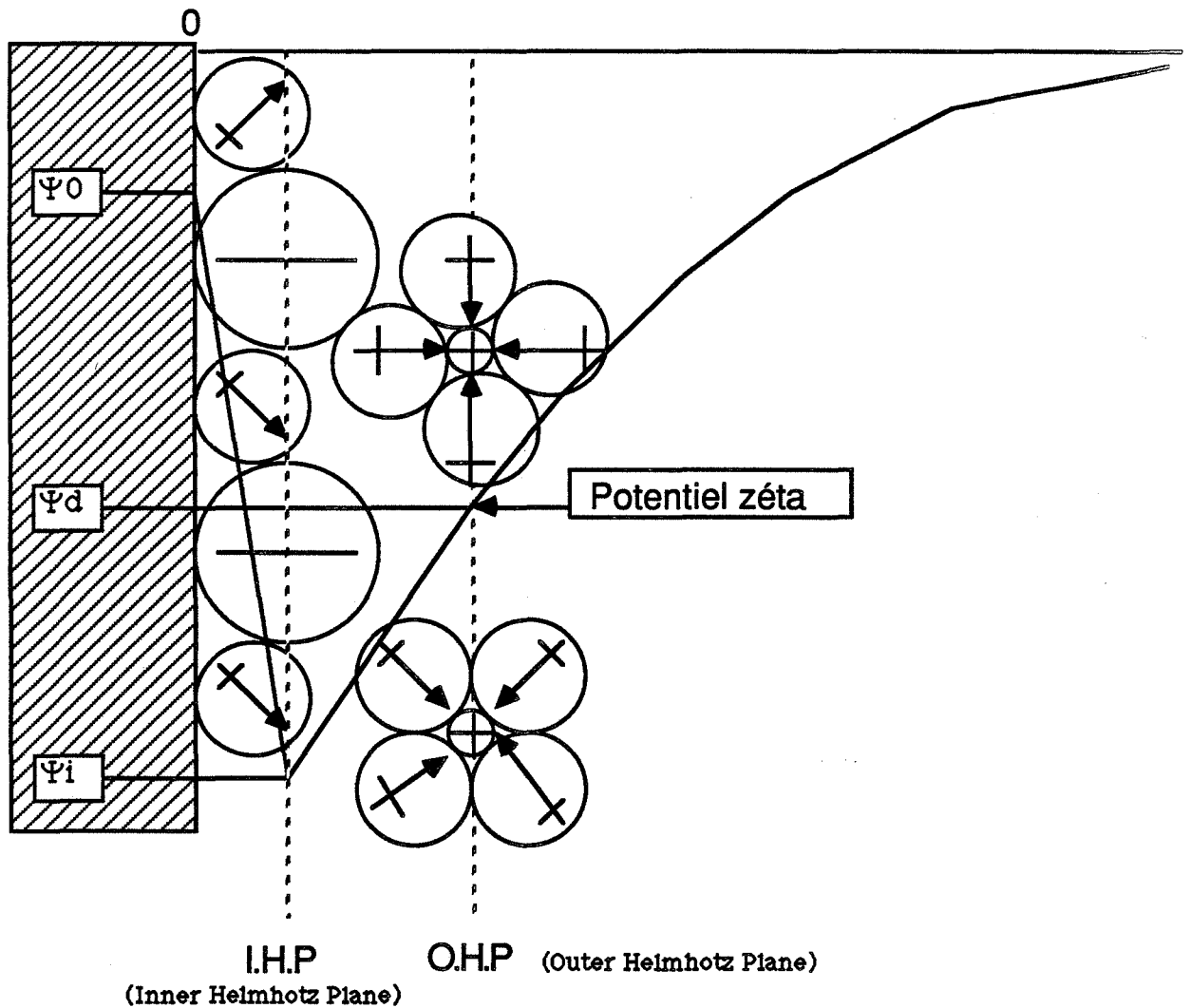


Figure 1 : Représentation schématique d'une distribution de potentiel à une interface où se localisent des ions positifs des ions négatifs et des molécules polaires.

II.3.) POTENTIEL ZETA

La notion de potentiel zéta a été introduite à la suite de travaux réalisés par Smoluchowski (1921) concernant le mouvement d'un liquide adjacent à une surface plane et chargée, sous l'action d'un champ électrique parallèle à l'interface. Si cette surface est chargée négativement, il apparaît un excès d'ions positifs dans le liquide proche de l'interface qui se déplacent sous l'action du champ électrique et qui entraînent le liquide en contact avec eux ; il apparaît une surface de cisaillement considérée comme plane et parallèle à l'interface. Ces travaux ont été complétés par Overbeek (1952) notamment, pour les appliquer aux cas particuliers des suspensions dans lesquelles, l'action du champ électrique (E) provoque, cette fois, le déplacement des particules (v_E).

La mobilité électrophorétique (u_E) de ces particules qui représente le rapport de proportionnalité entre la vitesse des particules et le champ électrique responsable du mouvement ($u_E = v_E/E$) peut être reliée au potentiel de la surface de cisaillement que l'on appelle potentiel zéta : ζ .

$$\zeta = \mu \frac{u_E}{\epsilon_D}$$

u_E : mobilité électrophorétique

μ : viscosité

ϵ_D : permittivité du milieu.

Pour de faibles valeurs de potentiel, on peut supposer que la couche de cisaillement coïncide avec la couche externe de Helmholtz (O.H.P.), ce qui permet de relier directement le potentiel zéta aux caractéristiques de la double couche : $\zeta = \psi_d$ (Lyklema) ; ainsi un potentiel zéta nul signifiera sinon que la double couche est absente ou tout au moins que les forces de répulsion sont inexistantes.

II.4.) CALCUL DES FORCES DE REPULSION

Pour calculer les forces de répulsions entre deux doubles couches qui s'interpénètrent, Langmuir s'intéresse aux forces dues à la pression osmotique apparaissant à la suite de l'existence d'un fort excès d'ions dans la région où les deux couches se recouvrent.

$$\Pi_{osm} = n_{excès} kT$$

$n_{excès}$: concentration ionique dans la zone de recouvrement en excès par rapport à la solution

$n_{excès}$ peut s'exprimer à partir de l'équation de Boltzman :

$$n_{excès} = n (\exp (Z e \psi/kT) + \exp (- Z e \psi/kT)) - 2 n$$

Le potentiel de répulsion est calculé en exprimant le travail de la pression osmotique lorsque les deux doubles couches se rapprochent depuis l'infini :

$$V_R = -2 \int_{\infty}^d \Pi_{osm} dx$$

Hog, Healy et Fuerstenau (1966) donnent l'expression de ce potentiel dans le cas de deux sphères de rayons différents, r_1 et r_2 .

Pour un produit $KD > 10$ et $\psi_0 < 50$ mV :

$$V_R = \epsilon_D \psi_0^2 \frac{r_1 r_2}{2(r_1 + r_2)} \left[\ln \left[\frac{1 + \exp(-K_{D,H}D)}{1 - \exp(-K_{D,H}D)} \right] + \ln [1 - \exp(-2 K_{D,H}D)] \right] \quad (4)$$

D : distance entre les surfaces des sphères

$K_{D,H}$: distance inverse de Debye-Huckel

ψ_0 : potentiel de surface.

A faible potentiel, on suppose ψ_0 égal au potentiel zéta, ζ .

III.) ENERGIE TOTALE D'INTERACTION ENTRE DEUX PARTICULES EN SUSPENSION

L'énergie totale d'interaction est décrite très simplement par la somme des contributions de deux types d'interactions indépendantes :

- Interactions attractives de Van der Waals
- Interactions répulsives de la double couche

$$V_T = V_A + V_R$$

L'évolution de V_T en fonction de la distance séparant les particules dépendra de l'intensité relative des deux forces en présence : alors que V_R diminue exponentiellement V_A augmente, approximativement, en fonction du carré de la distance. On peut d'ores et déjà prévoir une prédominance des forces attractives à courte distance alors qu'à plus grande distance, le profil de V_T dépendra en grande partie de V_R .

La figure 2 décrit un profil énergétique global réalisé à partir de l'expression de Gregory (1981) pour V_A (1) et de l'expression de Parfitt (1947) pour V_R (4):

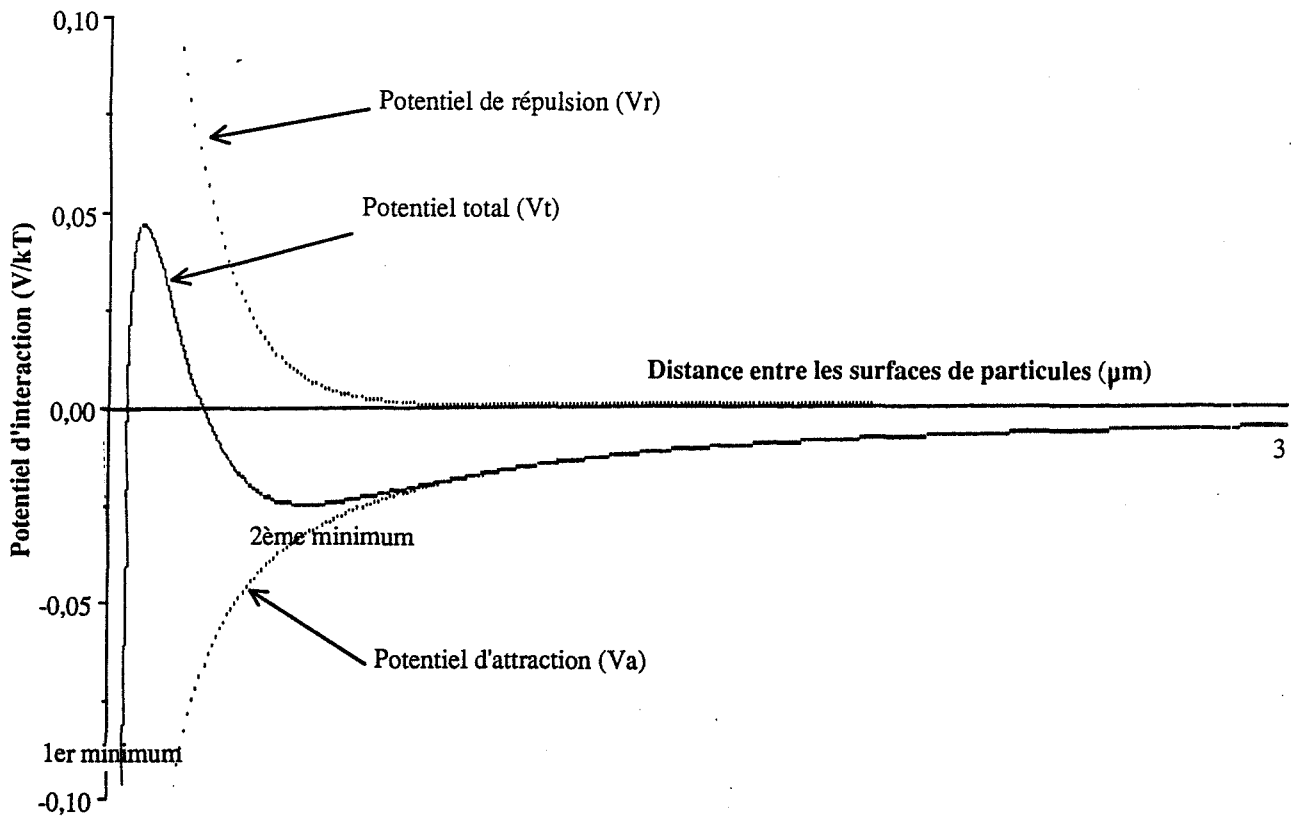


Figure 2 : Représentation schématique du potentiel d'interaction entre deux particules, en fonction de la distance séparant leur surface

Le profil énergétique fait apparaître un 1^{er} minimum pour de très faibles valeurs de D et un 2^{ème} minimum nettement moins prononcé à des valeurs supérieures, ces deux minimums étant séparés par une barrière de potentiel.

Ainsi deux types de mécanismes d'agglomération peuvent être envisagés à partir de ces profils énergétiques:

- **Agglomération dans le 1^{er} minimum :**

Lors de leur approche, les particules doivent vaincre la barrière de potentiel afin de s'agglomérer dans le 1^{er} minimum et subir des forces d'attraction importantes.

- **Agglomération dans le 2^{ème} minimum :**

Si la barrière de potentiel est trop importante par rapport à leur énergie cinétique, les particules peuvent s'agglomérer dans le 2^{ème} minimum en subissant des forces d'attraction à longue distance peu intenses : les particules piégées dans l'agglomérat sont alors séparées par un film liquide.

Alors que le 1^{er} minimum est toujours présent, l'existence de la barrière de potentiel et du 2^{ème} minimum dépend de trois paramètres caractéristiques du système : la taille des particules, la concentration électrolytique de la solution et le potentiel zéta.

La théorie DLVO prévoit dans tous les cas une agglomération dans le 1^{er} minimum favorisée par des faibles valeurs de potentiel zéta. Cette propriété est d'ailleurs couramment utilisée dans les procédés de séparation solide-liquide par l'emploi de coagulants qui sont des électrolytes spécifiques permettant d'annuler le potentiel zéta d'une suspension.

Elle prévoit aussi une agglomération dans le 2^{ème} minimum, mais dans des conditions très particulières : des particules de grande taille avec un potentiel zéta négatif relativement important. En effet, ce type de mécanisme n'a jamais été clairement mis en évidence expérimentalement et a souvent constitué une faille dans la théorie D.L.V.O., certains auteurs ont essayé de l'étudier.

A l'aide d'un appareillage permettant de filmer le mouvement des particules en suspension, Gornell, Goodwin et Ottewill (1979) ont mis en évidence la réversibilité de l'agglomération, sous mouvement brownien, de particules de latex de polystyrène de 1 μm dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à $3 \cdot 10^{-3}$ moles/l. En attribuant la réversibilité du processus à une agglomération dans le 2^{ème} minimum, ils ont pu évaluer pour les agglomérats dimères, un temps de présence moyen dans le 2^{ème} minimum, dépendant de la concentration en électrolyte qui est de l'ordre de 1 minute.

Jefferis, Rusha et Feke (1987) décrivent une technique basée sur l'utilisation de forces de cisaillement hydrodynamique pour séparer des particules agglomérées dans le 2^{ème} minimum. Ils supposent en effet, que les conditions imposées à leur système (taille des particules et concentration électrolytique) conduisent inévitablement à la formation d'agglomérats dans le 2^{ème} minimum.

Selon un raisonnement similaire, Nir, Bentz et Düzgunes (1981) supposent avoir placé leur système dans des conditions inhibant totalement l'agglomération dans le 1^{er} minimum tout en mettant en évidence, par des mesures d'absorbance optique, l'existence d'un processus d'agglomération qu'ils attribuent ainsi à l'agglomération dans le 2^{ème} minimum.

A partir des résultats d'une simulation numérique, Marmur (1979) suggère l'existence d'un couplage entre l'agglomération dans le 1^{er} minimum et l'agglomération dans le 2^{ème} minimum.

Idée reprise par Feke et Prabhu (1985) qui émettent, en outre, l'hypothèse que l'agglomération dans le 2^{ème} minimum constitue une phase d'induction à l'agglomération dans le 1^{er} minimum.

IV.) FACTEUR DE STABILITE

La théorie D.L.V.O. nous permet de prévoir les conditions susceptibles de provoquer l'agglomération des particules d'une suspension mais ne donne aucune information sur la cinétique. On peut envisager le problème en décrivant la vitesse d'agglomération comme la probabilité de rencontre de particules ayant suffisamment d'énergie cinétique pour passer la barrière de potentiel (nous ne décrivons, dans ce cas, que l'agglomération dans le 1^{er} minimum).

La résolution du problème dépend de la nature du régime hydrodynamique influençant le mouvement des particules.

- mouvement brownien

Fuchs (1934) reprend le raisonnement utilisé par Smoluchowski pour décrire le processus d'agglomération dans un mouvement brownien en tenant compte, cette fois, de l'existence de forces attractives ou répulsives $F(D)$ dans l'expression du flux de diffusion J vers une particule de référence.

On peut distinguer une agglomération rapide (J_0) lorsque les forces de répulsions sont inexistantes (modèle de Smoluchowski), d'une agglomération lente (J) lorsqu'il existe des interactions entre les particules. Fuchs a pu montrer que le rapport $W_F = J_0/J$ qu'il a appelé rapport de stabilité pouvait s'exprimer en fonction du potentiel total d'interaction $V_t(D)$:

$$W_F = \frac{J_0}{J} = 2r \int_0^{\infty} \frac{\exp\left[\frac{V_t(D)}{kT}\right]}{(R + 2r)^2} d(D)$$

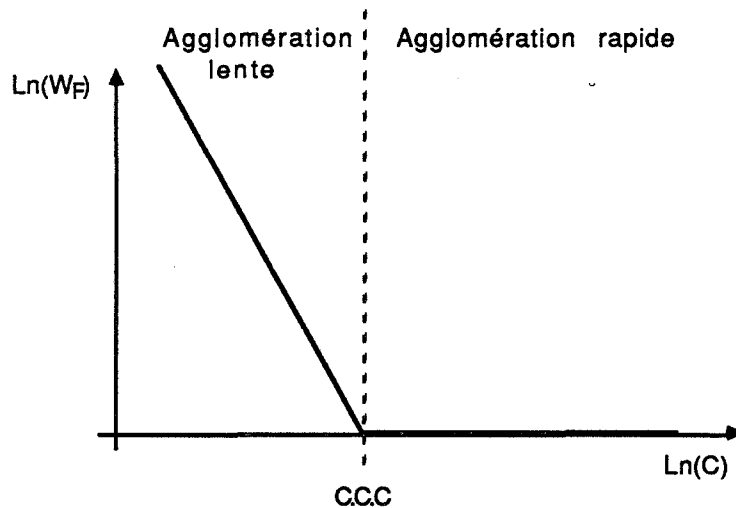
W_F se mesure expérimentalement, à partir des constantes cinétiques d'agglomération k_0 et k :

$$W_F = \frac{k_0}{k}$$

k_0 : constante cinétique rapide que l'on mesure lorsque le potentiel zéta de la suspension est nul

k : constante cinétique lente mesurée dans des conditions permettant l'existence de forces de répulsion .

W_F dépend de la concentration électrolytique de la solution et permet ainsi d'exprimer une concentration critique de coagulation (C.C.C.) qui représente la concentration limite pour laquelle $W_F = 1$.



A partir de la pente $d(\ln(C))/d(\ln(W_F))$, mesurée dans le domaine de coagulation lente, Duckworth et Lips (1978) décrivent une méthode permettant de mesurer la constante de Hamaker.

- écoulement sous cisaillement

A partir de l'équation de trajectoire d'une particule dans un écoulement sous cisaillement, on exprime une surface de capture ("capture cross section") que toute particule doit traverser pour s'agglomérer avec la particule de référence (Van de Ven et Mason (1977), Zeichner et Scholwater (1977)); la vitesse d'agglomération est ensuite exprimée en fonction de la probabilité pour une autre particule de traverser cette surface.

Ce type d'étude ne permet pas d'exprimer simplement W_F , il est donc très difficile d'en déduire la constante de Hamaker

V.) CAS DES SUSPENSIONS MINÉRALES SATURÉES EN ÉLECTROLYTE

Le processus d'agglomération dans les procédés de cristallisation industrielle est toujours **subit** comme un phénomène perturbateur au sujet duquel très peu d'études spécifiques ont été réalisées.

En effet, la théorie D.L.V.O. est mal adaptée à ce type de système dans lequel la forte conductivité électrique de la solution saturée perturbe considérablement la mesure de potentiel zéta. Elle permet pourtant de prévoir l'existence de faibles forces de répulsion dans la mesure où l'épaisseur de la double couche tend vers 0 pour des concentrations en électrolyte importantes.

De plus dans le cas d'un cristal ionique ne possédant aucun potentiel de surface en solution aqueuse, les ions adoptent un comportement identique vis-à-vis du cristal, ce qui rend la double couche inexistante.

BIBLIOGRAPHIE

Casimir H.B.G. et Polder D.
Phys. Rev. 73, 360, (1948)

Cornell R.M., Goodwin J.W. et Ottewill R.H.
J.Coll Inter. Sci., 71, 2, (1979)

Derjaguin B.V., Lifshitz E.M. et Abikosava J.J.
Quart-Rev. 10, 295, (1956)

Duckworth R.M., Lips A.
J.Coll. Inter. Sci., 64, 2, (1978)

Feke D.L. et Prabhu N.D.
Langmuir, 1, 691, (1985)

Fuchs N.
Z. Physik, 89, 736 (1934)

Grahamme D.C.
Chem. Rev., 41, 441, (1947)

Gregory J.
J.Coll. Inter. Sci., 83, 1, (1981)

Hogg A., Healy T.W. et Fuerstenau D.W.
Trans. Faraday Soc., 62, 1638 (1966)

Hunter R.J.
"Zeta Potential in Colloid Science : Principles and applications", 1981, Academic Press

Jefferis V.M., Ruuska R.W. et Feke D.L.
Chem. Eng. Comm., 49, 317, (1987)

Kallerman et Willstätter
"Natur Wissenschaften", 20, 952, (1932)

Lyklema S.
Semaine d'étude sur le thème "Forces moléculaires"

Marmur A

J.Coll. Inter. Sci., 72, 1, (1979)

Nir S., Bentz J. et Düzgünes N.

J.Coll. Inter. Sci., 84, 1, (1981)

Overbeek J.Th.G.

Powder Technology, 37, 195, (1984)

Overbeek J.Th.G.

In "Colloid Science", 1, (1952)

Parfitt G.D.

"Dispersions of Powders in liquids", Applied Science Publishers, (1973)

Smoluchowski M.Von.

Z. Phys. Chem., 92, (1917)

Smoluchowski M.Von

In "Handbuch der Electricität und des Magnetismus", (1921)

Van de Ven T.G.M. et Mason S.G.

Colloid and Polymer Sci., 255, 468, (1977)

Yopps J.A. et Fuerstenau D.W.

J.Coll. Sci., 19, 61, (1964)

Zeichner G.R.et Scholwater W.R.

AIChE Journal, 23, 243, (1977)

MORPHOLOGIE DES AGGLOMERATS

La morphologie d'un agglomérat est conditionnée par l'influence combinée des paramètres hydrodynamiques et physicochimiques qui caractérise le système. En effet, la disposition des particules élémentaires dépend de la fréquence des chocs, de l'énergie cinétique des particules, des interactions répulsives ou attractives susceptibles d'apparaître entre elles et enfin des contraintes que peut imposer le milieu en mouvement sur l'agglomérat. La combinaison de ces différents paramètres rend les résultats morphologiques souvent délicats à interpréter.

Or, le développement durant ces 5 dernières années de la théorie des fractales a permis de comprendre comment pouvait se construire les agglomérats les plus ramifiés (Family (1984), Jullien (1986)).

La notion de fractale a été introduite dans les années 70 par les travaux de Mandelbrot (1977) qui a généralisé des études concernant les propriétés mathématiques de fonctions continues, mais non dérivables en tout point. Un objet fractal possède une surface très tourmentée ne présentant pas de contours lisses quelle que soit l'échelle à laquelle on l'observe. La dimension fractale quantifie la répartition de la masse à l'intérieur de l'objet : la masse contenue dans une sphère de rayon r centrée sur un point de l'objet varie comme r^D où D représente la dimension fractale (Jullien (1986)).

Un certain nombre de méthodes ont pu être développées pour mesurer la dimension fractale d'agglomérats. Parmi celles-ci, on peut noter celle qui a été utilisée pour la première fois par Forrest (1979) à propos d'agglomérats de particules de fumée, qui consiste à analyser une photo numérisée de l'agglomérat en s'assurant que l'intensité de chaque pixel est proportionnelle à la quantité de matière représentée et en mesurant la pente de la courbe en log-log de l'intensité cumulée des pixels en fonction d'une dimension caractéristique de l'objet (rayon de gyration ou rayon d'un cercle centré sur l'objet), cette pente mesure la dimension fractale de l'objet.

En 1981, Witten et Sander ont développé un modèle d'agrégation par diffusion limitée (Diffusion Limited Aggregation, D.L.A.) qui était destiné à interpréter les expériences de Forrest et Witten (1979) et dont la capacité à construire des agrégats fractals lui ont conféré une grande notoriété : ils simulent sur un réseau plan carré, la marche au hasard d'une particule donnée vers une particule de référence.

La majorité des travaux réalisés à l'aide de la théorie des fractales concerne des agglomérats très ramifiés dont la structure fractale est intimement liée à l'aspect aléatoire de sa construction. Dans les systèmes solide-liquide, les phénomènes d'agglomération de particules submicromiques sous mouvement brownien offrent les meilleures conditions à la formation de tels agglomérats. Par contre, l'intervention d'une agitation mécanique qui entraîne les particules dans des lignes de courant, en augmentant la fréquence des chocs et en soumettant les agglomérats à l'action de forces de cisaillement va contribuer à leur faire perdre l'aspect fractal ; il est alors très délicat de relier d'une façon simple la morphologie de l'agglomérat à l'ensemble des processus qui sont à l'origine du phénomène d'agglomération.

BIBLIOGRAPHIE

Family F. et Landau D.P.

"Kinetics of Aggregation and Gelation", North-Holland

Forrest S.R. et Witten T.A.

J. Phys. A. : Math-Gen., 12, 109, (1979)

Jullien R.

Extrent des annales de télécommunications, 41, 343, (1986)

Mandelbrot B.B.

Fractals: Form Chance and Dimension, San Fransisco, (1977)

Witten T.A. et Sander L.M.

Phys. Rev. Lett., 47, 1400, (1981)

CHAPITRE 2 :

MOYENS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

L'étude expérimentale du phénomène d'agglomération rend nécessaire la connaissance, à chaque instant, des caractéristiques granulométriques de la suspension.

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à une technique d'analyse optique qui consiste à mesurer in-situ, par l'intermédiaire d'une sonde de dimensions modestes, la turbidité des suspensions ; il sera alors possible de caractériser la cinétique du processus.

Nous détaillerons le mode opératoire qui nous permettra de réaliser l'ensemble des études expérimentales, et en particulier la conductimétrie électrique en solution dans le cas des suspensions de sel soluble.

D'autres techniques de caractérisation telles que les mesures du potentiel zéta, la granulométrie laser et la microscopie optique seront décrites.

I.) INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Les études qui ont été consacrées à l'évolution d'un système solide-liquide par des processus d'agglomération ou de mûrissement d'Ostwald ont été dans l'ensemble, confrontées au même type de problème expérimental : alors que les mesures de conductivité électriques réalisées dans la phase liquide donnent directement des renseignements fiables sur l'évolution de la concentration en espèces dissoutes, les méthodes expérimentales qui permettent de caractériser l'évolution de la phase solide donnent des résultats délicats à interpréter.

Certains auteurs se résignent à adapter leur mode opératoire à des dispositifs expérimentaux d'analyse granulométrique ou d'observation microscopique.

Zeichner (1979) étudie la cinétique d'agglomération de suspensions de latex de polystyrène grâce à une technique de diffusion laser à petits angles. Jones (1986) mesure l'évolution de la distribution granulométrique d'un précipité de sulfate de potassium à l'aide d'un granulomètre laser à diffraction alors que Markovic (1984) utilise un compteur Coulter dans le cas d'un précipité d'oxalate de calcium.

Cornell (1979) a construit un dispositif rendant possible les observations microscopiques de suspensions colloïdales qui, lorsqu'il est couplé à une caméra, lui permet d'analyser le mouvement des particules pour calculer leur coefficient de diffusion.

Budz (1985) mesure le degré d'agglomération de cristaux de sulfate de potassium en les observant au microscope optique et Lamey (1984) mesure l'évolution de la distribution granulométrique de particules de TiO_2 au cours de leur synthèse en recueillant des échantillons à des instants réguliers et en les observant au microscope électronique à transmission.

D'autres auteurs choisissent d'adapter à leur système des techniques d'analyse plus souples tout en essayant d'en tirer le maximum de renseignements. Cametti (1988) utilise des mesures de conductivité électrique à basse fréquence dans une suspension constituée de particules colloïdales chargées et d'une solution aqueuse faiblement conductrice pour en étudier la cinétique d'agglomération ; il justifie l'évolution de la conductivité au cours de l'agglomération des particules par une modification de l'état de leur double couche qui peut libérer ou accaparer des ions de la solution.

Pour notre part, nous avons choisi les deux options en utilisant, d'une part, des méthodes d'analyse adaptées à notre système pour réaliser des études en continu et d'autre part, en réalisant des caractérisations sur d'autres types d'appareillages.

Les études cinétiques en continu ont été menées à partir de mesures de conductivité électrique en solution, dans le cas de suspensions de sels solubles, et par des mesures de turbidité dans tous les cas.

Les méthodes expérimentales de caractérisation utilisées concernent les mesures de potentiel zéta, les mesures de répartitions granulométriques par granulométrie laser et les observations par microscopie optique.

II.) TURBIDITE

Les propriétés optiques d'un milieu dépendent en grande partie de son indice de réfraction, et tant que celui est uniforme, la lumière traversant le milieu n'est pas déviée. S'il apparait de petites variations de cet indice par la présence de particules ou par l'existence d'une fluctuation de densité, une partie de la lumière sera déviée.

Ces phénomènes de diffusion sont à l'origine, par exemple, de la couleur bleue du ciel, à propos de laquelle les premières tentatives d'explications ont été données par Léonard de Vinci. On a pu montrer, par la suite, que la coloration bleue était due à un phénomène de diffusion sélective de la lumière par rapport aux longueurs d'onde ; en fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leurs propriétés optiques, certaines longueurs d'onde sont plus diffusées que d'autres et disparaissent du spectre de lumière blanche.

Les premières études scientifiques ont été réalisées par Tyndall en 1869 qui s'inspirait de travaux théoriques de Lord Rayleigh concernant la diffusion d'une onde électromagnétique par de petites sphères diélectriques. La théorie décrivant la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère isotrope de taille et d'indice de réfraction arbitraire a été énoncé en 1908 par Mie qui précède de très peu les travaux de Debye (1909).

La théorie de Mie permet de quantifier la diffusion d'une onde électromagnétique de longueur d'onde connue par une suspension de particules sphériques dont on connaît toutes les caractéristiques (indice de réfraction, taille et concentration) .

Le problème inverse tout aussi complexe consiste à déduire d'une mesure expérimentale de diffusion, les caractéristiques granulométriques de la suspension concernée : taille et concentration numérique en particule. D'une façon générale, les études concernant ce problème (Wallach (1961), Zollars (1980), Melik (1983)) ont été réalisées à partir de mesures de turbidité.

Comme la plupart des méthodes optiques, l'analyse granulométrique par mesures de turbidité permet d'étudier les suspensions in-situ sans y provoquer de perturbations et représente ainsi un avantage non négligeable par rapport à d'autres techniques qui nécessitent une séparation des différentes classes de taille (sédimentation et centrifugation).

II.1.) TURBIDITE ET THEORIE DE MIE

La turbidité d'une suspension caractérise l'affaiblissement d'un faisceau lumineux traversant le milieu et s'exprime par la relation : $T = 1/l \ln(I_0/I)$;

avec I_0 et I : intensité lumineuse incidente et émergente mesurée dans la direction du faisceau
 l : trajet optique.

La théorie de Mie montre que T dépend, à la fois, de la longueur d'onde du faisceau lumineux, de la taille des particules, de leur concentration et des indices de réfractons des particules et du milieu.

Pour un système monodispersé de sphères isotropes et non absorbantes, la théorie de Mie permet d'exprimer la turbidité par la relation :

$$T = N \frac{\alpha^2 \lambda^2}{4\pi} Q(\alpha, m) \quad (1)$$

- avec :
- N : Concentration numérique en particules
 - λ : Longueur d'onde du faisceau lumineux dans le milieu
 $\lambda = \lambda_0/n_m$, λ_0 représente la longueur dans le vide et n_m représente l'indice de réfraction du milieu
 - m : Rapport des indices de réfraction des particules sur celui du milieu ; $m = n_p/n_m$
 - α : Variable adimensionnée caractéristique de la taille des particules ; $\alpha = \pi d/\lambda$ où d est le diamètre des particules concernées
 - Q : Section efficace de diffusion lumineuse, fonction de α et m .

La relation de proportionnalité existant entre la turbidité d'une suspension et la concentration en particules permet d'exprimer la turbidité d'un système polydispersé par la somme des contributions de toutes les tailles des particules :

$$T = \frac{\lambda^2 N}{4\pi} \int_0^{\infty} \alpha^2 Q(\alpha, m) f(\alpha) d\alpha \quad (2)$$

$f(\alpha) d\alpha$ représentant la fraction numérique des particules dont la taille est comprise entre α et $\alpha + d\alpha$.

La section efficace de diffusion $Q(\alpha, m)$ pose de réels problèmes dans l'utilisation de la théorie de Mie par la complexité de son expression analytique ou numérique.

II.2.) EXPRESSION DE Q (α, m)

La section efficace de diffusion Q (α, m) représente le rapport de l'intensité lumineuse diffusée dans toutes les directions par une particule recevant un faisceau lumineux incident d'intensité unitaire, sur la section géométrique de cette particule .

La théorie de Mie exprime Q (α, m) par la relation (Kerker (1969)) :

$$Q(\alpha, m) = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left[|a_n|^2 + |b_n|^2 \right]$$

où a_n et b_n sont des fonctions complexes de α et n :

$$a_n = i \frac{(n+1)}{n(2n+1)} \times \frac{\alpha^{(2n+1)}}{\prod_{n=1}^{\infty} (2n-1)^2} \frac{m^2 - V_n}{m^2 + ((n+1)/m) w_n} \times u_n$$

$$b_n = -i \frac{(n+1)}{n(2n+1)} \frac{\alpha^{(2n+1)}}{\prod_{n=1}^{\infty} (2n-1)^2} \times \frac{1 - V_n}{1 + ((n+1)/n) w_n} \times u_n$$

u_n , v_n et w_n sont des séries qui convergent rapidement et dont Mie a, dans certaines conditions, donné les expressions.

L'utilisation rigoureuse de l'expression de Q (α, m) avec des temps de calcul acceptables n'a pu être réalisée que récemment (Deepak (1978), Elicabe (1989), Cournil (1990)).

Certains auteurs (Kerker (1969), Walstra (1968)) s'étaient auparavant, intéressés à l'utilisation de formes d'approximation pouvant représenter Q (α, m):

pour $\rho < 1$ avec $\rho = 2\alpha(m-1)$, Walstra (1968) propose la relation de Schoenberg et Jung :

$$Q(\alpha, m) = \frac{8}{3} \alpha^4 \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2 \left[1 + \frac{6}{5} \alpha^2 \frac{m^2 - 2}{m^2 + 2} \right] \quad (3)$$

pour $\rho < 1,4$ et $1 < m \leq 1,35$, il propose la relation de Van de Hulst à propos de laquelle Melik (1983) estime une erreur de l'ordre de 1 % :

$$Q(\alpha, m) = 2 - \frac{16 m^2 \sin \rho}{(m + 1)^2 \rho} + 4 \frac{(1 - m \cos \rho)}{\rho^2} + 7,53 \frac{(z - m)}{(z + m)} \alpha^{-0,772} \quad (4)$$

avec :

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

Ces formules d'approximation présentent l'avantage de pouvoir être calculées ou tabulées facilement mais ont par contre, l'inconvénient de manquer de souplesse dans leur utilisation. En effet, leurs limites de validité ainsi que la zone intermédiaire ($1 < \rho < 1,4$) qui peut être représentée par une interpolation linéaire de $Q(\alpha, m)$ par rapport à α , sont entièrement dépendantes de m ; m représentant les caractéristiques optiques du système. Ainsi chaque type de suspension nécessite une étude préalable afin de définir les zones de validités des différentes formules d'approximation ; la figure 1 représente les courbes d'évolution de $Q(\alpha, m)$ en fonction de ρ et donc, indépendamment de la longueur d'onde pour 3 types de systèmes :

- Latex de polystyrène - Eau ($m = 1,18$) :
 $\rho \leq 0,64$, Schoenberg et Jung
 $0,64 < \rho \leq 2$, $Q(\alpha, m) = 1,18 \rho - 0,63$
 $\rho > 2$, Van de Hulst
- Sulfate de potassium - Solution aqueuse saturée en sulfate de potassium ($m = 1,11$) :
 $\rho \leq 0,34$, Schoenberg et Jung
 $0,34 < \rho \leq 1,4$, $Q(\alpha, m) = 0,74 \rho - 0,225$
 $\rho > 1,4$, Van de Hulst
- Alumine α - Eau ($m = 1,34$) :
 $\rho \geq 1$, Schoenberg et Jung
 $1 < \rho \leq 2$, $Q(\alpha, m) = 1,29 \rho - 0,871$
 $\rho > 2$, Van de Hulst.

L'ensemble de ces résultats a montré une bonne concordance avec ceux obtenus par Pendorf (1957).

Section efficace de diffusion $Q(\alpha, m)$

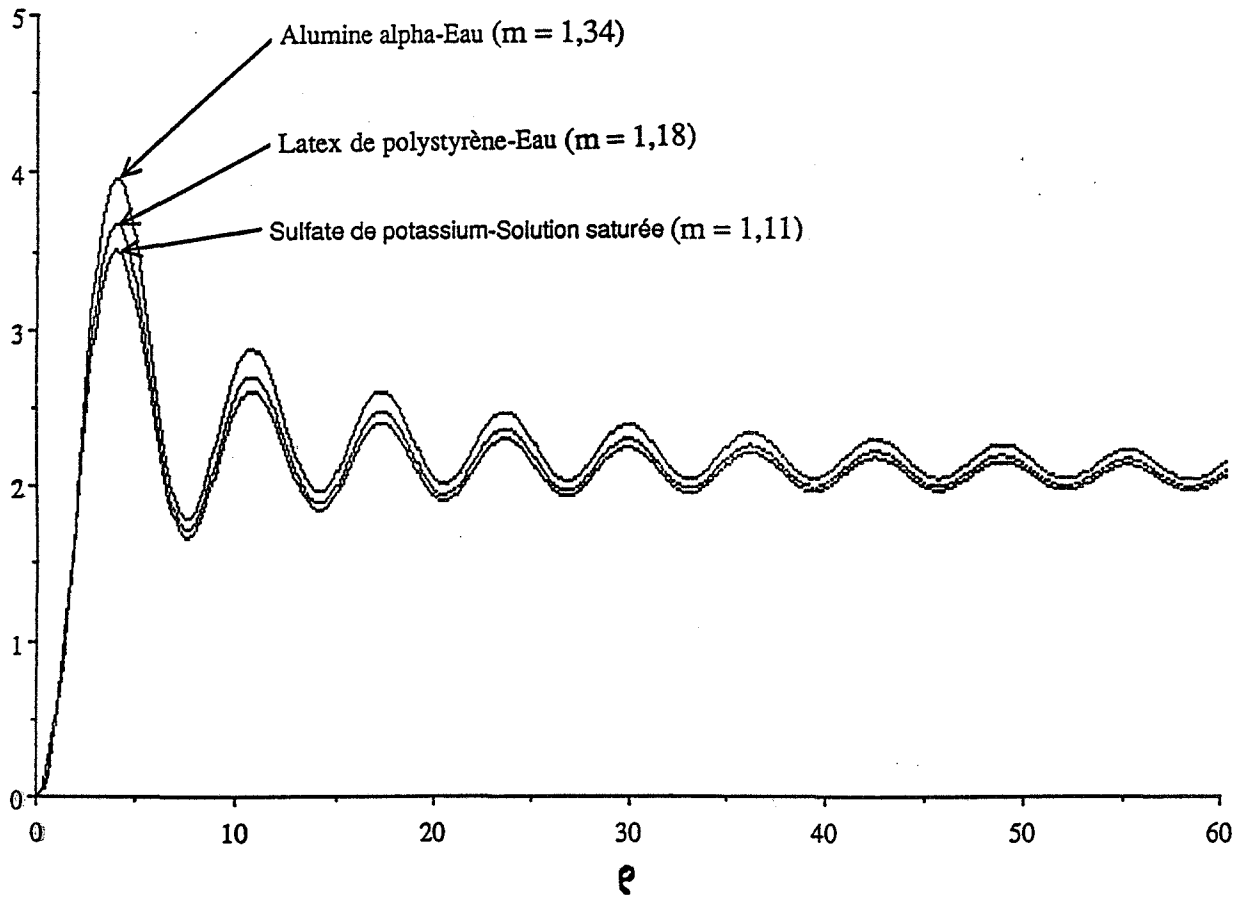


Figure 1 : Evolution de la section efficace de diffusion $Q(\alpha, m)$ en fonction de ρ , pour 3 types de système.

La comparaison des différentes courbes montre que m influence essentiellement l'intensité de la diffusion ; les particules d'alumine α provoqueront, par exemple, une diffusion lumineuse plus importante que des particules de latex de polystyrène.

L'influence de la longueur d'onde sur $Q(\alpha, m)$ est décrit sur la figure 2 pour le système sulfate de potassium - solution aqueuse saturée à des longueurs d'onde de 660 et 550 nm. On remarque un décalage par rapport aux diamètres de particules rendant possible des différences importantes d'intensité de diffusion dans la mesure où l'allure pseudo-périodique de la courbe peut faire apparaître un maximum d'intensité à une longueur d'onde donnée et un minimum d'intensité pour le même diamètre mais à une autre longueur d'onde .

Toutes les expressions décrites jusqu'à présent supposent des conditions expérimentales idéales, or deux types d'erreurs de mesure peuvent être commises :

- par l'existence d'une diffusion multiple lorsqu'une particule reçoit, en plus du faisceau incident, la lumière diffusée par une autre particule ; on y remédie en veillant à ce que la fraction volumique en particules soit faible (inférieure à 0,002)
- par sous-estimation de l'intensité diffusée lorsque le détecteur reçoit une quantité de lumière provenant d'une direction différente de celle du faisceau incident; l'ouverture du détecteur est caractérisée par le demi-angle du cône d'ouverture, ω .

La théorie de Mie prend en compte les possibilités d'erreurs sur $Q(\alpha, m)$ consécutives à l'ouverture du détecteur ; elle permet de définir un coefficient C_Q qui doit être soustrait à $Q(\alpha, m)$ et qui dépend de ω :

$$C_Q = \alpha^{-2} \int_0^{\omega} (i_1(\zeta) + i_2(\zeta)) \sin \zeta \, d\zeta$$

où $(i_1(\xi) + i_2(\xi))$ représente l'intensité lumineuse diffusée dans une direction définie par l'angle ξ à partir d'une intensité lumineuse incidente égale à l'unité.

Encore une fois, l'utilisation de formes d'approximation s'est révélée très pratiques tout en restant très proche de la réalité.

Walstra (1968) propose la correction suivante, valable pour des angles ω petits ($\omega < 5^\circ$) :

$$Q_c(\alpha, m) = Q(\alpha, m) - F(\alpha, m) R(\omega\alpha) \tag{5}$$

Section efficace de diffusion $Q(d,m)$

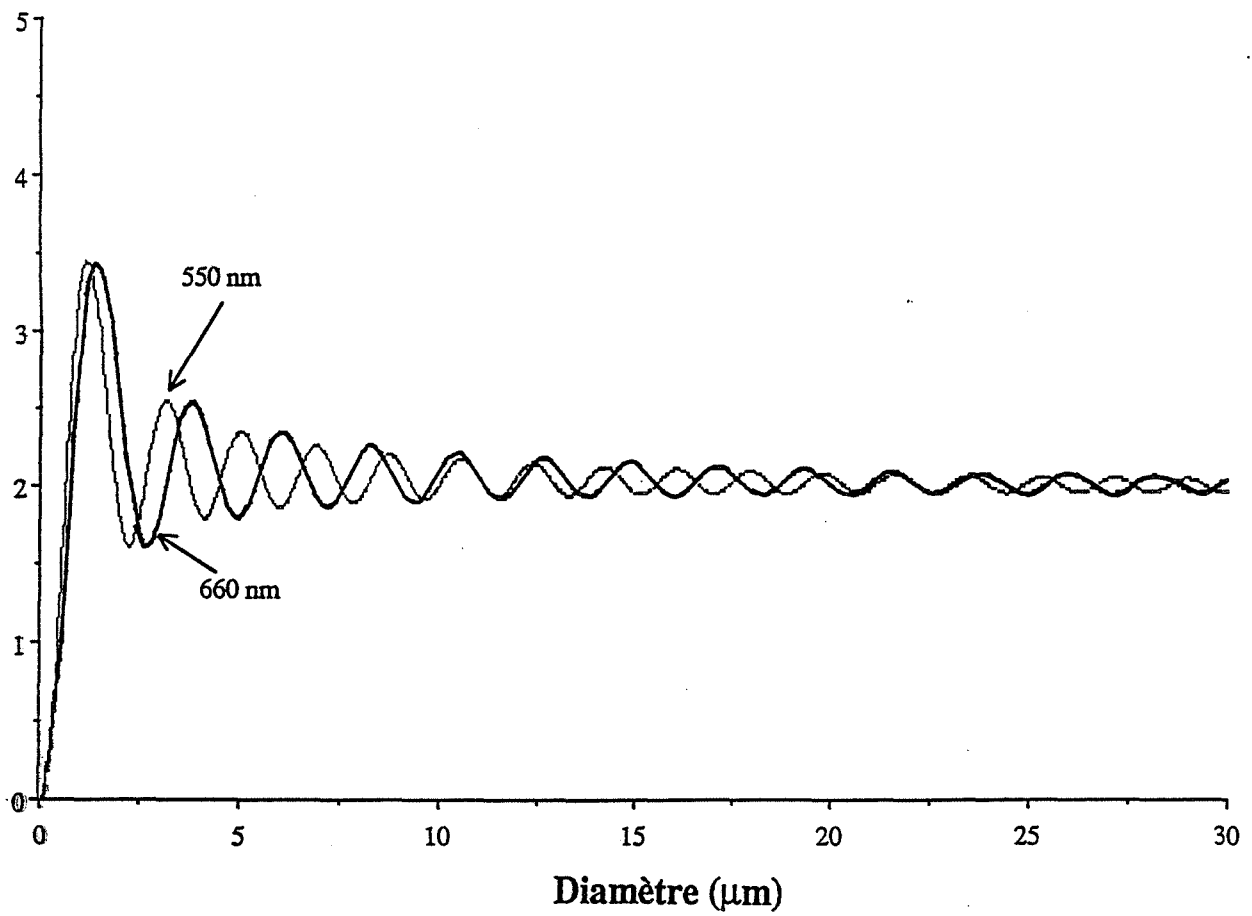


Figure 2 : Influence de la longueur d'onde sur l'évolution de $Q(d, m)$ en fonction du diamètre des particules de sulfate de potassium en suspension dans une solution aqueuse saturée

avec :

$$F(\alpha, m) = \frac{[B^2(\alpha, m) + Q^2(\alpha, m)]}{4}$$

$$R(\omega\alpha) = 1 - J_0^2(\omega\alpha) - J_1^2(\omega\alpha)$$

J_0, J_1 = fonctions de Bessel d'ordre 0 et d'ordre 1.

$$B(\alpha, m) = -\frac{16 m^2 \cos \rho}{(m+1)^2 \rho} + \frac{4 m \sin \rho}{\rho^2} - 4,2 \frac{(z-m)}{(z+m)} \alpha^{-0,772}$$

Les courbes représentées sur la figure 3 pour des angles $\omega = 1^\circ$ et $\omega = 5^\circ$ montrent l'influence remarquable de ce paramètre expérimental sur la section efficace de diffusion $Q(\alpha, m)$; il est donc nécessaire de le connaître pour utiliser la théorie de Mie dans les meilleures conditions.

II.3.) MESURES EXPERIMENTALES DE LA TURBIDITE D'UNE SUSPENSION

Pour réaliser nos études turbidimétriques nous nous sommes intéressés à une sonde optique à la fois compacte et très souple d'utilisation, conçue par Metler : la phototrode (DP 660 et DP 550) ; la figure 4 en décrit les caractéristiques ($H = 26$ cm, $D = 1$ cm).

Une diode électroluminescente (L.E.D.) monochromatique (1) émet une onde lumineuse modulée qui est transmise par l'intermédiaire d'une fibre optique dans le milieu à analyser. Cette radiation est ensuite réfléchiée par un miroir concave et guidée par une seconde fibre optique vers un détecteur (4) qui convertit le signal qu'il reçoit en un signal électrique qu'il est possible d'amplifier (5) et qui est proportionnel au rapport I/I_0 de l'intensité lumineuse émergente sur l'intensité lumineuse incidente (1 V si $I = I_0$ et 0 V si I est nul) ; il n'est nécessaire d'immerger que l'extrémité de la sonde de dimensions modestes, la distance parcourue par la lumière dans le milieu étant de 2 cm. ; la modulation lumineuse permet, en outre, de s'affranchir des problèmes de lumières parasites. Avec cette phototrode, les mesures sont réalisées à l'intérieur du réacteur, ce qui évite l'échantillonnage et permet de réaliser des études en continu.

Deux phototrodes, chacune caractérisée par une longueur d'onde précise sont disponibles : la phototrode DP 660 fonctionnant avec une longueur d'onde de 660 nm et la phototrode DP 550, avec une longueur d'onde de 550 nm ; leurs dimensions modestes rendent possibles des études réalisées simultanément avec les deux phototrodes en tenant compte des éventuelles perturbations hydrodynamiques qu'elles apportent à des systèmes agités.

Section efficace de diffusion $Q_c(\alpha, m)$

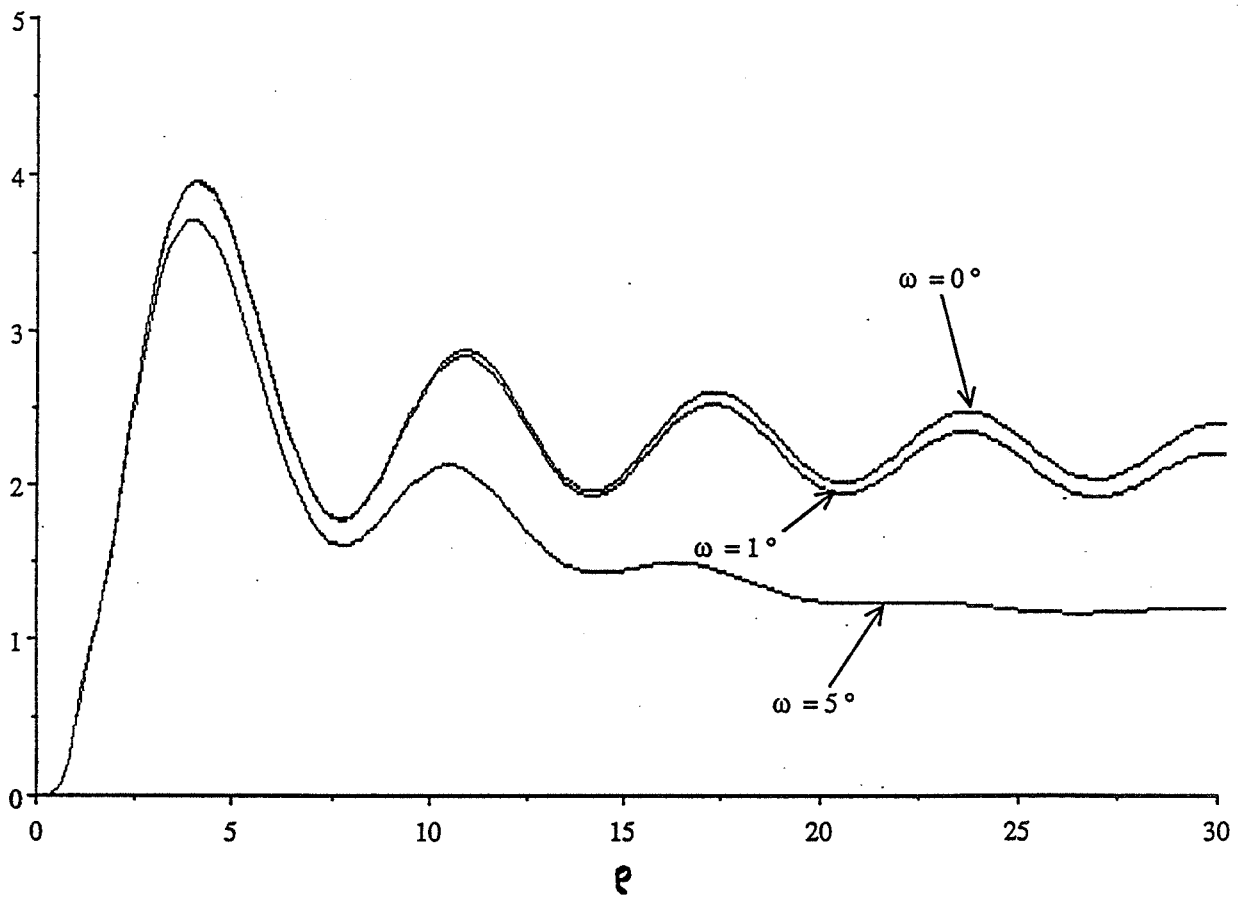


Figure 3 : Influence du demi angle du cône d'ouverture, ω , sur l'évolution de $Q_c(\alpha, m)$ en fonction de ρ (Alumine α - Eau).

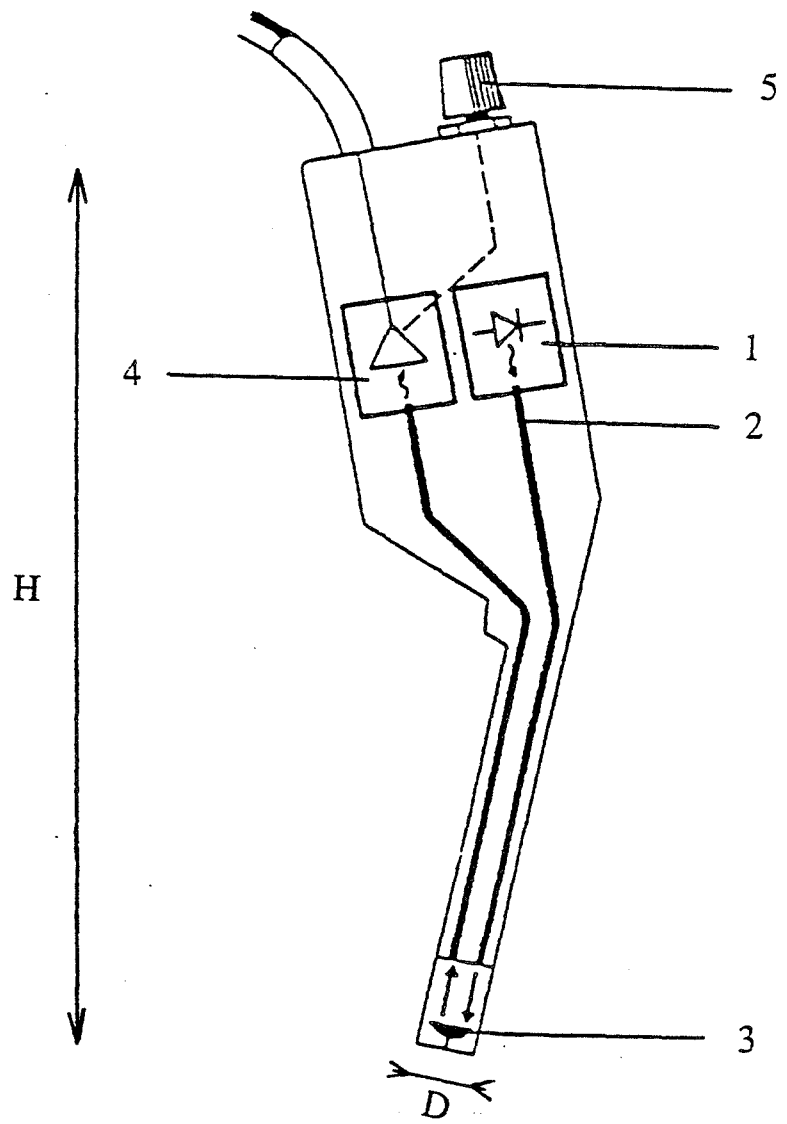


Figure 4 : Phototrode Metler DP 660, DP 550

Le seul problème posé par la phototrode dans le cadre de la théorie de Mie correspond à l'utilisation de fibres optiques caractérisées par un cône d'ouverture non négligeable qui rend nécessaire la correction du paramètre $Q(\alpha, m)$ en fonction du demi angle d'ouverture ω (voir paragraphe 2).

Nous avons choisi, plutôt que de faire une mesure purement physique de cet angle, de réaliser un étalonnage à l'aide de suspensions modèles de latex de polystyrène.

II.4.) ETALONNAGE DE LA PHOTOTRODE PAR DES SUSPENSIONS MODELES

Il s'agit, par cet étalonnage, de mesurer la section efficace de diffusion $Q(\alpha, m)$ pour différentes tailles de particules afin d'en déduire, par la comparaison avec les valeurs théoriques déduites de la théorie de Mie, l'angle ω intervenant dans le calcul de $Q_c(\alpha, m)$. Pour cela, il est nécessaire de préparer des suspensions modèles dont on connaît toutes les caractéristiques, granulométriques ou optiques.

Le signal S fourni par la phototrode permet de mesurer directement la turbidité en fonction de la relation :

$$T = -\frac{1}{l} \ln [S]$$

$l = 2$ cm, dans le cas de la phototrode.

La théorie de Mie relie cette turbidité à un certain nombre de données expérimentales ((1) et (2)) pour une suspension monodispersée :

$$T = \frac{\alpha^2 \lambda^2}{4 \pi} Q(\alpha, m) N \quad (6)$$

Ainsi :

$$\ln (S) = -\frac{\alpha^2 \lambda^2}{4 \pi} l Q(\alpha, m) N \quad (7)$$

Le logarithme du signal de turbidité étant proportionnel à la concentration en particules, pour des particules de taille et d'indice de réfraction donnés, on pourra calculer $Q(\alpha, m)$ à partir du coefficient de proportionnalité correspondant.

Les échantillons utilisés dans cet étalonnage sont réalisés à l'aide de suspensions de latex de polystyrène calibré.

II.4.1.) Caractéristiques des suspensions de latex de polystyrène

Ces latex sont des suspensions, dans l'eau, de billes de polystyrène obtenues par polymérisation en émulsion. Cette méthode de préparation permet d'obtenir des suspensions monodispersées de sphères dont le diamètre est connu puisqu'il ne dépend que des paramètres expérimentaux de la préparation ; ces latex sont d'ailleurs utilisés pour tester les granulomètres.

Nous disposons de 9 échantillons de 2 cm³ de latex de polystyrène à 10 % en masse préparés par Sigma Chemical Company dans un domaine de taille relativement large : 0,091 μm, 0,3 μm, 0,6 μm, 1,091 μm, 2,95 μm, 5,7 μm, 15,8 μm, 25,7 μm, 90,7 μm ; la masse volumique du polystyrène (1,057 g/cm³) très proche de celle de l'eau limite les problèmes de décantation alors que leur mode de préparation en émulsion et en présence de tensioactifs les stabilisent vis-à-vis de l'agglomération.

En prélevant un volume v de la suspension commerciale que l'on introduit dans un volume V d'eau, on réalise une suspension dont la concentration numérique N (cm⁻³) est égale à :

$$N = \frac{0,6 v}{\pi d^3 V} \quad (8)$$

En exprimant le signal délivré par la phototrode :

$$\ln(S) = -\frac{0,3}{2 V d} l Q(d,m) v \quad (9)$$

α est remplacée par $\pi d/\lambda$ dans l'expression (7).

Il s'agit donc de vérifier que $\ln(S)$ varie linéairement en fonction d'ajouts successifs v de la suspension commerciale de latex de polystyrène dans un volume V d'eau.

Si c'est le cas, il est possible alors de mesurer la pente p de cette relation linéaire pour calculer $Q(d,m)$ en exprimant V en cm³, v en μl, d en μm et l en cm :

$$Q(d,m) = \frac{2}{3} \frac{V d}{l} p \quad (10)$$

II.4.2.) Mode opératoire

La figure 5 décrit le montage utilisé.

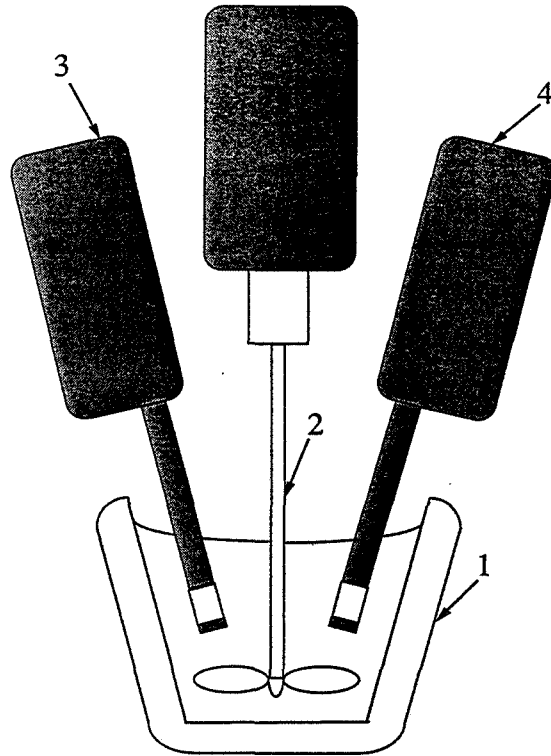


Figure 5

Les suspensions sont préparées à partir d'une quantité d'eau permutée égale à 40 cm^3 contenue dans un vase en verre thermorégulé (1). Durant toute l'expérience, la suspension est agitée à une vitesse de 500 tr/mn à l'aide d'un agitateur à pâles (2), monté verticalement dans la cellule. Un petit volume de la suspension de latex est prélevé à l'aide d'une pipette de précision à circulation d'air Gilson afin d'être introduit dans la solution. Les mesures de turbidité sont réalisées à l'aide de deux phototrodes Metler DP 660 (660 nm) (3) et DP 550 (550 nm) (4) placées verticalement dans la suspension de part et d'autre de l'agitateur. Avant l'introduction de la suspension de latex, on s'assure, à l'aide du bouton d'amplification des phototrodes, que le signal délivré dans la solution limpide est égal à 1 V ; dans ce cas $T = 0 \text{ cm}^{-1}$; on vérifie, alors, que des ajouts successifs de latex influence le signal de turbidité.

Les figures 6 à 9 représentent les étalonnages réalisés selon ce même mode opératoire pour les différents types de latex.

Chacun de ces étalonnages a mis en évidence la relation linéaire prédite par la théorie de Mie dans la mesure où les conditions expérimentales restaient cohérentes avec les hypothèses. En effet, il est nécessaire que la suspension soit suffisamment diluée et peu diffusante pour éviter les diffusions multiples, or l'étude réalisée avec les latex de $1,091 \mu\text{m}$ (Figure 7) montre justement une perte de linéarité pour un volume d'ajout supérieur à $30 \mu\text{l}$.

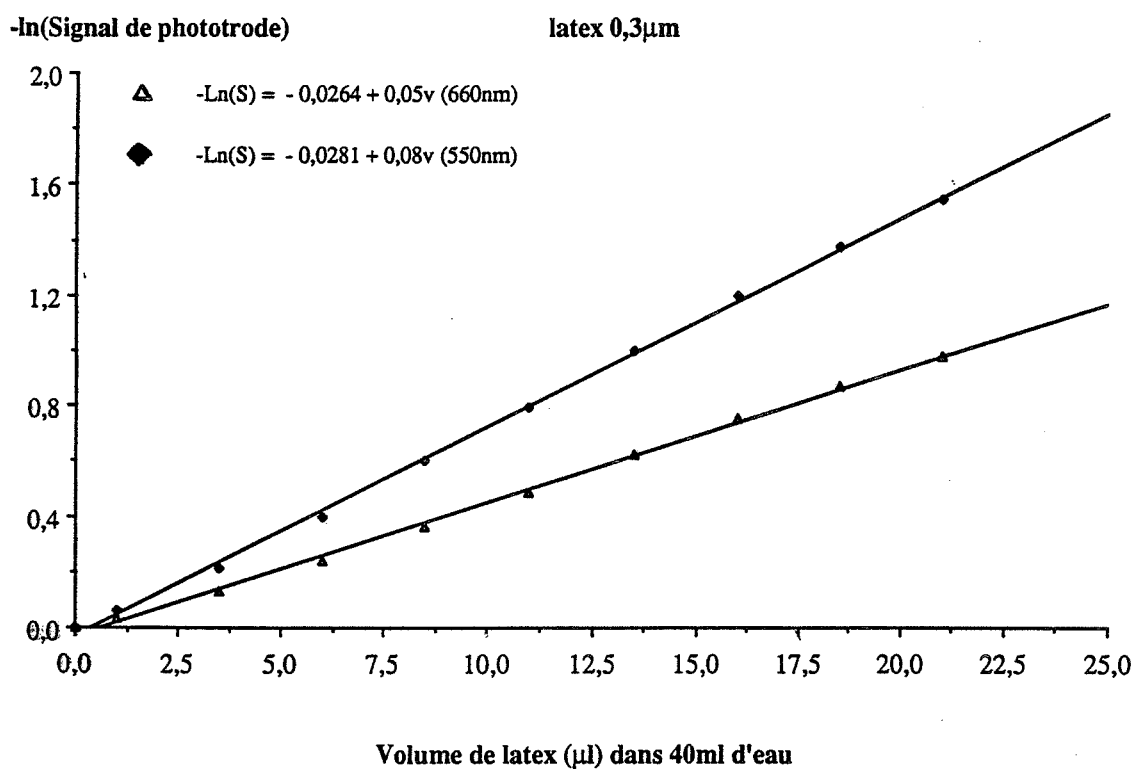
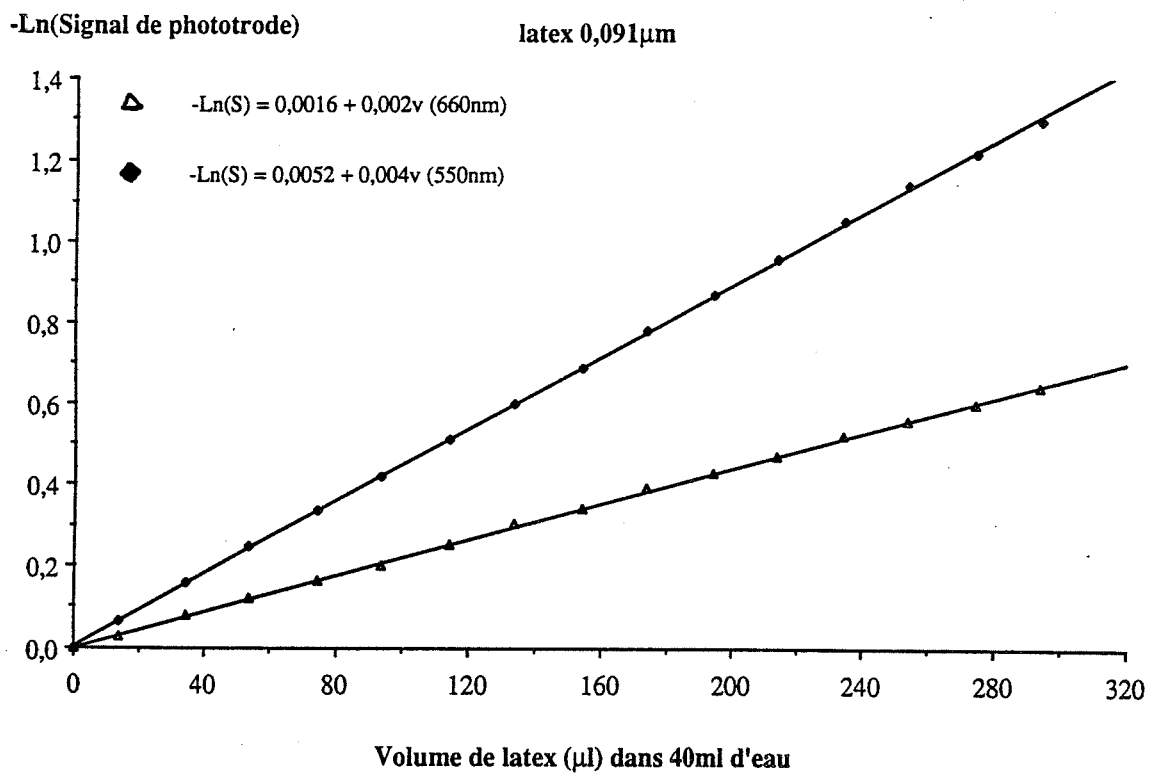


Figure 6 : Etalonnage des phototrodes par des suspensions de latex de polystyrène : 0,091 μ m et 0,3 μ m

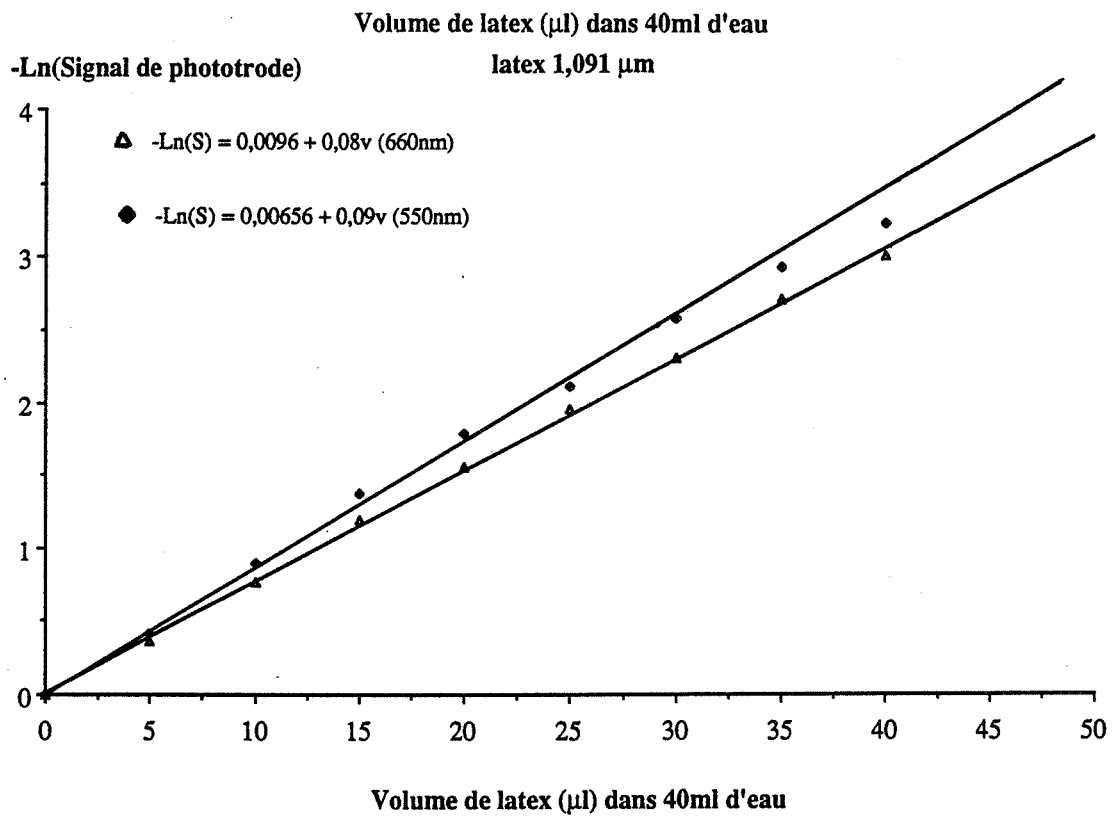
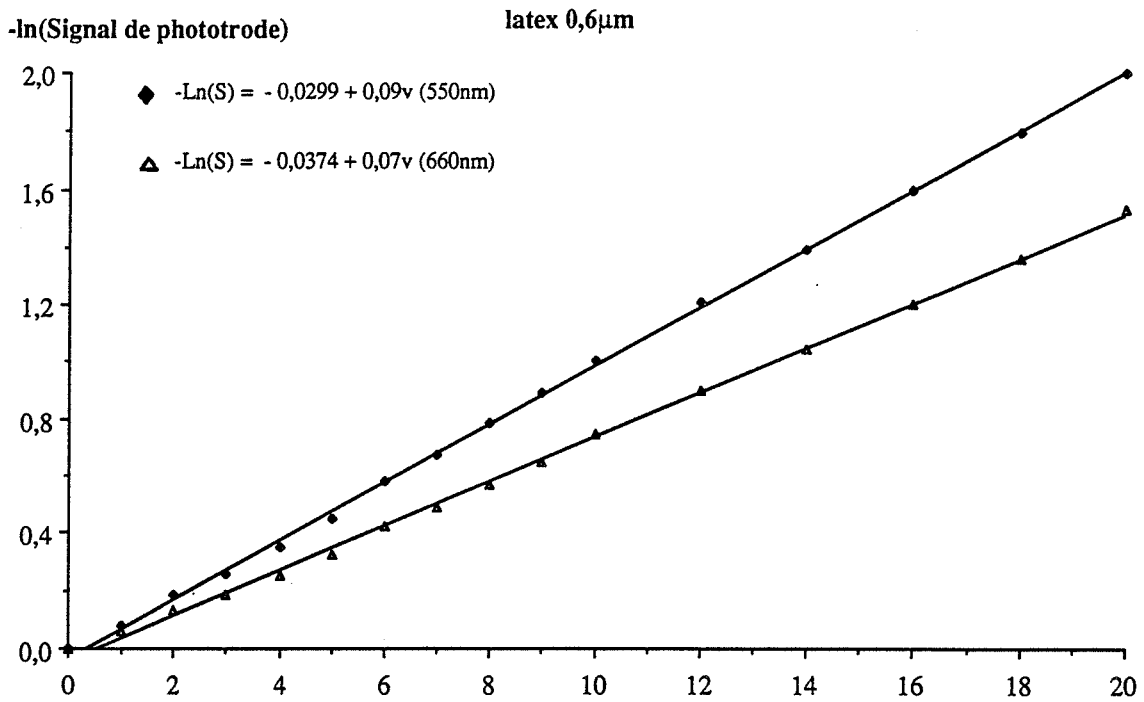


Figure 7 : Etalonnage des phototrodes par des suspensions de latex de polystyrène : 0,6 µm et 1,091 µm

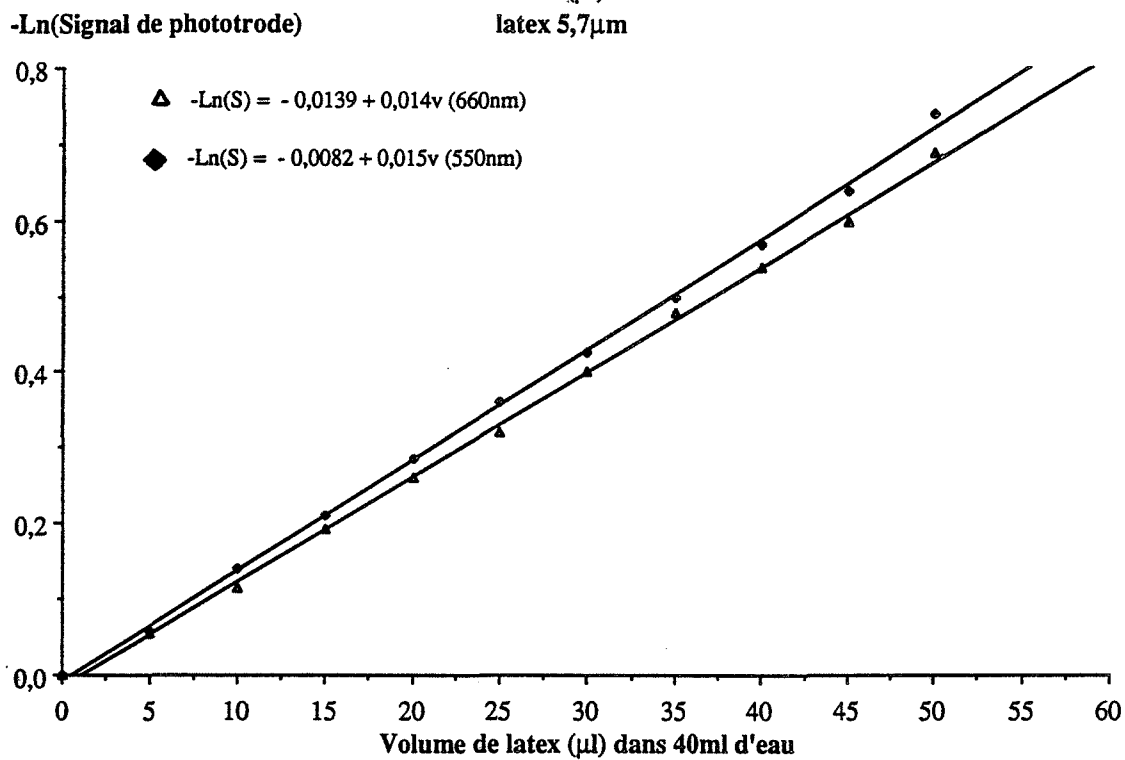
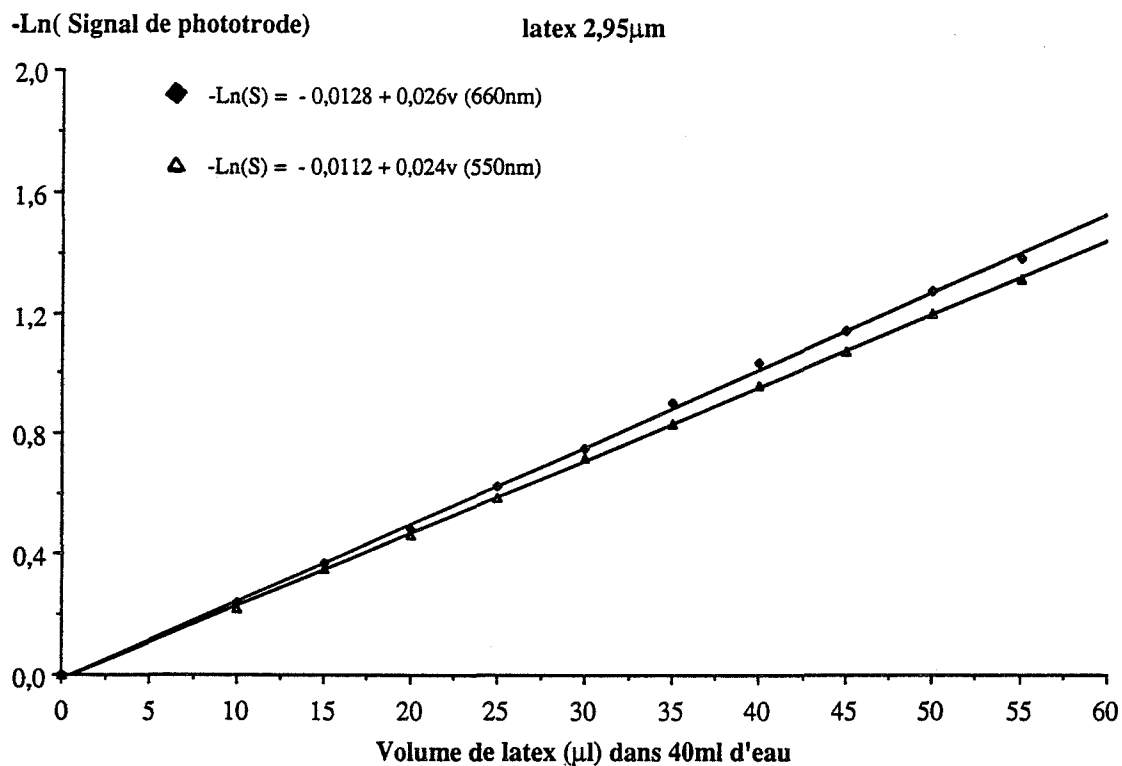


Figure 8 : Etalonnage des phototrodes par des suspensions de latex de polystyrène : 2,95 μ m et 5,7 μ m

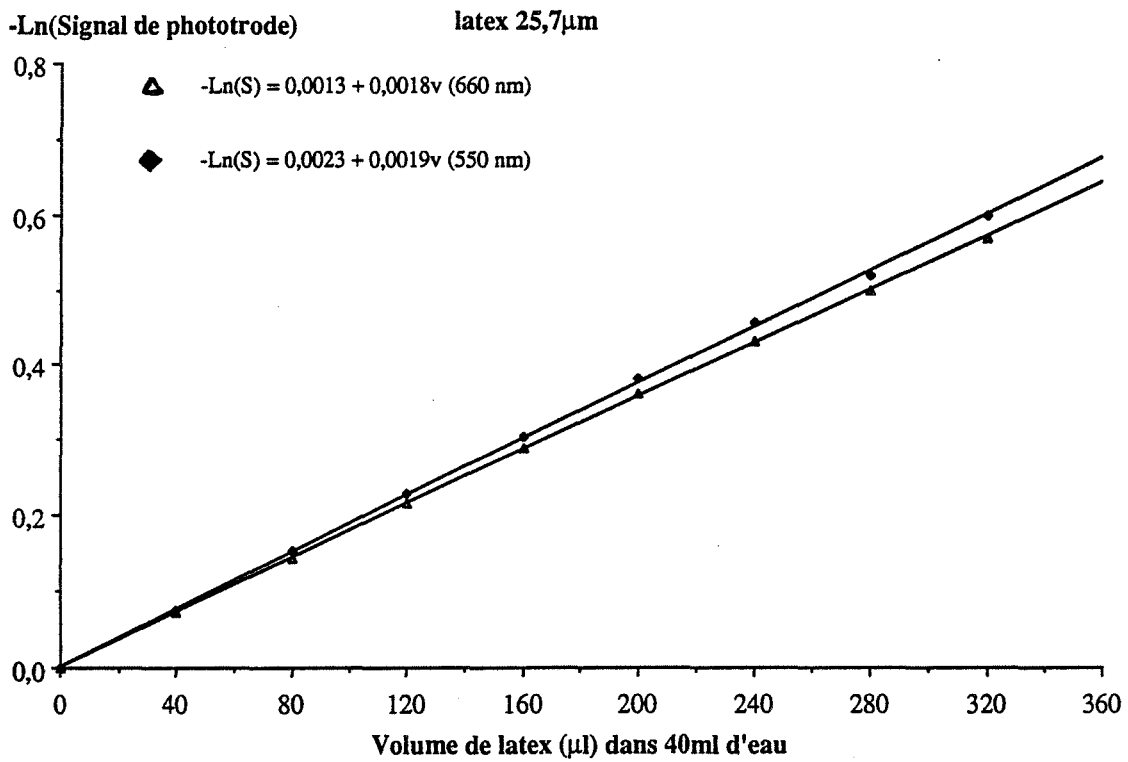
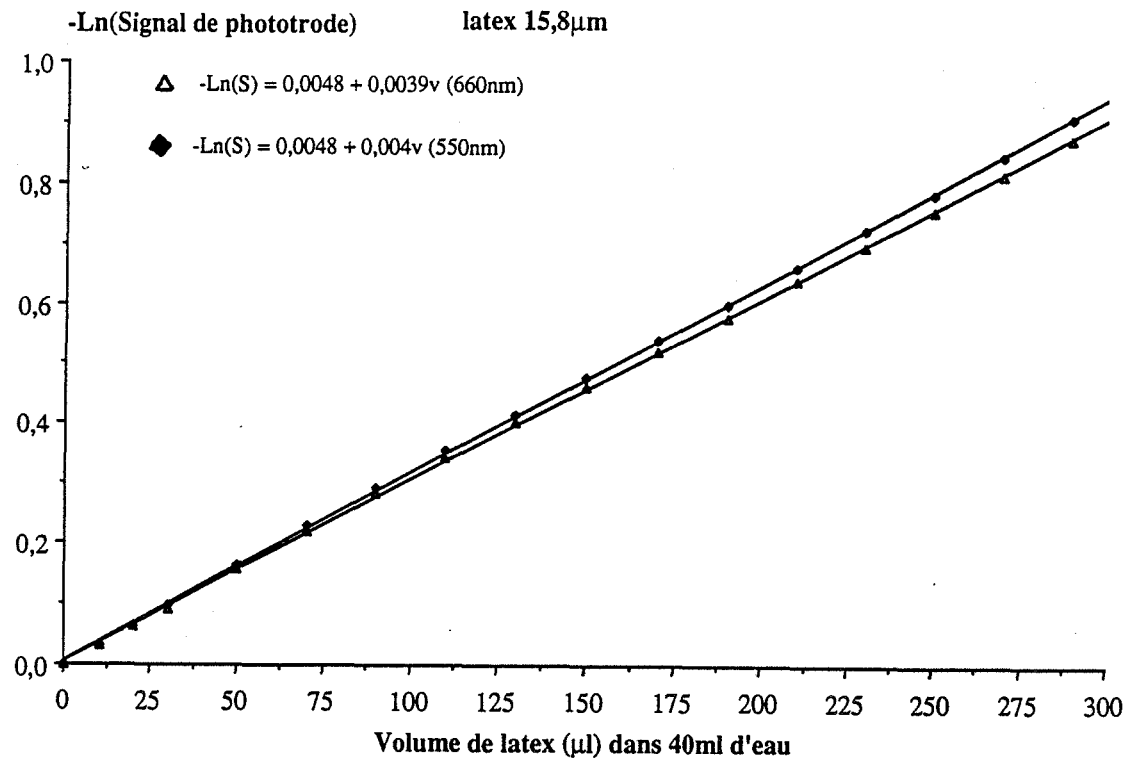


Figure 9 : Etalonnage des phototrodes par des suspensions de latex de polystyrène : 15,8 μ m et 25,7 μ m

Par leur diamètre, ces latex ont la particularité de correspondre à une section efficace de diffusion très importante qui leur confère des propriétés de diffusion plus marquées que les autres suspensions de latex ; ainsi au-delà de 30 μl d'ajout, plus de 90 % de l'intensité incidente est diffusée et on se trouve dans des conditions qui ne permettent pas d'utiliser la théorie de Mie, bien que la fraction volumique qui est de $7,5 \cdot 10^{-4}$ soit très inférieure à la limite fixée.

On remarque, d'autre part, que la longueur d'onde à laquelle est réalisée la mesure de turbidité influence la valeur de la pente d'étalonnage relative à une taille de latex donnée ; cette influence apparaît très nettement pour des diamètres situés entre 0 et 3 μm et un peu moins au-delà de 3 μm .

Pour chaque type de latex et aux deux longueurs d'onde, il a été possible de calculer $Q(d,m)$ à l'aide de la relation (10) où $V = 40 \text{ cm}^3$, $l = 2 \text{ cm}$ et d est remplacé par le diamètre caractéristique des billes de latex. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

Nous avons comparé la courbe théorique $Q(\alpha,m) = f(\rho)$ pour différents angles de divergence à la courbe expérimentale qui a été obtenue par étalonnage (Figure 10). Celle ci montre que la meilleure corrélation est obtenue avec un demi angle d'ouverture théorique $\omega = 12^\circ$ bien que la limite de validité de l'expression de Walstra (1968) soit fixée à 5° ; cette valeur de 12° correspond à une ouverture numérique dans l'air de 0,27 (ouverture numérique = $\sin(\omega) n_{\text{eau}}$; n_{eau} étant l'indice de réfraction de l'eau) qui est une valeur classique pour des fibres optiques commerciales (de l'ordre de 0,3). La figure 11 décrit les courbes d'évolution de la section efficace de diffusion corrigée $Q_c(\alpha,m) = f(\rho)$ pour un angle de 12° et 3 types de suspension.

Cette série d'étalonnages nous a permis de démontrer la validité de l'utilisation de la théorie de Mie dans le cadre de mesures de turbidités réalisées avec les phototrodes. Il semble donc intéressant d'envisager l'utilisation de ces mesures par phototrodes à la détermination des caractéristiques granulométriques d'une suspension.

II.5.) ANALYSE GRANULOMETRIQUE PAR MESURES DE TURBIDITE

II.5.1.) Introduction bibliographique

Pour déterminer les caractéristiques granulométriques d'une suspension colloïdale il est nécessaire de pouvoir inverser les équations de la théorie de Mie ; les problèmes qui se posent, alors, ont longtemps été considérés comme insurmontables.

Tableau 1 : Etalonnage des phototrodes DP 660 et D 550 à l'aide de suspensions de latex calibrées

| Diamètre | 0,091 | | 0,3 | | 0,6 | | 1,091 | | 2,95 | | 5,7 | | 15,8 | | 25,7 | | 90,7 | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| | 660 nm | 550 nm | 660 nm | 550 nm | 660 nm | 550 nm | 660 nm | 550 nm | 660 nm | 550 nm | 660 nm | 550 nm | 660 nm | 550 nm | 660 nm | 550 nm | 660 nm | 550 nm |
| Pente, p | 0,02 | 0,04 | 0,05 | 0,08 | 0,07 | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,026 | 0,024 | 0,014 | 0,015 | 0,0039 | 0,0041 | 0,0018 | 0,0019 | 0,00043 | 0,00047 |
| $\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$ | 0,43 | 0,52 | 1,43 | 1,71 | 2,85 | 3,43 | 5,2 | 6,23 | 14 | 16,85 | 27,13 | 32,56 | 75,2 | 90,25 | 122,3 | 146,8 | 431,7 | 518 |
| $\rho = 2\alpha (m - 1)$ | 0,15 | 0,19 | 0,51 | 0,62 | 1 | 1,23 | 1,9 | 2,24 | 5 | 6 | 9,7 | 11,7 | 27 | 32,5 | 44 | 52,8 | 155,4 | 186,5 |
| Q (α, m) | 0,02 | 0,05 | 0,2 | 0,32 | 0,56 | 0,72 | 1,16 | 1,3 | 1,02 | 0,95 | 1,06 | 1,14 | 0,82 | 0,84 | 0,62 | 0,65 | 0,52 | 0,57 |

Section efficace de diffusion $Q_{\text{exp}}(\alpha, m)$

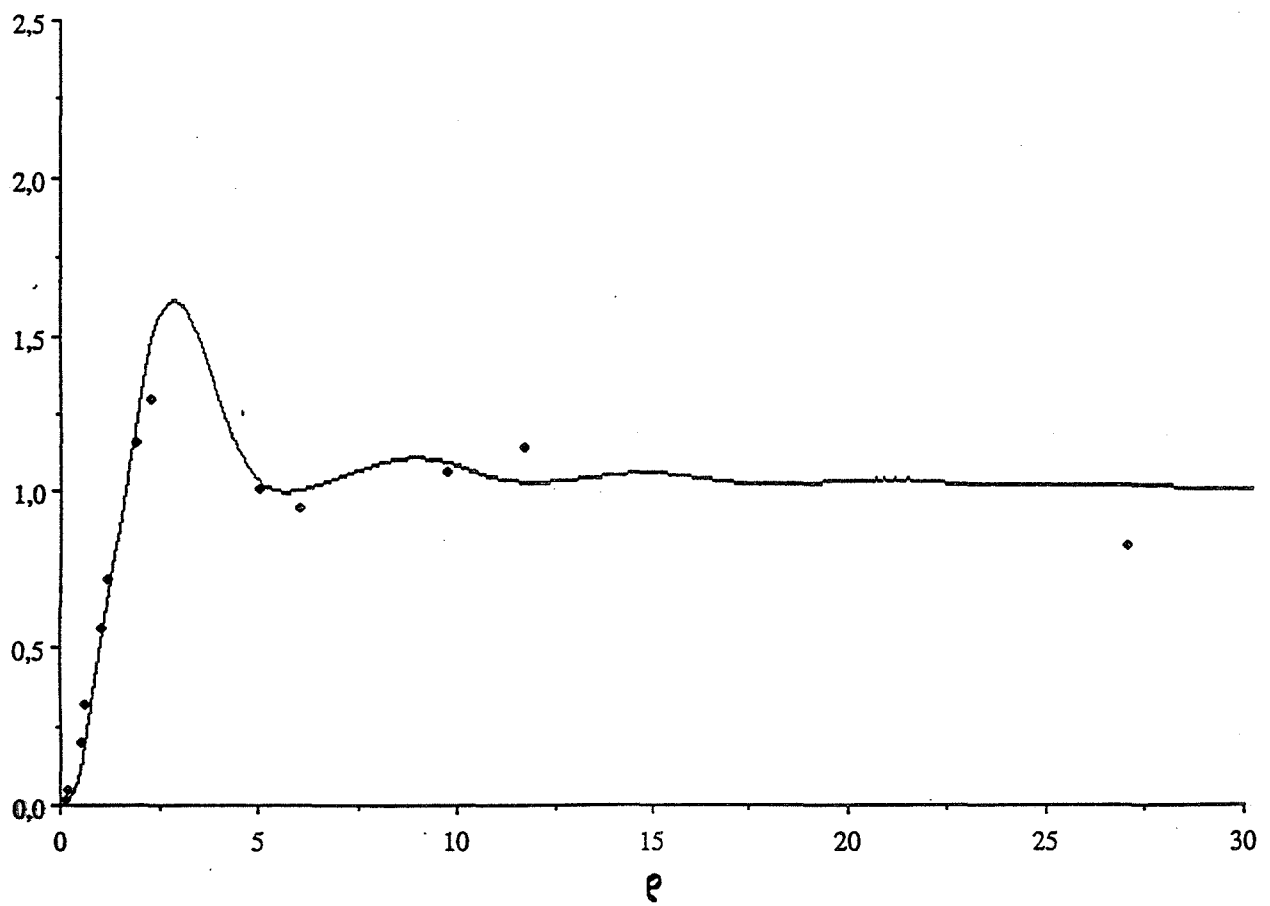


Figure 10 : Comparaison des valeurs expérimentales $Q_{\text{exp}}(\alpha, m)$ à la représentation théorique $Q(\alpha, m) = f(\rho)$, pour $\omega = 12^\circ$.

Section efficace de diffusion $Q_c(\alpha, m)$

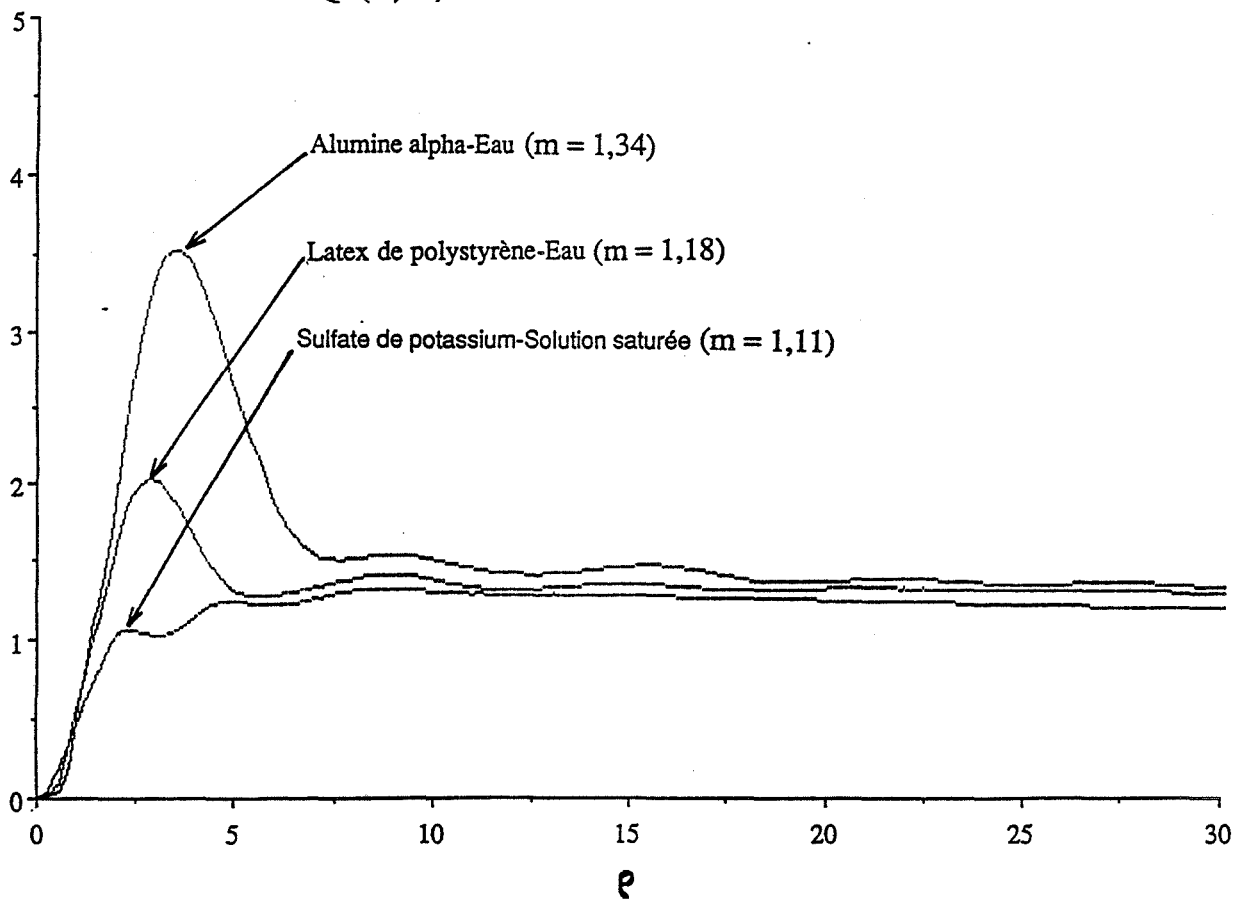


Figure 11 : Influence de la nature du milieu sur la représentation $Q_c(\alpha, m) = f(\rho)$ pour $\omega = 12^\circ$.

Beyer (1959) s'est intéressé à un cas particulier de la diffusion lumineuse qui permet d'utiliser une expression simplifiée de la section efficace de diffusion. En effet, Rayleigh avait montré auparavant, que pour de très petites particules de dimensions inférieures à la longueur d'onde, le traitement du système se résume à un problème de diffusion par une sphère diélectrique isotrope et homogène dans un champ uniforme. On néglige alors les perturbations dues aux dimensions de la particule sur l'onde électromagnétique diffusée. Ce type d'étude ne concerne que des particules de très petites tailles, généralement inférieures à 10^{-7} m (domaine de Rayleigh) qui ne lui donne une utilité pratique que très réduite.

La Mer (1946), en s'inspirant directement de la théorie de Mie, déduit les données granulométriques de la comparaison du premier maximum de la courbe $Q(\alpha, m) = f(\alpha)$, au maximum de la courbe expérimentale exprimant la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Les mesures réalisées par spectrométrie rendent la méthode très peu souple du point de vue expérimental.

Un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à la dépendance de la turbidité vis-à-vis de la longueur d'onde qui est par ailleurs responsable de la coloration de certaines suspensions colloïdales traversées par une lumière blanche. Parmi ces auteurs, on trouve La Mer (1948), Heller (1962) et plus récemment Melik (1983) et Elicabe (1989) dont les études restent les plus élaborées.

La dépendance de la turbidité vis-à-vis de la longueur d'onde a été identifiée par Heller (1962) comme une loi en puissance :

$$\frac{T}{\emptyset} = k \lambda_0^{-g_\lambda} \quad (11)$$

avec : \emptyset : fraction volumique en particules
 λ_0 : longueur d'onde dans le vide
 k : coefficient de proportionnalité
 g_λ : exposant de longueur d'onde

En identifiant la relation existant entre α et g_λ , et en utilisant des mesures de turbidité réalisées à deux longueurs d'onde, Melik (1983) a pu calculer les paramètres caractéristiques d'une loi de répartition log-normale représentant la granulométrie de la suspension. La comparaison entre les résultats ainsi obtenus et des mesures granulométriques réalisées par microscopie électronique à transmission montre une bonne correspondance.

Zollars (1980) a consacré une étude au problème de la "solution unique" dans le cadre d'une analyse granulométrique consistant à comparer des mesures de turbidité calculées à partir de répartitions granulométriques types. Il montre que la solution est effectivement unique, mais que des écarts extrêmement faibles peuvent faire apparaître des ambiguïtés.

II.5.2.) Méthode utilisée

Cette méthode consiste à envisager le plus grand nombre de combinaisons possibles des paramètres d'une répartition granulométrique modèle, de calculer pour chacune, la turbidité correspondante et de comparer la turbidité mesurée expérimentalement à cet ensemble de valeurs.

- *Choix du modèle de distribution :*

On rencontre en général 3 types de distribution dans ces analyses granulométriques. Chacune d'entre elles étant caractérisée par deux paramètres X et σ .

* *Loi de distribution Rosin Ramler :*

$$R = \exp \left[- \left(\frac{d}{X} \right)^\sigma \right]$$

R représente le pourcentage des grains de diamètre supérieur à d , X la moyenne arithmétique de tailles de grains et σ , l'écart-type de la répartition.

Cette distribution a été développée pour modéliser la répartition granulométrique du charbon broyé et peut s'appliquer à d'autres solides.

* *Loi de distribution normale :*

$$n_d = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \frac{(d - X)^2}{2\sigma^2} \right]$$

n_d représente le pourcentage des particules de taille d , X la moyenne arithmétique des tailles de grains et σ , l'écart-type de la répartition.

Ce type de distribution symétrique ne permet pas de rendre compte avec précision des répartitions granulométriques de poudres broyées présentant une proportion importante de fines particules.

* *Loi de distribution log-normale :*

$$L_d = \frac{1}{d \ln(\sigma) \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \frac{(\ln(d) - \ln(X))^2}{2 \ln(\sigma)^2} \right]$$

$L_d d (d)$ représente le pourcentage des particules dont le diamètre est compris entre d et $[d + d (d)]$.

X représente la moyenne géométrique des tailles de grains et σ correspond à l'écart-type d'une distribution exprimée en fonction de $\log (d)$; Kerker (1969) le décrit comme un écart-type géométrique : $1 < N \leq 3$.

La forme asymétrique de sa représentation identifie la présence de fines particules dans une distribution granulométrique donnée et convient donc très bien aux cas de poudres minérales broyées.

Les courbes décrites par la figure 12 permettent de comparer une loi de distribution normale avec une loi de distribution log-normale.

C'est avec cette loi de distribution log-normale, qui a d'ailleurs été utilisée par Melik (1983) et Zollars (1980), que nous avons choisi de réaliser notre analyse granulométrique.

- Réalisation des fichiers de données turbidimétriques :

Il s'agit d'enregistrer dans la mémoire d'un ordinateur deux fichiers comprenant chacun 10000 valeurs de turbidités caractéristiques de la suspension dont on veut faire l'analyse granulométrique, pour des longueurs d'onde de 660 nm et de 550 nm, respectivement.

Les 10000 valeurs de turbidité correspondent à 10000 distributions granulométriques log-normales $L_d (X, \sigma)$ combinant 100 valeurs de X à 100 valeurs de σ :

- . 100 valeurs de X comprises entre 0 et 20 μm avec un incrément de 0,2 μm
- . 100 valeurs de σ comprises entre 1 et 3 avec un incrément de 0,02.

Pour calculer la turbidité correspondant à une distribution type $L_d (X, \sigma)$ il est nécessaire d'utiliser l'expression intégrale (2) donnant la turbidité d'une suspension polydispersée en fonction des proportions des différentes classes de particules :

$$T (X, \sigma) = \frac{N \pi}{4} \int d^2 Q (d, m) L_d (X, \sigma) d (d) \quad (12)$$

où $L_d (X, \sigma) d (d)$ représente le pourcentage numérique en particules dont le diamètre est compris entre d et $d + d (d)$, et X la moyenne géométrique pondérée en nombre de la répartition.

Les données expérimentales ne permettent pas d'identifier N directement (nombre de particules par unité de volume de solution), il est donc nécessaire de faire apparaître une relation entre N et la masse M de l'échantillon . En effet :

$$M = \frac{V \rho \pi}{6} N \sum_i Fr_i d_i^3 \quad (13)$$

où ρ est la masse volumique de la phase solide, V le volume de la phase liquide et Fr_i représente la fraction numérique en particules i .

Fraction numérique

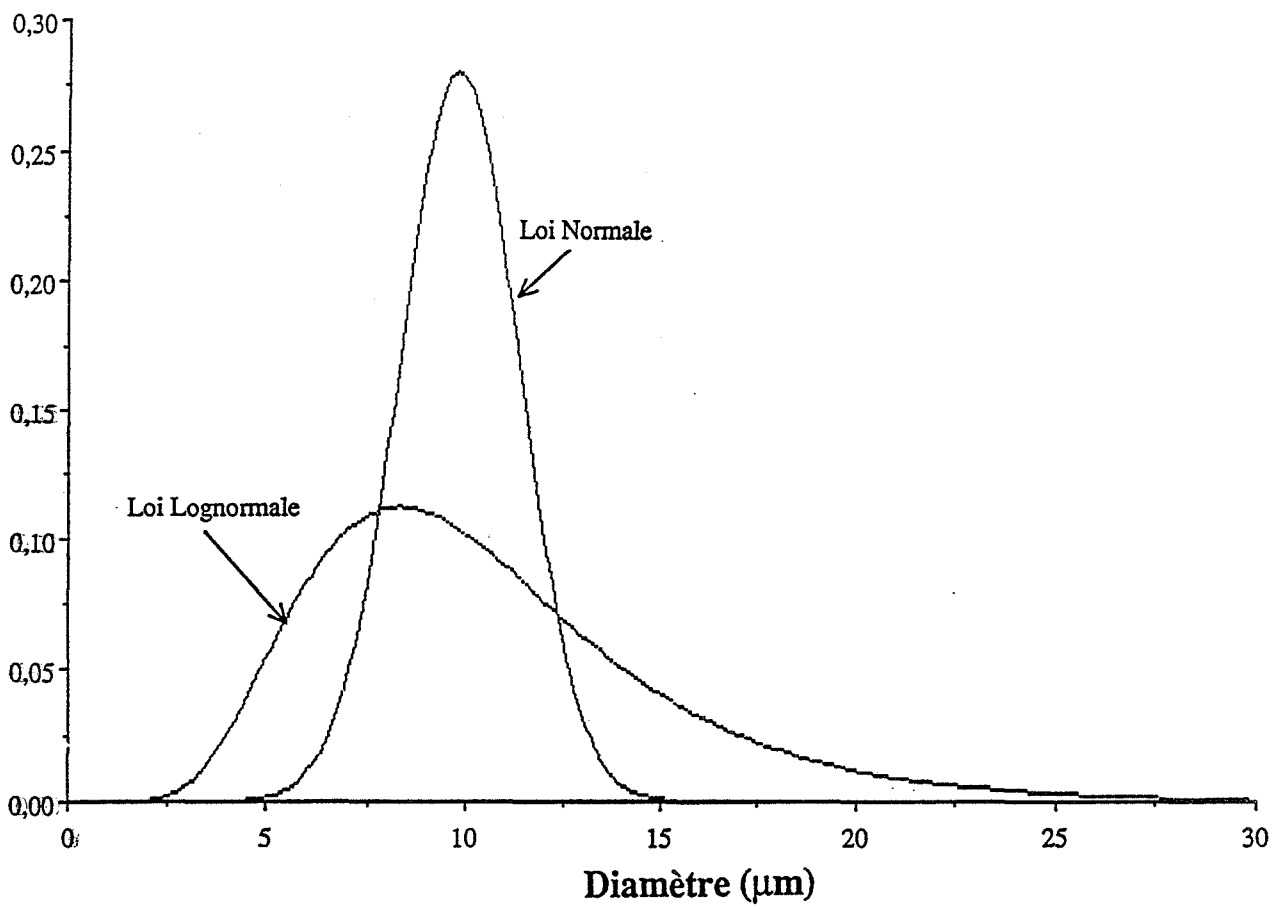


Figure 12 : Comparaison des lois de distribution normale et lognormale :
 $X = 10 \mu\text{m}$ et $\sigma = 1,5$.

En choisissant des intervalles $\Delta(d)$ très petits, il est possible de calculer la turbidité correspondant à une répartition log-normale $L_d(X, N)$ d'une phase solide de masse M en suspension dans un liquide de volume V par la relation :

$$T(X, \sigma) = \frac{30}{2} \frac{M}{\rho V} \frac{\sum_1^{\infty} d^2 Q(d, m) L_d(X, \sigma) \Delta(d)}{\sum_1^{\infty} d^3 L_d(X, \sigma) \Delta(d)} \quad (14)$$

Dans cette relation M est exprimée en mg, ρ en g/cm³, V en cm³ et d en μm .

Les deux fichiers qui ont été réalisés pour des longueurs d'onde de 660 et 550 nm correspondent à une masse de 10 mg de phase solide dans 75 cm³ de liquide ; la mise en forme de chacun de ces deux fichiers a nécessité 12 heures de calculs sur un ordinateur IBM PC, XT 286.

II.5.3.) Analyse granulométrique

Lorsque l'ensemble des données est disponible dans la mémoire de l'ordinateur, l'étude consiste alors à identifier la distribution $L_d(X, \sigma)$ donnant une turbidité $T(X, \sigma)$ identique à celle mesurée expérimentalement pour le même type de système que celui prévu dans le calcul des données ; une turbidité mesurée dans des conditions expérimentales M', V' sera comparée aux données :

$$T(X, \sigma) \frac{V M'}{M V'}$$

Pour cela, nous nous sommes intéressés à la différence :

$$\Delta T(X, \sigma) = \left[T_{\text{exp}} - T(X, \sigma) \frac{V M'}{M V'} \right] \quad (15)$$

où T_{exp} représente la turbidité expérimentale mesurée pour une masse M' de solide en suspension dans un volume V' de liquide.

Ainsi, le couple (X, σ) permettant d'obtenir une valeur $\Delta T(X, \sigma)$ la plus proche possible de zéro, décrit les caractéristiques de la distribution granulométrique $L_d(X, \sigma)$ à l'origine de la turbidité mesurée expérimentalement.

Les graphiques représentés sur les figures 13 et 14 visualisent, pour les deux longueurs d'onde 660 nm et 550 nm, les valeurs de $\Delta T(X, \sigma)$ exprimées en fonction de X et de σ ; ces valeurs ont été calculées à partir d'une turbidité expérimentale mesurée pour 122 mg d'une poudre de K_2SO_4 broyée, en suspension dans 75 cm³ de sa solution saturée : 0,78 cm⁻¹ à 660 nm et 0,96 cm⁻¹ à 550 nm.

Les deux graphiques mettent en évidence la présence d'une vallée dans laquelle se situe la solution du problème. La topographie de l'une des deux vallées (660 nm) est décrite sur la figure 15 qui représente le profil du fond de la vallée en fonction du diamètre moyen de la répartition : les valeurs de $\Delta T(X, \sigma)$ varient entre 0 et $1,5 \cdot 10^{-2}$ cm⁻¹ alors que sur l'ensemble du graphe ils peuvent atteindre 0,25 cm⁻¹. Cette représentation montre, comme l'avait prédit Zollars (1980), que l'identification du couple unique (X, σ) pour lequel $\Delta T(X, \sigma)$ tend vers 0, sera rendue délicate par l'existence de très faibles écarts entre les différentes valeurs de $\Delta T(X, \sigma)$. Le problème est d'autant plus délicat à résoudre qu'un bruit de fond sur le signal expérimental de l'ordre de 3 % peut induire un écart sur la turbidité égal à $1,5 \cdot 10^{-2}$ cm⁻¹ qui correspond finalement à l'amplitude totale du profil de la vallée : il est donc important d'optimiser la qualité des mesures expérimentales.

Il existe des méthodes numériques de recherche du minimum d'une surface, mais la présence d'une vallée pose en général un certain nombre de problèmes ; des études récentes réalisées par Cournil et Crawley (1990) ont permis de les adapter dans des perspectives encourageantes.

Pour pallier le manque d'efficacité des méthodes numériques dont nous disposons alors, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'utiliser des mesures de turbidité réalisées simultanément à deux longueurs d'onde, en considérant que la solution granulométrique du problème se situera nécessairement au voisinage de l'intersection des deux vallées. Encore une fois on se rend compte que le problème n'est pas simple ; en effet, les deux vallées ne se croisent pas (Figure 16) et ne peuvent donc pas présenter une intersection franche ; le problème est d'autant plus délicat que les longueurs d'onde étant très voisines, les deux vallées ont des formes très semblables.

On peut remarquer toutefois que le minimum de la vallée identifiée par le couple (8 ; 1,55) grâce à la figure 16 correspond à une zone où les deux vallées sont les plus proches ; la distribution granulométrique log-normale décrivant la suspension analysée peut donc être caractérisée par une moyenne géométrique pondérée en nombre égal à 8 μ m et dont l'écart-type N est égal à 1,5.

II.5.4.) Conclusion de l'analyse granulométrique

Des améliorations autant théoriques qu'expérimentales pourront permettre de réaliser des études granulométriques systématiques sur des systèmes solide-liquide en évolution (mûrissement d'Ostwald, germination, croissance, agglomération) ; ces perspectives ont d'ailleurs suscité la mise en route d'un programme de recherche spécifique.

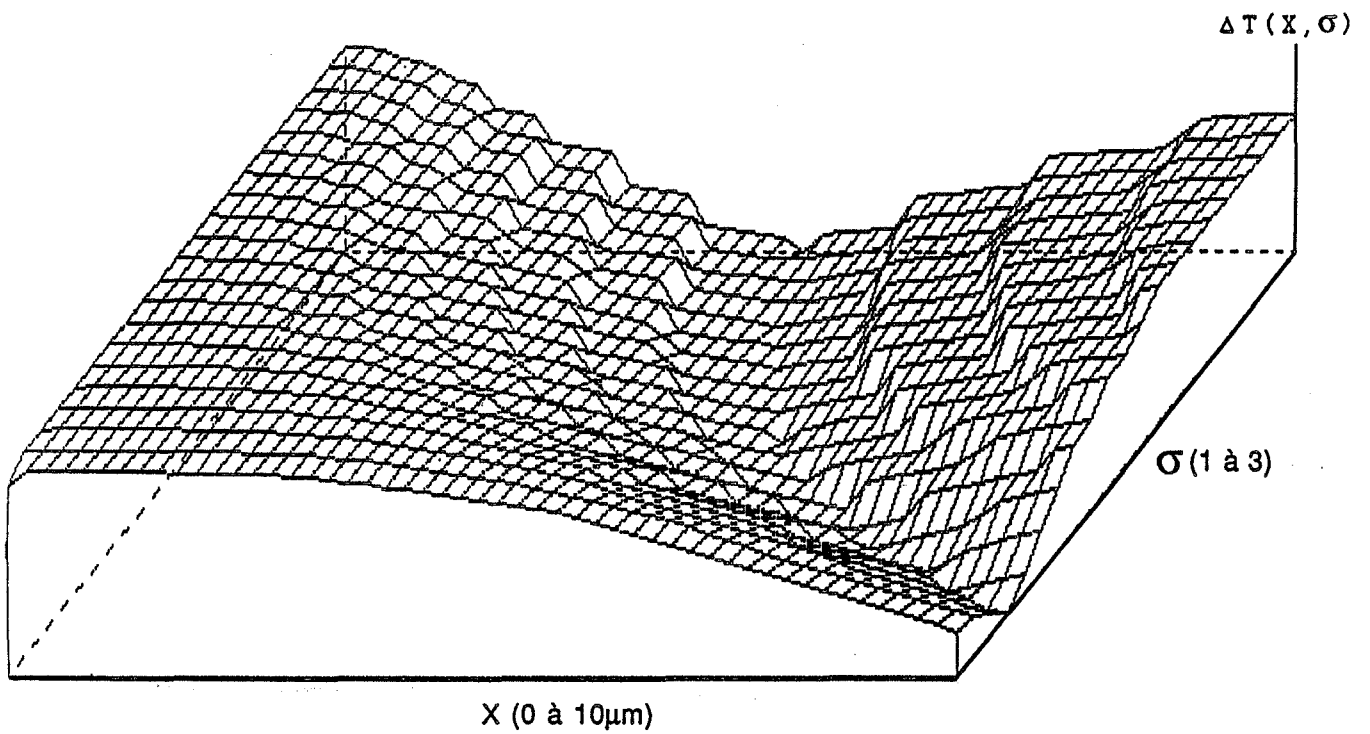


Figure 13 : Représentation schématique de la différence $\Delta T (X , \sigma)$ en fonction des paramètres X et σ à 660nm.

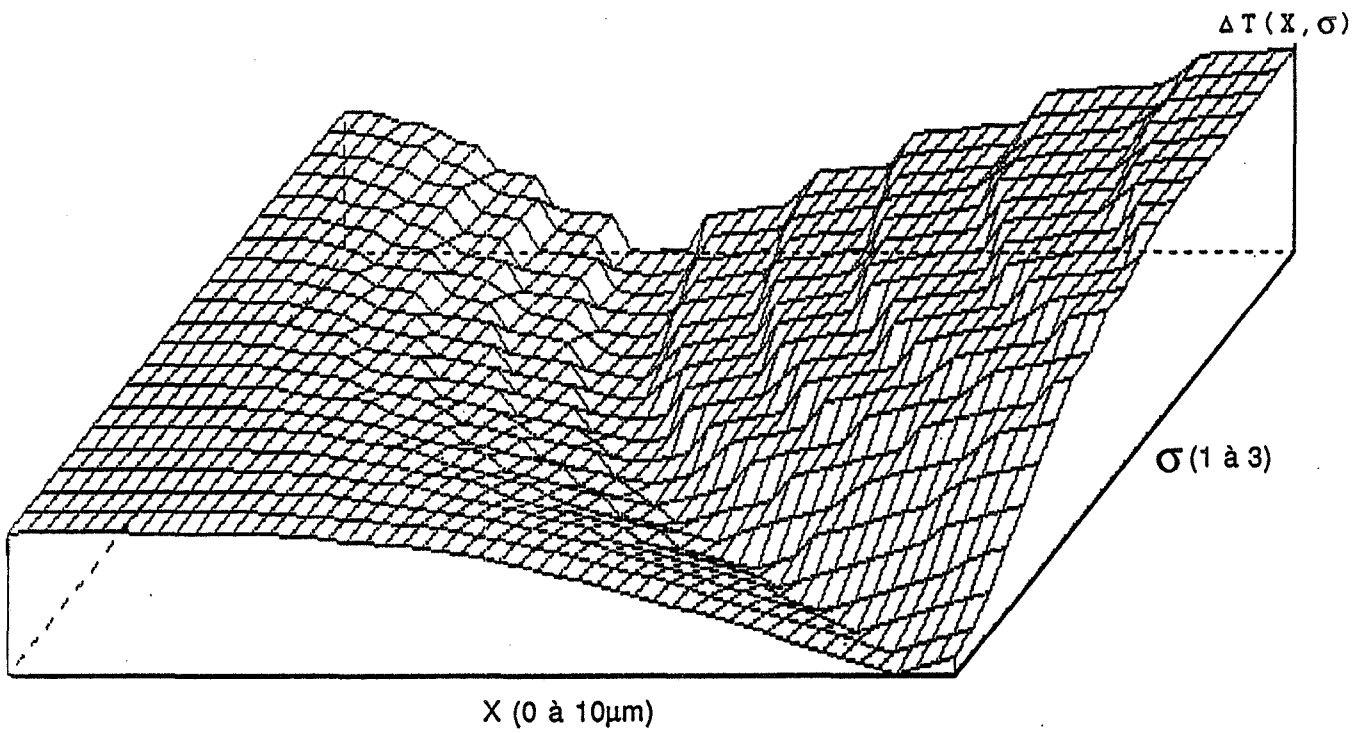


Figure 14 : Représentation schématique de la différence $\Delta T(X, \sigma)$ en fonction des paramètres X et σ à 550nm.

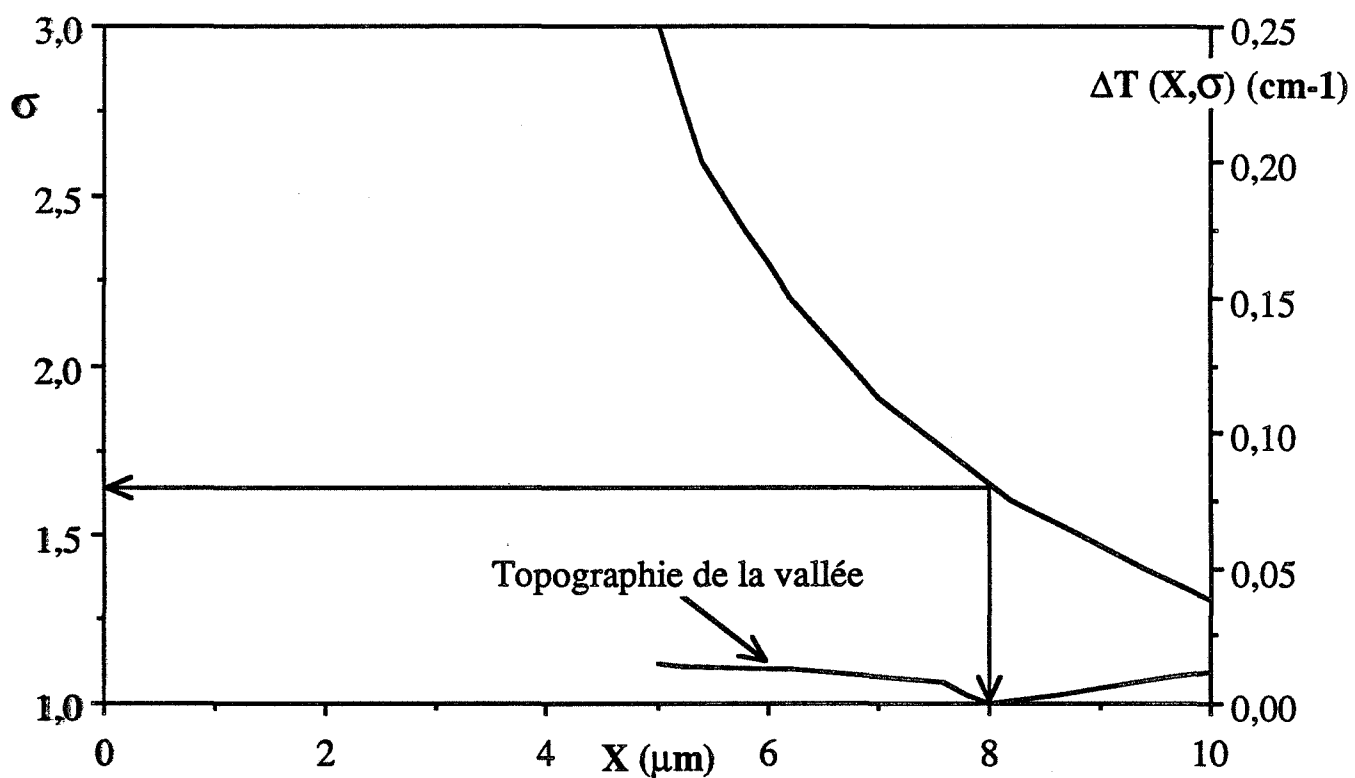


Figure 15 : Topographie du fond de la vallée apparaissant dans la représentation $\Delta T(X, \sigma) = f(X, \sigma)$ (660 nm).

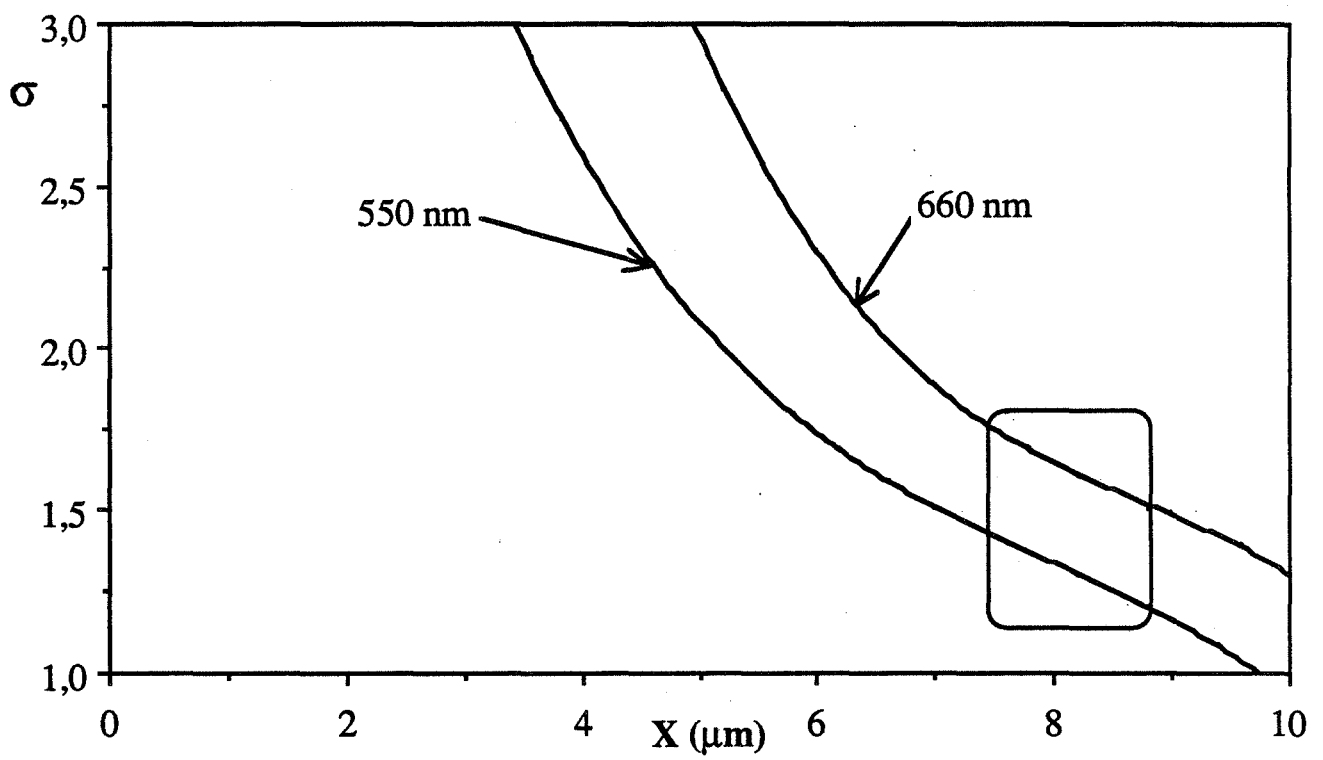


Figure 16 : Traces du fond des deux vallées mises en évidence par les représentations $\Delta T (X , \sigma) = f(X , \sigma)$.

On peut citer quelques exemples d'améliorations qui pourraient être pris en compte :

- mise au point de méthodes de calculs rapides permettant d'utiliser la théorie de Mie dans toute sa rigueur
- adapter les méthodes numériques de recherche de minimum sur une surface dotée d'une vallée
- développer une sonde de mesure turbidimétrique adaptée aux problèmes spécifiques qui peuvent se poser :
 - limitation du bruit de fond
 - réalisations de mesures simultanées à plusieurs longueurs d'onde qui peuvent faciliter la résolution du problème si l'on travaille sur un modèle de répartition, mais qui peuvent aussi permettre de s'affranchir de l'utilisation d'une loi de répartition.

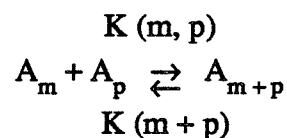
En tout état de cause, l'ensemble de l'étude que nous avons réalisé a permis d'évaluer la faisabilité d'un projet d'analyse granulométrique par mesure de turbidité.

D'autre part, l'objectif que nous avons (Gohar (1986), Cournil (1987), Cournil (1989)) d'étudier l'influence de paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques sur le processus d'agglomération nous a amené à utiliser les mesures turbidimétriques à des fins cinétiques concernant ce processus.

II.6.) ETUDES CINÉTIQUES DE L'AGGLOMÉRATION PAR MESURES DE TURBIDITÉ

La cinétique d'agglomération telle qu'elle a été décrite par Smoluchowski prévoit la formation d'agglomérats à la suite de chocs interparticulaires.

L'équation cinétique élémentaire est, dans ce cas, égale à :



où A_m , A_p et A_{m+p} représentent des entités composées de m , p , $m+p$ particules élémentaires et $K(m, p)$, $K(m + p)$ les constantes cinétiques.

Une sommation sur l'ensemble du système en supposant toutes les constantes cinétiques égales entre elles et la fragmentation négligeable permet de décrire une cinétique globale caractérisée par un ordre 2 :

$$\frac{dN}{dt} = -k_a N^2 \quad (16)$$

où k_a représente la constante cinétique d'agglomération et N , la concentration totale en particules.

On comprend que l'existence de cet ordre 2 est intimement liée au fait que chaque agglomérat est formé par la rencontre entre deux entités : un ordre supérieur à 2 supposant des chocs simultanés entre plus de 2 particules est difficilement concevable. Par contre, il est tout à fait imaginable de prévoir, dans certaines conditions, l'existence d'un ordre cinétique égal à 1 conséquence d'une dégénérescence de l'ordre 2 : agglomération entre de très grosses particules et des particules beaucoup plus petites pour former des agglomérats dans lesquels les particules volumineuses ont gardé leur identité au détriment des fines particules .

L'existence de ces deux types de cinétique nous amène donc à considérer une équation cinétique ne faisant pas d'hypothèses sur la nature de l'ordre :

$$\frac{dN}{dt} = -k_a N^a \quad (17)$$

L'une des conséquences de la théorie de Mie étant la relation de proportionnalité qui existe entre la turbidité d'une suspension et sa concentration en particules, il est possible de prévoir l'influence d'une cinétique d'agglomération sur l'évolution d'un signal de turbidité.

Nous allons considérer, dans un premier temps, le cas d'une suspension dont la granulométrie est monodispersée.

L'équation (1) décrit la relation de proportionnalité entre la turbidité T et la concentration N en particules : $T = N K (\alpha, m)$.

Ainsi :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{d}{dt} [N K(\alpha, m)] \quad (18)$$

La figure 17 décrit l'influence à masse constante (10 mg dans 75 cm³ d'eau) de la taille des particules d'alumine α sur le signal de turbidité correspondant, on remarque que les particules dont le diamètre est proche de 1 μ m ont une influence prépondérante.

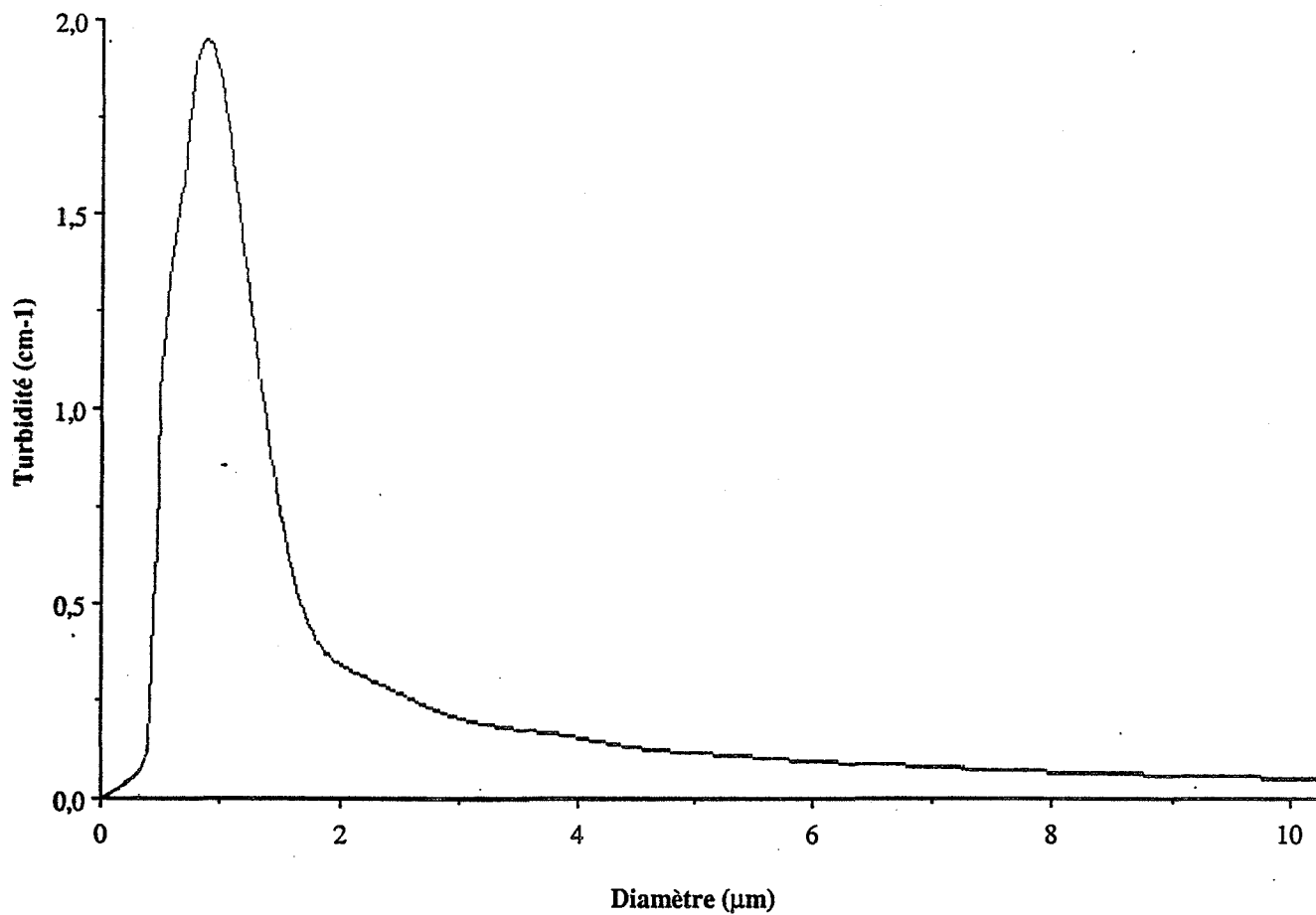


Figure 17 : Influence, à masse constante, du diamètre des particules sur la turbidité d'une suspension d'alumine α .

D'une façon générale, les mesures de turbidité sont très influencées par la présence de particules de l'ordre du micron (les études réalisées avec le latex de polystyrène II-4-2) nous avaient déjà amené à faire cette remarque) et cette forme de courbe s'observe pour tout type de système.

Si on considère une suspension de particules dont le diamètre se situe dans le domaine du maximum, on peut prévoir que les agglomérats qui se formeront auront une influence négligeable sur la turbidité de la suspension. En effet, l'agglomération est un processus qui se déroule à masse constante, il fera donc apparaître des amas de particules dont la contribution à la turbidité totale est d'autant plus faible que leur nombre, dans les premiers instants, est négligeable par rapport au nombre de particules initiales. On peut donc supposer que l'évolution de la turbidité au début du processus, est due uniquement à la diminution du nombre de particules élémentaires :

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 = K(\alpha,m) \left(\frac{dN}{dt}\right)_0 \quad (19)$$

En combinant (18) et (19), l'équation cinétique devient :

$$\frac{1}{K(\alpha,m)} \left(\frac{dT}{dt}\right)_0 = -k_a N^a \quad (20)$$

D'autre part, il est possible d'introduire la donnée expérimentale M qui représente la masse totale de phase solide. En effet $M = K_1 N$ avec :

$$K_1 = \frac{\pi \rho d^3 V}{6} \quad (21)$$

où ρ représente la masse volumique de la phase solide, d le diamètre des particules et V , le volume de la suspension.

Ainsi :

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 = k_a \frac{K(\alpha,m)}{K_1^{(-a)}} M^a \quad (22)$$

$K(\alpha,m)$ est un paramètre caractéristique de la granulométrie initiale de la phase solide que on peut exprimer expérimentalement, en considérant la relation de proportionnalité liant N à la turbidité initiale de la suspension : $T_i = K(\alpha,m) N$.

Ainsi :

$$T_i = \frac{K(\alpha, m)}{K_1} M = p M$$

Le coefficient p représente la pente d'une droite décrivant l'influence de la masse de phase solide sur la turbidité initiale de la suspension et est déterminé par un étalonnage du même type que celui réalisé avec les latex de polystyrène.

L'équation cinétique (22) devient donc :

$$\left[-\frac{dT}{dt} \right]_0 = k_a \frac{p}{K_1^{(a-1)}} M^a \quad (23)$$

p et M sont des données expérimentales et K_1 peut être calculé après analyse granulométrique du système monodispersé donnant le diamètre des particules.

Si les hypothèses sont exactes, l'évolution de $\ln[-(dT/dt)_0]$ en fonction de $\ln [M]$ représentera une droite de pente égale à l'ordre a de la cinétique et d'ordonnée à l'origine :

$$A = \ln \left[\frac{k_a p}{K_1^{(a-1)}} \right]$$

La constante cinétique k_a , se déduit alors, de l'ordonnée à l'origine après avoir mesuré a , p et calculé K_1 .

Les études cinétiques que nous avons réalisées, ont confirmé les qualités de cette méthode tout en mettant en évidence sa sensibilité dans le calcul des constantes cinétiques ; une simulation numérique que nous décrivons en annexe confirme d'ailleurs, la validité des mesures réalisées ainsi.

Le cas des suspensions polydispersées telles que celles réalisées avec le sulfate de potassium broyé, nécessite une étude préalable spécifique de la granulométrie de la poudre utilisée ; celle-ci sera décrite dans le chapitre 3.

III.) MODE OPERATOIRE

III.1.) SCHEMA DU REACTEUR

L'ensemble du dispositif s'articule autour d'un vase thermorégulé dans lequel la suspension agitée est analysée (Figure 18).

On distingue quatre parties ayant chacune une fonction précise.

- A. La suspension à analyser est contenue dans un vase thermorégulé (1) par circulation d'eau dans une double enveloppe, elle est agitée mécaniquement (2) à vitesse constante par l'intermédiaire d'un agitateur constitué de 4 pales en verre inclinées de 45°C. Une sonde de titane (3) alimentée par un sonificateur Sonimasse émet, lorsqu'il est nécessaire de disperser une phase solide, des ultrasons dont la puissance peut varier entre 40 et 150 watt et dont la fréquence est de 20 khz. On contrôle la température de la suspension par l'intermédiaire d'un capteur de température (4). La conductivité électrique de la solution est mesurée par une électrode de platine Tacussel (5) alors que la turbidité de la suspension est mesurée à l'aide d'une ou de deux phototrodes Metler DP660 et DP 550 (6)
- B. Les mesures de température, de turbidité et de conductivité électrique sont visualisées sur l'écran d'un ordinateur IBM XT286 (7) après qu'une interface Nautil, ANA 12T ait réalisé la conversion analogique-numérique, des signaux ; après visualisations, ceux-ci peuvent être stockés en mémoire pour être traités par la suite. Le signal délivré par le conductimètre (8) CD810 correspond à une tension électrique comprise entre 0 et 5 V proportionnelle à la conductivité électrique de la solution alors que les phototrodes fournissent directement une tension proportionnelle à la transmittance du milieu pour une longueur d'onde donnée ; le capteur de température délivre une tension électrique qui est une fonction affine de la température du milieu .
- C. Lorsque l'on s'intéresse au processus d'agglomération d'un sel soluble dans sa solution aqueuse saturée, il est nécessaire de préparer la phase liquide correspondante. Celle-ci est obtenue par ajout d'une masse suffisante de phase solide pour saturer un volume donné d'eau permutée contenue dans un vase thermorégulé (9) et agitée sous agitation magnétique (10). On suit l'opération par l'intermédiaire du conductimètre (8) et de l'électrode de platine (11) jusqu'à stabilisation du signal de conductivité. Après saturation, la solution est filtrée (12) par dépression (13) sur un filtre en nitrate de cellulose Sartorius dont la taille des pores est de 0,2 µm.

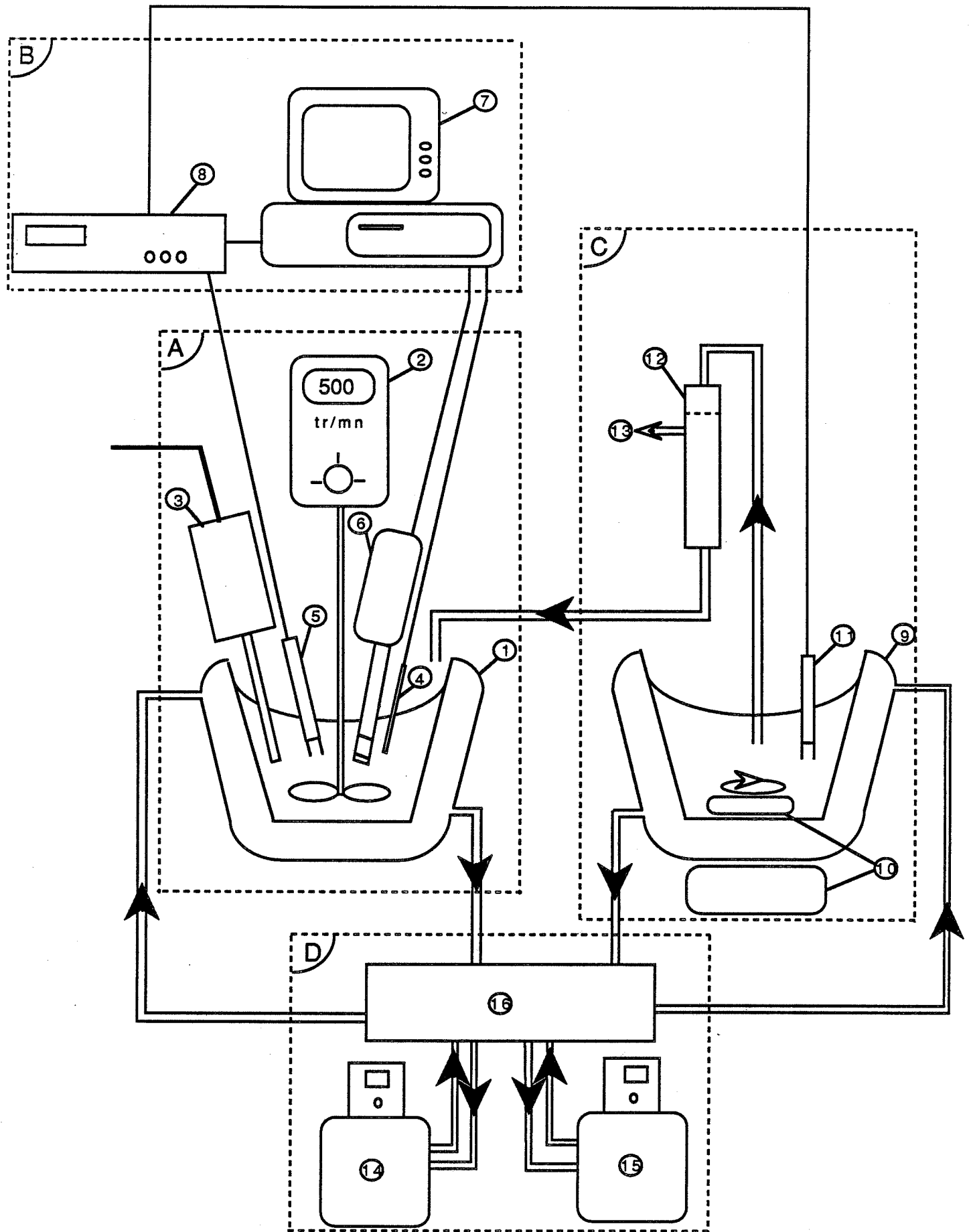


Figure 18 : Dispositif expérimental.

- D. La régulation thermique des deux vases est assurée par circulation, dans leur double enveloppe, d'une eau thermostatée provenant de deux thermostats Lauda RM6 (14) (15) et distribuée par un système d'électrovannes (16).

En effet, il est nécessaire de réguler très précisément la température des deux vases à une valeur donnée (20°C) en se réservant la possibilité d'agir sur des effets thermiques momentanés. Or, l'action des ultrasons a justement l'inconvénient de provoquer une élévation de la température du milieu. On y remédie en utilisant un premier thermostat à la régulation des deux vases à la température ambiante alors que le second thermostat fonctionne en circuit fermé à une température plus basse. Ainsi, en actionnant le système d'électrovanne, on peut faire circuler une eau plus froide dans la double enveloppe du vase de mesure soumis aux ultrasons ; les fluctuations de température restent ainsi inférieures à 0,2°C.

III.2.) ROLE DES ULTRASONS

Les ultrasons sont des ondes élastiques dont la fréquence est comprise entre 14 khz et plusieurs centaines de mégahertz. Leur intérêt réside dans leur comportement particulier relatif à leur interaction avec le milieu où ils se propagent, et qui prend des aspects remarquables lorsque la longueur d'onde des ultrasons est du même ordre de grandeur que certaines dimensions caractéristiques : diamètre des grains ou longueur des molécules composant le milieu. Or, grâce à leur étendue spectrale, cette condition se réalise dans de nombreux cas pratiques : solide à structure granulaire, hauts polymères en solution, suspensions colloïdales, aérosols. De plus, la petitesse des longueurs d'onde facilite leur propagation avec de bons rendements et des niveaux énergétiques élevés. Dans les liquides, le phénomène principal lié aux ultrasons est la cavitation.

On admet qu'il existe dans un liquide des germes de cavitation ("microdomaines fragiles") qui ne peuvent être constitués que par des bulles de gaz ou de vapeur accrochées aux aspérités des particules en suspension ou existant d'une façon isolée. Ces petites bulles sont mises en pulsation par le champ ultrasonore qui leur confère une énergie importante et les rend instables ; elles peuvent alors éclater en libérant leur énergie sous forme d'ondes de chocs qui se propagent dans le milieu.

L'action des ultrasons dans une suspension colloïdale crée donc un ensemble de phénomènes mécaniques (surpressions oscillatoires et cavitation) qui empêchent toute possibilité de cohésion entre les particules. Cela permet d'une part, de disperser une phase solide que l'on introduit dans un liquide en séparant les particules qui s'étaient rassemblées dans des amas et d'autre part, de désagglomérer une suspension lorsque l'on veut modifier les conditions physicochimiques.

Dans tous les cas, il faut veiller à ce que l'énergie dissipée ne soit pas trop importante pour ne pas casser les particules. C'est pourquoi, nous nous sommes dotés d'un dispositif de fréquence relativement basse et de puissance réglable.

III.3.) CONDUCTIMETRIE

La mesure de la conductivité électrique d'un électrolyte s'effectue en immergeant une électrode dont l'extrémité est constituée de plaques en platine platiné de surface S et séparées d'une distance l aux bornes desquelles on mesure la conductance de la solution.

Le rapport S/l est, alors, appelé constante de cellule ($k_{S/l}$) et est calculé en mesurant la conductance d'un électrolyte étalon de conductivité γ_e :

$$k_{S/l} = \frac{G}{\gamma_e}$$

La dépendance de la conductivité d'un électrolyte vis à vis de sa température nous oblige à en tenir compte dans la mesure où à veiller à ce qu'elle reste constante.

L'intérêt de la mesure de conductivité électrique en solution est de dépendre directement de la concentration en espèces ioniques dissoutes :

$$\gamma = \Lambda \cdot C$$

(S.cm⁻¹) (S.cm².mol⁻¹) (mol.cm⁻³)

où Λ représente la conductivité ionique équivalente et C, la concentration.

Dans le cas d'un électrolyte simple comme le sulfate de potassium, la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration en ions SO₄²⁻ que l'on peut calculer par étalonnage, en mesurant la conductivité de la solution aqueuse saturée correspondant à une concentration de 6,3.10⁻⁴ mol.cm⁻³ (110 g/l).

IV.) METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

IV.1.) POTENTIEL ZETA

Comme nous l'avons décrit dans un chapitre précédent, le potentiel zéta caractérise l'accumulation de charges au voisinage d'une particule en suspension dans un liquide (double couche). L'action d'un champ électrique provoque le déplacement de la particule à une vitesse qui dépend de l'intensité du champ et du potentiel zéta .

On doit à Smoluchowski la relation qui lie le potentiel zéta à la mobilité électrophorétique :

$$U = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon_m}{\mu} \zeta$$

- avec : U : mobilité électrophorétique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)
v : vitesse d'une particule ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
E : intensité du champ électrique ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)
 μ : viscosité ; dans l'eau, $\mu = 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$
 ϵ_m : permittivité du milieu ; dans l'eau, $\epsilon_m = 71 \text{ s}^{-10} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
 ζ : potentiel zéta (V) ; le signe de ζ se déduit du sens de déplacement des particules par rapport à l'orientation de E.

Il est donc possible de mesurer le potentiel zéta d'une suspension en déterminant la vitesse de déplacement des particules soumises à un champ électrique d'intensité connue ; nous avons utilisé le "Laser Zee Meter" de Pen Kenn .Pour éviter des problèmes de polarisation d'électrode, il est nécessaire d'utiliser des suspensions peu conductrices ne laissant passer qu'un courant de faible intensité (Hunter (1981)).

IV.2.) GRANULOMETRIE LASER

Les mesures ont été réalisées à l'aide du granulomètre Malvern 2200/2300 qui possède une gamme de mesure de taille de particules allant de $1 \mu\text{m}$ à $1800 \mu\text{m}$ et qui utilise le principe de la diffraction de Fraunhofer d'un faisceau laser par des particules de petite taille.

Le faisceau incident est diffracté par les particules de l'échantillon pour faire apparaître un spectre de diffraction analysé par un détecteur à diodes ; la position d'une diode sur le détecteur est caractéristique de la taille alors que l'intensité lumineuse qu'elle reçoit est caractéristique de la concentration.

Après un traitement mathématique adapté, le granulomètre est capable de décrire une distribution granulométrique en masse correspondant à un modèle :

- indépendant : il traduit directement les informations reçues par les diodes en un spectre granulométrique
- normal, log-normal ou rosin-rambler : il traduit les informations en fonction d'un modèle de répartition prédéfini.

IV.3.) MICROSCOPIE OPTIQUE

Des observations ont pu être réalisées à l'aide d'un microscope optique Zeiss-Axioscope fonctionnant en transmission et muni d'un appareil photographique Olympus ; le microscope est doté en outre, de quatre objectifs de grossissements x5, x10, x20 et x50.

Les échantillons sont prélevés dans la suspension agitée et déposés sur une lame afin d'être observés et photographiés ; un étalonnage des photos à l'aide d'un micromètre permet de connaître avec précision, les dimensions des particules ou agglomérats représentés.

CONCLUSION

Par une formulation souvent complexe, la théorie de Mie permet de relier la turbidité d'une suspension aux caractéristiques granulométriques des particules qui la composent.

Il était nécessaire de montrer dans un premier temps, que les mesures de turbidité réalisées avec la phototrode pouvaient être interprétées par cette théorie : avec $\omega = 12^\circ$, on exprime en effet une section efficace de diffusion $Q_C(\alpha, m)$ identique à celle calculée.

Nous avons décrit ensuite, une méthode permettant d'évaluer la distribution granulométrique de type log-normale qui convient à des mesures réalisées à deux longueurs d'onde.

Nous avons montré, enfin, qu'il était possible d'exprimer les caractéristiques (ordre et constante cinétique) d'une cinétique d'agglomération lorsqu'elle se déroule dans une suspension monodispersée de particules dont la taille les situe au voisinage du maximum de diffusion (à masse constante) de la théorie de Mie.

Associée à des techniques d'analyse telles que la mesure de conductivité électrique en solution et la mesure du potentiel zéta, la turbidité pourra donc nous aider à étudier le processus d'agglomération sous ses multiples aspects.

BIBLIOGRAPHIE

Beyer G.L.

"Technique of Organic Chemistry", New-York (1959)

Budz J., Jones A.G. et Mullin J.W.

AIChE Symposium Series, 83, 78, (1985)

Cammetti C., Codastefarro P. et Tartaglia P.

Europhys. Lett., 5, 703, (1988)

Cornell R.M., Goodwin J.W. et Ottewill R.M.

J.Coll. Inter. Sci., 71, 254, (1979)

Cournil M. et Crawley G. et Di Bénédetto D.

en cours de parution

Cournil M., Gohar P., Triboulet P. et Tournier G.

Analisis, 14, 411 (1987)

Cournil M., Masy J.C., et Gohar P.

"International Symposium on the Production and Processing of Fines Particles", Montreal, Pergamon (1989)

Debye P.

Ann. Physik, 30, 57 (1909)

Deepack A. et Box M.A.

Applied Optics, 17, 2900, (1978)

Eliçabe G.E. et Garcia Rubio L.H.

J.Coll. Inter. Sci., 129, (1989)

Gohar P.

Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1986)

Heller W. et Tabidian R.M.

J. Phys. Chem., 66, 2059 (1962)

Hunter R.J.

"Zeta potential in Colloid Science: Principles and Applications", Academic Press, New-York (1981)

Jones A.G., Budz J. et Mullin J.W.
AIChE Journal, 32, 2002, (1986)

Kerker M.

"The scattering of light and other electromagnetic radiation", Academic Press (1969)

Lamay M.D. et Ring T.A.

Chem. Eng. Sci., 41, 1213, (1984)

La Mer V.K.

J. Phys. Colloid Chem., 52, 65 (1948)

La Mer V.K. et Barnes M.

J. Coll. Sci., 1, 71 (1946)

Markovie M., Skrtic D. et Füredi-Milhofer H.

J. of Crystal Growth, 67, 645, (1984)

Melik D.H. et Fogler H.S.

J Coll. Inter. Sci., 92, 161 (1983)

Mie G.

Ann. Physik, 25, 377 (1908)

Pendorf R.B.

J. of the Optical Society of America, 47, (1957)

Wallach M.L., Heller W. et Stevenson A.F.

J. Chem. Phys., 32, 1796, (1961)

Walstra P.

J Coll. Inter. Sci., 27, 493 (1968)

Zeichner G.R. et Scholwater W.R.

J Coll. Inter. Sci., 71, 237, (1979)

Zollars R.L.

J Coll. Inter. Sci., 74, 163 (1980)

CHAPITRE 3 :

AGGLOMERATION DU SULFATE DE POTASSIUM DANS SA SOLUTION AQUEUSE

INTRODUCTION

Un système constitué d'un solide divisé en suspension dans sa solution, évolue par l'intervention d'une variété assez large de processus : dissolution, croissance, germination primaire et secondaire, agglomération.

Dans la mesure où la concentration de la phase liquide est proche de la valeur de saturation, seuls deux processus peuvent se manifester : mûrissement d'Ostwald et agglomération.

Nous nous intéresserons, dans ce chapitre, à l'évolution de ces deux processus à l'intérieur d'une suspension de sulfate de potassium dans sa solution aqueuse saturée et en utilisant deux techniques expérimentales :

- Mesures de turbidité décrivant l'évolution granulométrique de la phase liquide
- Mesures de conductivité électrique décrivant l'évolution de la concentration en espèces ioniques dissoutes.

Nous tenterons d'en déduire des caractéristiques cinétiques concernant le processus d'agglomération.

I.) INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.) AGGLOMERATION EN CRISTALLISATION INDUSTRIELLE

Le processus d'agglomération est couramment rencontré lors des opérations de cristallisation industrielle. Il a, cependant, fait l'objet de relativement peu d'études théoriques spécifiques et reste mal connu faute de moyens expérimentaux susceptibles de l'identifier parmi les autres processus tels que la dissolution, la croissance, la germination primaire et secondaire ; ces derniers ayant été à l'origine de nombreuses études théoriques et expérimentales parmi lesquelles on peut citer celles de Mullin (1979), De Jong (1979), Garside (1985) et Gohar (1987).

L'agglomération a longtemps été considéré comme un phénomène perturbateur qu'il était souvent possible de négliger par rapport aux autres processus. Cependant, Karel (1985) montre que négliger l'agglomération dans l'étude de l'évolution granulométrique d'un précipité en cristalliseur ouvert (MSMPR : Mixed Suspension, Mixed Product, Removal crystaliser) peut engendrer des erreurs de l'ordre de 45 % dans l'estimation de la vitesse de croissance et de 70 % dans la vitesse de germination. Lamey (1986) montre pour sa part, que l'agglomération peut devenir prépondérant par rapport à la germination et à la croissance dans le cas de la synthèse du TiO_2 en réacteur ouvert.

Certains auteurs l'ont d'ailleurs étudié au travers des écarts qu'il induisait par rapport aux modèles de germination - croissance classique (Beckman (1987), Karel (1985), Halfon (1976), Hotomski (1987)).

Du point de vue théorique, le modèle du bilan de population (Population Balance Model) de Randolph et Larson (1971) qui permet, à partir de la distribution granulométrique des cristaux, de calculer la vitesse de germination et la vitesse de croissance en réacteur ouvert, ne tient pas compte de l'agglomération, dans sa première formulation ; Randolph (1986) présentera, par la suite, une forme plus générale de son modèle afin d'y inclure ce processus.

D'autres développements existent avec Baker (1974) qui décrit un modèle permettant d'expliquer le rôle joué par l'agglomération dans l'évolution granulométrique d'un précipité, et avec Villiermaux et Klein (1988) qui proposent une méthode simple et efficace capable de résoudre, dans le cas le plus général, le bilan de population d'un procédé de cristallisation où l'agglomération intervient d'une façon non négligeable.

Dans l'ensemble, ces auteurs reconnaissent qu'il est délicat d'aborder spécifiquement le problème de l'agglomération sans tenir compte des autres processus. Il est toutefois possible de choisir des conditions expérimentales qui en limitent le nombre lorsque, par exemple, la concentration de la solution est très proche de celle de la saturation, auquel cas, on peut considérer que seuls l'agglomération et le mûrissement d'Ostwald ("Ostwald Ripening") vont pouvoir se développer.

I.2.) SYSTEME SOLIDE-LIQUIDE : K_2SO_4 - SOLUTION AQUEUSE SATUREE DE K_2SO_4

De nombreux auteurs se sont intéressés à la cristallisation du sulfate de potassium, et en particulier Mullin (Gaska (1973), Jones (1974), Garside et Das (1974), Jones et Budz (1985), (1986) (1987)) qui en a étudié de multiples aspects.

Sa vitesse de dissolution est limitée par la diffusion volumique et est décrite par une loi cinétique du premier ordre par Mullin (Gaska (1973)).

De nombreuses études expérimentales consacrées à sa vitesse de croissance utilisent une loi cinétique du deuxième ordre (Mullin et Gaska (1973), Garside et Das (1974)) alors que certains travaux ont permis de mesurer des valeurs proches de 1 : 1,1 pour Randolph (1970), 1,17 pour Tavaré (1984) et 1,4 pour Mullin (Jones (1974)).

En ce qui concerne le mûrissement d'Ostwald nous n'avons relevé aucune étude concernant le cas du sulfate de potassium.

La cinétique d'agglomération du sulfate de potassium en solution aqueuse a été étudiée par Mullin (Budz et Jones (1985)). Il présente des travaux au cours desquels il a observé, par microscopie optique, des agglomérats formés lors d'une cristallisation en réacteur ouvert. Il a pu ainsi mesurer le degré d'agglomération représentant le rapport $N_a/(N_a + N_c)$ où N_a est le nombre d'agglomérats et N_c le nombre de cristaux, pour mettre en évidence l'influence de la taille des cristaux et montrer que le degré d'agglomération augmente avec la fraction massique et la valeur de la sursaturation ; il cite des auteurs qui observent que la vitesse d'agglomération est maximum lorsque la vitesse de croissance est grande et les cristaux sont de petites tailles, alors qu'elle ne dépend plus de leur taille lorsque la sursaturation est faible.

Gohar (1986) décrit 3 techniques expérimentales (conductimétrie, turbidimétrie et granulométrie laser) qui lui permettent d'étudier la cinétique d'agglomération du sulfate de potassium qu'il identifie à une loi du 1er ordre.

II.) MODE OPERATOIRE

Comme il a été précisé dans le chapitre précédent, les études expérimentales se font en trois étapes :

- préparation d'une solution aqueuse saturée en sulfate de potassium par ajout de 11 g de poudre commerciale dans 90 cm³ d'eau permutée et agitée à une température maintenue constante ; la conductivité électrique moyenne de la solution saturée est de 71,6 mS à 20°C

- préparation de la suspension : une masse (de 0,015 g à 3,5 g) de phase solide broyée, dont les caractéristiques seront décrites plus bas, est introduite, en présence des ultrasons, dans 75 cm³ d'une solution saturée et agitée à une vitesse de 500 tr/min ; une régulation froide à 17,5°C permet de compenser la chaleur dégagée par les ultrasons en maintenant la température constante à 20°C
- mesure et enregistrement des paramètres expérimentaux caractéristiques : turbidité et conductivité électrique .

On obtient les courbes expérimentales typiques de la figure 1 qui représentent l'évolution de ces paramètres auxquels est associée la température, celle-ci montrant de légères perturbations dues à la manipulation des thermostats au début et à l'arrêt des ultrasons, les écarts de température n'excèdent pas 0,2°C.

III.) CARACTERISTIQUES DE LA PHASE SOLIDE

III.1.) PHASE SOLIDE INITIALE

Nous avons utilisé du sulfate de potassium R.P. Normapur de Prolabo de solubilité à 20°C égale à 110 g/l.

La solution aqueuse saturée a été préparée par dissolution de la poudre commerciale alors que la phase solide mise en suspension a été broyée au broyeur planétaire, ce qui lui confère une granulométrie suffisamment fine pour participer d'une façon appréciable au mûrissement d'Ostwald ; d'autre part, cette gamme de taille de particules rend le signal de turbidité très sensible à son évolution granulométrique dans la mesure où la taille moyenne des cristaux est proche de 1 µm. La poudre a été broyée à deux reprises pendant 30 min après avoir été séchée à l'étuve et mélangée.

Sa distribution granulométrique a été mesurée à l'aide du granulomètre à diffraction laser Malvern qui a montré que le modèle de répartition log-normal convenait à la distribution réelle : celui-ci mesure un diamètre moyen géométrique massique égal à 1,64 µm et un écart type géométrique de 2,98.

Une photo de la poudre au microscope électronique à balayage fait apparaître de nombreuses particules dont la taille est proche de 1 µm ou légèrement supérieure ainsi qu'une quantité relativement importante de particules de taille submicromique.

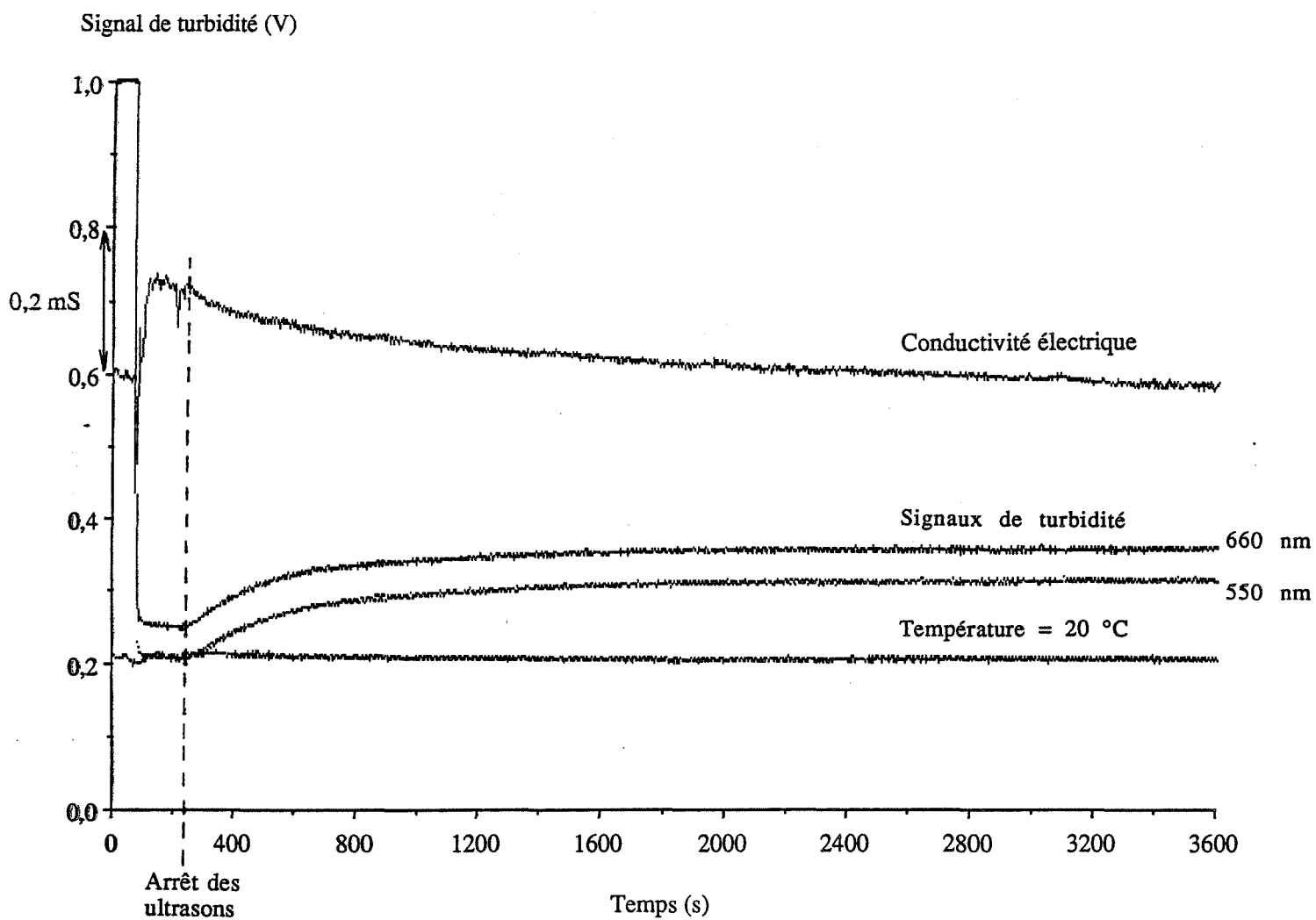
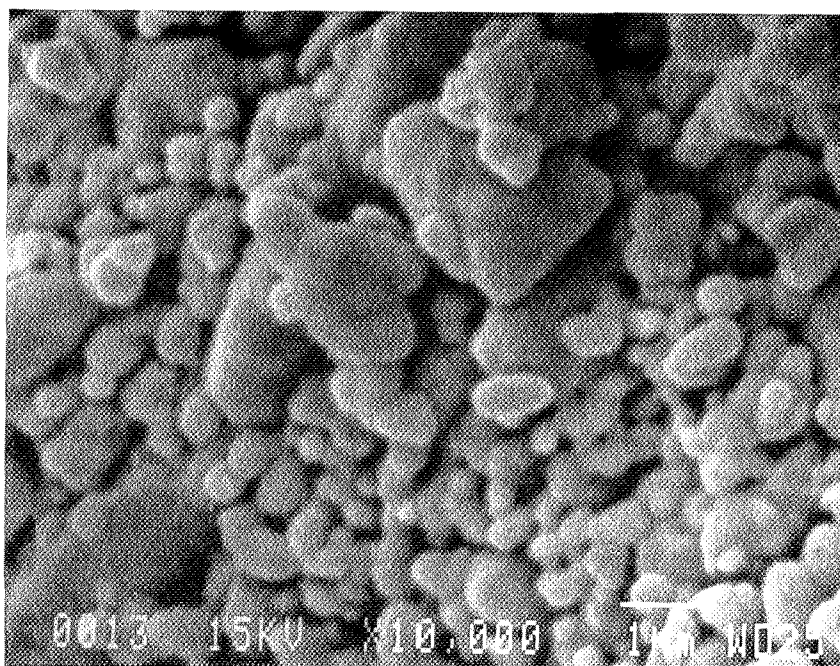


Figure 1 : Evolutions des signaux de turbidité, de conductivité électrique et de température, au cours de l'agglomération de 100 mg de sulfate de potassium broyé, dans 75 cm³ de solution saturée.



Photo, par microscopie électronique à balayage, d'une poudre broyée de sulfate de potassium

III.2.) MORPHOLOGIE DES AGGLOMERATS

Nous avons observé, au microscope optique, des échantillons recueillis à la fin de chaque expérience : un petit volume de la suspension (de 0,3 à 0,6 cm³) est prélevé sous agitation pour être déposé sur une lame de microscope. Les photos montrent des agglomérats ramifiés dont la taille est de l'ordre de 50 µm et formés de particules de 2 à 4 µm de diamètre. Même aux plus forts grossissements, il n'est plus possible d'observer les particules submicromiques visibles sur la poudre broyée.

IV.) TURBIDIMETRIE

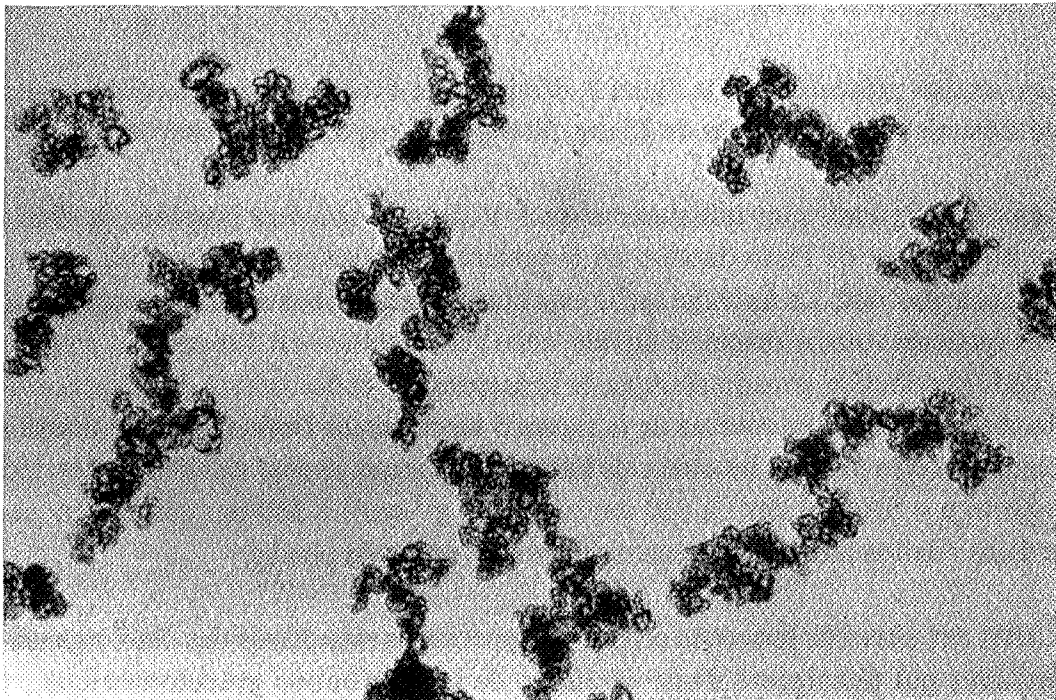
IV.1.) RESULTATS

Les courbes présentées sur la figure 2, décrivent les évolutions simultanées des deux signaux de turbidité mesurés pour des masses de 25 mg, 50 mg et 75 mg de poudre broyée.

Les deux signaux sont initialement de 1 V dans la solution limpide, ils diminuent très rapidement au moment de l'introduction de la poudre en présence des ultrasons et se stabilisent quelques instants plus tard. La turbidité qu'ils expriment alors, dépend de la concentration numérique en particules (pour un volume donné de liquide, cette concentration est directement proportionnelle à la masse), de la distribution granulométrique de la suspension et des indices de réfraction de la phase solide et la phase liquide. Les courbes de la figure 3 représentent l'influence de la masse de poudre sur la turbidité mesurée pendant les ultrasons lorsque les signaux se sont stabilisés; elles décrivent des droites de pente $p = 5,88 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 660 nm et $p = 6,7 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 550 nm qui mettent en évidence l'existence d'une relation affine entre cette turbidité et la masse de poudre.

L'arrêt des ultrasons provoque ensuite l'augmentation simultanée des deux signaux selon des profils similaires qui témoignent d'une évolution de la distribution granulométrique ; tout autre paramètre susceptible d'influencer la turbidité étant maintenu constant. La vitesse d'évolution de ces signaux qui est influencée par la masse de poudre, est d'abord assez grande, elle est plus faible au bout de quelques minutes pour devenir nulle après un intervalle de temps de l'ordre d'une heure.

La figure 4 montre que l'état final du système est caractérisé par une turbidité qui est, comme la turbidité initiale, proportionnelle à la masse de poudre introduite. La pente de la droite exprimant l'influence de la masse sur la turbidité finale est plus faible que celle obtenue avec la turbidité initiale ($4,3 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 660 nm, $4,7 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 550 nm) et décrit un état granulométrique qui peut être illustré par les photos présentées précédemment ; la suspension est alors constituée d'agglomérats volumineux ramifiés mais relativement compacts dans lesquels ont été intégrées les particules élémentaires. Cet état final peut être désaggloméré par une nouvelle intervention des ultrasons qui permettent aux signaux de turbidité de retrouver leur valeur initiale ; les courbes expérimentales de la figure 5 témoignent de la réversibilité du processus.



0 100 μm

Photo, par microscopie optique, d'agglomérats de sulfate de potassium en suspension aqueuse

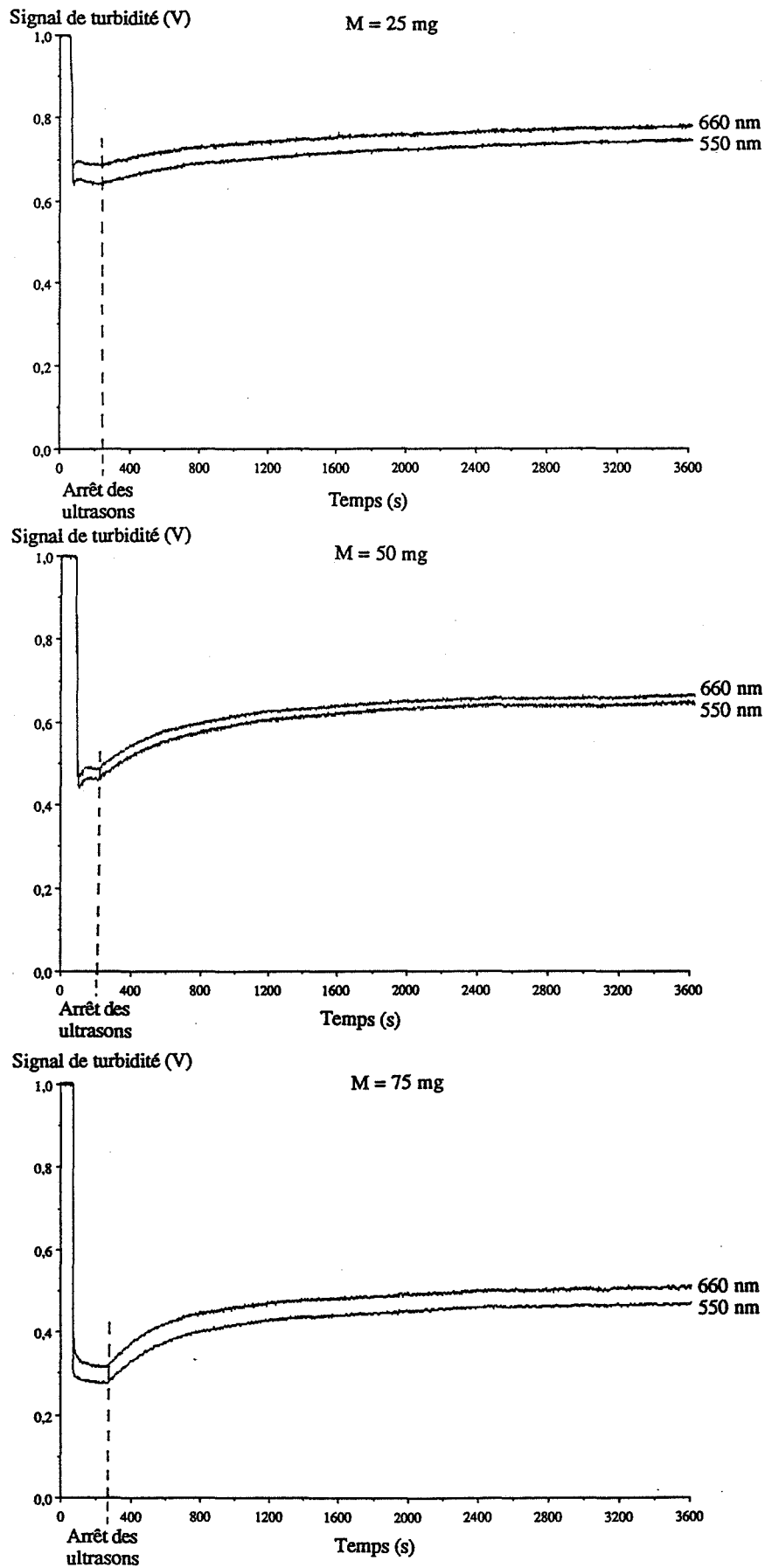
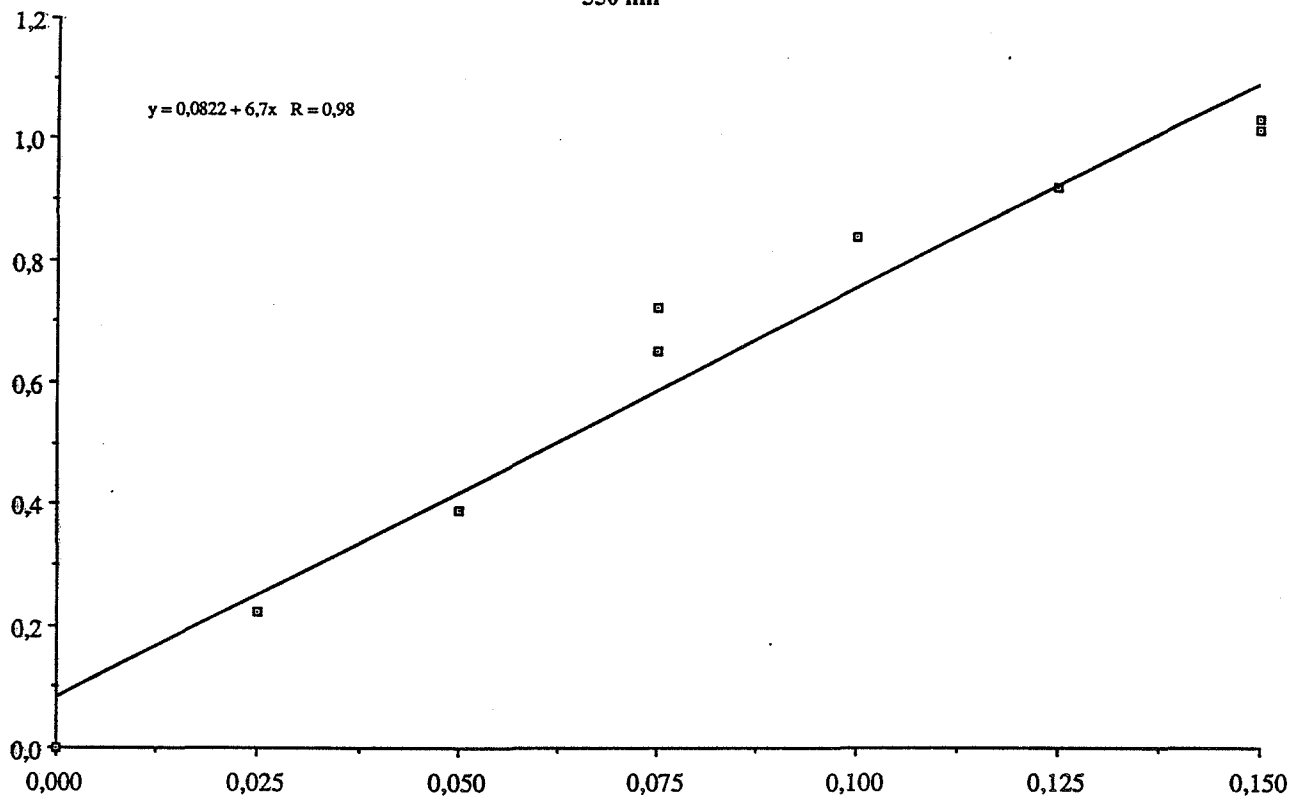


Figure 2 : Evolutions des signaux de turbidité au cours de l'agglomération d'une suspension de sulfate de potassium

Turbidité initiale (cm-1)

550 nm



Turbidite initiale (cm-1)

Masse (g)

660 nm

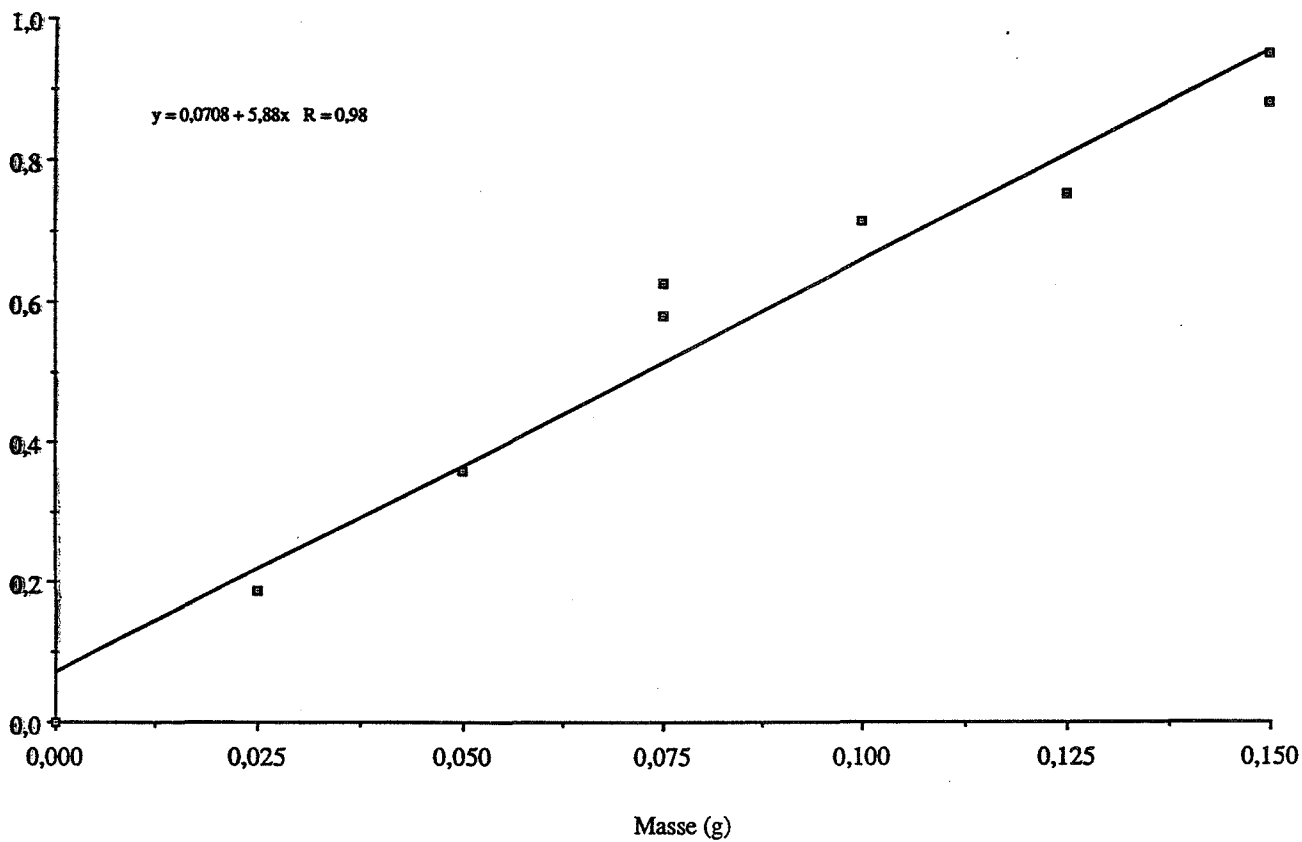
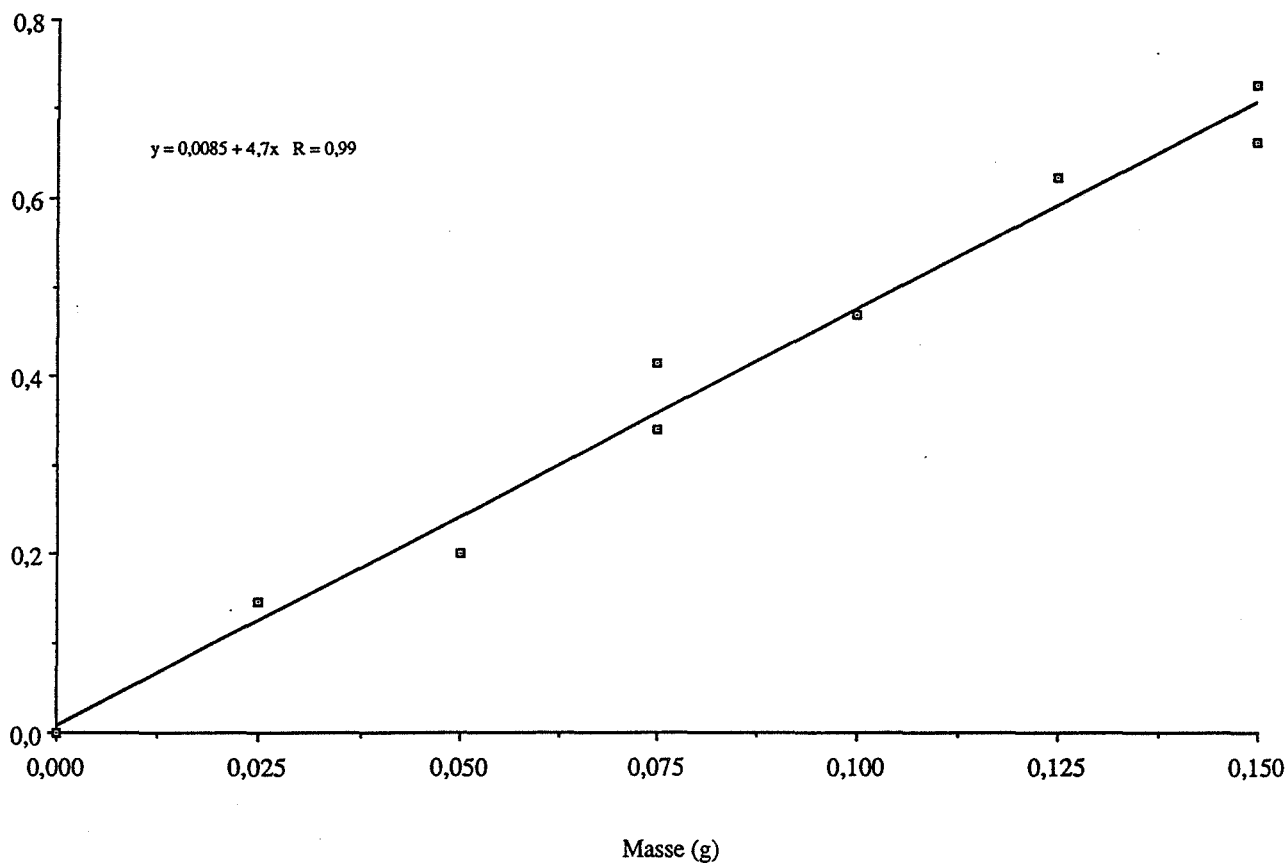


Figure 3 : Influence de la masse de poudre sur la turbidité initiale, à deux longueurs d'onde : 550 nm, 660 nm

Turbidité finale (cm-1)

550 nm



Turbidité finale (cm-1)

660 nm

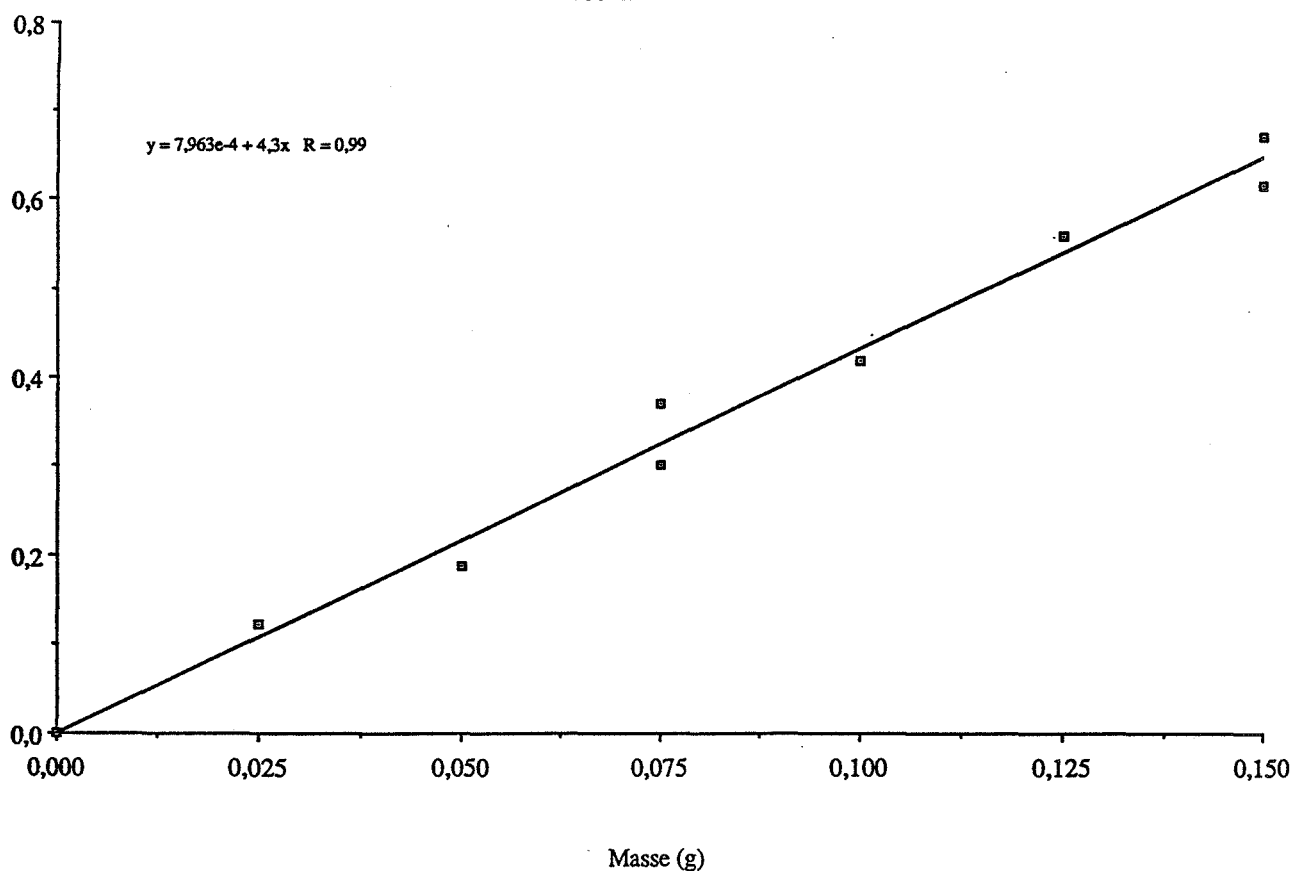


Figure 4 : Influence de la masse de poudre sur la turbidité finale, à deux longueurs d'onde : 550 nm, 660 nm

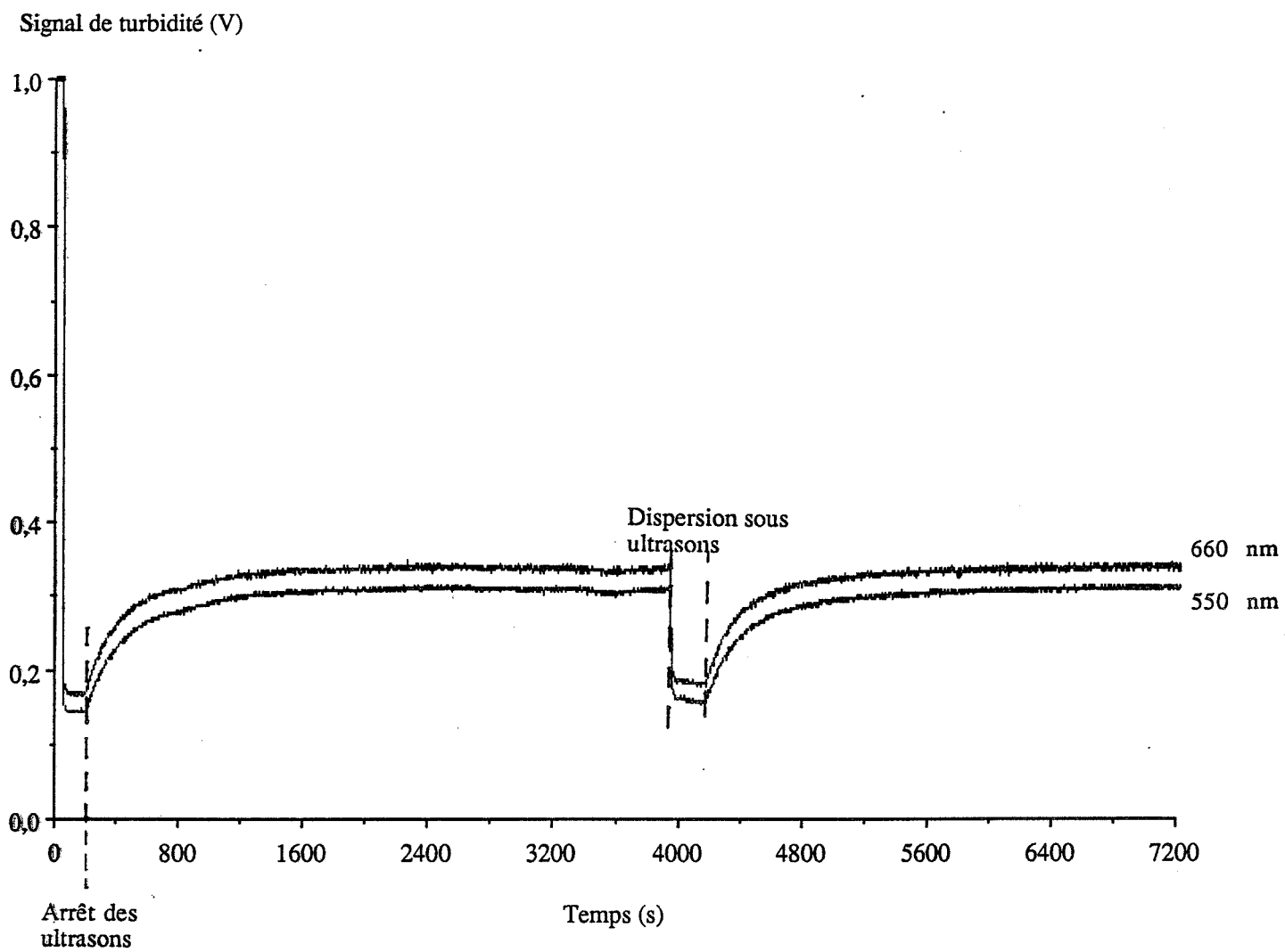


Figure 5 : Courbes expérimentales décrivant la réversibilité du processus d'agglomération

IV.2.) INTERPRETATIONS

IV.2.1.) Mesures sous ultrasons

Comme il a été précisé dans le chapitre précédent, les ultrasons permettent de disperser une phase solide introduite dans un liquide par la propagation de phénomènes de cavitations. On met à profit ces propriétés pour séparer les cristaux de sulfate de potassium rassemblés dans des amas qui ont pu se former au cours du broyage, ainsi que pour empêcher leur agglomération ultérieure.

Dès que les signaux de turbidité se stabilisent, on peut considérer que la suspension est totalement dispersée et qu'elle est dans un état granulométrique qui sera préservé tant que les ultrasons sont maintenus.

La relation de proportionnalité observée entre la masse de poudre introduite et la turbidité mesurée sous ultrasons est, d'autre part, significative de cet état, la théorie de Mie montrant, en effet, que la turbidité d'une suspension de granulométrie donnée est proportionnelle à la concentration en particules ; cette propriété nous avait d'ailleurs permis d'étalonner les phototrodes avec des suspensions de latex.

IV.2.2.) Cinétique d'agglomération

Plusieurs remarques nous incitent à attribuer l'évolution de la turbidité observée à la fin des ultrasons à l'intervention du processus d'agglomération :

- l'arrêt des ultrasons est suivi, d'une façon systématique, par une augmentation des signaux de turbidité
- la vitesse d'évolution de ces signaux augmente avec la concentration en particules
- une augmentation des signaux de turbidité traduit une baisse de la turbidité et, donc, un éclaircissement de la suspension.

En effet, en arrêtant les ultrasons, on libère le processus d'agglomération qui ne pouvait se développer en leur présence et on provoque une diminution du nombre des particules responsable de l'éclaircissement de la suspension ; on sait que sa cinétique est étroitement liée à la concentration en particules.

D'autre part, la réversibilité du processus que l'on a mis en évidence en faisant intervenir une nouvelle fois les ultrasons montre que les particules élémentaires n'ont pas perdu leur identité et confirme ainsi que seul le processus d'agglomération a pu être responsable de l'évolution des signaux observée.

Une étude réalisée dans le chapitre précédent a permis d'exprimer une relation entre l'évolution de la concentration numérique en particules d'une suspension en cours d'agglomération et l'évolution de la turbidité correspondante; elle a montré que, pour une suspension monodispersée dont les cristaux ont une taille située dans la zone du maximum de diffusion, on pouvait en déduire les caractéristiques cinétiques du processus d'agglomération. La courbe de la figure 6 qui décrit l'influence du diamètre caractéristique d'une phase solide monodispersée (75 mg dans 75 cm³) sur la turbidité, indique que le maximum de diffusion concerne les particules dont le diamètre est compris entre 0,5µm et 2,5µm .

Or, le fait que la poudre broyée que nous utilisons dans nos mesures n'est pas monodispersée nous amène à prendre en compte l'influence de sa répartition granulométrique.

On peut tenir compte de la polydispersité d'une manière rigoureuse dans le cadre d'une simulation qui étudierait successivement chaque tranche granulométrique (voir annexe).

Nous proposons tout d'abord une approche simplifiée qui tient compte d'une particularité de la turbidité de la suspension étudiée. La figure 7 représente la contribution, par rapport à la turbidité globale, de chaque classe granulométrique d'une masse de poudre égale à 75 mg, pour la courbe A, et les contributions cumulées, pour la courbe B ; la phase solide polydispersée est caractérisée par la distribution mesurée au granulomètre laser :

$$\bar{d} = 1,64 \mu\text{m} \quad \text{et} \quad \sigma = 2,98$$

Cette représentation montre que 65 % de la turbidité totale est due à une classe de particules de diamètre compris entre 0,5 µm et 2,5 µm dont le comportement vis-à-vis de l'agglomération aura une influence prépondérante sur la turbidité de la suspension.

Nous allons donc nous intéresser à l'évolution de cette tranche du fait du processus d'agglomération. Divers types de phénomènes peuvent être envisagés selon la nature des particules qui rentrent en contact :

- a) Agglomération mutuelle des particules de diamètre inférieur à 0,5 µm
- b) Agglomération des particules de diamètre inférieur à 0,5 µm avec les particules de la classe [0,5-2,5]
- c) Agglomération des particules de la classe [0,5-2,5] avec des particules de diamètre supérieur à 2,5 µm
- d) Agglomération mutuelle des particules de la classe [0,5-2,5].

Seuls ces quatre types de collisions sont susceptibles de faire varier la population de la tranche [0,5-2,5] et, par voie de conséquence, d'affecter la turbidité dont elle est responsable.

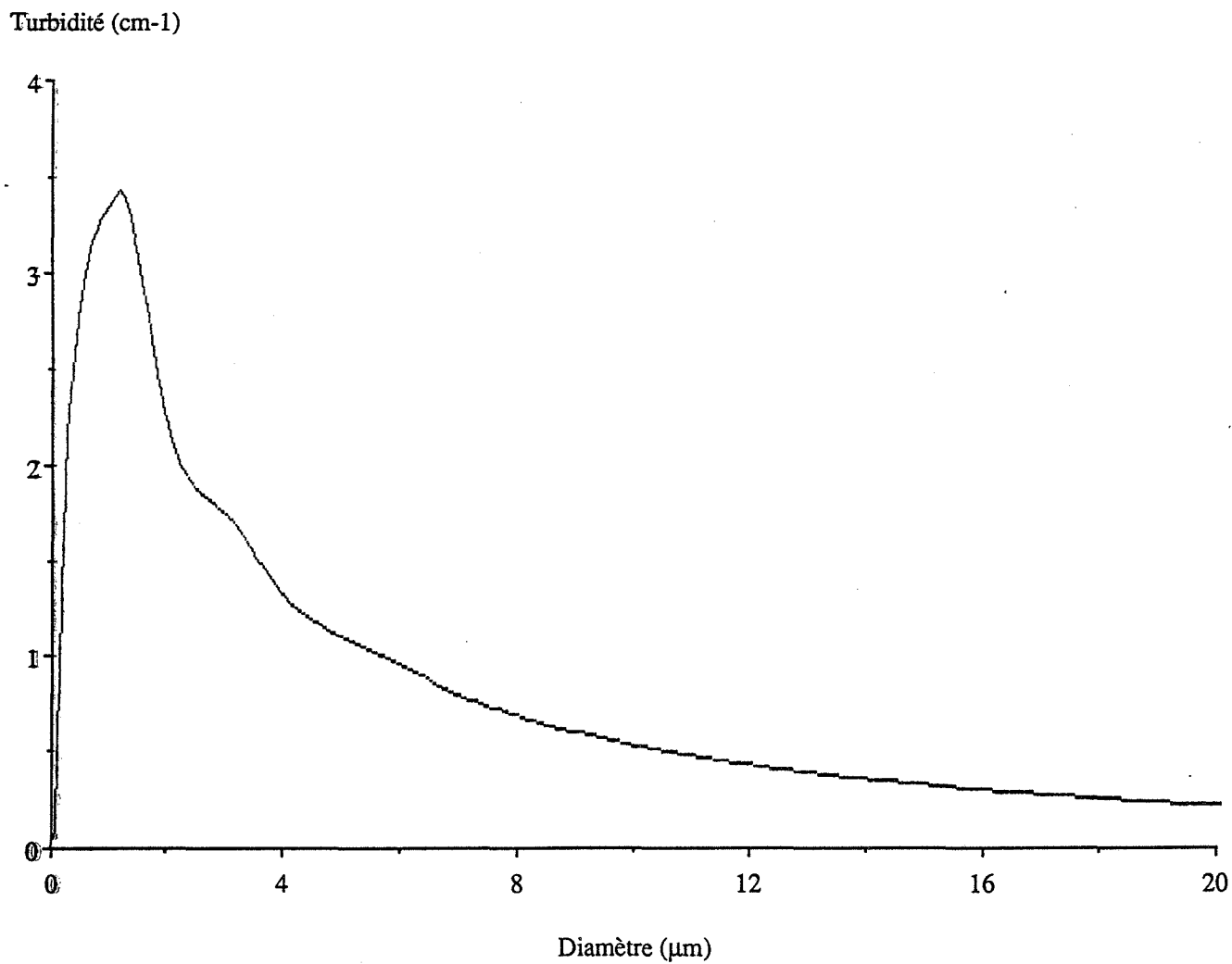
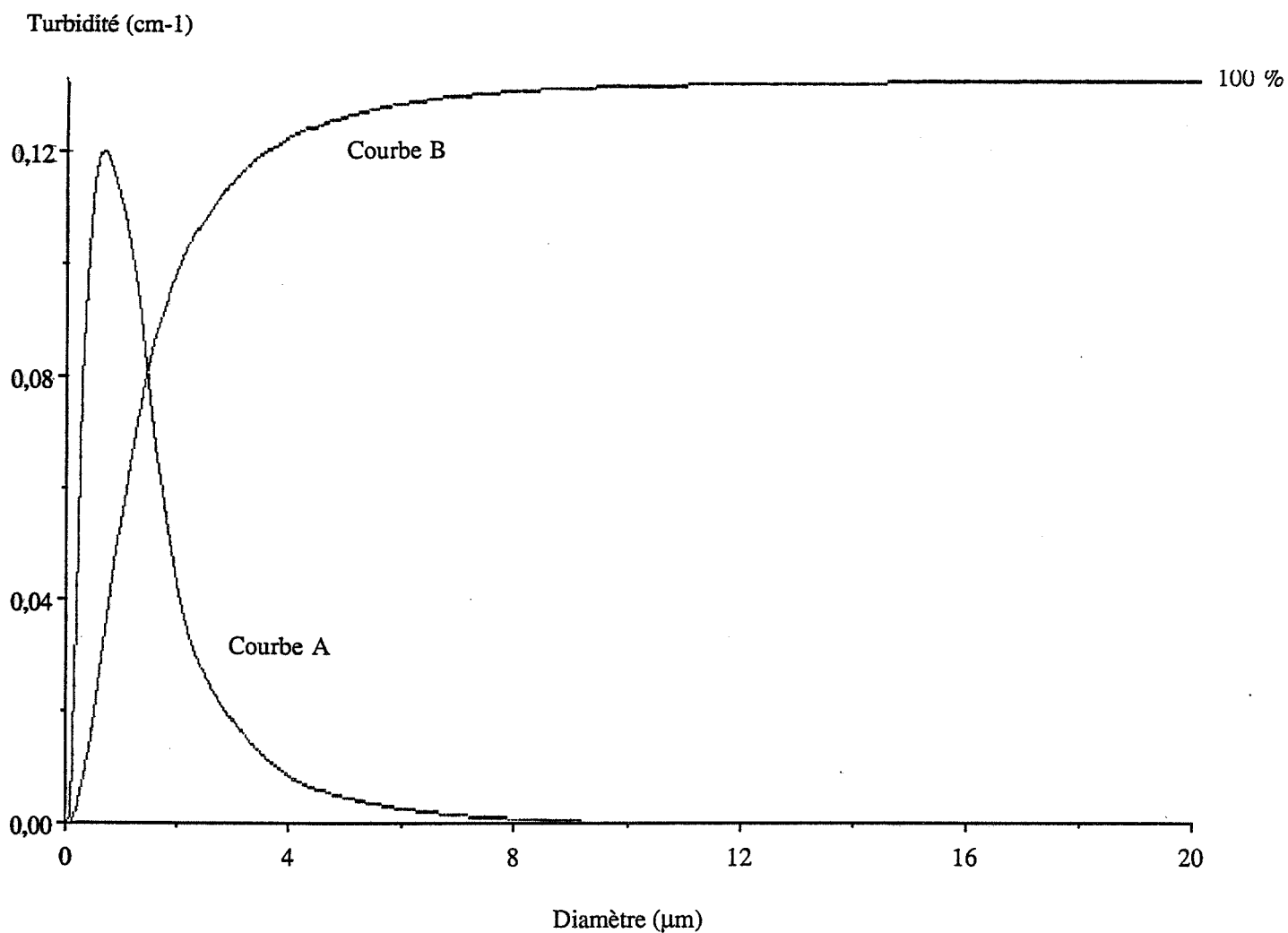


Figure 6 : Influence, à masse constante ($M = 75$ mg), du diamètre des particules d'une suspension monodispersée de sulfate de potassium, sur la turbidité



**Figure 7 : Courbe A : turbidité des différentes classes granulométriques d'une distribution lognormale ($d_m = 1,64 \mu\text{m}$, $\sigma = 2,98$) pour une suspension de sulfate de potassium ($M = 75\text{mg}$)
 Courbe B : Contributions cumulées (0 à 100 %) par rapport à la turbidité globale**

Cas a) :

On montre dans une étude réalisée à partir de mesures de conductivité électrique que nous décrirons plus loin, que les particules les plus fines s'agglomèrent préférentiellement avec des particules de taille plus importante qui sont probablement les très nombreuses particules de la classe [0,5-2,5] ; il semble donc que la situation a) se rencontre très peu.

Cas b) :

Cette situation qui met en présence des particules de taille très différente formera des agglomérats qui resteront dans la tranche [0,5-2,5] sans modifier la turbidité de la suspension.

Cas c) :

La situation c) est peu significative du fait de la très faible proportion des particules de taille supérieure à 2,5 μm .

Cas d) :

Cette dernière situation est, finalement, la seule susceptible de modifier la turbidité de la suspension par diminution de la proportion en particules de la tranche [0,5-2,5] qui forment des agglomérats de taille supérieure à 2,5 μm .

On voit donc dans le cadre de cette représentation simplifiée, que le système se comporte comme une suspension monodispersée de particules dont le diamètre serait compris entre 0,5 et 2,5 μm .

Il faut noter que le choix de la tranche [0,5-2,5] est guidé par la nécessité d'utiliser une classe granulométrique très étroite ayant une influence prépondérante sur la turbidité.

Mesure de l'ordre et de la constante cinétique d'agglomération :

L'étude que nous avons consacrée au cas des systèmes monodispersés a permis d'établir une relation entre la variation de turbidité initiale et la masse de solide, pour une suspension de granulométrie uniforme dont les cristaux ont un diamètre de l'ordre du micromètre (suspension très diffusante). Le comportement dynamique des signaux par rapport à l'agglomération étant identique pour chacune des deux longueurs d'onde, nous ne nous intéresserons qu'aux mesures de turbidité réalisées à 660 nm :

$$\left[-\frac{dT}{dt} \right]_0 = k_a \frac{p}{K_1^{(a-1)}} M^a \quad (1)$$

- avec : T : Turbidité de la suspension (660 nm) ; $[dT/dt]_0$ représente la pente de la tangente à l'origine de la courbe $T = f(t)$
- M : Masse de poudre
- k_a : Constante cinétique d'agglomération
- a : Ordre cinétique d'agglomération
- p : Pente de la droite $T_i = f(M)$ où T_i représente la turbidité initiale, c'est-à-dire la turbidité mesurée à la fin de la dispersion de la poudre sous ultrasons
- K_1 : Coefficient de proportionnalité entre la masse et la concentration numérique en particules ; $K_1 = (\pi \rho d^3 V)/6$ pour une répartition monodispersée de cristaux de diamètre d en suspension dans un volume V de liquide , ρ représente la masse volumique de la phase solide.

C'est l'agglomération mutuelle des particules de la classe [0,5-2,5] qui va permettre la variation de turbidité. Or, comme nous l'avons précisé plus haut, tous les agglomérats formés n'ont pas, nécessairement, une taille suffisante pour quitter cette classe. Si ils y restent, on peut considérer que la turbidité n'a pas changé (la turbidité due à l'agglomérat est égale à la somme des turbidités dues aux particules élémentaires), si ils en sortent la courbe de la figure 6 montre que leur contribution est faible et ce d'autant plus qu'ils sont très peu nombreux dans les premiers instants.

Une simulation du processus d'agglomération exprimée en terme de turbidité a été réalisée afin de justifier la validité de cette étude cinétique (annexe) ; elle a permis de calculer la proportion Φ d'agglomérats qui quittent effectivement la classe [0,5-2,5] dans les premiers instants : $\Phi = 25 \%$.

On peut corriger l'équation cinétique d'agglomération en tenant compte de Φ :

$dN/dt = -\Phi k_a N^a$, N représentant la concentration numérique en particules.

La turbidité étant proportionnelle au nombre de particules, la correction sur la relation (1) sera du même type :

$$\left[-\frac{dT}{dt} \right]_0 = \Phi k_a \frac{p}{K_1^{(a-1)}} M^a \quad (2)$$

Dans cette expression, deux paramètres doivent être adaptés à l'interprétation du comportement de la classe [0,5-2,5] : p et K_1 .

p représente le rapport de proportionnalité entre la turbidité totale initiale et la masse de poudre introduite ; or, nous avons déjà précisé que la contribution de cette classe à la turbidité était de

65 % alors que le spectre granulométrique montre qu'elle représente 49 % de la masse totale. Ainsi, la relation de proportionnalité devient :

$$65 \% T_i = p_m 49 \% M, \text{ avec } p_m, \text{ la pente mesurée ; } p = 0,75 \text{ } p_m = 4,43 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ à } 660 \text{ nm.}$$

Le calcul de K_1 nécessite de connaître le diamètre des particules concernées, qui est représenté par le diamètre moyen numérique d_m de la classe [0,5-2,5] et que l'on peut calculer à partir de la répartition granulométrique massique : si $L(D)$ représente la fonction log-normale de D , on trouve par le calcul :

$$d_m = \frac{\sum_{0,5}^{2,5} \frac{L(D)}{D^2}}{\sum_{0,5}^{2,5} \frac{L(D)}{D^3}} = 0,76 \mu\text{m} \quad (3)$$

En tenant compte du pourcentage massique représenté par cette classe :

$$K_1 = \frac{1}{0,49} \frac{\pi \rho d_m^3 V}{6} \quad (4)$$

| | | | |
|--------|-------------------------------|---|--|
| avec : | $\rho = 2,662 \text{ g/cm}^3$ | } | $K_1 = 9,4 \cdot 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ |
| | $d_m = 0,76 \mu\text{m}$ | } | |
| | $V = 75 \text{ cm}^3$ | } | |

Si, en portant $\ln(-dT/dt)_0$ en fonction de $\ln(M)$ on obtient une droite, il sera possible de calculer l'ordre d'agglomération à partir de sa pente et la constante cinétique à partir de son ordonnée à l'origine.

La courbe de la figure 8 met effectivement en évidence cette droite avec une pente égale à 2 et une ordonnée à l'origine $A = -1,87$.

Le processus d'agglomération décrit par les mesures de turbidité est donc caractérisé par un ordre 2 et une constante cinétique :

$$k_a = \frac{K_1}{p \times 0,25} \exp(A) = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

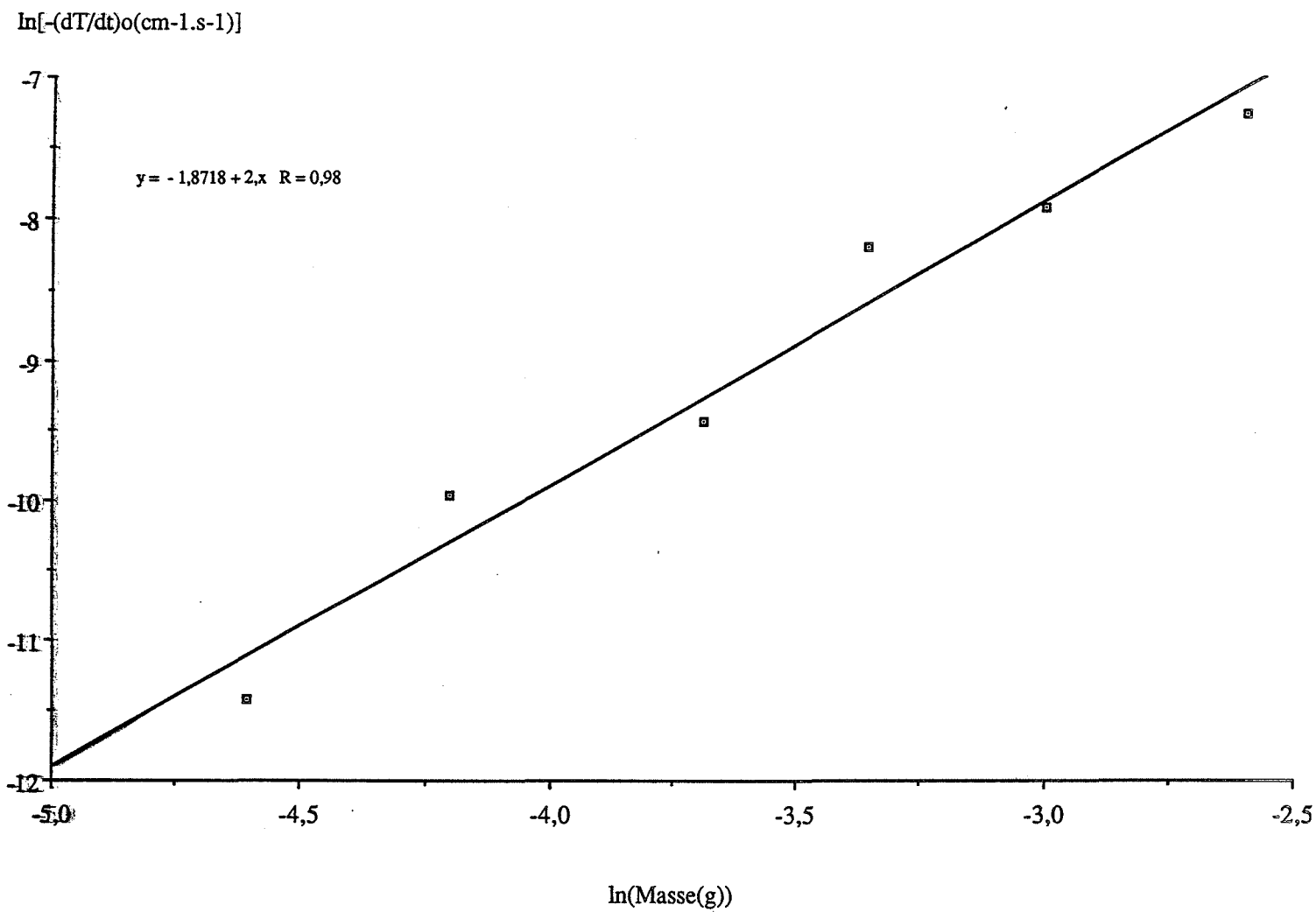


Figure 8 : Mesure de l'ordre et de la constante cinétique d'agglomération, dans une suspension de sulfate de potassium

L'existence de l'ordre 2 avait été mis en évidence par Smoluchowski dans son modèle cinétique d'agglomération ; il signifie que les agglomérats se forment à la suite de chocs binaires entre des particules de la classe granulométrique [0,5 - 2,5].

Il est hasardeux d'estimer la cinétique du processus dans les instants qui suivent les conditions initiales, en effet les propriétés diffusantes des agglomérats de forme plus ou moins complexe deviennent délicates à interpréter et leur influence risque de ne plus être négligeable.

On peut toutefois remarquer que l'augmentation des signaux s'atténue, ce qui indique que la vitesse d'agglomération diminue et devient nulle après un intervalle de temps de l'ordre d'une heure : le système a atteint un état granulométrique visualisé par la photo de la page 104.

L'existence de cet état final constitué d'agglomérats de taille relativement uniforme dans lesquels ont été intégrées toutes les particules de la classe [0,5-2,5] semble en contradiction avec l'hypothèse qui considère le fractionnement comme négligeable.

En effet, si on suppose une cinétique d'agglomération sans fractionnement, cela implique que le système évolue vers la formation d'un seul agglomérat dans une suspension de turbidité nulle (des signaux égaux à 1 V). Négliger le fractionnement dans les premiers instants du processus est justifié par l'existence de forces interparticulaires à courte distance (force de Van der Waals) très intenses qui ne permettent pas aux contraintes hydrodynamiques (chocs) de séparer les particules. Par contre, on peut concevoir que des agglomérats volumineux et ramifiés qui se sont formés par la suite sont beaucoup plus fragiles et ont tendance à se casser pour former des agglomérats dont la taille est uniquement limitée par les contraintes mécaniques. En fait, l'hypothèse cinétique est valable mais les conditions expérimentales nécessitent la prise en compte de paramètres qui apparaissent en fin de mesure concernant plus spécifiquement les agglomérats qui se sont formés et en particulier leur fragilité par rapport à l'agitation de la suspension et aux chocs.

Seule l'action des ultrasons permet de libérer les particules élémentaires par fractionnement des agglomérats. Les courbes de la figure 5 montre effectivement la réversibilité du processus en mettant en évidence le retour des signaux à leur valeur initiale lorsque la suspension est soumise aux ultrasons.

V.) CONDUCTIMETRIE

V.1.) RESULTATS

Les 3 courbes de la figure 9 qui sont caractéristiques de l'ensemble des courbes expérimentales que nous avons obtenu représentent l'évolution du signal de conductivité en fonction du temps pour des masses de poudre broyée égales à 100 mg, 500 mg et 1,5 g, introduites dans 75 cm³ de solution saturée.

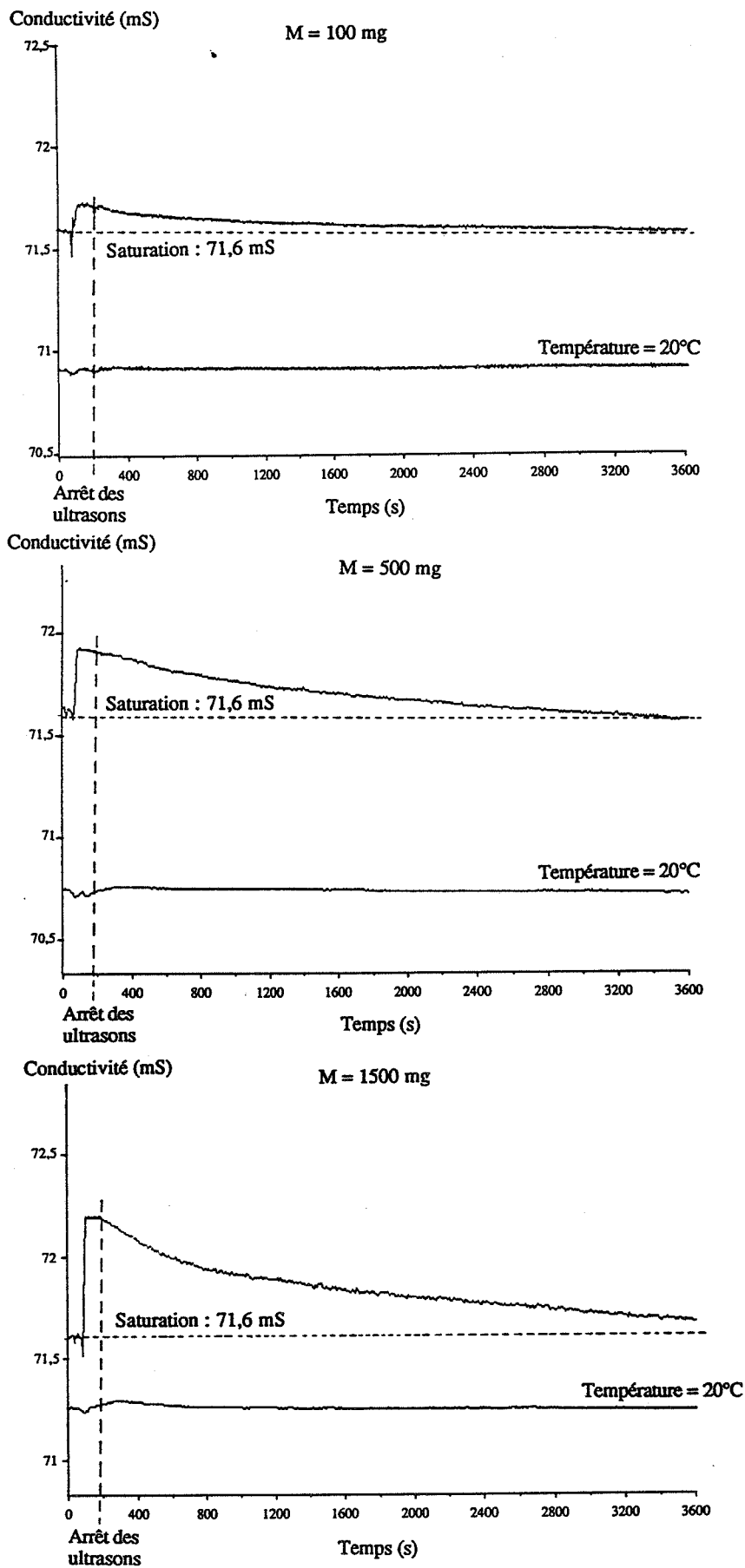


Figure 9 : Evolution de la conductivité électrique en solution, au cours de l'agglomération d'une suspension de sulfate de potassium

Elles décrivent une augmentation pratiquement instantanée de la conductivité électrique de la solution au moment de l'introduction de la poudre broyée, qui traduit un phénomène de sursaturation ; la sursaturation représentant l'écart, pour une température donnée, de la concentration en espèce dissoute par rapport à la solution saturée.

La conductivité se stabilise ensuite à un niveau de sursaturation qui peut être conservé tant que les ultrasons sont maintenus et qui est nettement influencé par la masse de solide : 0,13 mS (0,2 g/l) pour 100 mg, 0,4 mS (0,6 g/l) pour 500 mg et 0,66 mS (1 g/l) pour 1500 g.

La figure 10 représente l'influence de la masse de solide sur la sursaturation exprimée en g/l et a été réalisée pour des masses comprises entre 100 mg et 3,5 g ; elle laisse apparaître deux parties :

- $M < 2,5$ g : la sursaturation augmente régulièrement avec la masse
- $M > 2,5$ g : la sursaturation est indépendante de la masse et devient constante ; la sursaturation maximale est de 1,56 g/l

A l'issue des ultrasons, le comportement de la conductivité de la solution est similaire à celui que nous avons observé à propos des signaux de turbidité dans l'étude précédente : l'arrêt des ultrasons est systématiquement suivi d'une chute de conductivité, celle-ci évoluant ensuite vers la valeur de saturation à une vitesse augmentant avec la masse.

La courbe décrite sur la figure 11 montrant l'évolution simultanée des signaux de turbidité avec la conductivité fait apparaître une différence très importante : une nouvelle mise en service des ultrasons ne perturbe que très peu le signal de conductivité (perturbations essentiellement dues aux écarts de température qui accompagnent les ultrasons) alors que les signaux de turbidité retrouvent leur valeur initiale pour suivre une nouvelle évolution identique à la précédente.

V.2.) INTERPRETATIONS QUALITATIVES

Les phénomènes de sursaturation que l'on observe durant l'introduction de la poudre sont caractéristiques du mûrissement d'Ostwald qui apparaît lorsque l'on met en présence une solution aqueuse saturée et une phase solide polydispersée dans laquelle les grains de taille et de solubilité différente induisent des processus de dissolution-croissance.

Le mûrissement n'est pas perturbé par l'agglomération qui ne peut pas se manifester sous ultrasons. Par contre, l'intervention de l'agglomération consécutive à l'arrêt des ultrasons a pour conséquence de modifier les caractéristiques granulométriques du système et de perturber ainsi l'état pseudo-stationnaire du mûrissement que l'on observait auparavant.

Sursaturation (g/ l)

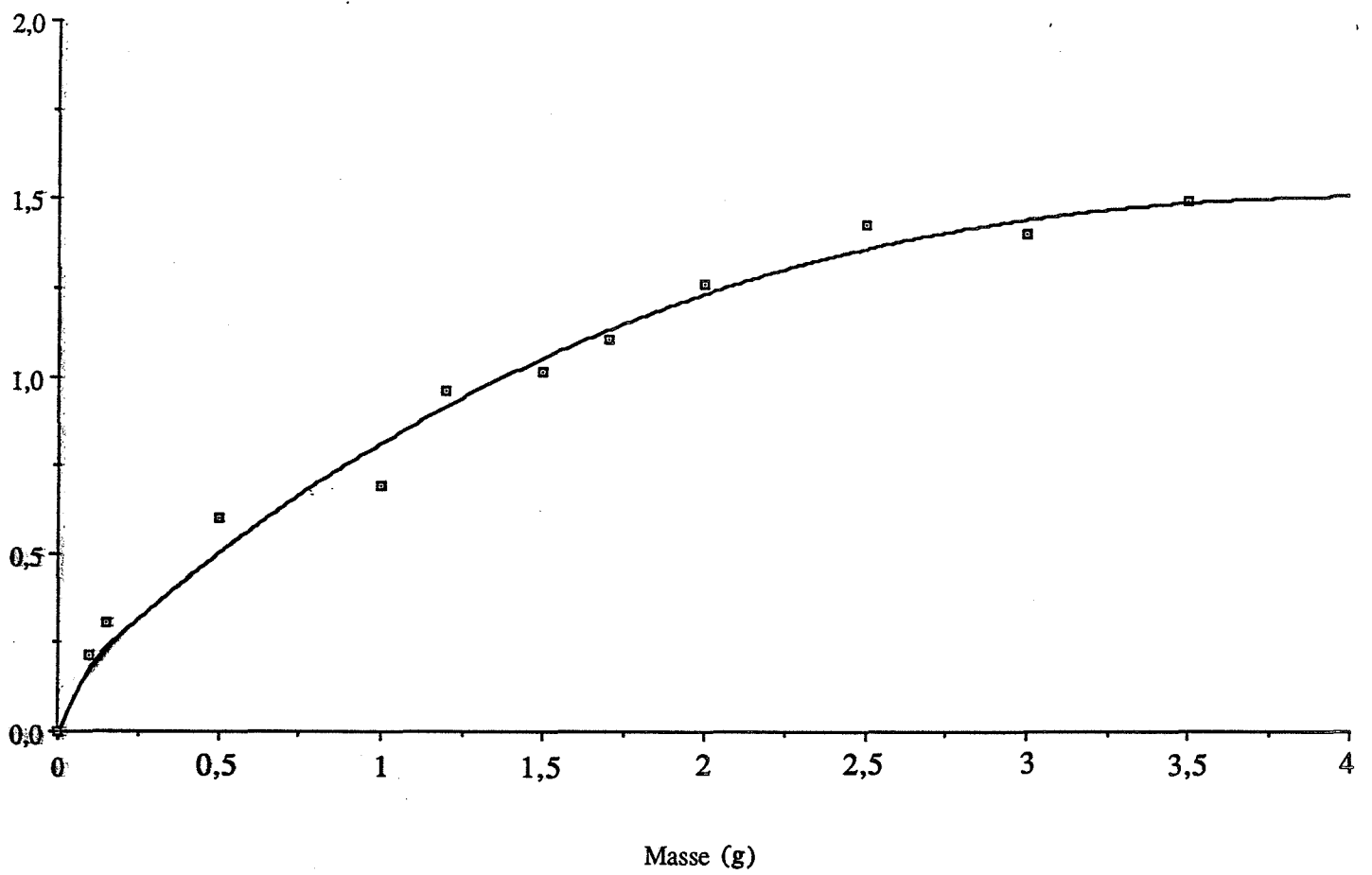


Figure 10 : Influence de la masse de phase solide sur la sursaturation

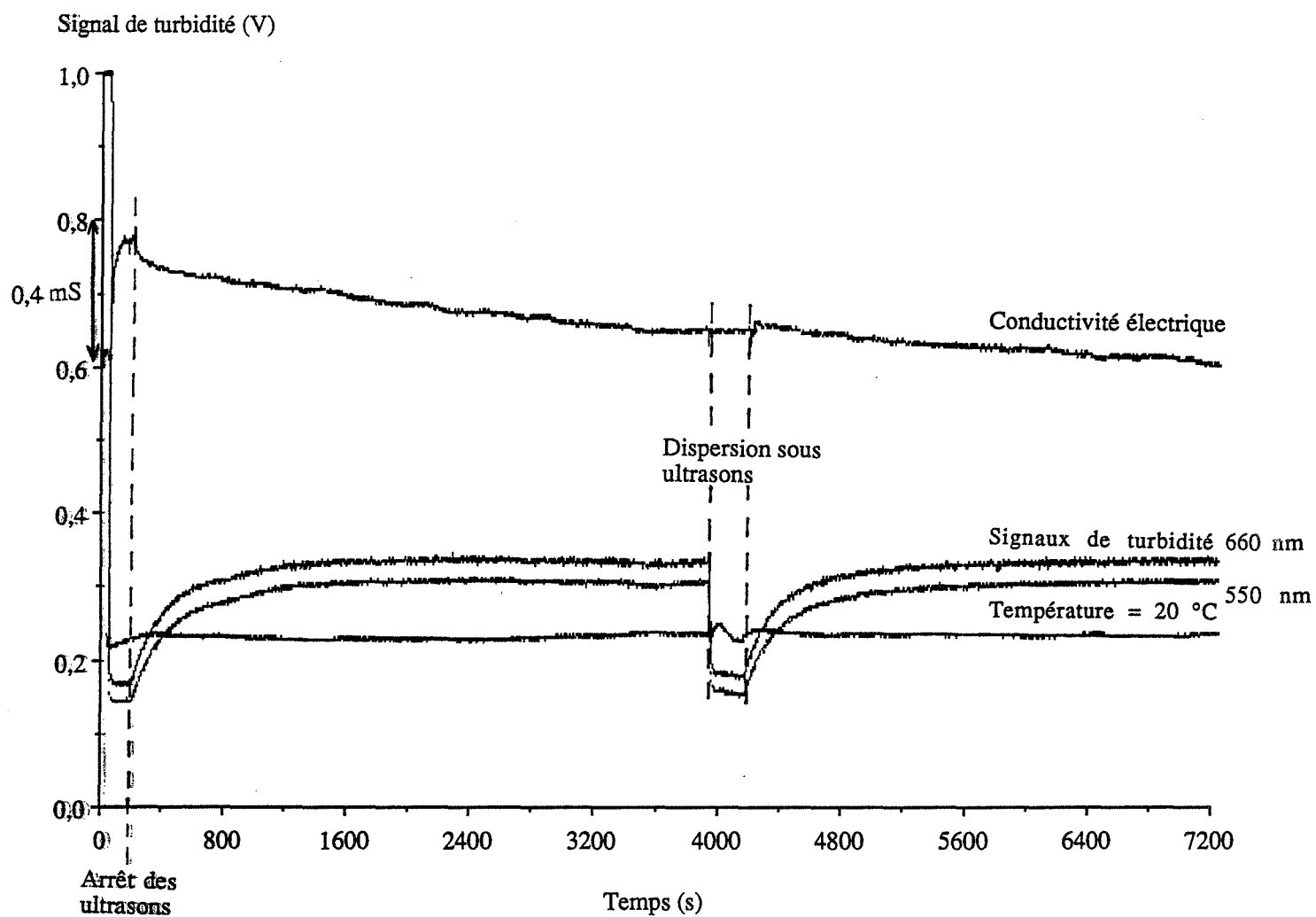


Figure 11 : Influence des ultrasons sur les signaux de conductivité et de turbidité au cours de l'agglomération d'une suspension de sulfate de potassium

L'influence de l'agglomération se manifeste donc par un retour plus rapide à l'état d'équilibre et par une évolution asymptotique de la conductivité vers la valeur de saturation.

Il semble d'autre part que le processus d'agglomération identifié par les mesures de conductivité électrique en solution ne soit pas un phénomène réversible contrairement à ce qu'on a pu observer avec les mesures de turbidité.

V.3.) MODELE CINETIQUE DE MURISSEMENT-AGGLOMERATION

Le but de cette étude est de développer un modèle théorique permettant d'interpréter les résultats conductimétriques d'un point de vue cinétique en prenant en compte les processus de mûrissement d'Ostwald et d'agglomération.

V.3.1.) Mûrissement d'Ostwald en système fermé

Comme cela a été précisé dans le chapitre 1 la force motrice du mûrissement a son origine dans la dépendance à l'égard du rayon de courbure de l'interface, de la concentration d'équilibre entre une solution et une particule solide ; la relation de Gibbs-Kelvin (ou Ostwald-Freundlich) décrit la relation solubilité-taille d'une particule supposée sphérique :

$$C_e(r) = C_e(r = \infty) \exp \left[\frac{2 v_m \gamma}{r R T} \right] \quad (5)$$

avec : C_e : solubilité d'une particule de rayon r
 $C_e(r = \infty)$: solubilité d'une particule de rayon infini
 v_m : volume molaire du sel
 γ : tension superficielle de l'interface solide-liquide.

Nous allons nous intéresser au cas d'une phase solide dont la distribution granulométrique est représentée par un ensemble de classes i qui contient N_i particules de rayon r_i par unité de volume.

Bilan matière :

Les échanges entre les deux phases s'effectuent dans la limite de la conservation de la quantité totale de matière, la concentration $C(t)$ ainsi que le rayon $r_i(t)$ des cristaux de la classe i sont liés, à chaque instant, par l'équation de bilan :

$$\frac{M_0}{\rho v_m V} + C(0) = \frac{4}{3} \frac{\pi}{v_m} \sum_i N_i r_i^3(t) + C(t) \quad (6)$$

où M_0 représente la masse initiale de phase solide et $C(0)$ la concentration de la solution avant l'ajout de la poudre de sulfate de potassium de masse volumique ρ ; on considère que le nombre de particules est suffisamment important pour rester inchangé au cours du mûrissement et que seule leur taille subit des variations.

Cette même équation peut s'écrire sous la forme différentielle :

$$\frac{dC(t)}{dt} + \frac{4\pi}{v_m} \sum_i N_i r_i^2(t) \frac{dr_i(t)}{dt} = 0 \quad (7)$$

Lois cinétiques de dissolution croissance :

En accord avec les références bibliographiques, les lois cinétiques de dissolution croissance du K_2SO_4 peuvent être décrites par les équations :

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = K_2 [C(t) - C_e(r_i)] \quad (8)$$

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = K_3 [C(t) - C_e(r_i)]^g \quad (9)$$

où K_2 et K_3 sont les constantes cinétiques et g l'ordre de la cinétique de croissance.

Conditions initiales :

Avant l'introduction de la phase solide, la concentration de la solution est égale à la concentration de saturation qui correspond à la solubilité du sel pour des particules de rayon infini :

$$C(0) = C_e(r = \infty)$$

La distribution granulométrique de la poudre broyée de sulfate de potassium a été mesurée :

$$r_i(0) = r_i^0 ; N_i(0) = N_i^0$$

Evolution de la concentration en fonction du temps :

Dans les premiers instants qui suivent la mise en présence de la phase solide avec la solution saturée toutes les particules commencent à se dissoudre, provoquant ainsi l'augmentation de la concentration de la solution ; le phénomène de sursaturation que l'on observe alors est prévu par l'équation (7).

Les études expérimentales ont mis, d'autre part, en évidence un maximum de concentration dont on peut décrire les caractéristiques en annulant dC/dt dans l'équation (7) et en introduisant les équations (8) et (9) ; on note C_{Max} la concentration maximum :

$$K_2 \sum_j N_j r_j^2 [C_{Max} - C_e(r_j)] + K_3 \sum_k N_k r_k^2 [C_{Max} - C_e(r_k)]^g = 0 \quad (10)$$

(les indices j concernent les cristaux qui se dissolvent et les indices k , ceux qui croissent).

En s'inspirant des travaux de Randolph (1970) et de Tavaré (1984) on prend $g = 1$ et $K_2 = K_3$.

Ainsi :

$$C_{MAX} \sum_i N_i r_i^2 = C_e(r = \infty) \sum_i N_i r_i^2 \exp \left[\frac{2 v_m \gamma}{r_i R T} \right] \quad (11)$$

Les expériences se déroulant dans des conditions de faible sursaturation, on peut simplifier l'expression précédente en supprimant le terme $(2 v_m \gamma)/RT$ très petit devant $r_i(t)$ pour toute classe i :

$$C_{MAX} \approx C_e(r = \infty) \left[1 + \frac{2 v_m \gamma}{R T} \frac{\sum_i N_i r_i}{\sum_i N_i r_i^2} \right] \quad (12)$$

Le rapport :

$$\frac{\sum_i N_i r_i^2}{\sum_i N_i r_i}$$

est assimilable à un rayon moyen que nous appellerons rayon de Gibbs-Kelvin .

Le rayon de Gibbs-Kelvin, r_{GK} , est égal à :

$$r_{GK} = \frac{\sum_i N_i r_i^2}{\sum_i N_i r_i} \quad (13)$$

En utilisant la même approximation que précédemment, l'équation (12) devient :

$$C_{MAX} = C_e(r = \infty) \exp \left[\frac{2 v_m \gamma}{R T} \frac{1}{r_{GK}} \right] \quad (14)$$

On remarque que, lorsque le maximum de concentration est atteint, il existe entre cette valeur et un rayon moyen r_{GK} une relation du type Gibbs-Kelvin. Cependant, nous ne nous trouvons pas dans une situation d'équilibre au sens thermodynamique car si $dC(t)/dt$ est nul, cela n'implique pas nécessairement que $dr_i(t)/dt = 0$; en effet, les processus de dissolution croissance continuent mais la matière ne fait que transiter par l'intermédiaire de la phase liquide pour permettre des échanges entre les différentes classes de particules : les plus petites se dissolvent du fait de leur concentration d'équilibre supérieure à la concentration de la solution saturée au profit des plus grosses dont la concentration d'équilibre est inférieure.

Influence de la masse de poudre sur la sursaturation :

La courbe de la figure 10 montre que la sursaturation dépend de la masse de poudre quand celle-ci est inférieure à 2,5 mg mais qu'au-delà, la sursaturation devient constante pour ne plus être influencée par la quantité de matière introduite.

Si l'on se réfère à l'équation (7) on remarque que $(d C (t))/dt$ dépend directement de la masse de phase solide par l'intermédiaire de N_j . Ainsi pour de grandes proportions solide/eau ($M > 2,5$ g), $C (t)$ croît très vite et le mûrissement atteint son état stationnaire après un temps très court. Intervalle de temps pendant lequel la granulométrie ainsi que le rayon moyen r_{GK} ont d'autant peu évolué que la quantité de matière échangée entre les deux phases représente une partie négligeable de la masse totale : pour 3,5 g de masse initiale, on mesure une sursaturation égale à 0,97 mS qui correspond au passage de 0,11 g de solide dans la solution, c'est-à-dire 3 % de la masse totale.

Dans ces conditions la concentration maximale atteinte par la solution ne dépend que du rayon moyen r_{GK} correspondant à la granulométrie initiale : la sursaturation est indépendante de la quantité de matière.

Lorsque les proportions sont plus faibles ($M < 2,5$ g), $C(t)$ augmente plus lentement en laissant la granulométrie évoluer par dissolution des petits cristaux et croissance des plus gros ; la quantité de matière échangée par la phase solide peut atteindre 16 % de la masse totale pour 100 mg. On observera donc une augmentation significative du rayon moyen r_{GK} pour de faibles masses qui aura pour conséquence de diminuer la concentration maximale que peut atteindre la solution, ainsi la sursaturation est dépendante de la masse de solide et diminue au fur et à mesure que celle-ci devient plus faible.

Application à la mesure d'une tension superficielle :

En se plaçant dans les conditions correspondant à la deuxième partie de la courbe, on peut envisager de calculer la tension superficielle, γ , du sulfate de potassium par rapport à sa solution aqueuse saturée ; il est nécessaire, pour cela, de connaître le rayon de Gibbs-Kelvin associé à la granulométrie initiale.

Or, Cournil (1990) montre que l'on peut déduire le rayon moyen r_{GK} d'une distribution granulométrique mesurée par le granulomètre laser :

$$r_{GK} = \bar{r} \exp \left[-\frac{3}{2} \ln(\sigma)^2 \right]$$

avec $\bar{r} = 0,82 \mu\text{m}$, $\sigma = 2,98$; ainsi $r_{GK} = 0,14 \mu\text{m}$.

La courbe de la figure 10 fait apparaître une sursaturation tendant vers 1,5 g/l quand la masse devient grande :

$$\frac{C_{MAX}}{C_{\infty}} = 1,014$$

La tension superficielle se déduit de la relation (14) :

$$\gamma = \ln \left[\frac{C_{MAX}}{C_{\infty}} \right] r_{GK} \frac{R T}{2 v_m} \quad (15)$$

| | | |
|---|---|---------------------------------|
| avec : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ | } | |
| $T = 293 \text{ K}$ | } | $\gamma = 36 \text{ mJ.m}^{-2}$ |
| $v_m = 65,46 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ | } | |

Ce résultat qui est très proche de ceux présentés par Sohnle (1981) confirme la validité des hypothèses qui ont permis d'introduire la notion de rayon de Gibbs Kelvin.

V.3.2.) Agglomération en système fermé

L'application numérique présentée plus haut et concernant le calcul de la tension superficielle du sulfate de potassium a montré que le rayon de Gibbs Kelvin qui est, pour ce type de problème, l'échelle de longueur caractéristique, est très inférieur au rayon moyen mesuré par le granulomètre laser. En effet, l'étude présentée par Cournil (1990) montre que le rayon moyen r_{GK} prend, essentiellement en compte les plus petites particules de l'échantillon qui sont ici très nombreuses du fait du broyage de la poudre (voir photo page 103).

Si le processus d'agglomération doit avoir une influence sur la conductivité de la solution, c'est donc au niveau du comportement granulométrique des plus petites particules qu'il interviendra ; deux types de mécanismes peuvent être envisagés :

- Agglomération des petites particules entre elles
- Agglomération des plus petites particules avec des particules plus volumineuses.

Le fait que l'agglomération affecte les conditions de mûrissement signifie que les particules perdent leurs caractéristiques une fois qu'elles sont entrées dans les agrégats. Ceci est confirmé par l'irréversibilité constatée du phénomène.

Le premier mécanisme ci-dessus qui conduirait à 2 particules semblables accolées ne semble pas cohérent avec cette propriété, les forces d'attraction que subissent deux particules identiques au cours de leur agglomération résistant difficilement aux ultrasons.

Par contre une particule très petite qui s'agglomère sur une plus grosse peut perdre son individualité en s'intégrant à cette dernière sous l'action des processus de dissolution croissance locaux ; la photo présentée page 104 montre d'ailleurs, que toutes les fines particules présentes dans la poudre avant sa dispersion ont disparu.

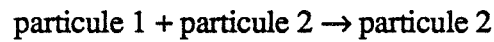
Hypothèses :

On suppose que la phase solide est constituée de trois classes de grains ($r_1 \ll r_3 < r_2$). La classe 1 représente les très petites particules de rayon r_1 et de concentration N_1 , la classe 2 (r_2, N_2), les particules très volumineuses avec lesquelles vont s'agglomérer les particules de la classe précédente, et la classe 3 (r_3, N_3), les particules de taille intermédiaire qui ne sont pas concernées par le mécanisme.

Etant donnée la grande différence de taille entre les particules de la classe 1 et celles de la classe 2 ($r_1 \ll r_2$), on peut considérer que ces dernières ne sont pas affectées par l'agglomération : N_2 et r_2 sont constants au même titre que N_3 et r_3 . On suppose, en outre, que la masse des différentes classes est du même ordre de grandeur.

La cinétique d'agglomération :

Le mécanisme peut être représenté par le schéma :



L'équation cinétique correspondante s'écrit :

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_a N_1 N_2 \quad (16)$$

avec k_a : constante cinétique d'agglomération ; N_2 étant constant, l'ordre de cette cinétique est égal à 1.

Comportement cinétique du rayon moyen r_{GK} :

$$r_{GK} = \frac{\sum_i N_i r_i^2}{\sum_i N_i r_i}$$

D'une façon générale :

$$\frac{dr_{GK}}{dt} = \frac{\sum_i N_i' r_i^2}{\sum_i N_i r_i} - \sum_i N_i' r_i \frac{\sum_i N_i r_i^2}{\left[\sum_i N_i r_i \right]^2} \quad (17)$$

avec :

$$N_i' = \frac{dN_i}{dt}$$

$$\frac{dr_{GK}}{dt} = \frac{\sum_i N_i' r_i (r_i - r_{GK})}{\sum_i N_i r_i} \quad (18)$$

En ce qui concerne le mécanisme qui nous intéresse, seul N_1 varie ;

$$\frac{dr_{GK}}{dt} = \frac{N_1' r_1 (r_1 - r_{GK})}{N_1 r_1 + N_2 r_2 + N_3 r_3} \quad (19)$$

avec :

$$r_{GK} = \frac{N_1 r_1^2 + N_2 r_2^2 + N_3 r_3^2}{N_1 r_1 + N_2 r_2 + N_3 r_3} \quad (20)$$

On peut simplifier cette expression en remarquant que :

$$N_1 r_1 + N_2 r_2 + N_3 r_3 = N_1 r_1 \left[1 + \left(\frac{N_2 r_2^3}{N_1 r_1^3} \right) \times \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2 + \left(\frac{N_3 r_3^3}{N_1 r_1^3} \right) \times \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right]$$

Si on estime que les 3 classes ont une masse du même ordre de grandeur,

$$N_1 r_1^3 \approx N_2 r_2^3 \approx N_3 r_3^3$$

alors :

$$\frac{N_1 r_1^3}{N_2 r_2^3} \approx 1$$

$$\frac{N_1 r_1^3}{N_3 r_3^3} \approx 1$$

Les particules de la classe 1 étant très petites par rapport à celles des deux autres classes, on remarque que r_1/r_2 et r_1/r_3 sont très inférieurs à 1 et que $(r_1/r_2)^2$ et $(r_1/r_3)^2$ peuvent donc être considérés comme négligeables.

En tenant compte de ces simplifications, les relations concernant r_{GK} , deviennent :

$$r_{GK} = r_1 \left[1 + \frac{N_2 r_2^2}{N_1 r_1^2} + \frac{N_3 r_3^2}{N_1 r_1^2} \right] \quad (21)$$

$$\frac{dr_{GK}}{dt} = - \frac{N_1 r_1}{N_1} \left[\frac{N_2 r_2^2}{N_1 r_1^2} + \frac{N_3 r_3^2}{N_1 r_1^2} \right] \quad (22)$$

En introduisant l'équation cinétique d'agglomération (16), l'expression (22) devient :

$$\frac{dr_{GK}}{dt} = \frac{k_a N_2}{N_1 r_1} \left[N_2 r_2^2 + N_3 r_3^2 \right] \quad (23)$$

V.3.3.) Cinétique conjointe d'agglomération et de mûrissement

L'ensemble des études expérimentales ont montré que les 2 phénomènes de mûrissement et d'agglomération se produisaient simultanément à l'arrêt des ultrasons.

De plus, les mesures de conductivité réalisées sous ultrasons ont montré que l'état pseudo-stationnaire de mûrissement était atteint après un temps très court. Nous allons supposer qu'il en est de même en présence d'agglomération et qu'à chaque instant la concentration dans la solution est liée au rayon r_{GK} par la relation (14) ; l'agglomération ayant pour effet de faire évoluer r_{GK} selon la loi cinétique décrite dans le paragraphe précédent.

Pour vérifier la cohérence du modèle ainsi que de ses hypothèses, nous allons comparer les lois cinétiques obtenues à une courbe expérimentale : $C(t) = f(t)$.

L'intégration de l'équation cinétique d'agglomération (16) donne :

$$N_1 = N_1^0 \exp \left[- k_a N_2 t \right] \quad (24)$$

En tenant compte de (24), on peut intégrer l'équation cinétique relative à r_{GK} (23) :

$$r_{GK}(t) = \frac{(N_2 r_2^2 + N_3 r_3^2)}{N_1^0 r_1} \left[\exp(k_a N_2 t) - 1 \right] + r_{GK}(0) \quad (25)$$

L'hypothèse selon laquelle la concentration de la solution est intimement liée à r_{GK} au cours du processus d'agglomération, nous permet d'introduire l'équation (14) dans la relation (25).

Ainsi :

$$\frac{1}{\ln\left[\frac{C(t)}{C_\infty}\right]} = \frac{W}{K} \left[\exp\left(\frac{P}{W} t\right) - 1 \right] + \frac{1}{\ln\left[\frac{C(0)}{C_\infty}\right]} \quad (26)$$

Les constantes K, P et W sont définies par :

$$K = \frac{2 v_m \gamma}{RT}, \quad P = k_a N_2 \frac{(N_2 r_2^2 + N_3 r_3^2)}{N_1^0 r_1} \quad \text{et} \quad W = \frac{(N_2 r_2 + N_3 r_3^2)}{N_1^0 r_1}$$

K se déduit des données expérimentales :

| | | |
|---|---|-------------------------------------|
| . $\gamma = 36 \text{ mJ.m}^{-2}$; valeur mesurée dans un paragraphe précédent | } | |
| . $v_m = 65,46 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mole}^{-1}$ | } | |
| . $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ | } | $K = 1,93 \cdot 10^{-9} \text{ m.}$ |
| . $T = 293 \text{ K}$ | } | |

Les constantes P et W ne sont pas connues a priori, mais peuvent se calculer à partir de données expérimentales. L'étude que nous avons choisi d'utiliser a été réalisée à partir d'une masse de poudre égale à 3,5 g, elle présente une cinétique de mûrissement très rapide convenant à nos hypothèses.

Quand t tend vers 0, l'équation (26) peut s'écrire :

$$\frac{1}{\ln\left[\frac{C(t \rightarrow 0)}{C_\infty}\right]} = \frac{P}{K} t + \frac{1}{\ln\left[\frac{C(0)}{C_\infty}\right]} \quad (27)$$

Ainsi la pente initiale de la courbe :

$$\frac{1}{\ln\left[\frac{C(t)}{C_\infty}\right]} = f(t)$$

calculée à partir des valeurs expérimentales de C (t) est égale à P/K ; cette courbe est représentée sur la figure 12 entre 0 et 150 s :

$$\frac{P}{K} = 0,43 \text{ s}^{-1} \rightarrow P = 8,3 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$$

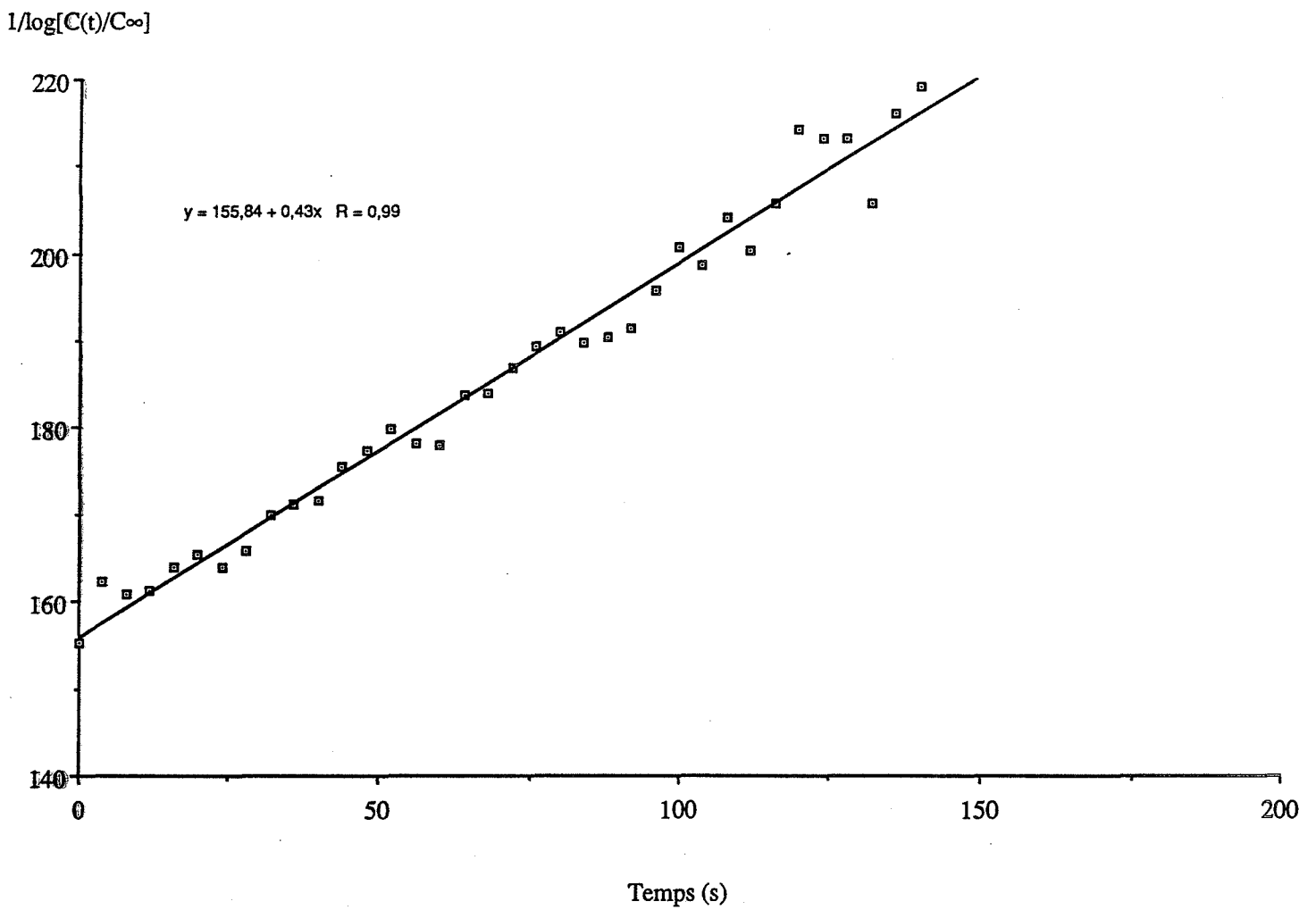


Figure 12 : Mesure du paramètre P/K

Les classes granulométriques choisies pour l'étude cinétique étant fictives, il est difficile de calculer W directement.

Il est par contre possible de l'estimer en choisissant la valeur qui permet d'ajuster une courbe simulée à la courbe expérimentale ($M = 3,50$ g) ; la courbe simulée est décrite par l'équation :

$$C(t) = C_e(r = \infty) \exp \left[\frac{1}{\frac{1}{\ln \left[\frac{C(0)}{C_\infty} \right]} + \frac{W}{K} \left[\exp \left(\frac{P}{W} t \right) - 1 \right]} \right] \quad (28)$$

La figure 13 montre que la meilleure corrélation est obtenue avec $W = 5,5 \cdot 10^{-7}$ m et confirme ainsi la validité de l'ensemble des hypothèses qui nous ont permis de réaliser le modèle de cinétique conjointe agglomération-mûrissement d'Ostwald.

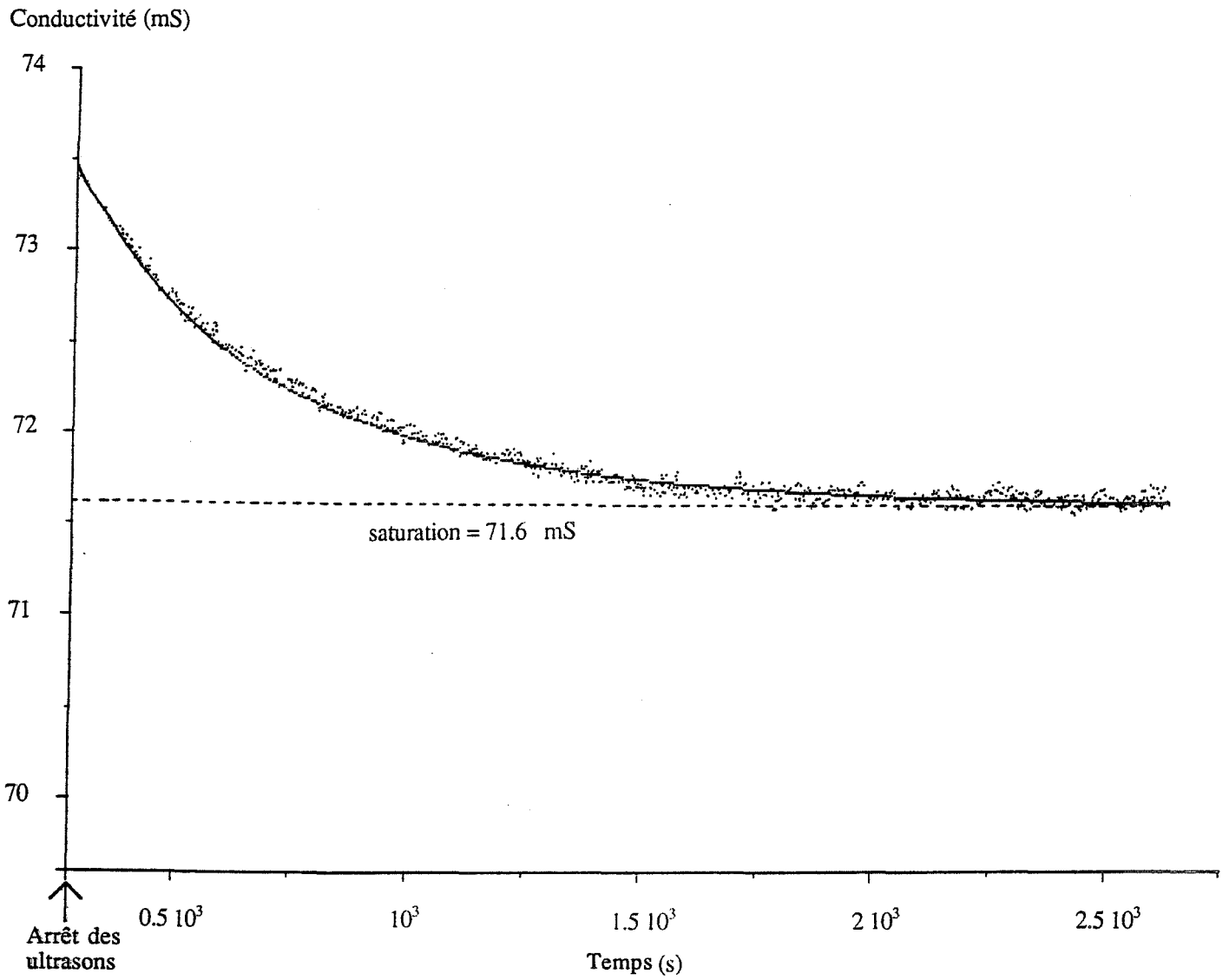


Figure 13 : Comparaison de l'évolution mesurée (traits pointillés) avec l'évolution simulée (trait continu)

CONCLUSION

Par l'emploi des ultrasons qui empêchent la formation des agglomérats, nous avons pu résoudre le problème posé par la simultanéité des deux processus d'agglomération et de mûrissement d'Ostwald.

Les mesures de conductivité montrent que le mûrissement se traduit par une sursaturation très rapide de la solution qui précède un palier caractéristique d'un état pseudo stationnaire. Pour de grandes proportions solide-eau, il est possible de relier, par une équation du type Gibbs-Kelvin, la sursaturation de la solution à un rayon moyen (r_{GK}) caractéristique de la phase solide ; on peut déduire de cette relation, la valeur de la tension superficielle de l'interface.

L'évolution granulométrique de la phase solide par le processus d'agglomération affecte le rayon r_{GK} et fait évoluer les signaux de conductivité au même titre que les signaux de turbidité ; deux études cinétiques on pu être réalisées.

- **Turbidimétrie :** en adaptant une analyse exposée dans le chapitre précédent, on montre que le processus d'agglomération concernant les particules d'une classe [0,5 , 2,5] possède une cinétique d'ordre 2.
- **Conductimétrie :** on montre que cette technique est très sensible au comportement des particules de très petite taille ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) qui suivent une cinétique d'agglomération d'ordre 1 ; elles s'agglomèrent de préférence avec les plus grosses particules.

Ces deux études cinétiques ne sont pas contradictoires mais complémentaires, elles décrivent le comportement très différent que peuvent avoir deux classes de particules par rapport à un même phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

Beckman J.R. et Farmer R.W.

AICHe Symposium Series, 83, 85, (1987)

Cournil M.

A paraître, (1990)

De Jong E.J.

In Industrial Crystallisation, (E.J. De Jong, S.H. Hancic, Ed.), North Holland, Amsterdam, 93, (1979)

Garside J.

Chem. Eng. Sci., 40, 3, (1985)

Gohar P.

Thèse à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1986)

Gohar P., Cournil M., Triboulet P. et Tournier G.

Analisis, 15, 411, (1987)

Gohar P. et Cournil M.

Mat. Chem. and Phys., 14, 427, (1986)

Halfon A. et Kaliaguine S.

The Canadian J. of Chem. Eng., 54, 168, (1976)

Hostomski J.

Collection Czechoslovak. Chem. Commun., 52, 1186, (1986)

Baker C.G.J. et Bergougnou M.A.

The Can. J. of Chem. engng, 52, 246, (1974)

Karel M. et Nyvlt S.

Crystal Res. et Technol. 20, 173, (1985)

Lamey M.D. et Ring T.A.

Chem. Eng. Sci., 41, 1213, (1984)

Mullin J.W. et Gaska C.

J. Chem. Engng. Data, 18, 217, (1973)

Mullin J.W. et Jones A.G.
Chem. Eng. Sci., 29, 105, (1974)

Mullin J.W., Garside J. et Das S.N.
Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 299, (1974)

Mullin J.W.
In Industrial Crystallisation, (E.J. De Jong, S.H. Jancic, Ed.), North Holland, Amsterdam, 93, (1979)

Mullin J.W., Jones A.G. et Budz J.
AIChE Symposium Series, 83, 78, (1985)

Mullin J.W., Jones A.G. et Budz J.
AIChE Journal, 32, 2002, (1986)

Mullin J.W., Jones A.G. et Budz J.
Chem. Eng. Sci., 42, 619, (1987)

Randolph A.D. et Rajogopal K.
Ind. Engng. Chem. Fundls., 9, 165, (1970)

Randolph A.D. et Larson M.A.
"Theory of particulate processes", Academic Press, New-York, (1971)

Randolph A.D. et Cise M.D.
AIChE J., 18, 798, (1972)

Randolph A.D. et Hartel R.W.
AIChE J., 32, 1186, (1986)

Sohmel O.
J. of Crystal Growth, 57, 101, (1982)

Tavare N.S., Palwe B.G. et Chivate M.R.
Chem. Eng. Sci., 39, 905, (1984)

Villiermaux J., Marchal P. David R. et Klein J.P.
Chem. Eng. Sci., 43, 59, (1988)

CHAPITRE 4 :
AGGLOMERATION DE K_2SO_4 EN MILIEU NON AQUEUX
INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

INTRODUCTION

Un milieu non aqueux dans lequel le sulfate de potassium n'est pas (ou très peu) soluble ne permet pas l'existence du mûrissement d'Ostwald, et seule l'agglomération peut être tenue responsable d'une évolution granulométrique de la phase solide.

Il devient alors intéressant d'étudier l'influence de paramètres tels que la viscosité et la constante diélectrique du milieu ainsi que la vitesse d'agitation sur la cinétique d'agglomération.

Les agglomérats seront examinés au microscope optique dans le but de déceler une corrélation éventuelle entre leur morphologie et les conditions hydrodynamiques qui sont à l'origine de leur formation.

I.) CHOIX DU MILIEU

L'étude de l'influence du milieu sur une cinétique d'agglomération est relativement complexe dans la mesure où ses caractéristiques interviennent sur un certain nombre de paramètres du processus ; par sa viscosité, il influence les conditions hydrodynamiques de l'agglomération alors que par sa constante diélectrique et son affinité vis-à-vis du solide, il influence la physicochimie de l'interface solide-liquide.

Pour cette étude expérimentale, les milieux liquides ont été choisis selon les valeurs de leur viscosité d'une part, et de leur constante diélectrique d'autre part.

Il a fallu éliminer tous les solvants trop volatiles ou corrosifs vis-à-vis de la phototrode ainsi que ceux présentant des propriétés optiques d'absorption dans le spectre visible.

Nous avons orienté nos investigations en nous référant aux propriétés de la solution aqueuse saturée en K_2SO_4 dont la constante diélectrique est de 80,4 et la viscosité de $1,13 \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Nous avons choisi 3 hydrocarbures saturés (au sens organique) de très faible constante diélectrique : le n-heptane, le n-octane et le n-héxadécane ; la viscosité du n-héxadécane est plus importante que celle des deux premiers hydrocarbures ainsi que celle de l'eau.

Nous nous sommes intéressés aussi au formamide qui à la particularité de posséder une forte constante diélectrique, plus grande que celle de l'eau, et dans lequel le sulfate de potassium est légèrement soluble ; sa viscosité est de l'ordre de celle du n-héxadécane.

Nous avons retenu, enfin, 3 solvants de propriétés intermédiaires : l'éthanol, l'isopropanol et l'acétone.

Les propriétés de ces différents solvants sont répertoriées dans le tableau 1.

Tableau 1

| | Viscosité (g.s ⁻¹ .m ⁻¹) | Constante diélectrique |
|---------------------|---|------------------------|
| N-heptane | 0,409 | 1,97 |
| N-octane | 0,542 | 1,96 |
| N-héxadécane | 3,34 | 2 |
| Eau | 1,13 | 80,4 |
| Ethanol | 1,2 | 24,3 |
| Acétone | 0,325 | 21,4 |
| Formamide | 3,95 | 109 |
| Isopropanol | 2,431 | 26 |

II.) ETUDES EXPERIMENTALES

Les études cinétiques ont été menées selon la méthode développée au chapitre 3 ; rappelons brièvement qu'elle consiste à mesurer dans un premier temps le rapport de proportionnalité p_m entre la turbidité initiale et la masse M de solide et de porter dans un deuxième temps, $\ln(-(dT/dt)_0)$ en fonction de $\ln(M)$ pour obtenir une droite dont on mesure la pente et l'ordonnée à l'origine ; la pente exprime directement l'ordre du processus et l'ordonnée à l'origine A permet de calculer la constante cinétique par la relation (1) du chapitre 3 :

$$k_a = \frac{K_1^{(a-1)}}{\Phi \cdot 0,075 p_m} \exp(A) \quad (1)$$

(pour la poudre de sulfate de potassium broyée, $\Phi = 0,25$ et $K_1 = 9,4 \cdot 10^{-11} \text{ g.cm}^3$).

La nature de la phase liquide intervient par son indice de réfraction dans la constante p_m mesurée expérimentalement. La théorie de Mie montre d'autre part, que le rapport des indices de réfraction m , influence uniquement l'intensité de la diffusion (Chapitre 2) et ne modifie donc pas la position du maximum de diffusion à masse constante ; la diffusion augmentant avec m , le maximum sera donc plus prononcé dans le n-heptane que dans l'eau.

Pour le formamide qui est un solvant dans lequel le sulfate de potassium est soluble, le mode opératoire est identique à celui mis au point dans l'eau et consiste notamment, à saturer la solution qui va accueillir la suspension ; pour les autres solvants, la poudre est introduite directement dans le liquide agité.

Une étude cinétique a d'abord été réalisée dans chacun des solvants à une vitesse d'agitation de 500 tr/min, afin d'évaluer l'influence de la nature du milieu sur la cinétique d'agglomération. Nous nous sommes intéressés ensuite à l'influence de la vitesse d'agitation en réalisant des études dans un même solvant : le n-heptane.

La comparaison des constantes cinétiques n'ayant de sens que si les cinétiques qui s'y rapportent ont le même ordre, nous n'avons retenu que les expériences donnant un ordre 2 ; les résultats sont présentés dans le tableau 2.

L'isopropanol est le seul solvant dans lequel le processus d'agglomération ne se produit pas. Dans d'autres solvants, sa cinétique est difficile à caractériser du fait du manque de sensibilité des mesures, c'est le cas de l'acétone et du formamide.

Dans l'éthanol, les variations de turbidité sont plus marquées mais toutefois insuffisantes pour mesurer $-dT/dt$ à différentes masses, une seule mesure a été possible ($M = 30 \text{ mg}$) ; nous avons donc supposé que l'ordre était égal à 2 afin de calculer la constante cinétique .

Tableau 2

| | Ordre d'agglomération | Constante cinétique |
|---------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| N-heptane (700 tr/min) | 2,11 | $9 \cdot 10^{-10}$ |
| N-heptane (650 tr/min) | 2 | $4,9 \cdot 10^{-10}$ |
| N-heptane (600 tr/min) | 2 | $2 \cdot 10^{-10}$ |
| N-heptane (550 tr/min) | 2 | $2 \cdot 10^{-10}$ |
| N-heptane (500 tr/min) | 1,99 | $1,55 \cdot 10^{-10}$ |
| N-heptane (450 tr/min) | 2,35 | |
| N-heptane (400 tr/min) | 2,457 | |
| N-heptane (350 tr/min) | 2,65 | |
| N-heptane (300 tr/min) | 2,91 | |
| N-octane (500 tr/min) | 2,26 | |
| N-héxadécane (500 tr/min) | 2,46 | |
| Eau (500 tr/min) | 2 | |
| Ethanol (500 tr/min) | Faible | Si ordre 2, $0,078 \cdot 10^{-10}$ |
| Acetone (500 tr/min) | Faible | |
| Formamide (500 tr/min) | Faible | |
| Isopropanol (500 tr/min) | Pas d'agglomération | |

Dans les hydrocarbures saturés (n-heptane, n-octane, n-héxadécane), les mesures de turbidité ont montré une grande sensibilité à l'agglomération, rendant ainsi possible les mesures de l'ordre et de la constante cinétique du phénomène.

Le n-heptane étant le milieu le plus favorable nous avons choisi d'y réaliser les études cinétiques relatives à la vitesse d'agitation.

II.1.) INFLUENCE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE : MESURE DU POTENTIEL ZETA

Les 3 hydrocarbures saturés permettent d'observer une cinétique d'agglomération assez rapide que l'on peut être tenté d'attribuer à leur faible constante diélectrique. Les mesures obtenues dans des milieux de constante diélectrique plus grande comme l'isopropanol, l'éthanol et l'acétone montrent, en effet, des cinétiques plus lentes ; l'agglomération étant même inexistante dans l'isopropanol. Or, les études réalisées dans le formamide et l'eau, qui sont des milieux de forte constante diélectrique où le sulfate de potassium est soluble, montrent que la cinétique d'agglomération est plus rapides que dans les 3 milieux précédents.

On constate donc que la constante diélectrique n'est pas une donnée que l'on peut corréler facilement aux caractéristiques cinétiques, c'est pourquoi nous avons été amené à compléter cette étude par des mesures de potentiel zéta qui traduisent en fait, l'influence de cette constante sur les propriétés électrostatiques de l'interface solide-liquide (double couche).

Les mesures réalisées dans les différents solvants sont présentés dans le tableau 3. Un certain nombre de remarques peuvent être faites à leur propos :

- les suspensions d'hydrocarbures qui favorisent l'agglomération présentent, en outre, un potentiel zéta nul
- l'isopropanol qui n'est pas un milieu favorable à l'agglomération du sulfate de potassium fait apparaître un potentiel zéta positif
- les suspensions d'éthanol et d'acétone dans lesquels on observe une agglomération assez lente présentent un potentiel zéta négatif relativement important : -30 mV
- le formamide qui a la particularité de dissoudre légèrement le sulfate de potassium fait apparaître un potentiel zéta négatif moins important que celui des deux précédents solvants : -10 mV.

Il semble donc, à la vue de ces résultats, que l'existence d'un potentiel zéta nul rende la cinétique d'agglomération plus rapide ; potentiel nul que l'on observe en mettant le sulfate de potassium en contact avec un milieu de faible constante diélectrique.

Tableau 3

| | Potentiel zéta (mV) | Constante diélectrique |
|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| N-heptane | 0 | 1,97 |
| N-octane | 0 | 1,96 |
| N-héxadécane | 0 | 2 |
| Ethanol | -31,17 | 24,3 |
| Acétone | -31,9 | 21,4 |
| Formamide | -13,4 | 109 |
| Isopropanol | 15,5 | 26 |

On peut penser, d'autre part, que la présence de sulfate de potassium en solution diminue le potentiel zéta du milieu.

II.2.) INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

Deux types de paramètres interviennent au niveau des conditions hydrodynamiques :

- la viscosité qui est une propriété caractéristique du milieu
- la vitesse d'agitation qui est un paramètre expérimental.

Nous pouvons représenter l'influence conjointe de ces deux paramètres par l'intermédiaire du nombre de Reynolds qui permet, par ailleurs, d'évaluer la nature du régime d'écoulement dans lequel sont entraînées les particules.

Dans un réacteur agité le nombre de Reynolds s'exprime par la relation :

$$Re = \frac{\rho_L \omega D_A^2}{\mu} \quad (2)$$

avec : ρ_L : masse volumique du liquide (g.m^{-3})

μ : viscosité ($\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

ω : vitesse de rotation de l'agitateur (s^{-1})

D_A : diamètre de l'agitateur ($3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$)

II.2.1.) Influence du nombre de Reynolds sur l'ordre d'agglomération

Les résultats du tableau 2 ont été reportés sur la figure 1.

Celle-ci présente deux types de courbes :

- la première courbe décrit l'influence de la vitesse d'agitation sur l'ordre cinétique mesuré dans le n-heptane ; celui-ci présente, en effet, une cinétique d'agglomération très rapide qui offre la meilleure sensibilité à une étude décrivant l'influence de la vitesse d'agitation.
- la seconde courbe décrit l'influence de la viscosité sur des mesures réalisées à une même vitesse d'agitation et sur 3 types de milieux qui ont, par ailleurs, la même constante diélectrique : n-hexadécane, n-octane et n-heptane.

Nous avons associé à ces deux courbes la mesure réalisée dans l'eau à une vitesse d'agitation de 500 tr/min.

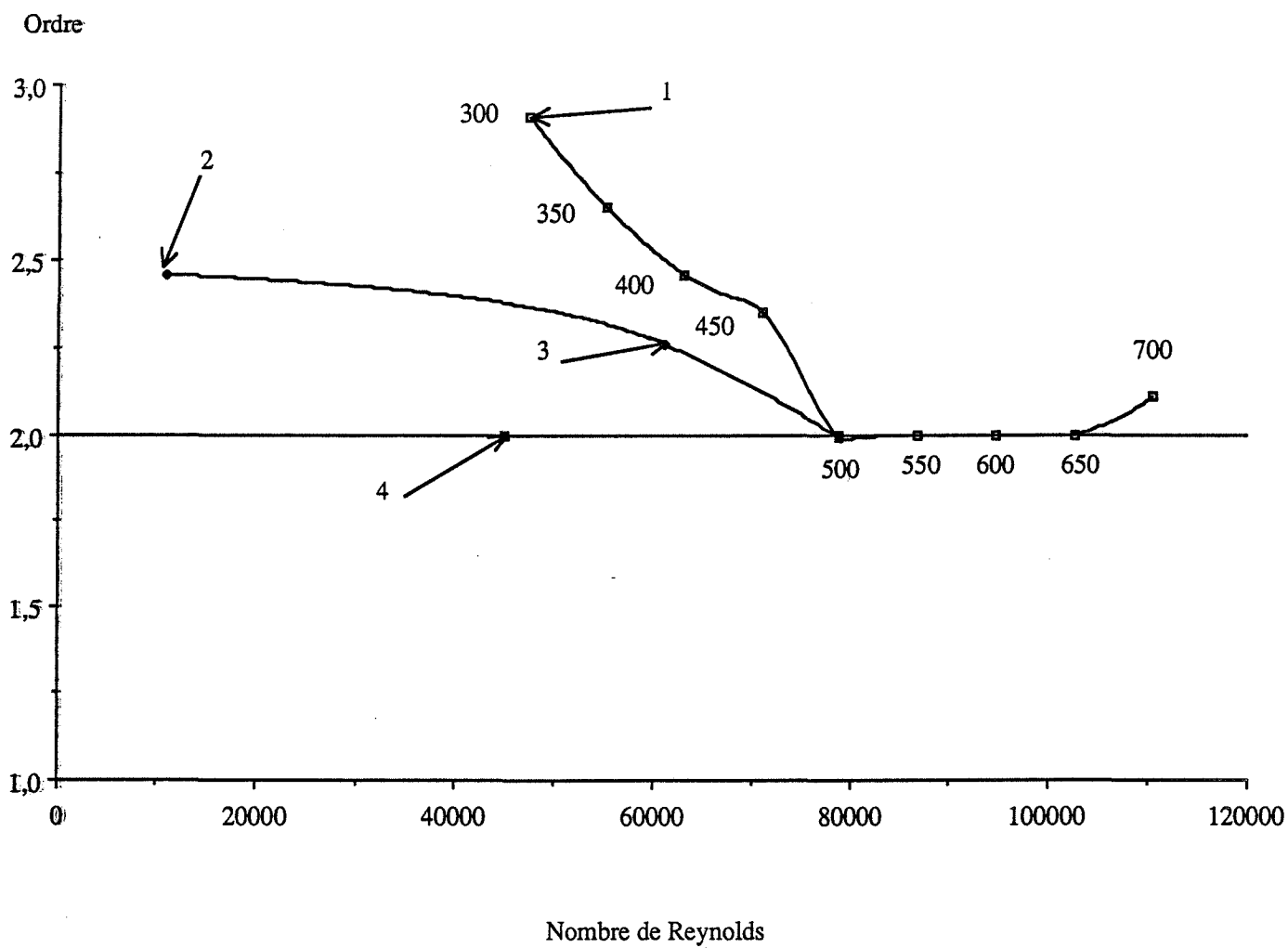


Figure 1 : Influence des conditions hydrodynamiques sur l'ordre de la cinétique d'agglomération :
1 : n heptane à différentes vitesses d'agitation (tr/mn)
2 : n hexadécane à 500tr/mn
3 : n octane à 500tr/mn
4 : eau à 500tr/mn

On remarque que l'ordre d'agglomération exprimé par chacune des deux courbes est une fonction décroissante du nombre de Reynolds jusqu'à des valeurs de l'ordre de 80000, et qu'il tend vers 2 pour des valeurs supérieures.

Des ordres cinétiques supérieurs à 2 semblent donc significatifs de conditions hydrodynamiques moins favorables :

- vitesse d'agitation inférieure à 500 tr/min pour le n-heptane
- viscosité supérieure à celle du n-heptane pour une vitesse d'agitation de 500 tr/min.

Le nombre de Reynolds ne résume pas tous les effets hydrodynamiques car on remarque que l'influence de la viscosité est moins importante que celle de l'agitation ; l'ordre augmente en effet plus rapidement lorsque la vitesse d'agitation diminue que lorsque la viscosité augmente.

On peut noter enfin le comportement particulier de l'eau dans lequel on mesure un ordre 2 alors que les conditions hydrodynamiques paraissent a priori moins favorables.

II.2.2.) Influence de la vitesse d'agitation sur la constante cinétique d'agglomération

Les constantes cinétiques que nous avons choisies de comparer ne concernent que les études ayant fait apparaître un ordre 2.

Il y a deux raisons à ce choix :

- le calcul des constantes cinétiques fait intervenir directement la valeur de l'ordre, on ne peut donc les comparer qu'à "ordre constant"
- l'étude précédente a montré que pour des vitesses d'agitation inférieures à 500 tr/min, les valeurs mesurées qui sont supérieures à 2 correspondent à des conditions hydrodynamiques peu favorables.

On voit sur la figure 2 que la vitesse d'agitation a une influence déterminante sur la cinétique d'agglomération .

La constante cinétique augmente d'abord raisonnablement lorsque le nombre de Reynolds est compris entre $79 \cdot 10^3$ et $95 \cdot 10^3$, ce qui correspond à des vitesses d'agitation de 500 à 600 tr/min et s'accélère ensuite pour être multiplié par 4 lorsque la vitesse d'agitation passe de 600 tr/min à 700 tr/min.

Cette accélération de la cinétique apparaît pour des nombres de Reynolds supérieurs à 10^5 qui témoignent de conditions hydrodynamiques très turbulentes.

Constante cinétique (cm³.s⁻¹)

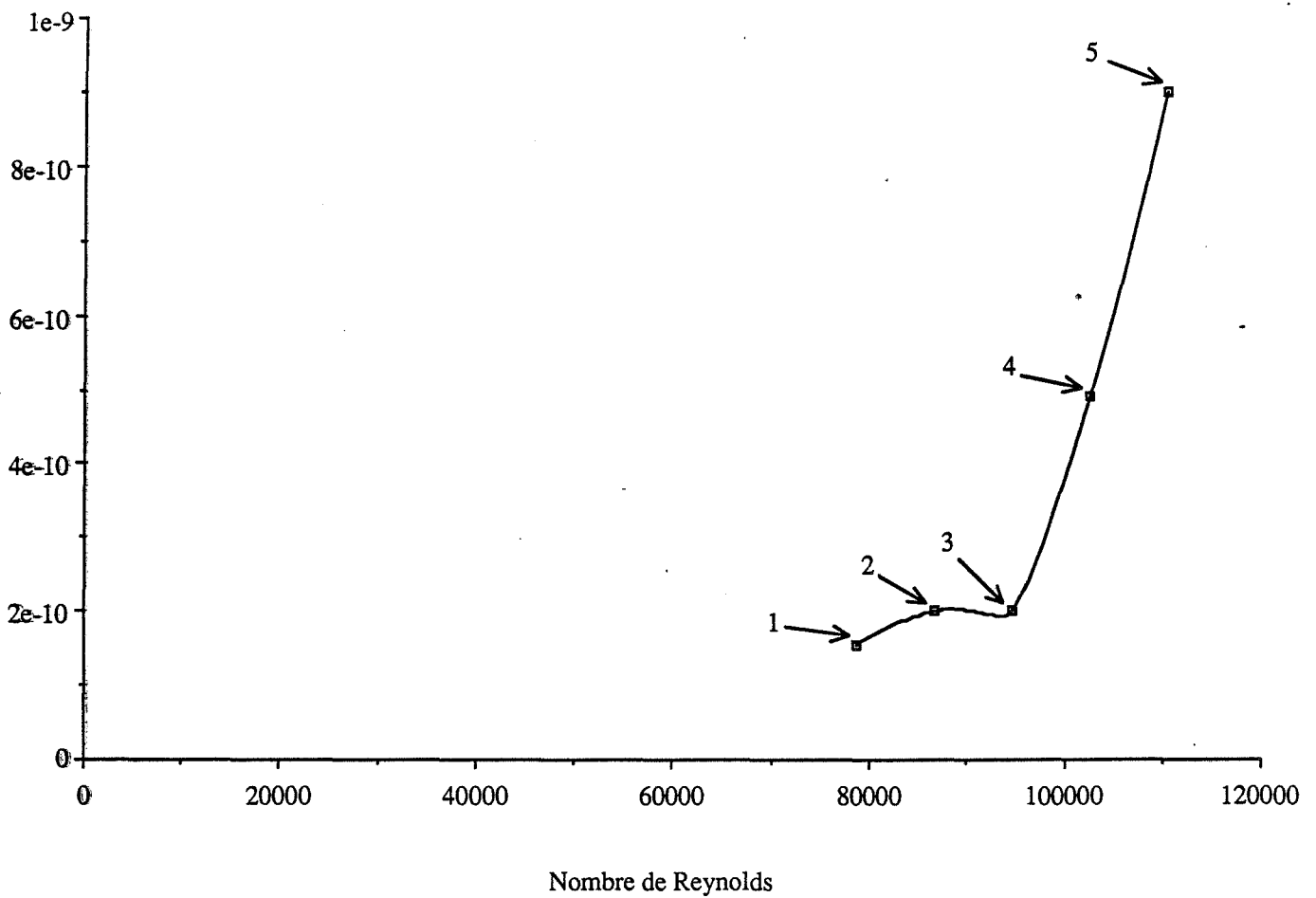


Figure 2 : Influence des conditions hydrodynamiques sur la constante cinétique d'agglomération :

1 : 500 tr/mn

2 : 550 tr/mn

3 : 600 tr/mn

4 : 650 tr/mn

5 : 700 tr/mn

II.2.3.) Morphologie des agglomérats

Les agglomérats observés dans le n-heptane ont une morphologie assez remarquable par rapport à ceux déjà observés dans l'eau. Alors que dans l'eau, ils sont relativement ramifiés et sans forme précise, dans le n-heptane et pour des vitesses d'agitation importantes, ils apparaissent avec une forme cylindrique.

Les 4 photos présentées dans les pages suivantes montrent des agglomérats préparés dans le n-heptane à 2 vitesses d'agitation :300 et 500 tr/min.

A une vitesse d'agitation de 300 tr/min, le n-heptane possède un nombre de Reynolds similaire à celui de l'eau à 500 tr/min, et les photos A et B présentent en effet des agglomérats peu compacts dont certains sont relativement ramifiés que l'on peut comparer à ceux observés en solution aqueuse (chapitre 3).

Par contre, dès que la vitesse d'agitation dépasse 500 tr/min, les agglomérats apparaissent de plus en plus compacts avec une forme qui devient cylindrique (Photo C) ; la photos D présente, avec un grossissement double de celui des photos précédentes, des agglomérats obtenus à 700 tr/min qui attestent de la régularité de cette forme cylindrique : on mesure pour ces agglomérats cylindriques un diamètre moyen de l'ordre de 40 μm .

III.) INTERPRETATIONS

III.1.) L'EXISTENCE D'UNE DOUBLE COUCHE DEFAVORISE L'AGGLOMERATION

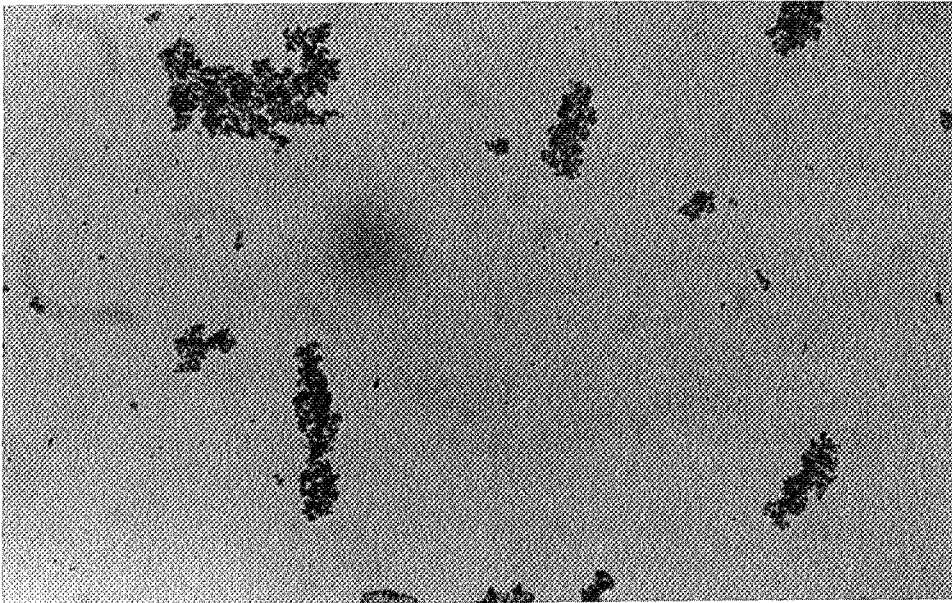
Le potentiel zéta est une donnée expérimentale qui mesure le potentiel électrique à la surface de cisaillement des particules ; on doit son existence à l'apparition de charges électriques qui se distribuent sous la forme d'une double couche :

- une première couche de charges superficielles au contact direct de la particule
- une seconde couche qui s'est formée autour de la première pour en masquer la charge globale.

Dans un chapitre précédent nous avons défini une variable caractéristique de la double couche représentant son épaisseur :

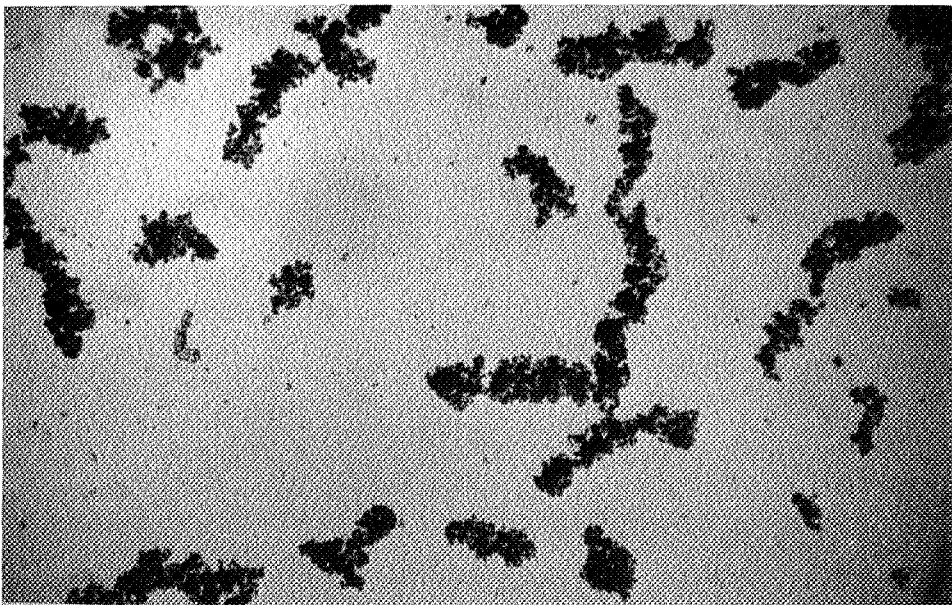
A (x 10)

0 — 100 μm



B (x 10)

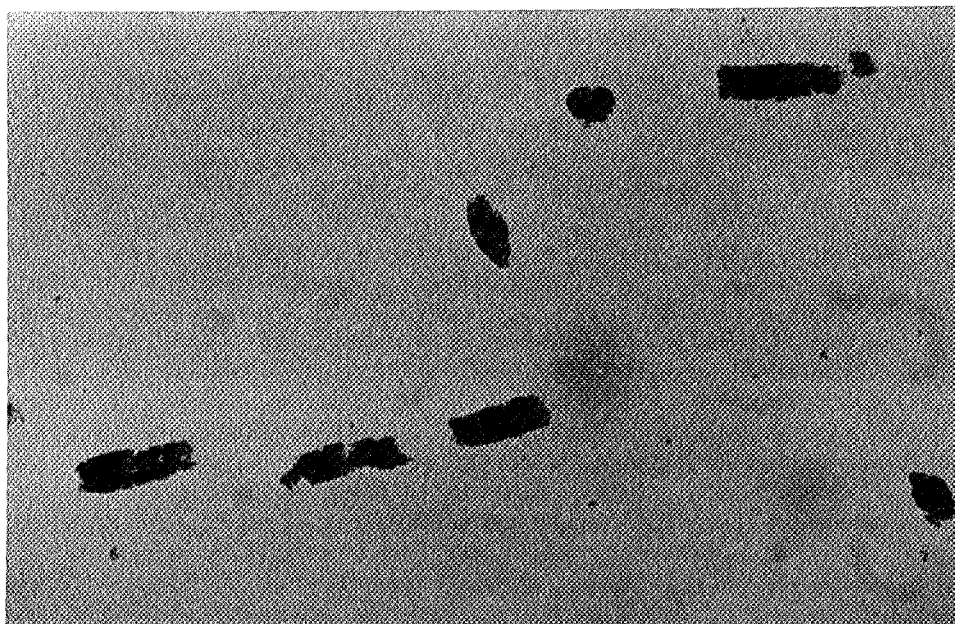
0 — 100 μm



50 mg dans le n heptane à 300 tr/mn

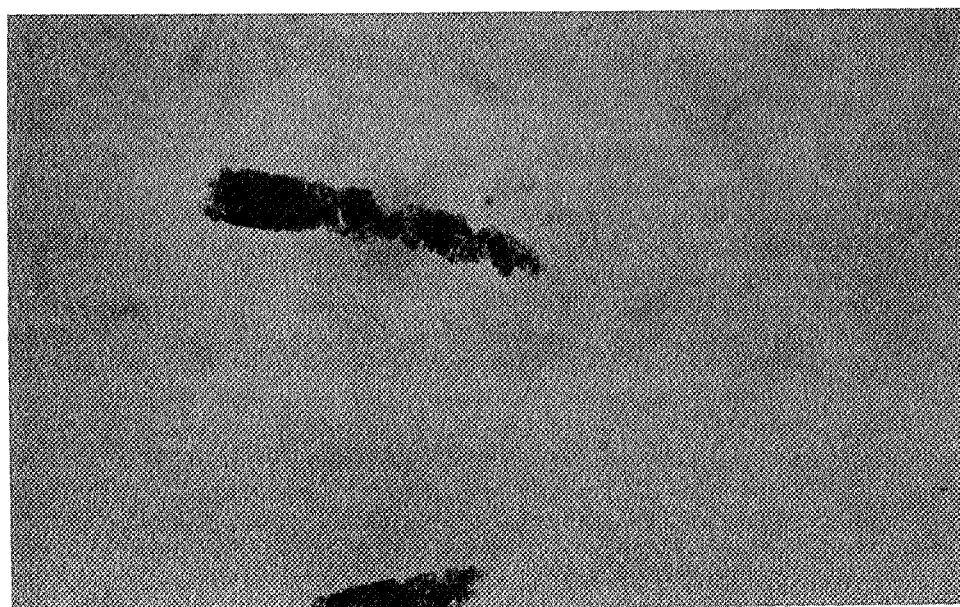
C (x 10)

0 100 μm



D (x 20)

0 100 μm



50 mg dans le n heptane à 500 tr/mn

$$\frac{1}{K_{D.H}} = \left[\frac{\epsilon_D k T}{e^2 \sum n_i^0 Z_i^2} \right] \quad (3)$$

avec : ϵ_D : constante diélectrique du milieu

k : constante de Boltzman

e : charge de l'électron

n_i^0 : nombre de charges ponctuelles de valence Z_i par unité de volume de solution

On conçoit que la polarité des molécules du solvant qui est caractérisée par sa constante diélectrique ait une importance sur la formation de cette double couche :

- des solvants très peu polaires comme les hydrocarbures n'ont pas les moyens d'ioniser des molécules de surface pour faire apparaître des charges superficielles ; il est donc logique de mesurer un potentiel zéta nul qui est, dans ce cas, significatif de l'absence de double couche électrique
- des solvants polaires comme l'isopropanol, l'éthanol ou l'acétone peuvent être à l'origine de réactions d'ionisation susceptibles de former une première couche de charge qui est positive pour l'isopropanol, alors qu'elle est négative pour l'éthanol et l'acétone. Un potentiel négatif est souvent observé dans le cas des poudres cristallines (Hunter (1981)), on l'attribue généralement à la plus grande mobilité des ions négatifs non solvatés qui peuvent ainsi s'adsorber à la surface des particules ; il est par contre beaucoup plus rare d'observer un potentiel positif. Si la formation de la première couche de charges superficielles est relativement aisée dans ce type de solvant, la formation de la couche diffuse de molécules ioniques nécessaire à l'électroneutralité du système est rendue délicate par le faible pouvoir solvatant de ces milieux ; la charge superficielle n'étant pas totalement écrantée au niveau de la surface de cisaillement, on mesure un potentiel zéta non nul
- des milieux tels que le formamide ou l'eau qui sont très polaires et qui, en plus, dissolvent le sulfate de potassium ont un comportement particulier. Comme les solvants précédents, ils forment une première couche de charges superficielles, mais contrairement à eux, l'existence d'une concentration ionique non négligeable due au sulfate de potassium dissout, leur permet d'écranter cette première charge sur une épaisseur qui sera moins grande suivant l'importance de cette concentration. Dans le formamide nous avons mesuré un potentiel zéta nettement moins important que celui mesuré dans l'éthanol et l'acétone qui signifie que la concentration ionique du milieu a permis de diminuer l'épaisseur de la double couche. La forte conductivité électrique de la solution aqueuse saturée de sulfate de potassium qui provoque la polarisation des électrodes du zétamètre ne permet pas d'y réaliser des mesures de potentiel zéta.

Par contre, il est possible de calculer l'épaisseur de la double couche en utilisant la relation (3) :

$$\begin{array}{ll}
 \epsilon_D = & 7 \cdot 10^{-10} \text{ Farad.m}^{-1} \quad) \\
 k = & 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad) \\
 T = & 293^\circ\text{K} \quad) \quad 1/K_{D,H} = \quad 8 \cdot 10^{-9} \text{ m} ; \\
 e = & 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad) \\
 n_{\text{SO}_4^{2-}} = & 1/2 n_{\text{K}^+} = 3,8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \quad)
 \end{array}$$

on estime donc une épaisseur de double couche très faible qui aurait sans doute permis de mesurer un potentiel zéta très proche de 0.

Comme le décrit la théorie D.L.V.O. (voir chapitre 1), l'existence de la double couche a une influence déterminante sur le processus d'agglomération.

Dans un milieu tel que le n-heptane qui ne favorise pas la formation d'une double couche, les interactions répulsives n'existent pas et toute approche des particules conduit à la formation d'un agglomérat, les 3 hydrocarbures saturés testés qui sont dans le même cas présentent en effet une cinétique d'agglomération très rapide.

Dans les milieux tels que l'isopropanol, l'éthanol et l'acétone, le profil du potentiel d'interaction de la théorie D.L.V.O. est similaire à celui que nous avons représenté au chapitre 2. Dans ce cas, l'existence d'une double couche provoque l'apparition d'une barrière de potentiel qui ralentit la cinétique d'agglomération ; la grande viscosité de l'isopropanol ($2,43 \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$) ne permet, sans doute pas aux particules d'acquérir l'énergie cinétique suffisante pour passer cette barrière, ce qui peut expliquer l'absence d'agglomération dans ce milieu.

Dans le formamide, la barrière de potentiel est moins importante du fait de la présence d'ions dissouts, et malgré sa viscosité importante le processus d'agglomération peut y être observé.

La cinétique d'agglomération mesurée dans l'eau est 10 fois plus lente que celle mesurée dans le n-heptane pour des conditions qui semblent pourtant tout aussi favorables ; il est probable que dans l'eau l'épaisseur de la double couche soit plus grande que celle estimée (8 nm) et qu'elle ait quand même, un effet ralentisseur sur la cinétique d'agglomération par rapport au n-heptane dans lequel aucun obstacle ne s'oppose au processus.

III.2.) MESURE DE L'ORDRE D'AGGLOMERATION COMME CRITERE DE MISE EN SUSPENSION

Un ordre d'agglomération égal à 2 signifie que les particules en suspension se rencontrent deux par deux pour construire les agglomérats.

Un ordre d'agglomération égal à 1 peut être considéré comme une dégénérescence de l'ordre 2 lorsque des particules de tailles très différentes forment les agglomérats et qu'en conséquence la plus grosse des deux particules ne semble pas être perburgée par le processus. Par contre, un ordre d'agglomération supérieur à 2 n'est pas concevable puisqu'il consisterait à supposer la formation des agglomérats par la rencontre simultanée de plus de 2 particules. Or, les études cinétiques ont montré que l'ordre devenait supérieur à 2 lorsque les conditions hydrodynamiques apparaissaient moins favorables $Re < 8 \cdot 10^5$.

En effet, une mauvaise homogénéisation de la suspension rend la concentration en particules dépendante des coordonnées spatiales et la mesure qui est réalisée localement sur un volume de l'ordre du centimètre cube, ne peut plus être représentative du comportement de l'ensemble de la suspension.

Un certain nombre d'auteurs (Zwietering (1957), Baldi (1977), Nienow (1968), Musil (1974)) se sont intéressés aux critères de mise en suspension de particules solides dans un milieu de basse viscosité. C'est un problème d'une importance considérable du point de vue industriel dans la mesure où il conditionne l'efficacité des échanges solide-liquide, et qu'il peut permettre d'économiser de l'énergie en optimisant les conditions d'agitations (dimension et vitesse d'agitateur).

La vitesse critique de mise en suspension définie par Zwietering correspond à la vitesse d'agitation minimale au-delà de laquelle aucune matière solide ne peut plus se déposer sur le fond du récipient agité ; c'est un critère qui est très utilisé parce qu'il est facile à mettre en oeuvre d'un point de vue expérimental mais il a, par contre, l'inconvénient de ne pas prendre en compte l'homogénéité de la suspension en tout point du récipient.

Par une analyse dimensionnelle, il est en mesure de montrer que la vitesse critique d'agitation V_c , peut être reliée aux autres paramètres du système par la relation :

$$\omega_c = S \frac{v^{0,1} d^{0,2} \left(g \frac{\Delta\rho}{\rho_L} \right)^{0,45} (\phi_m)^{0,13}}{D_A^{0,85}} \quad (4)$$

- avec :
- v : viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)
 - d : diamètre des particules (m)
 - g : accélération de pesanteur ($m.s^{-2}$)
 - ρ_L, ρ_s : masse volumique du liquide et du solide ($kg.m^{-3}$)
 - $\Delta\rho$: différence de masse volumique entre les deux phases
 - ϕ_m : pourcentage, en masse, de phase solide par rapport à la phase liquide
 - D_A : diamètre de l'agitateur (m)
 - S : est une constante adimensionnée qui dépend de T et de D.

A partir de la relation (4), on peut exprimer un nombre de Reynolds critique Re_c :

$$Re_c = 2,48 \left(\frac{T_R}{D_A} \right)^{0,87} \varnothing_m^{0,13} d^{0,2} \left(g \frac{\Delta\rho}{\rho_L} \right)^{0,45} \frac{D_A^{1,15}}{v^{0,9}} \quad (5)$$

Nous pouvons calculer cette valeur critique pour les mesures réalisées dans le n-heptane ainsi que celles réalisées dans l'eau :

$$T_R = 6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$D_A = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$\varnothing_m = 0,14 \% \text{ dans le n-heptane, } 0,09 \% \text{ dans l'eau saturée en } K_2SO_4 \text{ (75 mg de solide dans } 75 \text{ cm}^3 \text{ de liquide)}$$

$$d = 1,64 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$$

$$\Delta\rho/\rho_L = 2,9 \text{ dans le n-heptane, } 1,5 \text{ dans l'eau saturée en } K_2SO_4$$

$$v = 0,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \text{ dans le n-heptane, } 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \text{ dans l'eau saturée en } K_2SO_4.$$

On en déduit :

$$Re_c = 10\,950 \text{ dans le n-heptane}$$

$$Re_c = 3\,090 \text{ dans la solution aqueuse saturée.}$$

Rappelons que le nombre de Reynolds à partir duquel les ordres cinétiques deviennent supérieurs à 2 est de l'ordre de 80 000 ($Re = 78\,800$ dans le n-heptane à 500 tr/min).

L'écart entre la valeur critique que l'on calcule par la formule de Zwietering et celle que l'on estime par nos mesures cinétiques peut s'expliquer par la différence des critères de mise en suspension choisis dans chacun des deux cas. Alors que Zwietering considère que la suspension est réalisée lorsque la matière ne se dépose plus dans le fond du récipient, l'obtention d'un ordre 2 d'agglomération est significatif d'une homogénéité de l'ensemble du volume, ce second critère étant beaucoup plus exigeant, il est logique d'observer un nombre de Reynolds très supérieur :

$$Re_c (\text{ordre } 2) = Re_c (\text{Zwietering}) \times 7,2$$

Il est intéressant de vérifier que le nombre de Reynolds critique calculé par la formule de Zwietering pour l'eau saturée (3 090) devient égal à 22 250 lorsqu'on fait intervenir le facteur multiplicatif de 7,2.

Si on assimile 22 250 à une valeur critique d'homogénéisation, on vérifie alors que les études cinétiques qui ont été réalisées dans l'eau pour un nombre de Reynolds de 45 000 correspondaient bien à des conditions hydrodynamiques favorables à un ordre 2.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les hydrocarbures ont montré d'autre part qu'une diminution de la vitesse d'agitation avait une influence plus marquée sur l'ordre d'agglomération qu'une augmentation de la viscosité, ceci semble indiquer qu'une suspension homogène sera plus sensible à une baisse de la vitesse d'agitation qui risque de lui faire perdre son homogénéité plus facilement qu'une augmentation de la viscosité.

III.3.) ACCELERATION DE L'AGGLOMERATION PAR L'INTERVENTION D'UN REGIME TURBULENT. INFLUENCE SUR LA MORPHOLOGIE DES AGGLOMERATS

Les résultats qui ont montré une accélération du processus avec la vitesse d'agitation ainsi que la formation d'agglomérats de forme cylindrique ont été réalisés dans le n-heptane et pour des nombres de Reynolds supérieurs à 80 000.

Deux remarques peuvent être faites à propos des conditions qui ont permis de réaliser de telles mesures :

- nous avons montré que dans les hydrocarbures, le processus d'agglomération se déroule sans subir de forces de répulsion et qu'en conséquence, tout choc entre particules conduit, a priori, à la formation d'un agglomérat dont la cohésion est assurée par les forces de Van der Waals
- des nombres de Reynolds supérieurs à 80 000 désignent un régime d'écoulement très turbulent qui conditionne le déplacement des particules ainsi que les chocs qu'elles subissent ; si on suppose que l'écoulement n'est pas affecté par la présence des particules et que les effets de gravité et de mouvement Brownien sont négligeables, on peut considérer que les particules suivent le même type de déplacement que les éléments de fluide.

De telles conditions sont favorables à la formation d'agglomérats dont la morphologie ainsi que la vitesse de formation sont significatifs de l'écoulement : la constante cinétique d'agglomération est proportionnelle à la fréquence de chocs et la morphologie des agglomérats est intimement liée au processus de rencontre des particules.

Comme cela a été précisé dans un chapitre précédent (Chapitre 1), un écoulement caractérisé par un nombre de Reynolds supérieur à 10 000 peut être considéré comme localement isotrope et peut permettre ainsi, d'appliquer la théorie d'isotropie locale de Kolmogoroff (1941).

Celle-ci affirme que les plus petits tourbillons de l'écoulement qui se sont formés à la suite d'interactions entre des tourbillons volumineux et des courants de fluide plus lents sont isotropes et indépendant du mouvement d'ensemble du fluide.

L'échelle de Kolmogoroff représentant le diamètre de ces tourbillons, s'exprime par la relation (Hinze (1975)) :

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} \quad (6)$$

avec : ν : viscosité cinématique du fluide ($m^2.s^{-1}$)
 ε : vitesse de dissipation d'énergie moyenne par unité de masse ($m^2.s^{-3}$).

ε est une donnée délicate à mesurer qui nécessite un traitement mathématique assez complexe.

Baldi (1977) propose une relation qui permet de l'exprimer à partir des caractéristiques de l'agitation et qu'il utilise dans un récipient comportant des chicanes :

$$\varepsilon = \frac{4}{P} \psi d_L \frac{\omega^3 D_A^5}{T_R^3} \quad (7)$$

avec : ψ : facteur de puissance
 d_L : densité de la phase liquide
 ω : vitesse d'agitation (s^{-1})
 D_A : diamètre de l'agitateur (m)
 T_R : diamètre du réacteur (m).

pour une agitateur formé de 4 pales inclinées de 45° , il estime ψ égal à 1,2.

Des particules de faibles dimensions inférieures à celles de ces tourbillons seront entraînées par le mouvement turbulent au même titre que le fluide lui-même. Il est alors possible d'exprimer un gradient de vitesse local des particules permettant de calculer une fréquence de collision par une relation du même type que celle utilisée par Smoluchowski (voir chapitre 1) :

$$k_a = C \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} r_{ij}^3 \quad (8)$$

avec $r_{ij} = r_i + r_j$, r_i et r_j représentent les rayons des particules i et j qui rentrent en collision.

$r_{ij} = d$ (diamètre des particules) dans un système monodispersé.

$$G = \sqrt{\frac{\bar{\epsilon}}{\nu}}$$

représente le gradient local de vitesse des particules.

En utilisant l'expression (7), on calcule dans le n-heptane et pour des vitesses d'agitation de 500 tr/min et 700 tr/min respectivement, des vitesses de dissipation d'énergie moyenne :

$$\bar{\epsilon}_{500} = 16,9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3} \quad \text{et} \quad \bar{\epsilon}_{700} = 46,3 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$$

avec : $\psi = 1,2$
 $d_L = 0,684$ (n-heptane)
 $D_A = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
 $T_R = 6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$.

Le diamètre des tourbillons, qui dépend aussi de la vitesse d'agitation est obtenu par la relation (6) :

$$\eta_{500} = 10,6 \text{ } \mu\text{m} \quad \text{et} \quad \eta_{700} = 8,2 \text{ } \mu\text{m}$$

avec : $\eta = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le diamètre moyen des particules de sulfate de potassium égal à $1,64 \text{ } \mu\text{m}$ est inférieur au diamètre des plus petits tourbillons, ce qui confirme leur participation au mouvement turbulent.

Il serait intéressant de connaître la distance moyenne séparant les particules d'une suspension homogène de concentration donnée. Cette distance peut être estimée en supposant que les particules sont réparties uniformément sur un réseau cubique dont le paramètre de maille exprime la distance moyenne entre les particules :

$$D = d \times \left(\frac{V \rho_s \pi}{6M} \right)^{1/3}$$

avec : V : volume de la suspension = 75 cm^3
 ρ_s : masse volumique du sulfate de potassium = $2,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 M : masse de solide introduite (g).

Pour des masses M égales à 75 mg, 50 mg, 25 mg, 10 mg, on calcule :

$$D_{75} = 18,3 \text{ } \mu\text{m}, \quad D_{50} = 21 \text{ } \mu\text{m}, \quad D_{25} = 26,42 \text{ } \mu\text{m}, \quad D_{10} = 36 \text{ } \mu\text{m}$$

Ce calcul montre que, même dans les suspensions les plus concentrées, le diamètre des tourbillons est inférieur à la distance moyenne séparant les particules, il est donc peu probable que plusieurs d'entre elles appartiennent au même tourbillon.

On peut supposer, comme Saffman et Turner (1956), que les collisions se produisent entre des particules emmenées par des tourbillons différents leur conférant une énergie cinétique importante qui est susceptible d'expliquer une accélération de la cinétique d'agglomération lorsque le processus doit être activé énergétiquement ; ce n'est pas le cas avec le n-heptane dans lequel les forces de répulsion sont inexistantes. On calcule les constantes cinétiques d'agglomération à partir de l'équation (8) avec $d_m = 1,64 \mu\text{m}$ et $C = 1,3$ par analogie à l'étude réalisée par Saffman et Turner : à 500 tr/min, $k_{500} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et à 700 tr/min, $k_{700} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Si on compare les constantes cinétiques mesurées par turbidimétrie à 500 tr/min et à 700 tr/min aux constantes cinétiques calculées, on constate que ces dernières sont beaucoup plus grandes d'un facteur 200 à 500 tr/min et d'un facteur 50 à 700 tr/min.

On remarque donc d'une part que les constantes cinétiques calculées sont très supérieures à celles mesurées, et d'autre part que l'existence des conditions turbulentes n'explique pas l'accélération de la cinétique qui multiplie la constante par 4 entre 500 tr/min et 700 tr/min.

La surestimation des constantes par les modèles d'écoulement turbulent a été observée par des auteurs tels que Delitchiatsios (1974) ou De Boer (1989). Higashitani (1982) a d'ailleurs proposé de tenir compte d'un coefficient d'efficacité exprimant le rapport du nombre de collisions conduisant effectivement à une agglomération sur le nombre de collisions total ; nos mesures étant réalisées dans des conditions très favorables à l'agglomération, l'introduction d'un tel coefficient serait négligeable par rapport aux écarts mesurés.

En ce qui concerne la morphologie des agglomérats, le modèle que nous venons de décrire ne permet pas d'expliquer la forme cylindrique observée, il permet tout au plus d'expliquer leur aspect compact : à faible nombre de Reynolds, les tourbillons de Kolmogoroff sont grands et les particules qu'ils transportent ne peuvent rentrer dans les infractuosités des agglomérats, leur structure ramifiée est conservée, alors qu'à fort nombre de Reynolds, les tourbillons plus petits peuvent pénétrer dans les infractuosités et les boucher (Lance (1990)).

Par contre l'hypothèse qui a été utilisée par Camp et Stein (1943) pour concevoir leur modèle cinétique d'agglomération en écoulement turbulent pourrait permettre d'expliquer à la fois la forme cylindrique et l'aspect compact des agglomérats dans la mesure où l'on suppose que les tourbillons ont un diamètre au moins supérieur à $40 \mu\text{m}$, la dimension moyenne de ces agglomérats.

En effet, le processus d'agglomération peut alors se dérouler à l'intérieur d'un même tourbillon et former des agglomérats dont l'aspect compact et la forme cylindrique sont imposés par la forme du tourbillon et par les forces de cisaillement très intenses qui éliminent toute ramification susceptible de se former lorsque leur diamètre a atteint $40 \mu\text{m}$.

On peut calculer la vitesse de dissipation d'énergie correspondante au diamètre des tourbillons ou des agglomérats (40 μm) :

$$\bar{\varepsilon}_{40\mu\text{m}} = 84,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$$

Cette valeur est très inférieure à celle que l'on calcule par l'expression de Baldi (1977) :

$$\left(\bar{\varepsilon}_{40\mu\text{m}} = \frac{\bar{\varepsilon}_{500}}{200} \quad ; \quad \bar{\varepsilon}_{40\mu\text{m}} = \frac{\bar{\varepsilon}_{700}}{550} \right)$$

Or, il faut noter que lui-même utilise cette expression dans un récipient muni de chicanes qui impose des conditions hydrodynamiques très turbulentes ; on peut donc penser qu'elle surestime, dans notre cas, la valeur réelle.

A partir de la vitesse de dissipation d'énergie moyenne $\bar{\varepsilon}_{40\mu\text{m}}$ et de la relation (8) dans laquelle on utilise la constante C obtenue par Camp et Stein ($C = 4/3$), on calcule une constante cinétique d'agglomération :

$$k_{40\mu\text{m}} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

qui nous rapproche de nos valeurs expérimentales : elle est 2,5 fois plus grande que la constante cinétique mesurée à 700 tr/min. Si on considère que le modèle de Camp et Stein convient aux résultats que nous avons obtenus dans le n-heptane, cela signifie que la mesure du diamètre des agglomérats cylindriques est un moyen d'estimer le diamètre des tourbillons de Kolmogoroff.

Ce modèle n'est pourtant pas en mesure d'expliquer l'accélération de la cinétique entre 600 tr/min et 700 tr/min ; on peut penser qu'un changement dans les caractéristiques du régime hydrodynamique dû à des perturbations que provoquerait le sillage de la phototrode est responsable de ce phénomène.

III.4.) ETUDES EXPERIMENTALES COMPLEMENTAIRES

Ces études cinétiques ont posé un certain nombre de problèmes à propos desquels il était difficile de se prononcer sans posséder de données expérimentales spécifiques concernant les aspects hydrodynamiques. Avec la collaboration de Monsieur Lance (Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Ecole Centrale de Lyon), nous avons pu réaliser une étude par anémométrie laser à effet Doppler, de notre système.

Cette technique permet de mesurer les 3 composantes de la vitesse moyenne (tangentielle, verticale et radiale) d'un élément de fluide en mouvement ainsi que l'intensité de la turbulence correspondante ; la vitesse U , d'un élément de fluide en écoulement turbulent se définit par la relation :

$$U = \bar{U} + u$$

avec : U : vitesse instantanée
 \bar{U} : vitesse moyenne
 u : fluctuation de vitesse ; $\sqrt{u^2}$ représente l'intensité de la turbulence.

Les mesures ont été réalisées dans un réacteur contenant un volume de 75 cm³ d'eau agité par un agitateur à 4 pales en verre inclinées de 45° ; la vitesse d'agitation nominale est de 500 tr/min.

Les courbes de la figures 3 représentent les valeurs des composantes tangentielles et verticales de la vitesse moyenne lorsque le point de mesure se déplace sur un rayon du réacteur situé à une hauteur de 30 mm par rapport au fond ; la distance entre le point de mesure et la paroi est noté D .

La composante tangentielle augmente lorsque le point de mesure s'approche de l'agitateur, en restant toutefois inférieure à la vitesse linéaire de l'extrémité d'une pale qui est de 0,8 m.s⁻¹ à 500 tr/min.

L'évolution de la composante verticale qui est d'abord positive (dirigée vers le haut) lorsque le point de mesure est proche de la paroi, diminue et devient négative lorsqu'il s'en éloigne et recommence à augmenter pour devenir positive lorsqu'il s'approche de l'agitateur ; ce type de profil peut se justifier par la présence de grands tourbillons déplaçant la matière verticalement.

La figure 4 décrit l'évolution de l'intensité turbulente concernant ces deux composantes en fonction de la distance D ; elle montre que la turbulence verticale est supérieure à la turbulence tangentielle et qu'elles diminuent toutes les deux lorsque le point de mesure s'approche de l'agitateur.

Les figures 5 à 6 décrivent les résultats obtenus avec le même mode opératoire, mais en présence de la phototrode qui est positionnée dans le réacteur, à trois quarts de tour en amont du point de mesure.

La comparaison des résultats concernant les composantes tangentielles et verticales, (Figure 5) ainsi que les intensités de turbulence (Figure 6), avec ceux obtenus précédemment, montre que la présence de la sonde perturbe les conditions hydrodynamiques d'écoulement du liquide :

- la composante tangentielle diminue lorsque le point de mesure s'approche de l'agitateur, alors qu'elle augmentait précédemment.

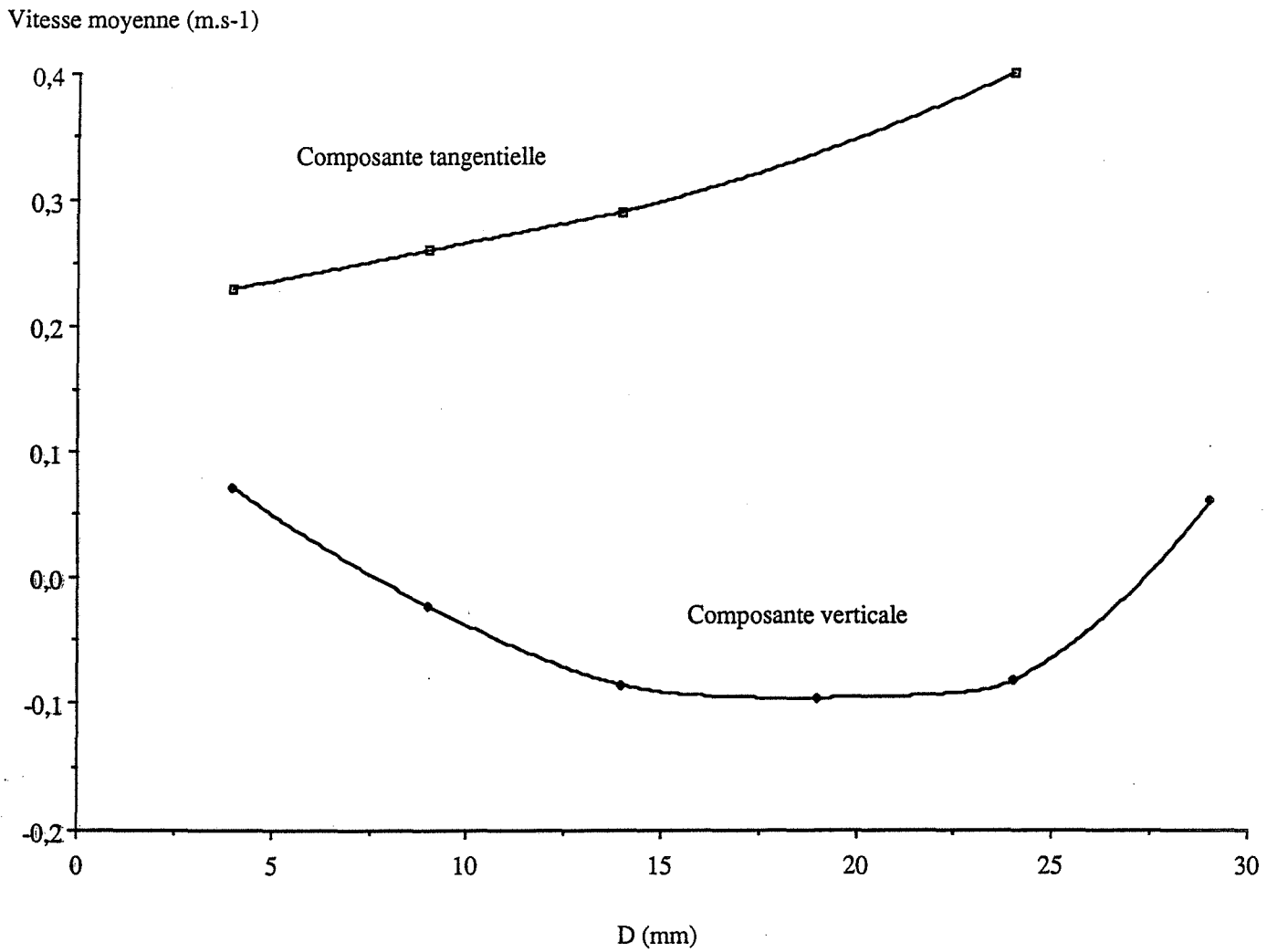


Figure 3 : Composantes, tangentielle et verticale, de la vitesse d'un élément de fluide en fonction de la distance D

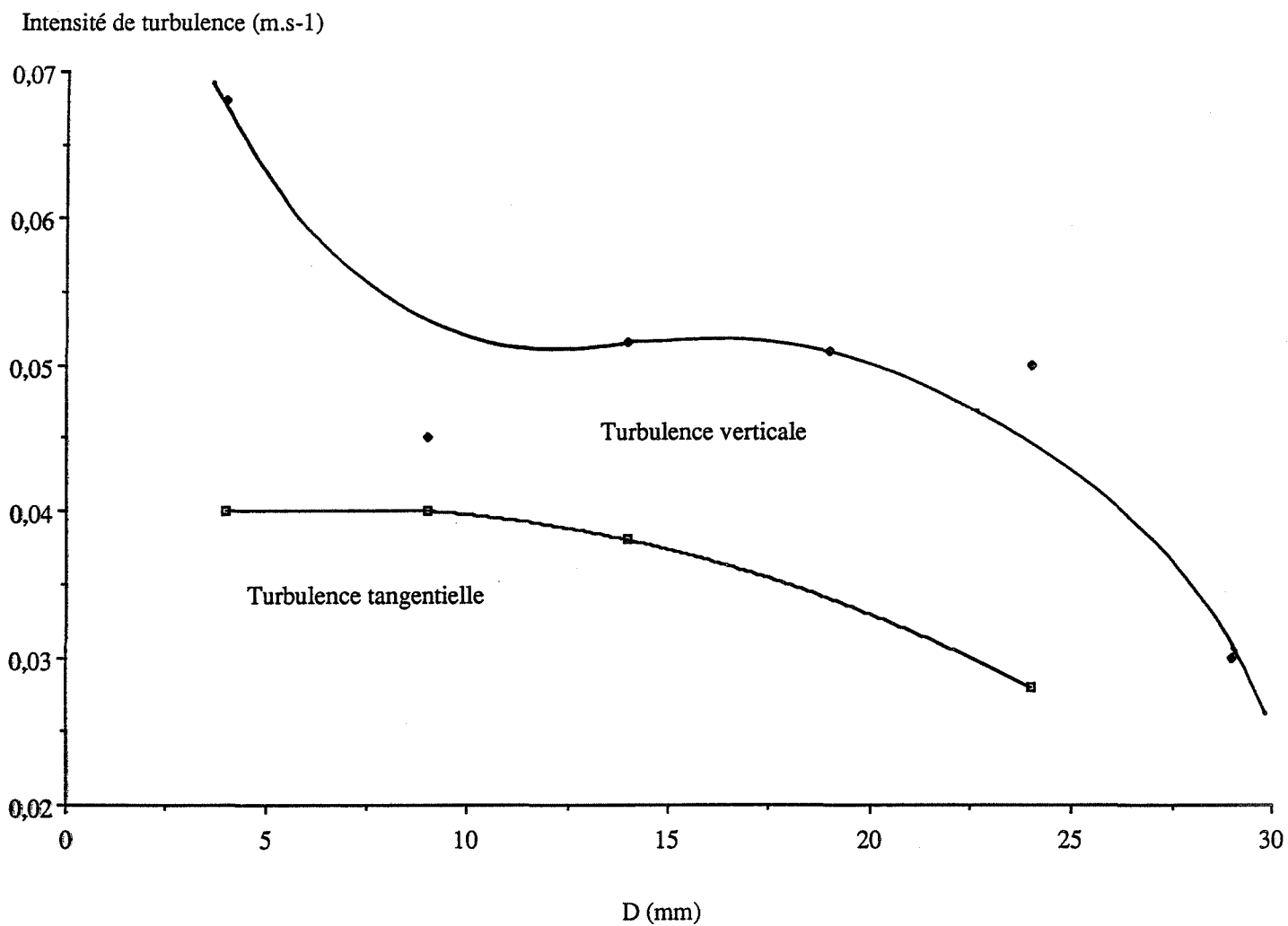


Figure 4: Intensités de turbulence, tangentielle et verticale, en fonction de D

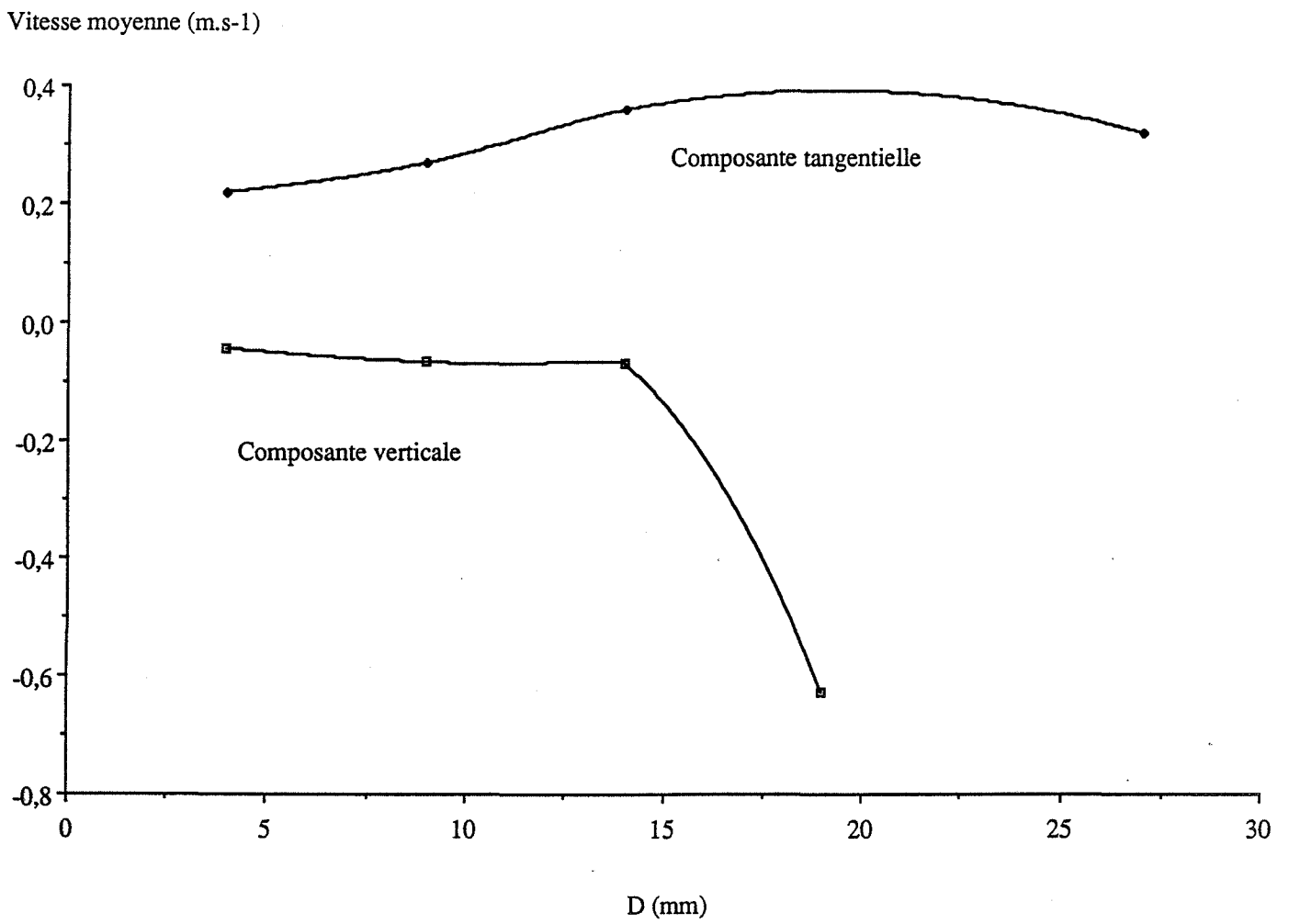


Figure 5 : Composantes, tangentielle et verticale, en fonction de D et en présence de la phototrode

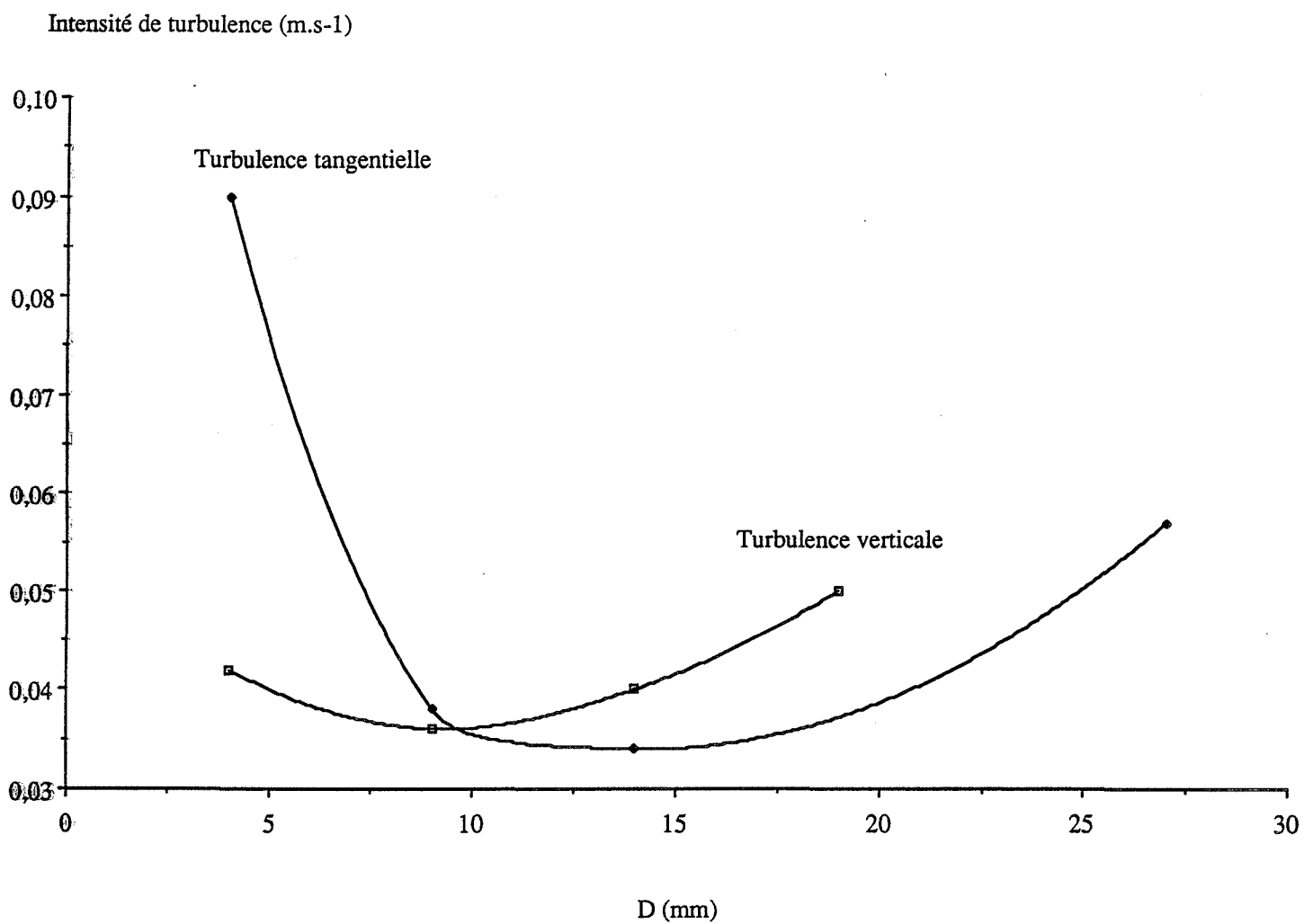


Figure 6 : Intensités de turbulence, tangentielle et verticale, en fonction de D et en présence de la phototrode

- la composante verticale est très proche de zéro jusqu'à une distance de 15 mm et prend ensuite des valeurs négatives plus grandes
- la turbulence augmente lorsque le point de mesure s'approche de l'agitateur alors qu'il diminuait dans l'étude précédente.

Il semble que ces perturbations soient dues au sillage de la phototrode dont les effets diminuent au voisinage de la paroi ; on peut penser en effet, qu'il se dilue dans l'écoulement du fluide à mesure que l'on s'éloigne de l'agitateur.

Une étude a été réalisée dans la zone de mesure de la phototrode (entre les fibres optiques et le miroir) en fonction de la vitesse d'agitation ; les résultats obtenus sont présentés sur les figures 7 et 8. D'un point de vue technique, il était difficile de mesurer la composante tangentielle de la vitesse moyenne ainsi que l'intensité de turbulence correspondante. La figure 7 montre que la composante verticale est constante jusqu'à 600 tr/min et chute ensuite, pour une vitesse de 700 tr/min. La figure 8 montre que l'intensité de turbulence augmente linéairement en fonction de la vitesse d'agitation.

Nous avons enregistré, en présence de la phototrode et en un point situé à 15 mm de la paroi, la variation de la vitesse en fonction du temps, pour en déduire l'échelle intégrale de turbulence qui représente la taille des plus gros tourbillons : soit $l = 6$ mm ; on vérifie qu'elle est de l'ordre de grandeur de l'agitateur.

Cette donnée permet de calculer la vitesse de dissipation d'énergie correspondant à ce point de mesure :

$$\varepsilon = \frac{\left[\sqrt{u^2} \right]^3}{l} = 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$$

avec : $\sqrt{u^2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 6).

On constate que cette valeur est très proche de celle que l'on estime dans le n-heptane ($84,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) en considérant une échelle de Kolmogoroff égale au diamètre des agglomérats cylindriques.

En utilisant cette donnée expérimentale, on mesure une échelle de Kolmogoroff :

$$\eta = \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} = 69 \text{ } \mu\text{m}$$

avec : $v = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 $\varepsilon = 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$;

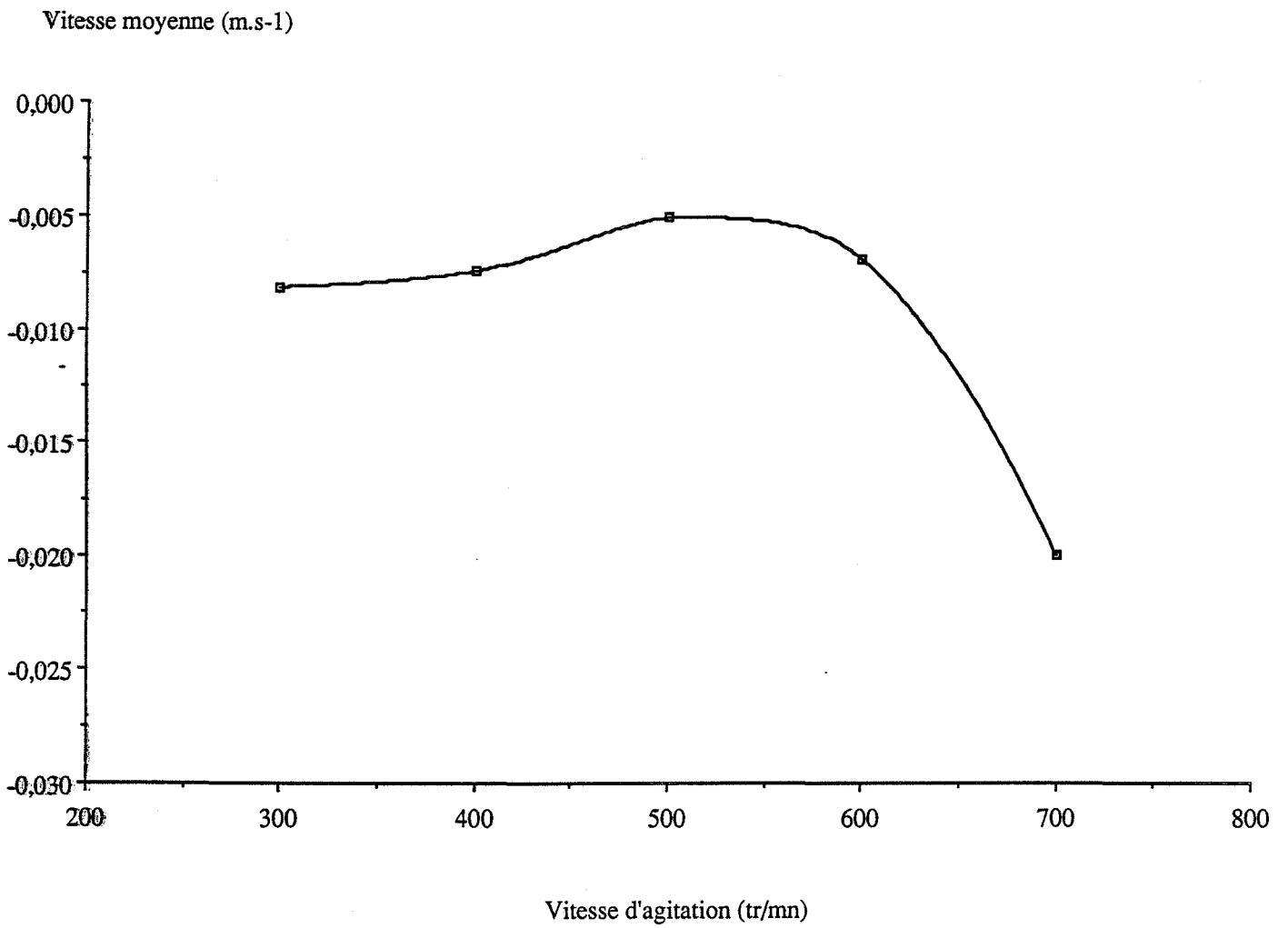


Figure 7 : Composante verticale de la vitesse moyenne d'un élément de fluide dans la zone de mesure de la phototrode, en fonction de la vitesse d'agitation

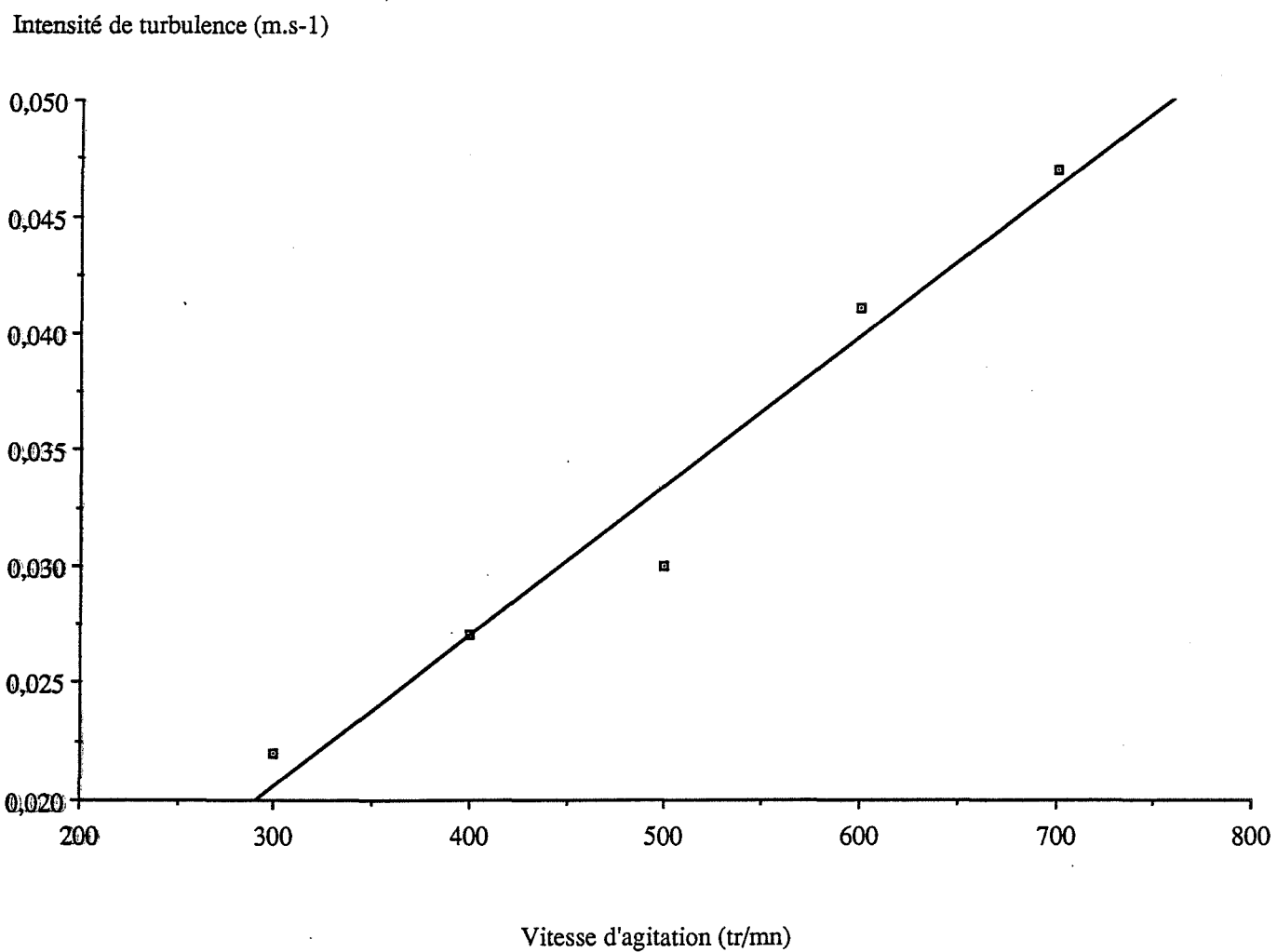


Figure 8 : Intensité de turbulence dans la zone de mesure de la phototrode, en fonction de la vitesse d'agitation

CONCLUSION

Cette étude montre que les milieux de très faible constante diélectrique tels que les hydrocarbures saturés favorisent considérablement la cinétique d'agglomération.

Ils offrent donc les meilleures conditions expérimentales à l'étude de l'influence de paramètres hydrodynamiques tels que la viscosité du milieu et la vitesse d'agitation sur l'ordre et la constante cinétique :

- l'ordre est différent de 2 lorsque les conditions deviennent défavorables à la mise en suspension, on montre que sa détermination par turbidimétrie peut être un critère d'homogénéité de la concentration en particules dans l'ensemble du volume, critère qui est plus sensible à la vitesse d'agitation qu'à la viscosité du milieu
- la constante cinétique mesurée dans le n-heptane montre une grande sensibilité à la vitesse d'agitation, les deux modèles d'écoulement turbulent (Saffman et Turner, Camp et Stein) que nous utilisons, surestiment les constantes cinétiques mesurées et n'expliquent pas l'accélération observée entre 600 τ /min et 700 τ /min.

L'observation des agglomérats a mis en évidence, dans le n-heptane et à grande vitesse d'agitation, une morphologie compacte et cylindrique que l'on peut attribuer à l'intervention de conditions très turbulentes.

Le modèle de Camp et Stein permet d'expliquer l'apparition de ce type de morphologie si on assimile le diamètre des agglomérats cylindriques à celui des tourbillons de Kolmogoroff, on calcule alors des constantes cinétiques du même ordre de grandeur que celles mesurées ; des mesures expérimentales de vitesse d'énergie de dissipation ont permis de vérifier cette hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE

Baldi G., Conti R. et Alaria F.
Chem. Engng. Sci., 33, 21, (1977)

Camp T.R. et Stein P.C.
Journal of Boston Society of Civil Engineers, 30, 219, (1943)

De Boer G.B.H., Hoedemaker G.F.M. et Toenes D.
Chem. Eng. Res. Des., 67, 301, (1989)

Delichatsios M.A. et Probst R.F.
J. Coll. Int. Sci., 51, 394, (1975)

Higashitani K., Ogawa R. et Hosokawa G.
Journal of Chemical Engineering of Japan, 15, 299, (1982)

Hinze J.O.
"Turbulence", Mc. Graw. Hill, New-York, (1959)

Kolmogoroff A.N.
Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS, 30, 301, (1941)

Lance M.
Laboratoire de mécanique des fluides, Ecole Centrale de Lyon, communication personnelle.

Musil L., Vlk J. et Jiroudkova H.
Chem. Engng. Sci., 39, 621, (1984)

Nienow A.W.
Chem. Engng. Sci., 23, 1453, (1968)

Saffman P.G. et Turner J.S.
J. Fluid Mech., 1, 16, (1956)

Zwietering Th. N.
Chem. Engng. Sci., 8, 244, (1958)

CHAPITRE 5 :

AGGLOMERATION DE L'ALUMINE α EN MILIEU AQUEUX

INTRODUCTION

L'intérêt d'un système tel que l'alumine α en milieu aqueux est de posséder une interface solide-liquide dont les propriétés électrostatiques sont très sensibles à la concentration en ions H^+ et OH^- ; il est donc possible d'étudier, dans ces conditions, l'influence de paramètres d'ordre physico-chimique sur la cinétique d'agglomération.

Nous disposons de deux types d'alumine α de distribution granulométrique monodispersée mais de diamètre différent : $0,3 \mu m$ et $1 \mu m$.

Nous étudierons l'influence des ajouts d'une solution $0,1 M$, d'hydroxyde de potassium (KOH) sur les cinétiques d'agglomération observées par turbidimétrie dans des suspensions aqueuses de ces aluminés.

Nous nous proposerons d'interpréter à l'aide de la théorie D.L.V.O., l'influence combinée des forces électrostatiques de répulsion et des forces attractives de Van der Waals sur le processus d'agglomération.

I.) ETUDES EXPERIMENTALES

Les poudres utilisées dans ces études expérimentales sont constituées d'alumine α de polissage (Leco Corporation) de diamètre de particules, 0,3 μm et 1 μm .

I.1.) AGGLOMERATION D'UNE POUDRE D'ALUMINE α - 0,3 μm

La courbe de la figure 1 décrit l'influence d'ajouts successifs d'une solution de KOH - 0,1 M sur l'évolution du signal de turbidité mesuré dans une suspension constituée de 25 mg d'alumine α et de 75 cm^3 d'eau permutée ; l'agitation est maintenue à une vitesse de 500 tr/min.

La poudre est d'abord dispersée sous ultrasons jusqu'à la stabilisation du signal ; l'arrêt des ultrasons à l'issue de cette phase de dispersion ne provoque pas une évolution significative du signal, l'agglomération est inexistante.

Nous ajoutons ensuite 10 μl de la solution de KOH en présence des ultrasons que l'on utilise systématiquement à chaque ajout afin d'obtenir un état initial de même granulométrie dont les propriétés de l'interface ont été modifiées. L'arrêt des ultrasons est suivi cette fois, d'une évolution plus sensible du signal de turbidité selon un profil similaire à celui observé pour le sulfate de potassium : il caractérise une évolution de la vitesse d'agglomération qui est rapide dans les premiers instants, qui diminue ensuite et devient nulle.

Avec des ajouts successifs de KOH, le même type d'évolution est observée.

I.1.1.) Influence des ajouts d'une solution de potasse sur la cinétique d'agglomération initiale

Pour caractériser l'influence des ajouts de KOH sur la cinétique d'agglomération, nous avons choisi d'exprimer la pente de la tangente à l'origine de la courbe $T = f(t)$ où T représente la turbidité de la suspension : $-[dT/dt]_0$; la relation (23) du chapitre 2 montre que cette pente est proportionnelle à la constante cinétique d'agglomération.

La figure 2 qui représente l'influence du volume v de KOH - 0,1 M sur $-[dT/dt]_0$, montre que la cinétique d'agglomération est d'abord très lente en absence de KOH, qu'elle s'accélère ensuite et présente un maximum entre 40 μl et 60 μl et qu'elle ralentit régulièrement pour redevenir très lente lorsque le volume v est de l'ordre de 100 μl ; ce même type de courbe a été observé pour des masses de poudre égales à 20 mg et 10 mg (Figure 3).

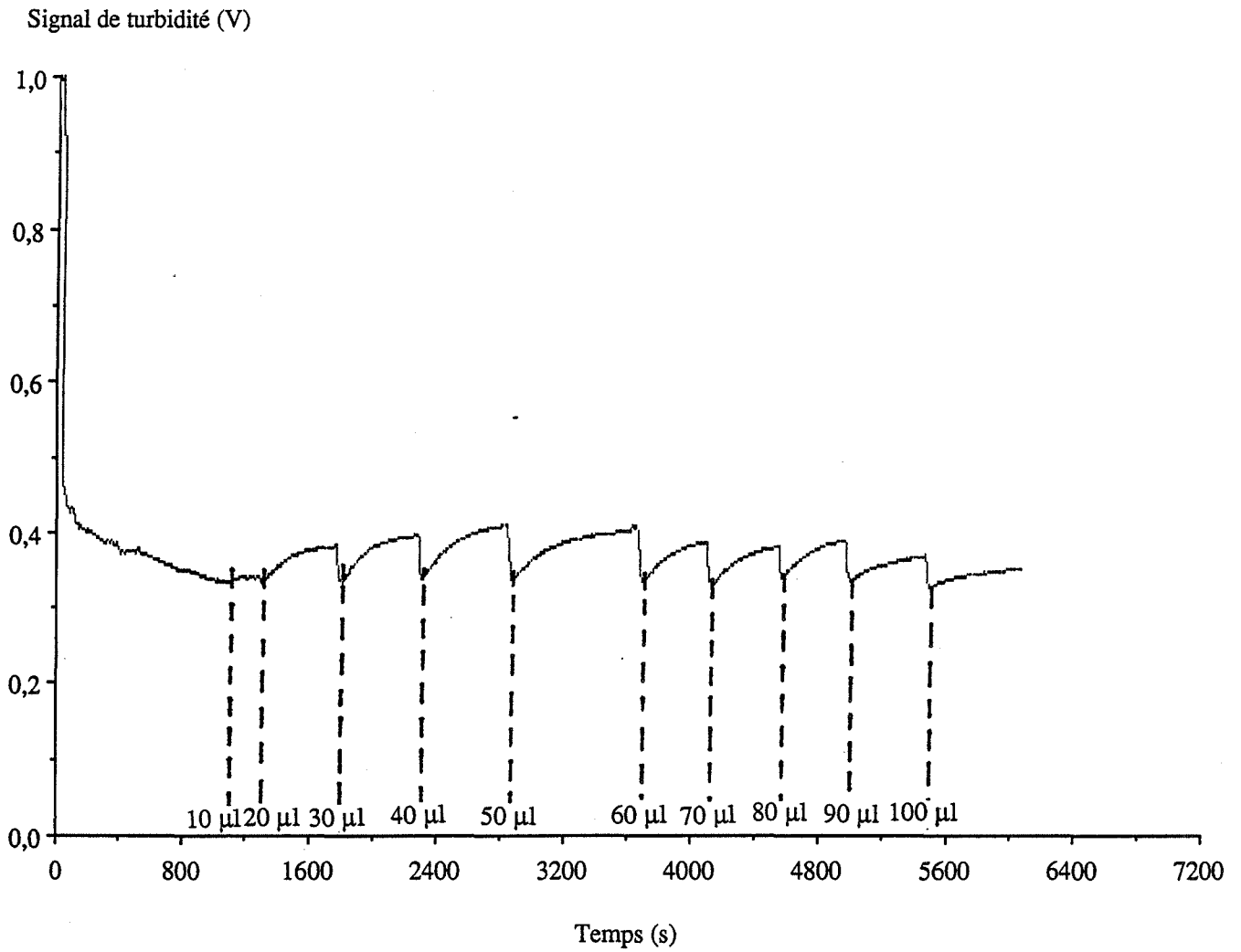


Figure 1 : Influence des ajouts de potasse 0,1 M sur l'agglomération d'une suspension d'alumine α - 0,3 μ m (660 nm)

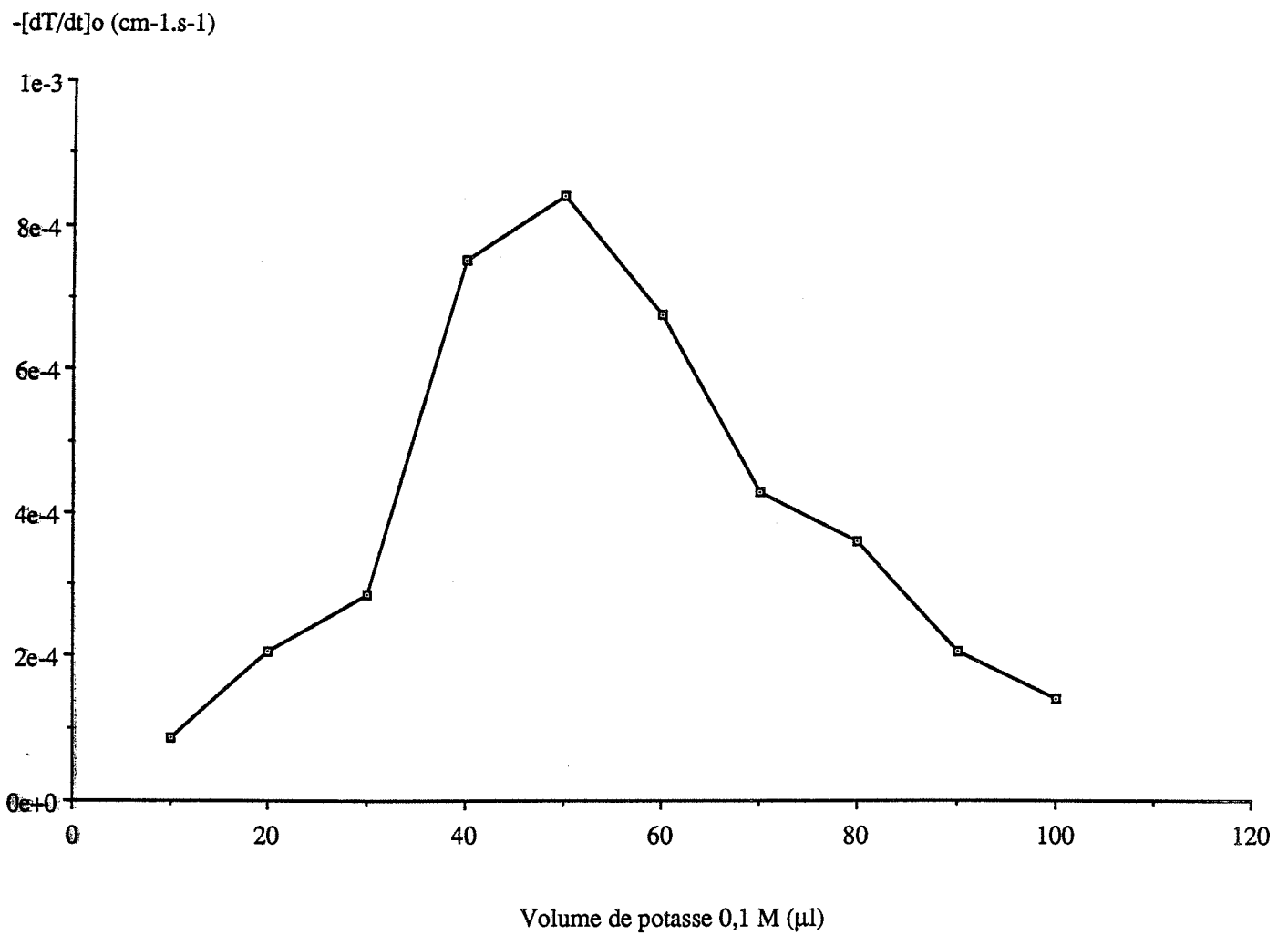
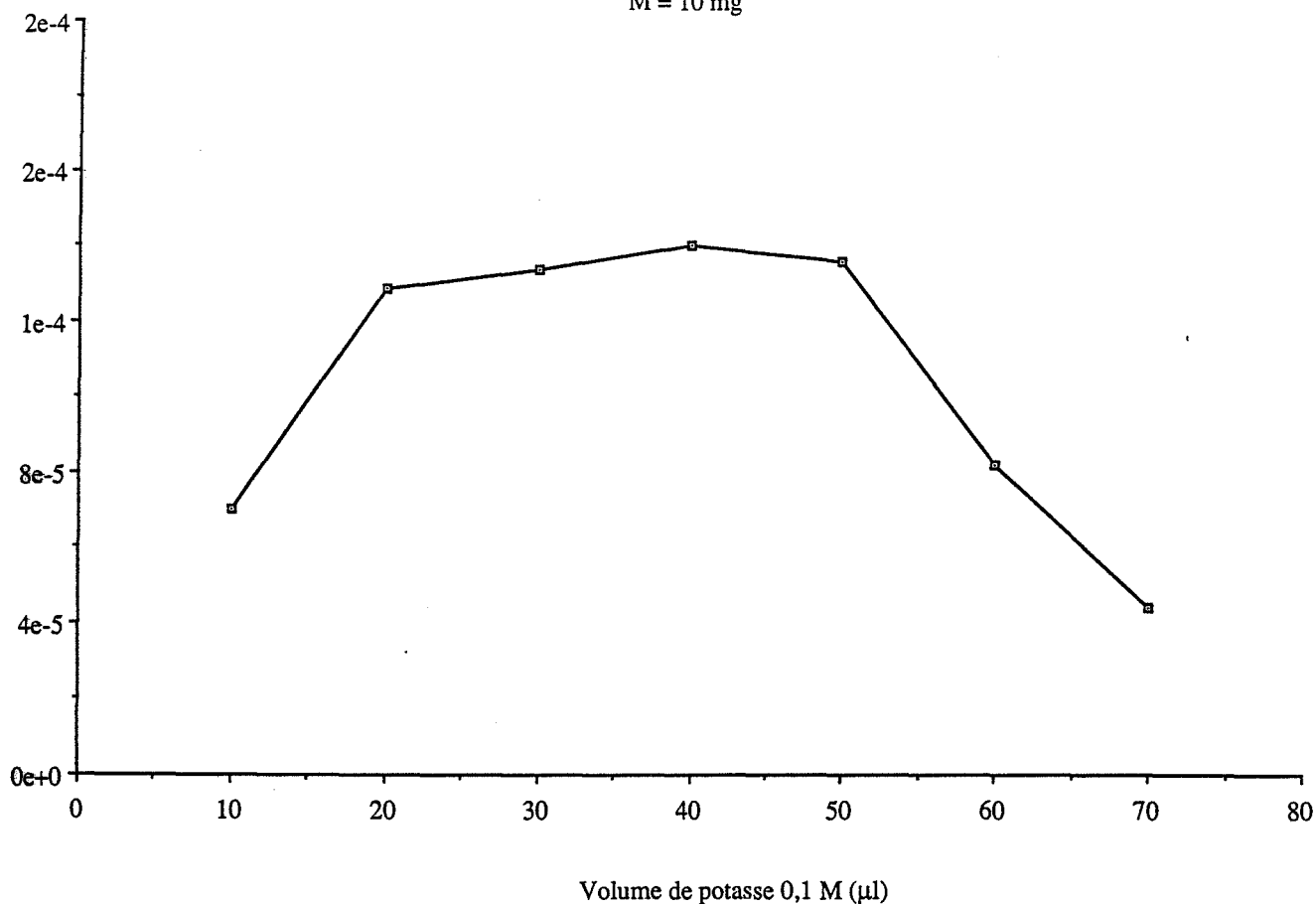


Figure 2 : Influence des ajouts d'une solution de potasse 0,1 M sur la cinétique d'agglomération initiale ($-[dT/dt]_0$) d'une suspension d'alumine α - $0,3 \mu\text{m}$ ($M = 25 \text{ mg}$)

$-[dT/dt]_0$ (cm⁻¹.s⁻¹)

M = 10 mg



$-[dT/dt]_0$ (cm⁻¹.s⁻¹)

M = 20mg

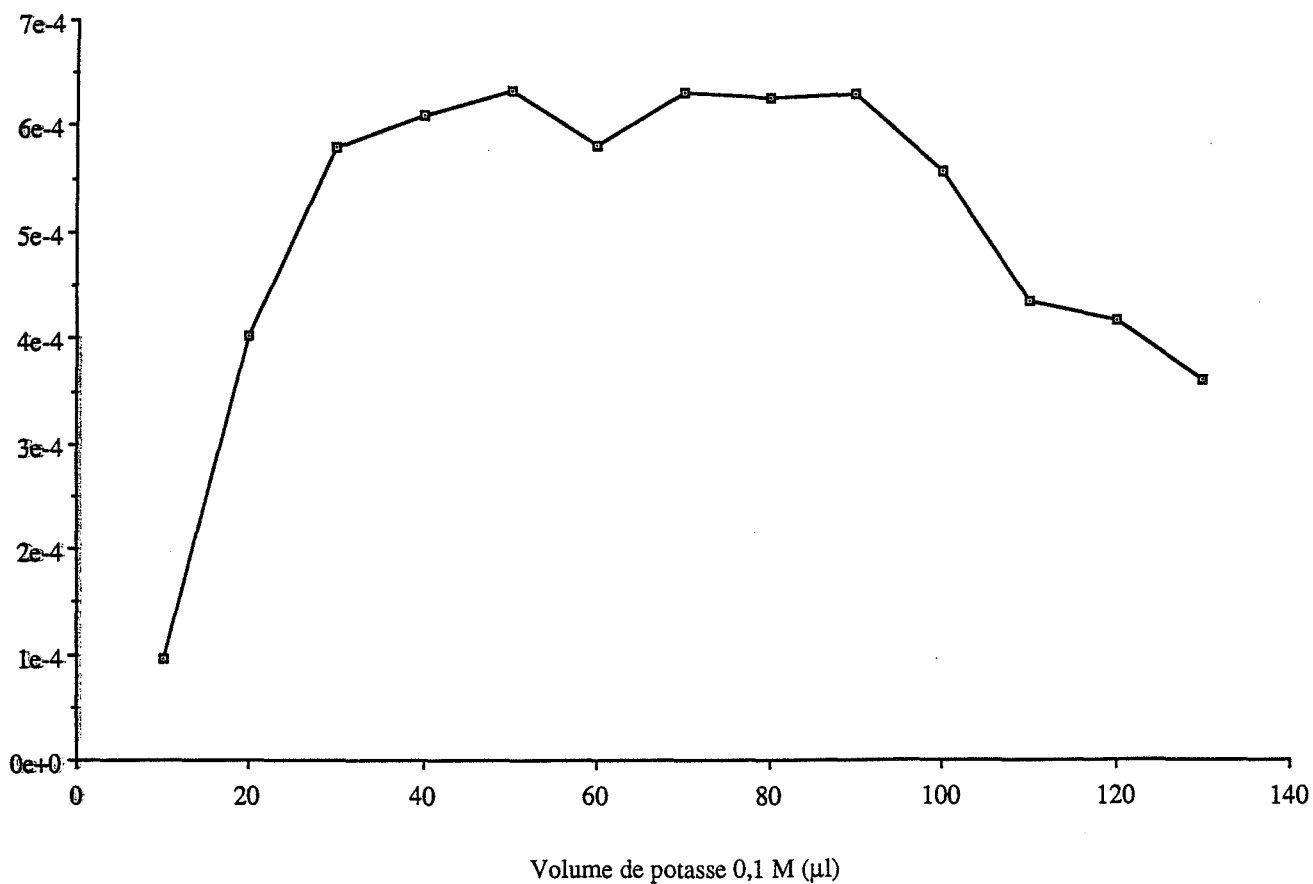


Figure 3 : Influence des ajouts de potasse 0,1 M sur la cinétique d'agglomération initiale d'une suspension d'alumine α - 0,3 μ m

I.1.2.) Influence du potentiel zéta sur la cinétique d'agglomération initiale

Il est intéressant de traduire l'influence des ajouts en terme de potentiel zéta. Pour cela, nous avons étudié des suspensions de concentration identique en phase solide (25 mg dans 75 cm³ d'eau), selon la même procédure que celle décrite plus haut. La seule différence est qu'après un nombre d'ajouts donné, on disperse la suspension sous ultrasons, on arrête l'agitation (toujours sous ultrasons pour éviter que des agglomérats se réforment) et on analyse la suspension au zétamètre. Le tableau 1 rassemble les mesures de potentiel zéta pour différents volumes de solution de KOH ajoutée et les valeurs de pH qui s'y rapportent. A partir de ces données, on peut tracer la courbe présentée sur la figure 4 qui met en évidence un point de charge nulle à un pH de 9,7.

Tableau 1 :

| v (μ l) | pH | Potentiel zéta (mV) |
|-----------------|------|------------------------|
| 0 | 7 | +17,2 |
| 0 | 7 | +17 |
| 10 | 9,1 | +12,7 |
| 20 | 9,4 | +9,3 |
| 20 | 9,4 | +8 |
| 40 | 9,7 | 0 |
| 60 | 9,9 | -20,7 |
| 80 | 10 | -26,8 |
| 100 | 10,1 | -36,4 |

La courbe de la figure 5 montre l'influence du potentiel zéta mesuré à différents ajouts de KOH, sur $-[dT/dt]_0$:

- la suspension initiale sans KOH présente un potentiel zéta positif de l'ordre de +17 mV et la cinétique d'agglomération est nulle
- un ajout de 10 μ l suffit à rendre l'agglomération assez rapide pour un potentiel de +13 mV
- cette cinétique reste rapide pour des ajouts correspondant à 20 μ l pour lesquels le potentiel zéta est compris entre +9,5 et +8 mV
- la vitesse diminue ensuite lentement et régulièrement alors que le potentiel zéta devient négatif.

Potentiel zéta (mV)

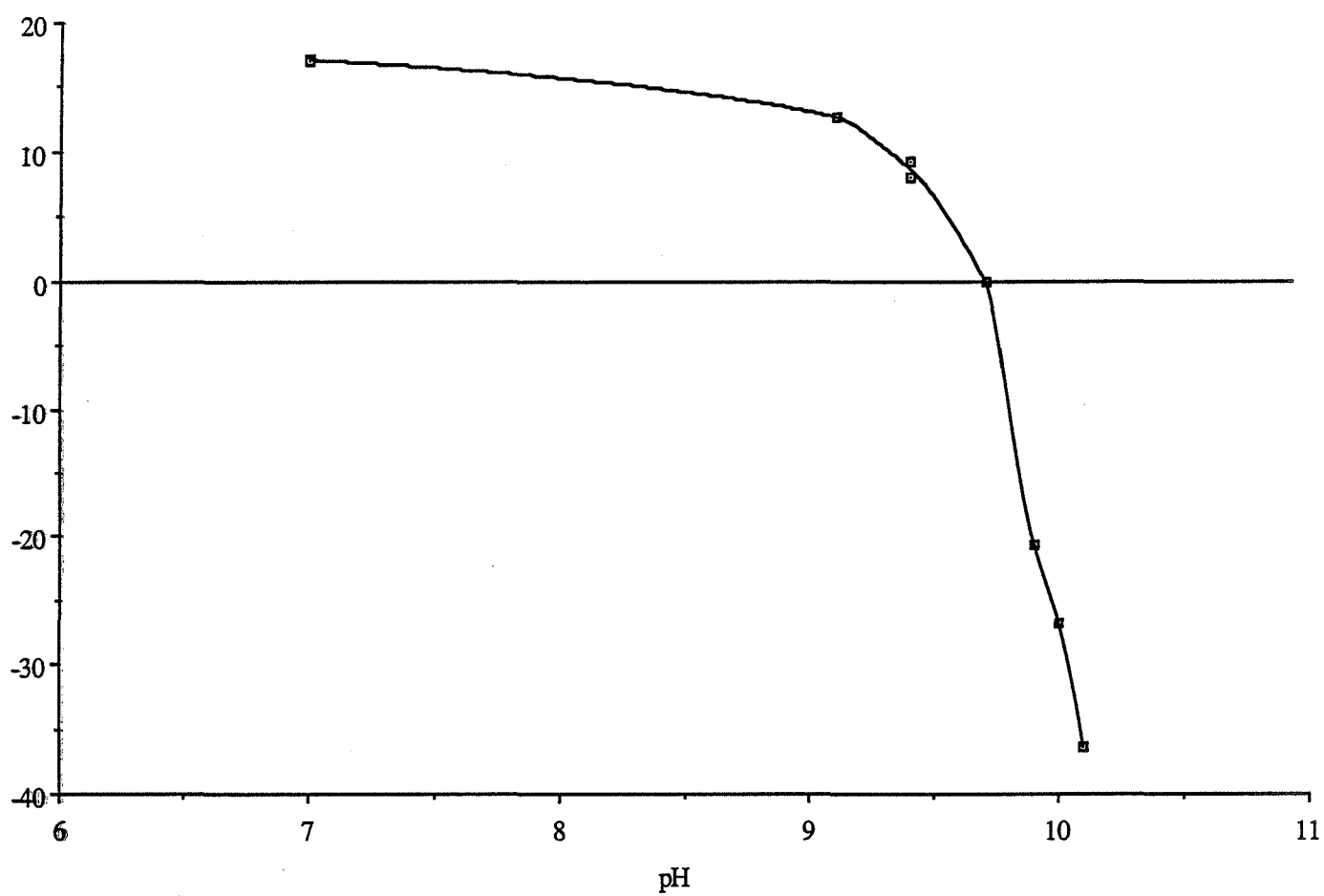


Figure 4 : Détermination du point de charge nulle d'une suspension d'alumine α - $0,3\mu\text{m}$ ($M = 25 \text{ mg}$)

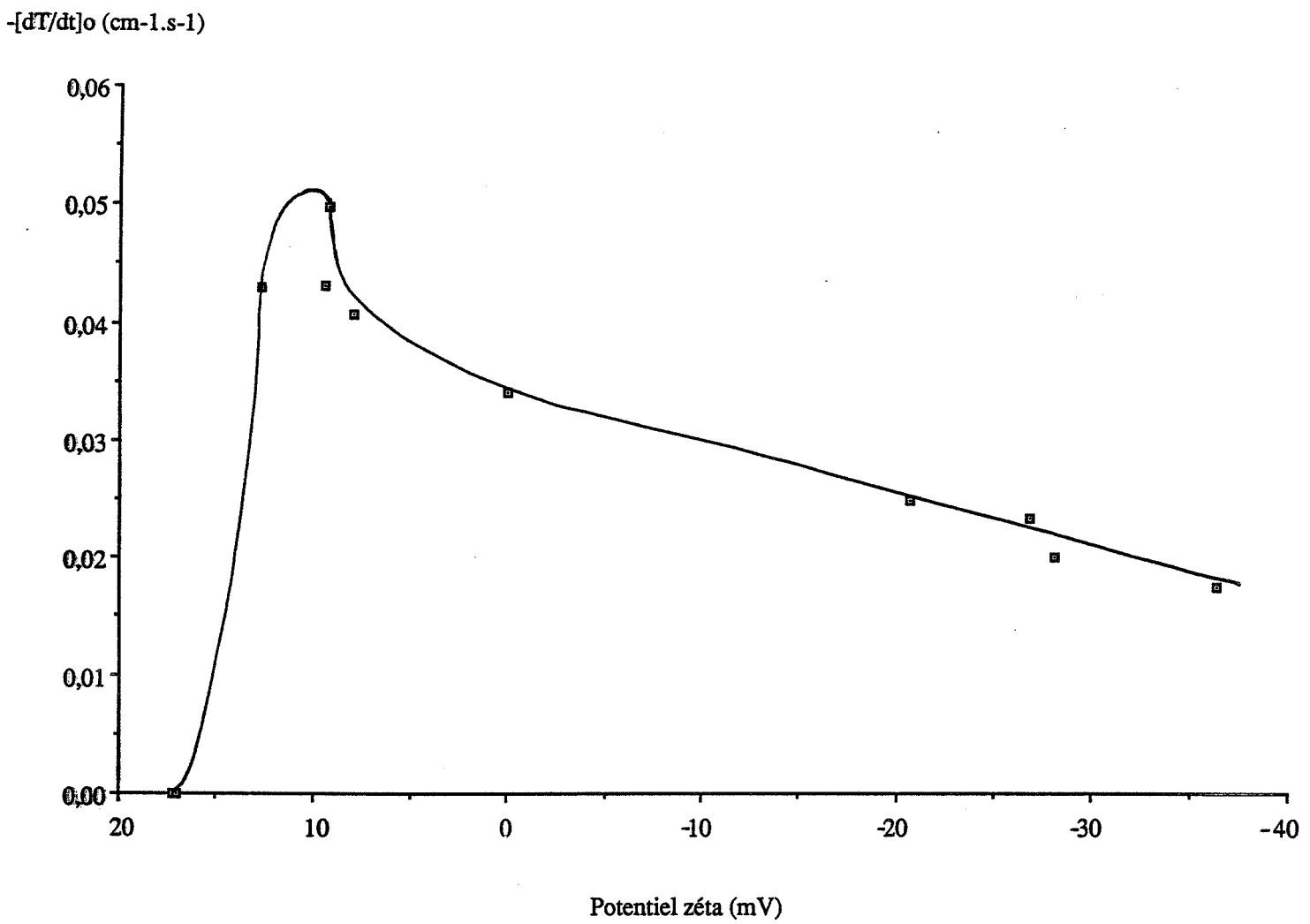


Figure 5 : Influence du potentiel zéta sur la cinétique d'agglomération initiale d'une suspension d'alumine α - 0,3 μm

Cette étude nous permet donc de remarquer que l'agglomération présente une vitesse maximale lorsque le potentiel zéta de la suspension est de l'ordre de +9 mV.

Il ne nous est pourtant pas possible de calculer les constantes cinétiques correspondantes car le diamètre des particules qui est de 0,3 μm est très inférieur au maximum de diffusion de lumière de l'alumine α qui apparaît sur la courbe décrite au chapitre 2 (figure 17) au voisinage de 1 μm .

I.2.) AGGLOMERATION D'UNE POUDRE D'ALUMINE α - 1 μm

La courbe expérimentale qui est décrite sur la figure 6 met en évidence l'influence des ajouts de KOH sur la cinétique d'agglomération d'une phase solide constituée de grains d'alumine α de 1 μm ; la procédure expérimentale est la même que celle présentée précédemment, la suspension étant préparée à partir de 5 mg d'alumine α dispersés dans 75 cm^3 d'eau.

On remarque que l'influence de ces ajouts n'intervient pas uniquement au niveau de la rapidité de l'évolution des signaux comme pour les aluminés α - 0,3 μm mais également, au niveau de la forme de cette évolution :

- de 0 à 20 μl , l'agglomération est inexistante
- de 20 μl à 50 μl , l'agglomération apparaît et les signaux de turbidité présentent une forme classique qui traduit un ralentissement du phénomène après une phase initiale rapide : on remarque que cette forme se modifie peu à peu
- de 50 μl à 80 μl , le profil d'évolution des signaux a considérablement changé et évolue vers une forme sigmoïde dans laquelle on voit apparaître un point d'inflexion qui pourrait correspondre à une accélération du phénomène
- de 80 μl à 130 μl , la forme sigmoïde s'incurve et la vitesse d'évolution des signaux dans les conditions initiales devient nulle alors que celle correspondant au point d'inflexion conserve une valeur appréciable.

La courbe présentée sur la figure 7 montre que le phénomène décrit par cette forme sigmoïde est réversible au même titre que celui que l'on observe avec le sulfate de potassium.

I.2.1.) Influence des ajouts d'une solution de potasse sur la cinétique d'agglomération

On peut caractériser la forme des courbes expérimentales par la pente de la tangente au point d'inflexion : $-[dT/dt]_{\text{inf}}$.

La courbe représentée sur la figure 8 décrit l'influence des ajouts de KOH sur les deux pentes $-[dT/dt]_0$ et $-[dT/dt]_{\text{inf}}$ (la suspension contient 5 mg de phase solide).

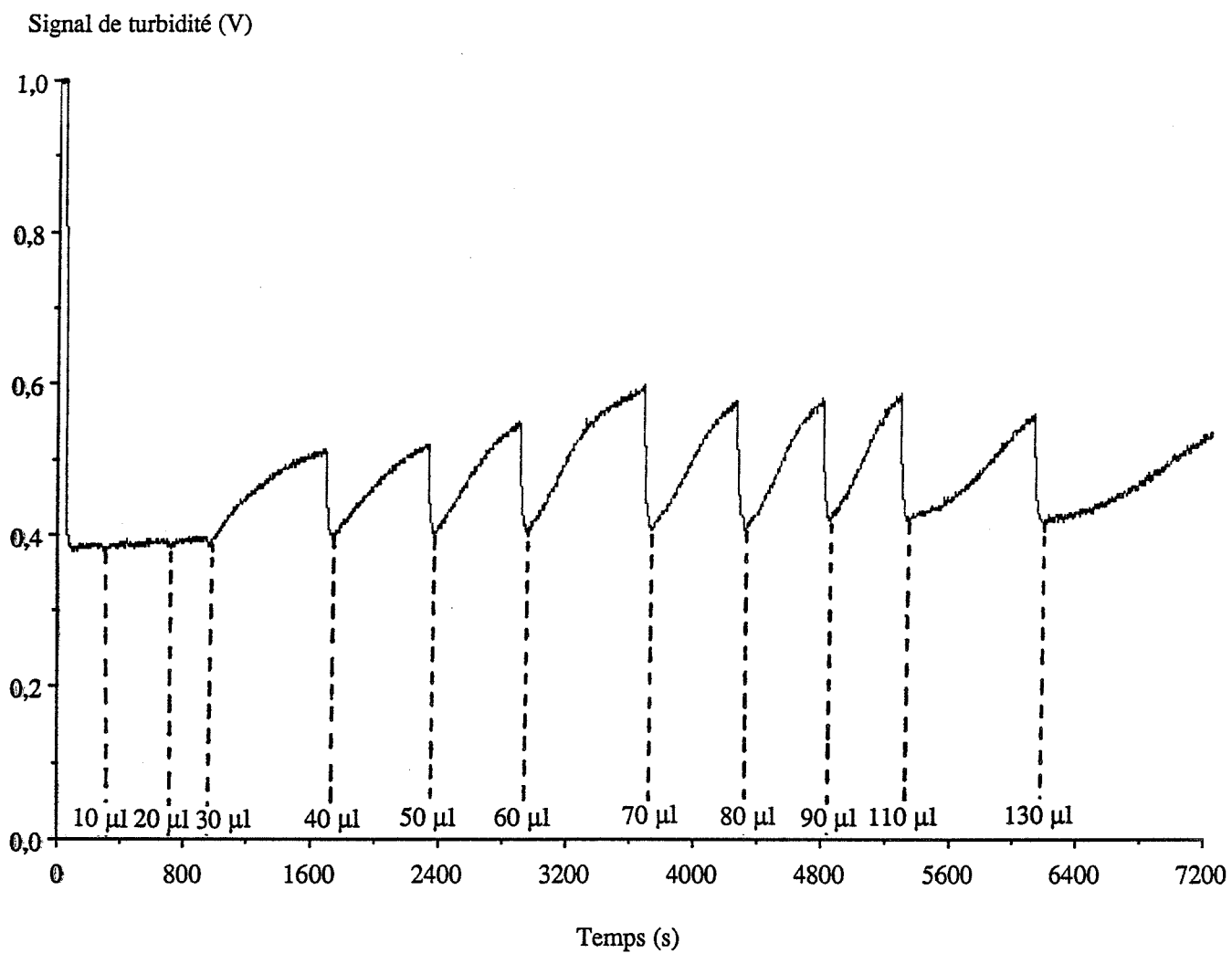


Figure 6 : Influence des ajouts d'une solution de potasse 0,1 M sur l'agglomération d'une suspension d'alumine α - 1 μ m

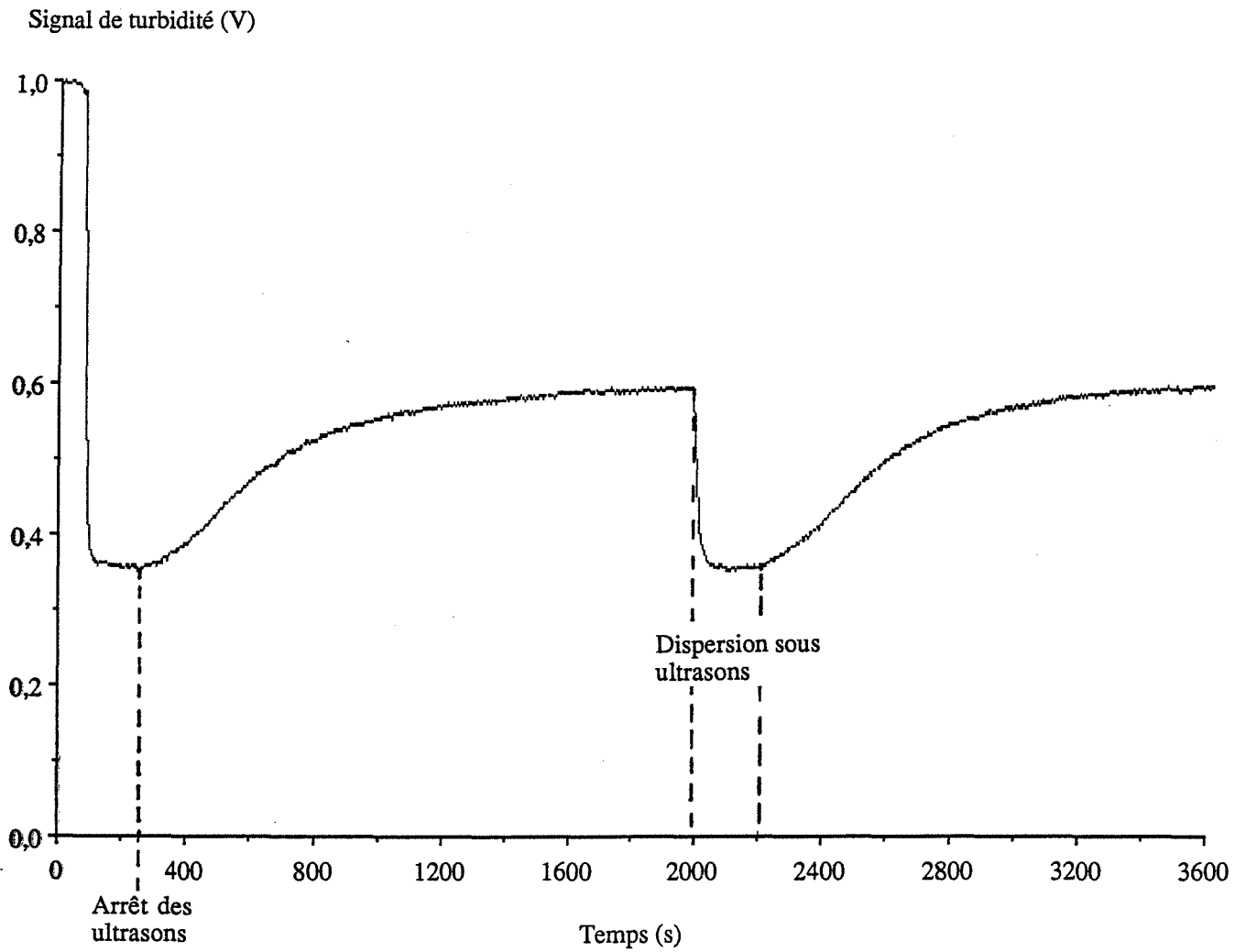


Figure 7 : Réversibilité du processus responsable de la forme sigmoïde des signaux de turbidité

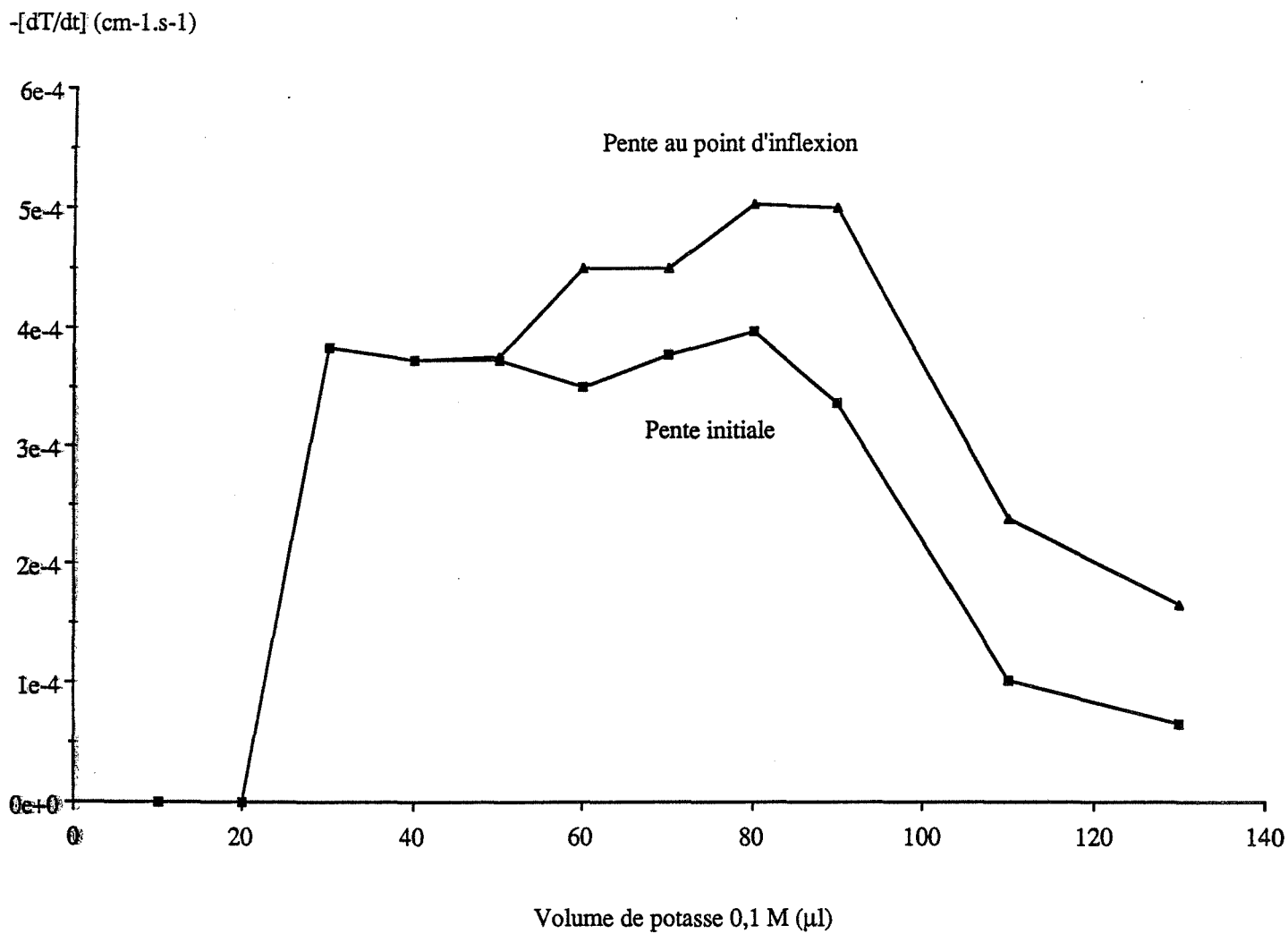


Figure 8 : Influence des ajouts d'une solution de potasse 0,1 M sur la cinétique d'agglomération d'une suspension d'alumine α - $1\mu\text{m}$ ($M = 5 \text{ mg}$)

Elle montre que $-[dT/dt]_{inf}$ devient supérieur à $-[dT/dt]_0$ lorsque celui-ci a atteint sa valeur maximale, chacune des deux pentes évoluant ensuite d'une façon similaire pour commencer à diminuer lorsque le volume d'ajout est supérieur à 90 μ l ; $-[dT/dt]_0$ tend rapidement vers 0 alors que $-[dT/dt]_{inf}$ diminue plus lentement.

Les figures 9 et 10, qui décrivent des courbes obtenues pour des masses allant de 3 mg et 7 mg, font apparaître le même type de comportement.

I.2.2.) Influence du potentiel zéta sur la cinétique d'agglomération

La courbe présentée sur la figure 11 montre que l'agglomération est inexistante dans l'eau pure où le potentiel zéta est de 10 mV, que la cinétique devient très rapide après quelques ajouts de KOH lorsque le potentiel zéta est devenu nul et qu'elle ralentie lorsque le potentiel zéta devient négatif et que $-[dT/dt]_0$ et $-[dT/dt]_{inf}$ diminuent.

On remarque donc que les conditions qui permettent une cinétique d'agglomération maximale correspondent au potentiel zéta nul.

Le point de charge nulle déterminé à partir de la courbe de la figure 12 se situe à un pH de 9,6.

I.2.3.) Calcul des caractéristiques cinétiques de l'agglomération

Le diamètre des particules qui est égal à 1 μ m se situe au voisinage du maximum de diffusion lumineuse, ce qui permet d'utiliser directement la relation (23) du chapitre 2 afin de mesurer l'ordre et la constante cinétique d'agglomération.

Pour cela, il faut déterminer à différentes masses de phase solide et avec le même potentiel zéta, les valeurs de $-[dT/dt]_0$ caractéristiques de la cinétique d'agglomération; il a donc été nécessaire de réaliser, pour chaque masse, une étude systématique en fonction des ajouts de KOH pour choisir la valeur maximale de $-[dT/dt]_0$ dont le potentiel zéta nul correspond à la cinétique d'agglomération la plus rapide.

L'étude qui a été faite dans l'eau à une vitesse d'agitation de 500 tr/min (Figure 13) a permis de mesurer un ordre 2 et une constante cinétique d'agglomération égale à $3,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

$$(P_m = 114, K_1 = \frac{\pi V \rho d^3}{6} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \quad \text{avec } \rho = 3,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, V = 75 \text{ cm}^3 \text{ et } d = 1 \mu\text{m})$$

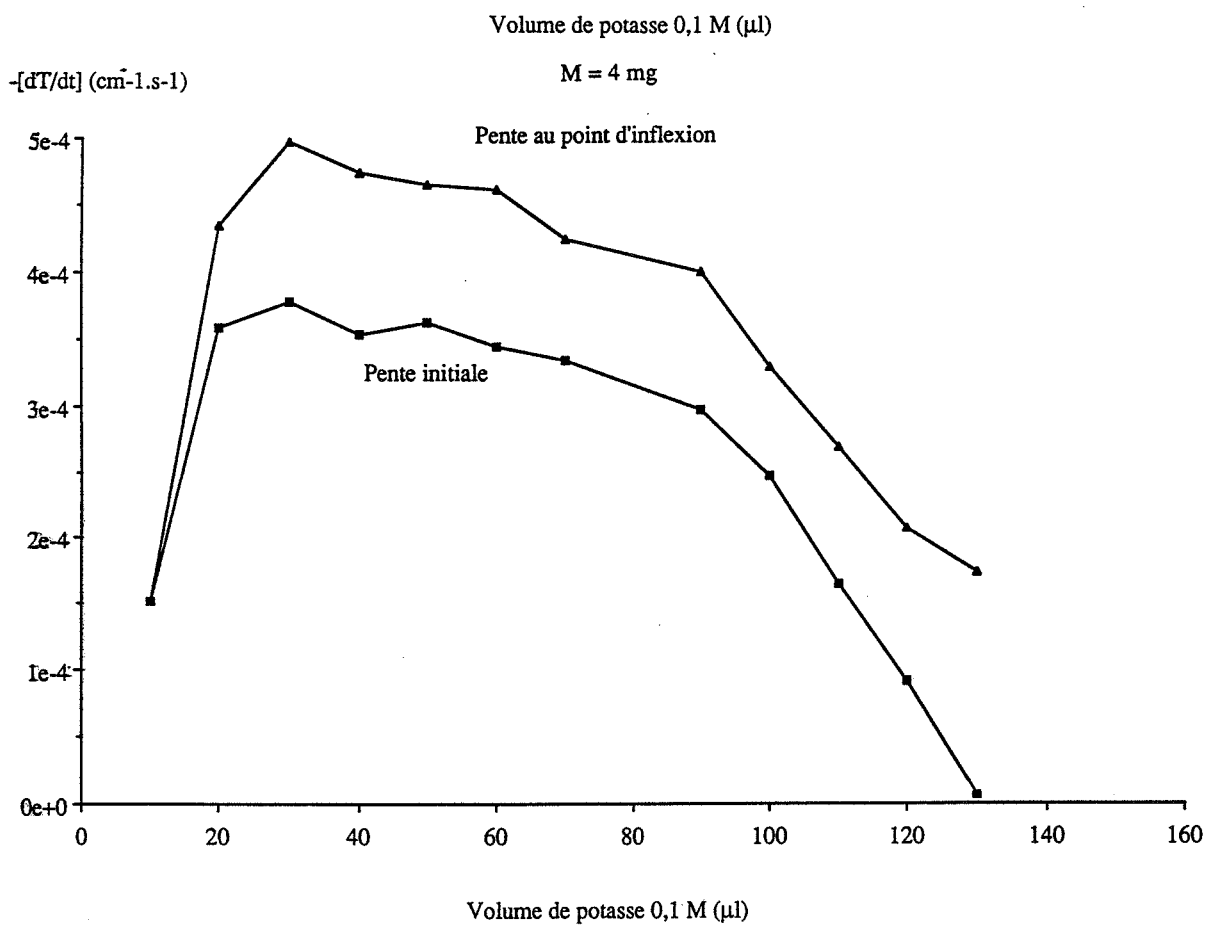
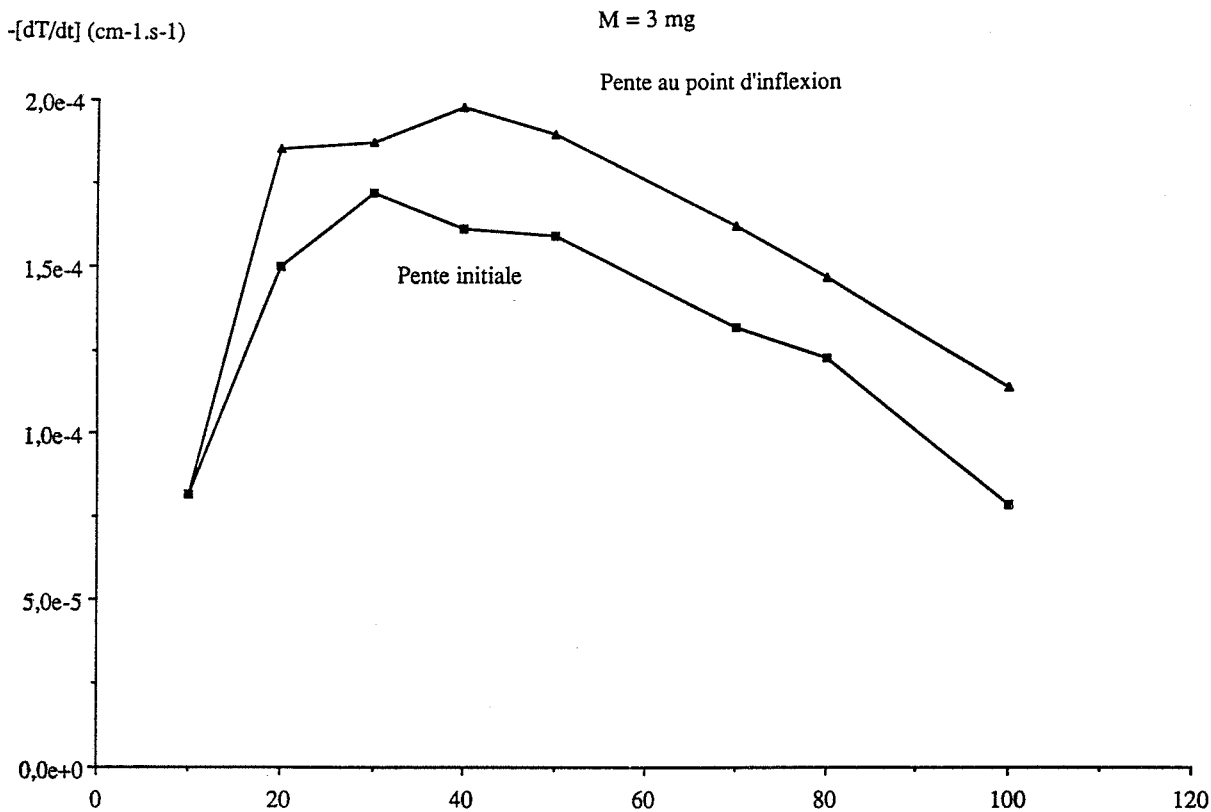


Figure 9 : Influence des ajouts d'une solution de potasse 0,1 M sur la cinétique d'agglomération de suspensions d'alumine α - 1 μ m

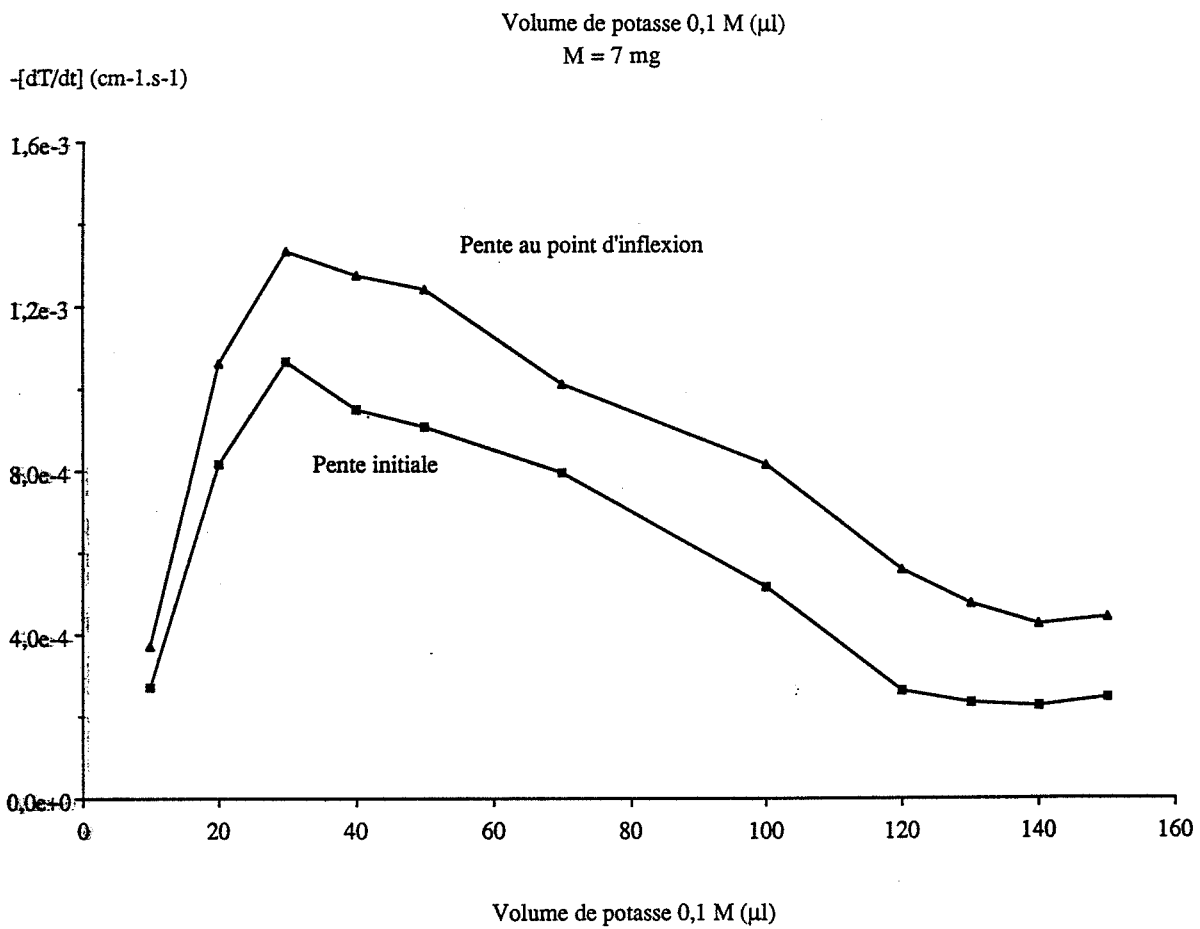
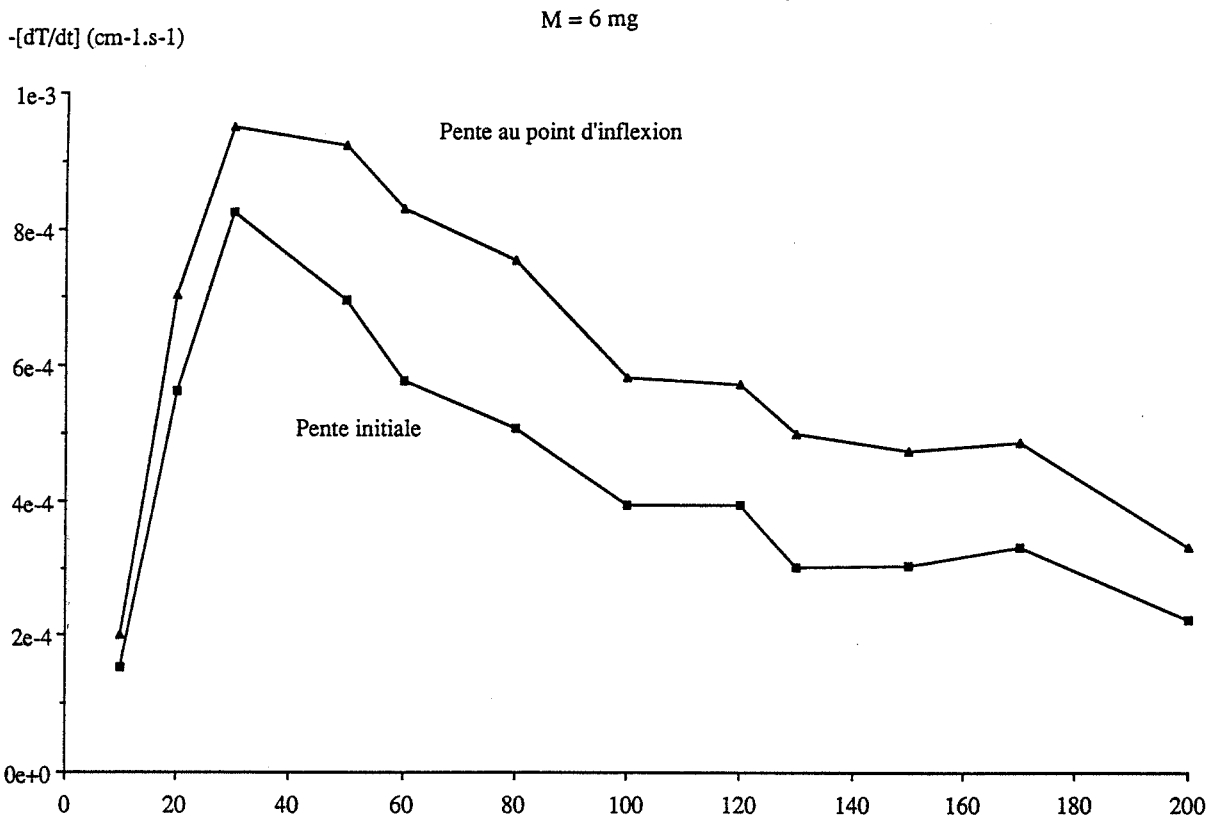


Figure 10 : Influence des ajouts d'une solution de potasse 0,1 M sur la cinétique d'agglomération de suspensions d'alumine $\alpha - 1\mu\text{m}$

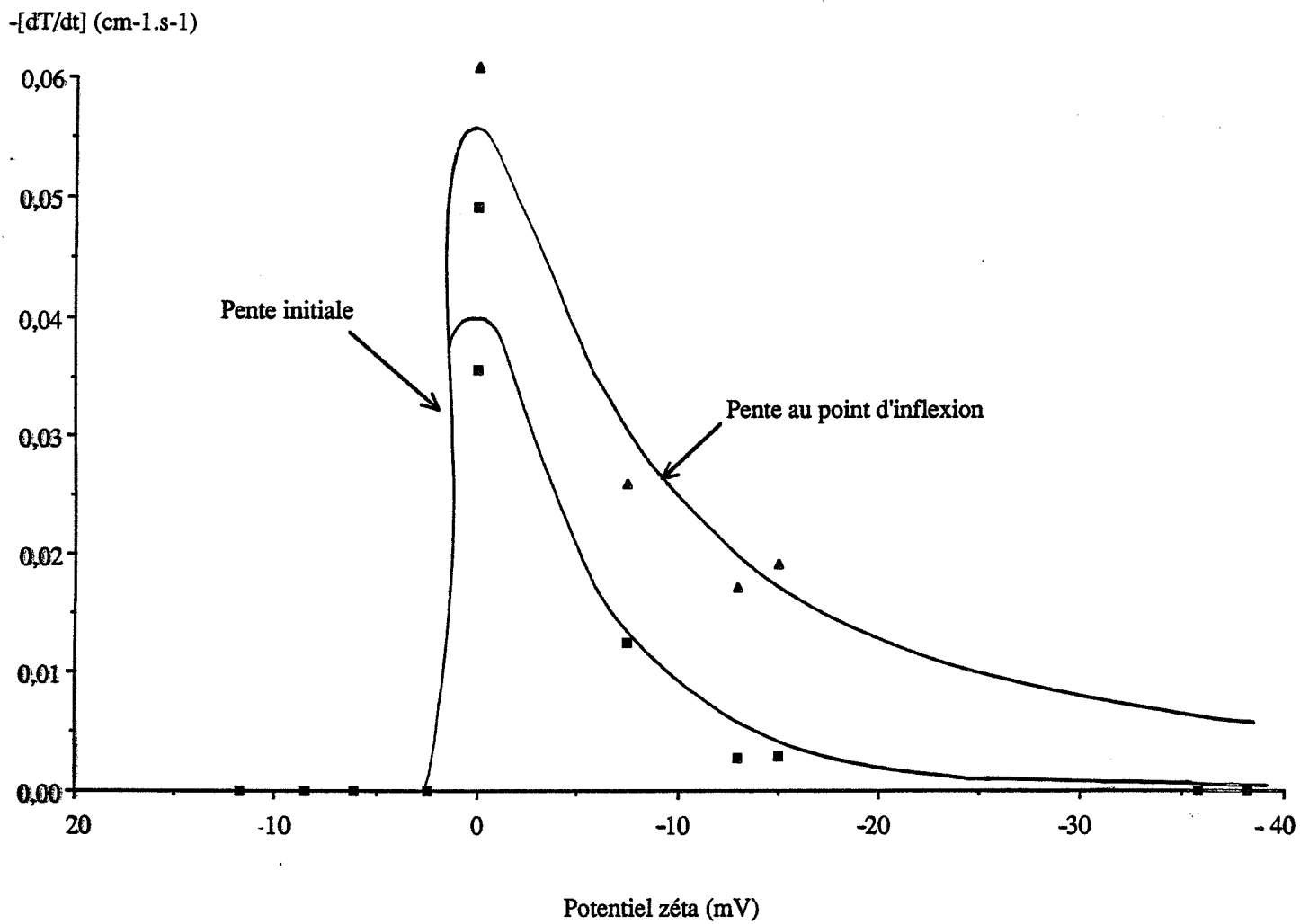


Figure 11 : Influence du potentiel zéta sur la cinétique d'agglomération d'une suspension d'alumine α - $1\mu\text{m}$

Potentiel zéta (mV)

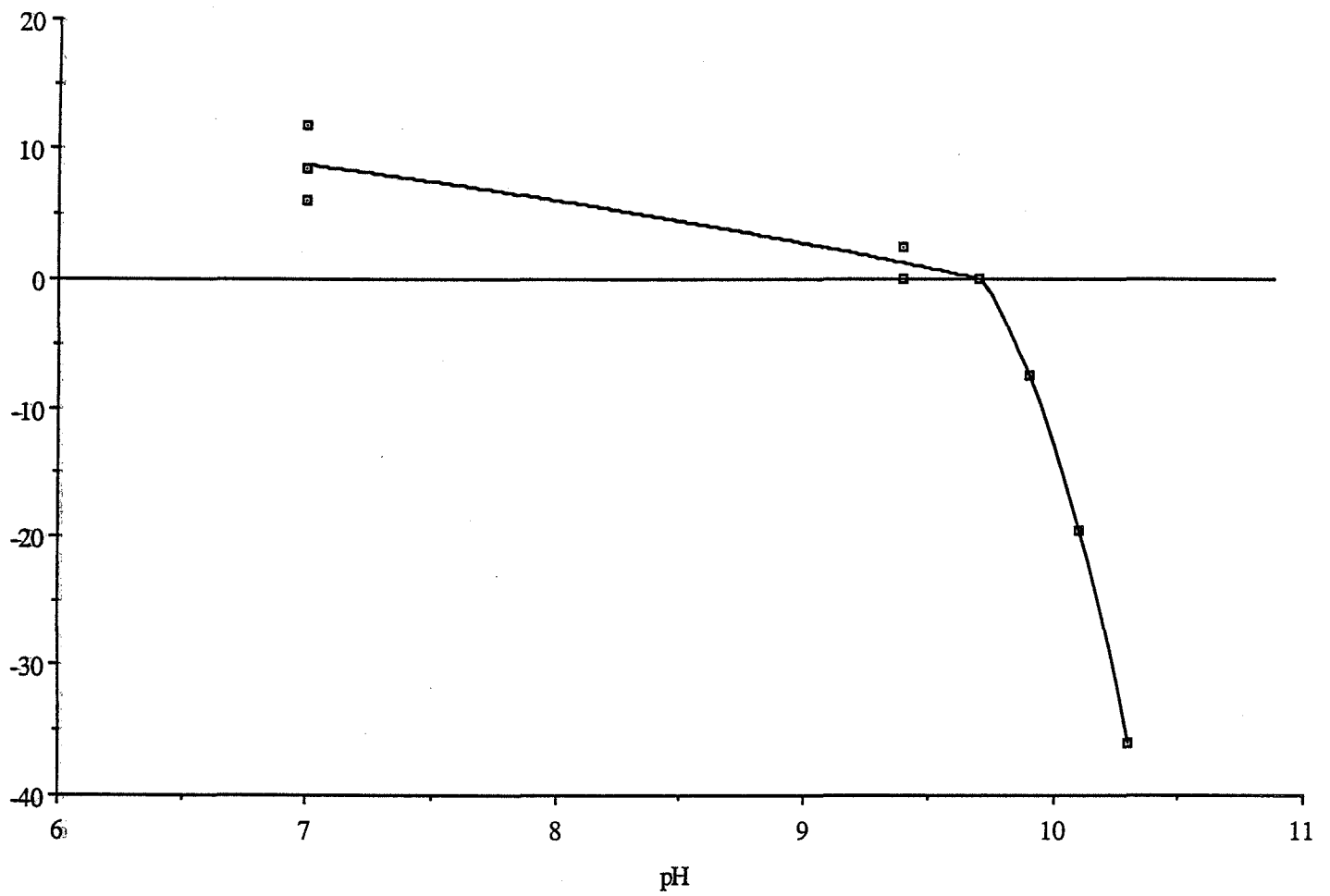
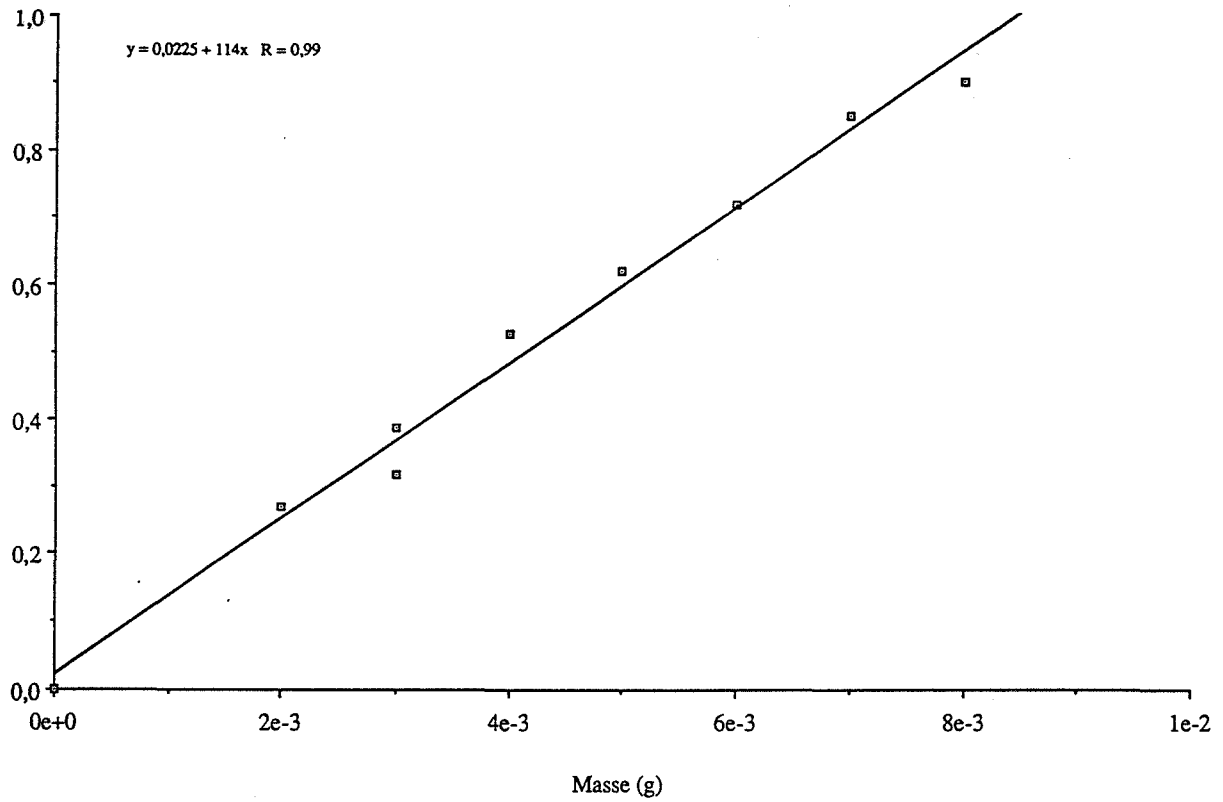


Figure 12 : Détermination du point de charge nulle d'une suspension d'alumine α - $1\mu\text{m}$

Turbidité initiale (cm-1)



$\ln[-(dT/dt)_0$ (cm-1.s-1)]

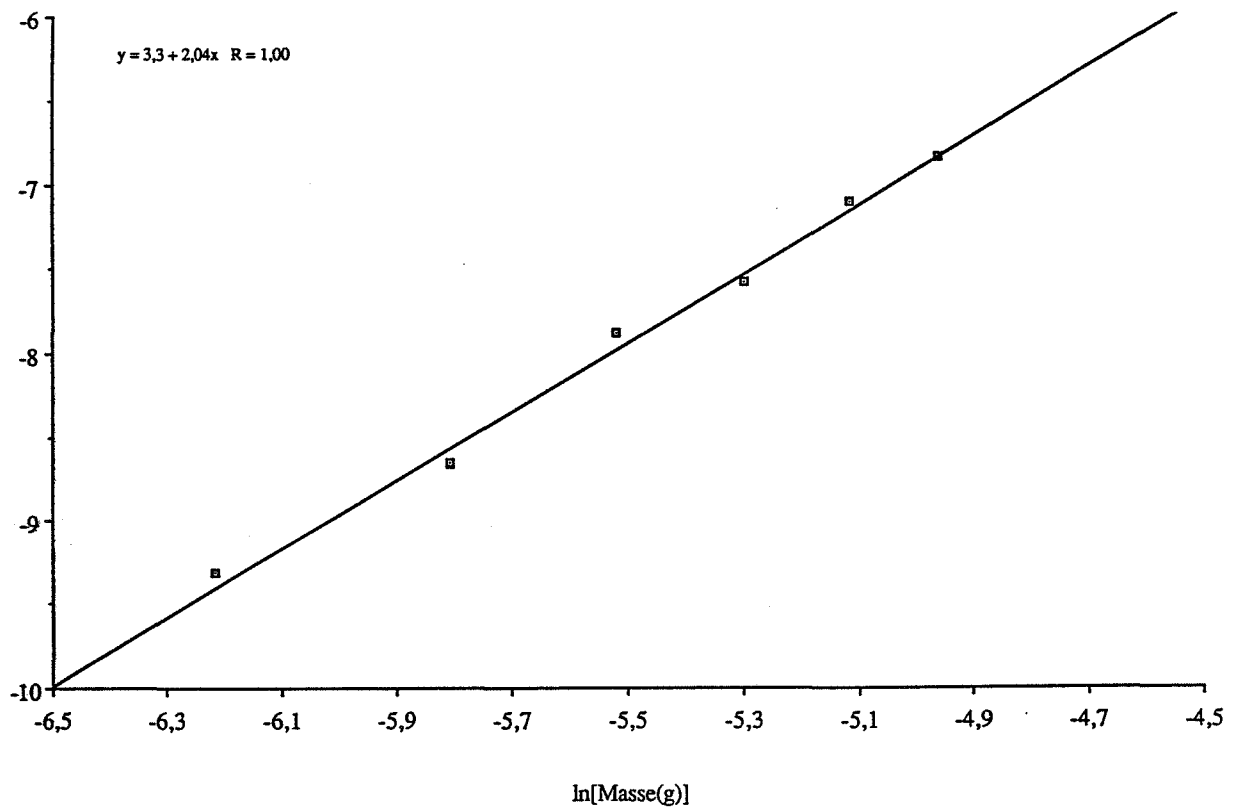


Figure 13 : Détermination de l'ordre et de la constante cinétique d'agglomération d'une suspension d'alumine $\alpha - 1\mu m$ (500tr/mn)

I.2.3.1.) Comparaison avec les résultats d'agglomération obtenus dans le n-heptane

La courbe expérimentale de la figure 14 décrivant l'évolution du signal de turbidité dans le n-heptane (10 mg de poudre par 75 cm³ de liquide) fait apparaître une forme classique qui ne présente pas de points d'inflexion et qui se reproduit lorsqu'on a dispersé les agglomérats sous ultrasons. On mesure un ordre 2 et une constante cinétique égale à $5,25 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ proche de celle mesurée dans l'eau.

I.2.3.2.) Influence de la vitesse d'agitation dans l'eau

Nous avons fait deux études à des vitesses d'agitation de 300 tr/min et 700 tr/min :

- 300 tr/min : on calcule un ordre égal à 1,8 qui rend délicate l'interprétation cinétique des signaux de turbidité. On peut toutefois remarquer sur la figure 15, que les écarts entre les pentes $-[dT/dt]_0$ et $-[dT/dt]_{inf}$ sont assez importants.
- 700 tr/min : on mesure une constante cinétique identique à celle observée à 500 tr/min ($3,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). La courbe de la figure 16 montre, d'autre part, que $-[dT/dt]_{inf}$ ne devient supérieur à $-[dT/dt]_0$ qu'à partir de volumes d'ajout dépassant 70 μl , les écarts entre ces deux pentes étant, en général, peu importants.

II.) INTERPRETATIONS

Les études précédentes ont mis en évidence l'influence qualitative et quantitative du potentiel zéta et du rayon des particules sur la cinétique d'agglomération, ces deux paramètres n'étant pas indépendants.

Elles ont permis, dans certains cas, de faire apparaître une cinétique d'agglomération se manifestant par une évolution sigmoïde des signaux de turbidité.

II.1.) INFLUENCE D'UNE SOLUTION DE POTASSE SUR LE POTENTIEL ZETA DE L'ALUMINE α

La valeur du potentiel zéta est liée à la structure de la double couche et notamment à la distribution des charges électriques au voisinage des particules, or la charge de surface que peut acquérir la particule au contact de la phase liquide à une influence déterminante sur cette distribution.

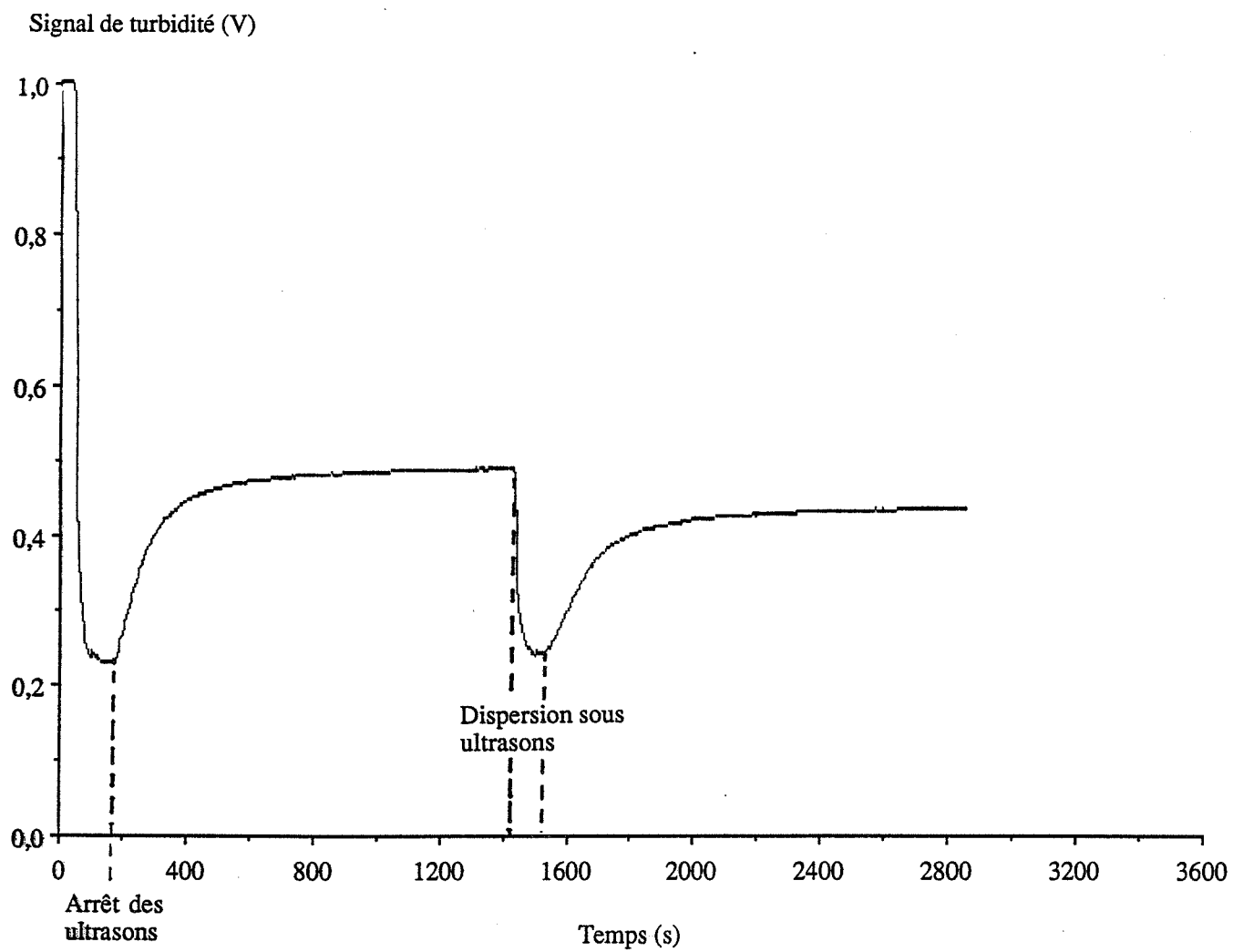


Figure 14 : Agglomération d'une suspension d'alumine α - $1\mu\text{m}$ dans le n heptane

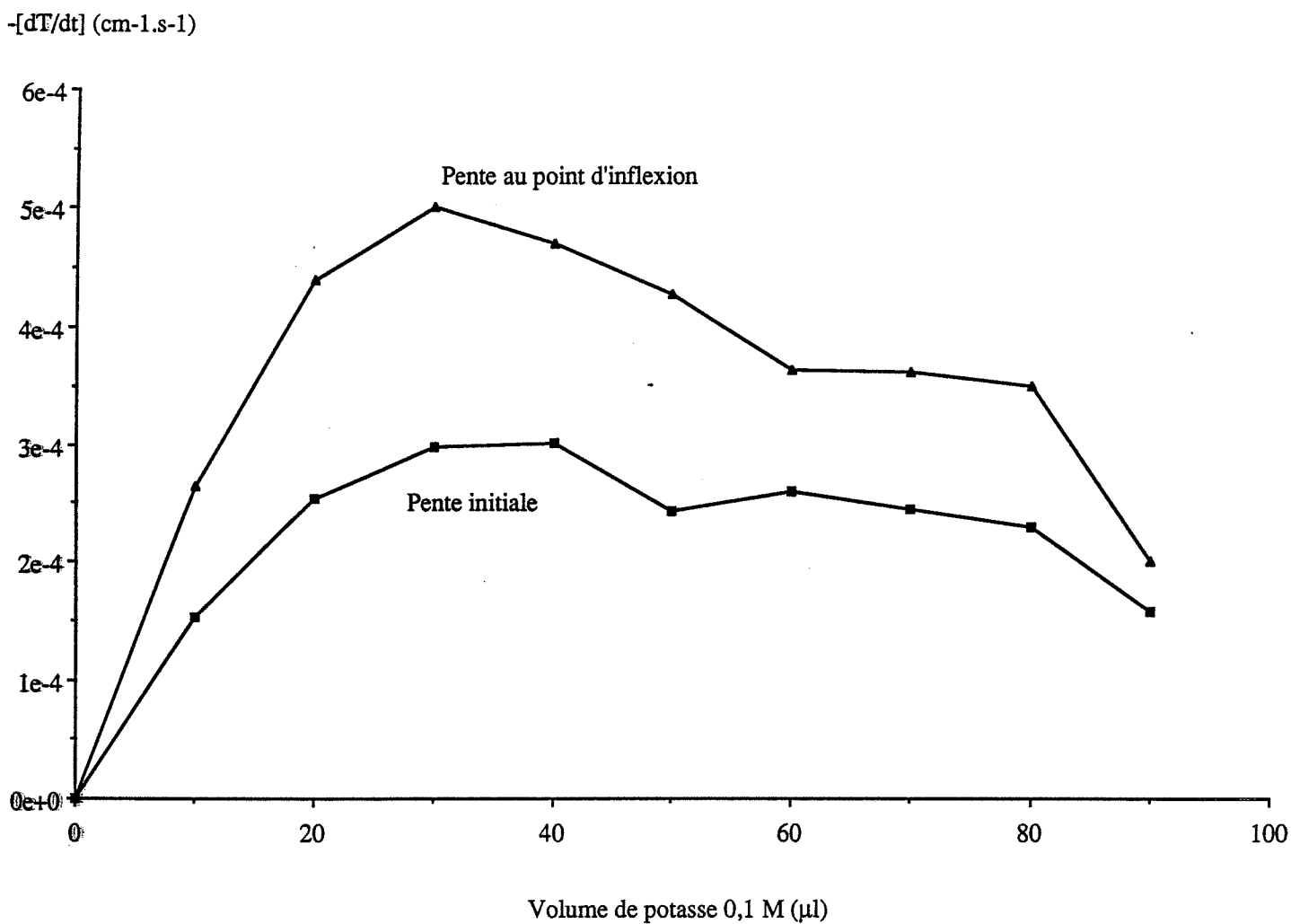


Figure 15 : Influence des ajouts d'une solution de potasse 0,1 M sur la cinétique d'agglomération d'une suspension d'alumine α - $1\mu\text{m}$ à une vitesse d'agitation de 300 tr/mn

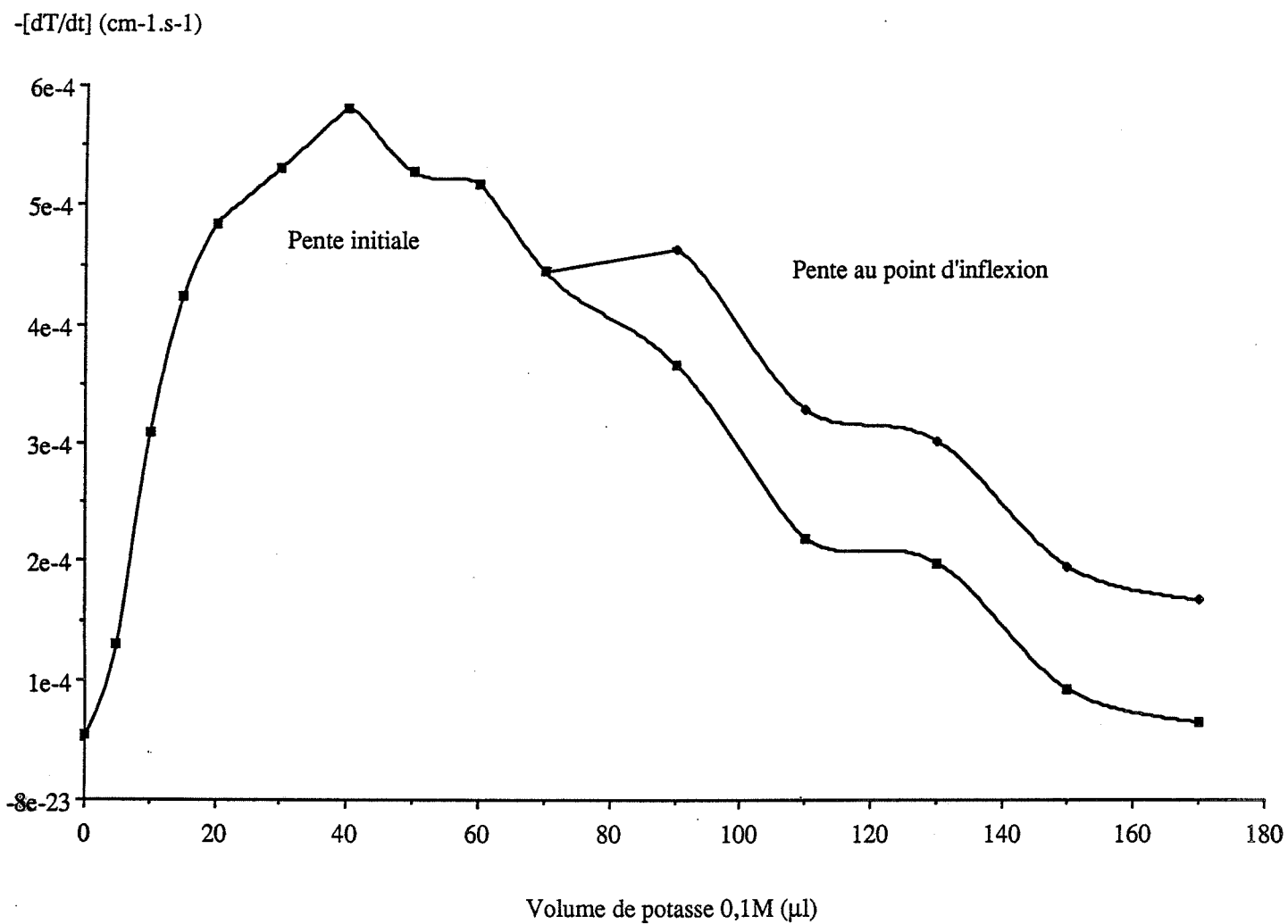
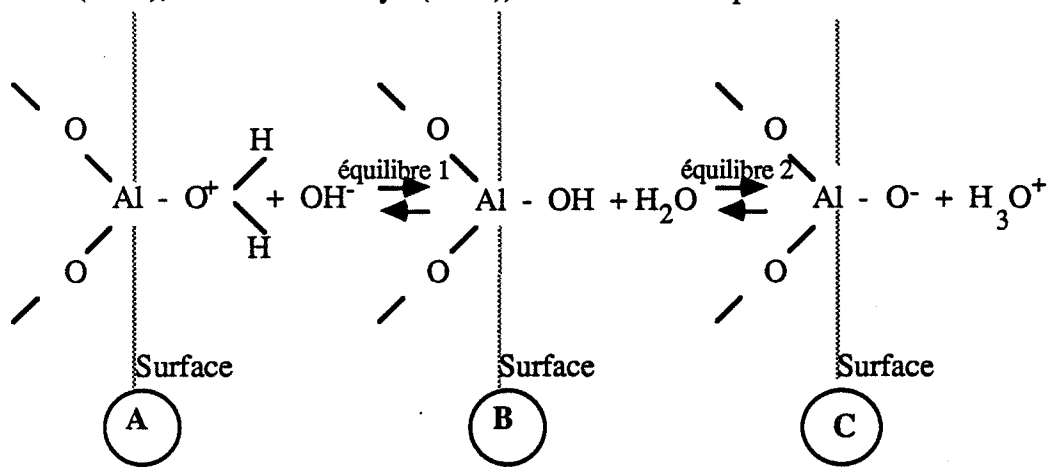


Figure 16 : Influence des ajouts d'une solution de potasse 0,1 M sur la cinétique d'agglomération d'une suspension d'alumine α - $1\mu\text{m}$ à une vitesse d'agitation de 700 tr/mn

Le cas des oxydes métalliques et, en particulier de l'alumine α , a fait l'objet d'études assez nombreuses qui ont permis d'identifier le mécanisme à l'origine de la création de cette charge. On considère généralement qu'elle apparaît à la suite de l'hydratation des hydroxyles de surface (Yopps et Fuerstenau (1964), Parks et De Bruyn (1962)) selon les deux équilibres :



L'encombrement stérique peu important des ions H_3O^+ et OH^- leur permet de diffuser réversiblement dans la double couche afin de s'approcher de la surface des particules pour déplacer les équilibres 1 et 2 et modifier la charge de surface des aluminés α (Potential Determining Ions). On constate alors que le potentiel zéta des suspensions est très sensible à la concentration volumique de ces ions :

- dans l'eau permutée, nous nous trouvons dans la situation A avec un potentiel zéta positif
- après quelques ajouts de KOH - 0,1 M, on déplace l'équilibre 1 et le potentiel zéta devient nul (situation B) ; ce point de charge nulle apparaît pour chacune des deux tailles d'alumine α lorsque le volume d'ajout est de l'ordre de 30 μl
- les ajouts successifs déplacent l'équilibre 2 et le potentiel zéta devient négatif (situation C).

II.2.) INFLUENCE DU POTENTIEL ZETA SUR LA CINETIQUE D'AGGLOMERATION

Nous avons montré, dans le chapitre 1 qu'un potentiel zéta nul signifie que la double couche est absente ou, tout au moins, peu active et qu'en conséquence la cinétique d'agglomération est très rapide, nous le vérifions avec les aluminés $\alpha - 1\mu\text{m}$ qui présentent une cinétique rapide caractérisée par $-\left[\frac{dT}{dt}\right]_0$ maximum lorsque le potentiel zéta est nul.

Pour interpréter l'évolution du système vers cette cinétique rapide, il est nécessaire de faire appel à la théorie D.L.V.O. qui exprime le potentiel total d'interaction existant entre deux particules, en fonction de la distance qui les sépare :

$$V_T = V_R + V_A$$

avec :

$$V_R = \epsilon_D \psi_0^2 \frac{r_1 r_2}{2(r_1 + r_2)} \left[\ln \left[\frac{1 + \exp(-K_{D,H} D)}{1 - \exp(-K_{D,H} D)} \right] + \ln [1 - \exp(-2K_{D,H} D)] \right] \quad (1)$$

$$V_A = -\frac{H}{6} \frac{r_1 r_2}{D(r_1 + r_2)} \left[1 - \frac{b D}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\lambda}{b D} \right] \right] \quad (2)$$

* $\epsilon_D = 6,95 \cdot 10^{-10}$ Farad.m⁻¹

* ψ_0 = potentiel zéta ; la figure 17 qui représente l'influence des ajouts de KOH sur le potentiel zéta dans les suspensions d'alumine α - 0,3 μm et 1 μm permet d'établir une relation affine entre ce potentiel et le volume v d'ajout :

0,3 μm : P.Z (mV) = 18,4 - 0,56 v (μl)

1 μm : P.Z (mV) = 7,7 - 0,26 v (μl)

* $\frac{1}{K_{D,H}} = \left(\frac{\epsilon_D k T}{e^2 n_{\text{OH}^-}} \right)^{1/2}$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹

$T = 293$ K

$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

$n_{\text{OH}^-} = 8 \cdot 10^{17}$ v(μl)

* $H = 7 \cdot 10^{-20}$ J

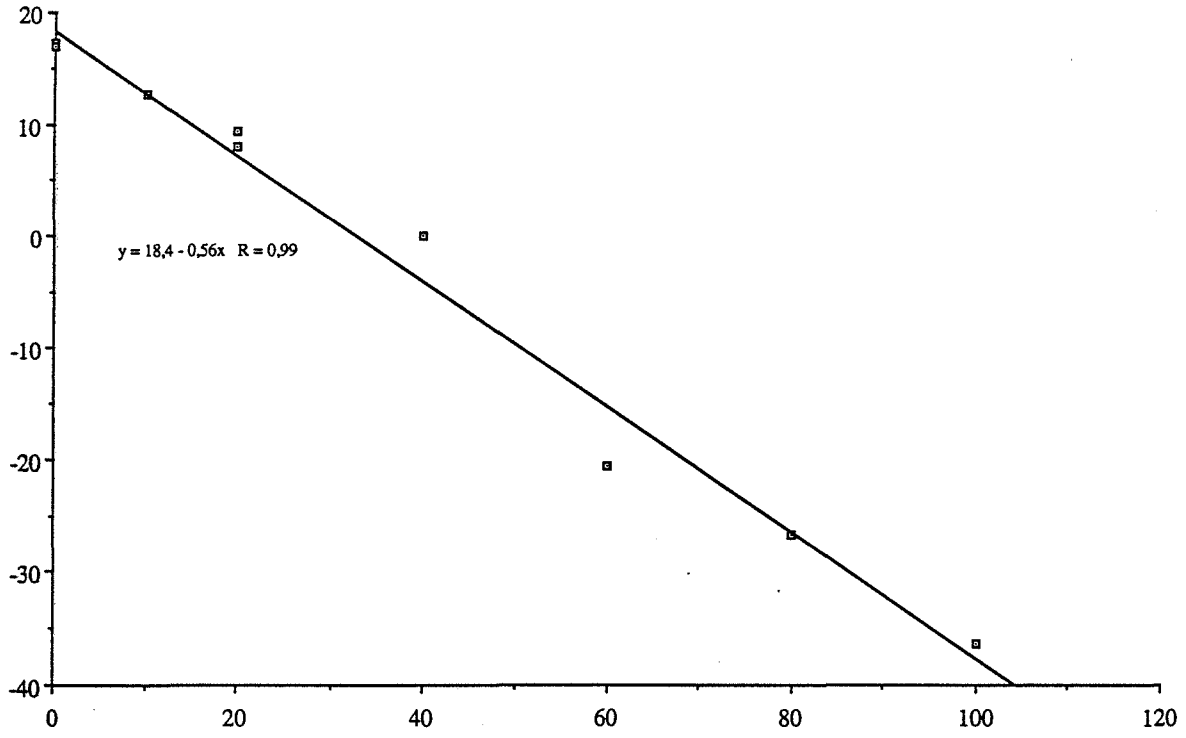
* $b = 5,32$

* $\lambda = 100$ nm

Les courbes présentées sur les figures 18 à 21 décrivent, pour différents ajouts de KOH, les profils de l'énergie d'interaction apparaissant entre deux particules d'alumine α ; ces profils sont influencés par les ajouts de KOH mais aussi par la taille des particules.

Potentiel zéta (mV)

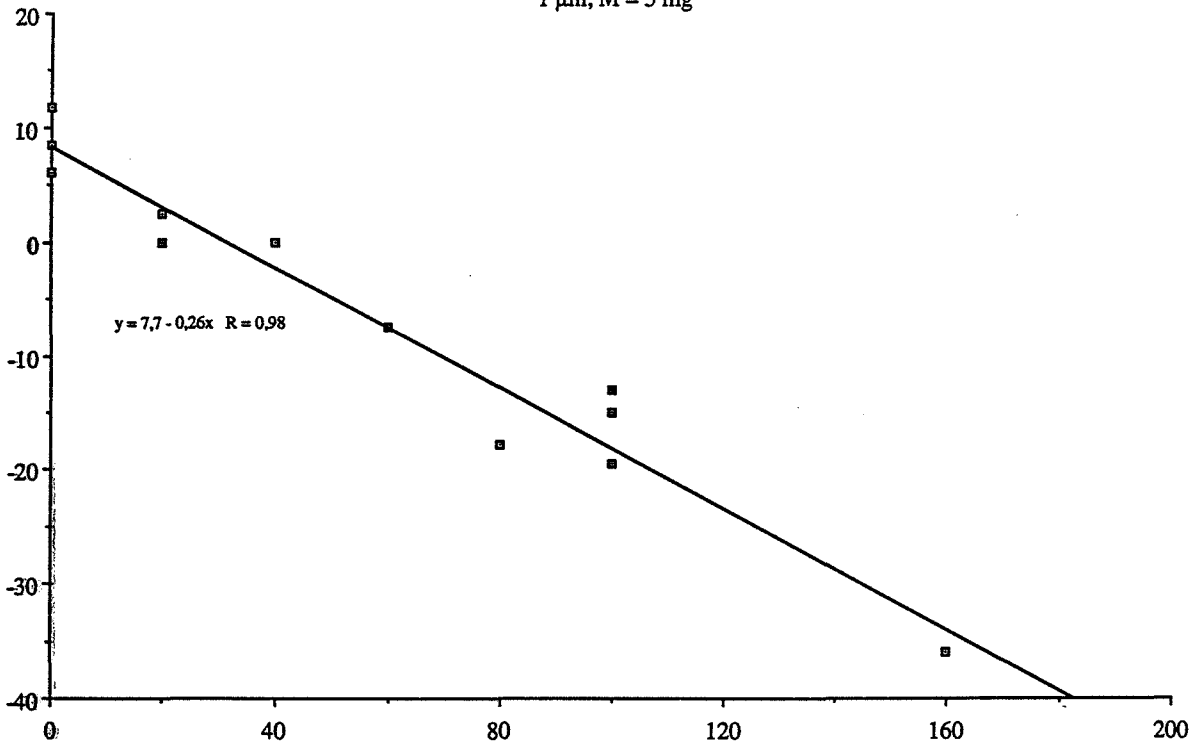
0,3 μm , M = 25mg



Volume de potasse 0,1 M (μl)

Potentiel zéta (mV)

1 μm , M = 5 mg



Volume de potasse 0,1 M (μl)

Figure 17 : Influence des ajouts d'une solution de potasse 0,1 M sur le potentiel zéta des suspensions d'alumine α - 0,3 μm et 1 μm

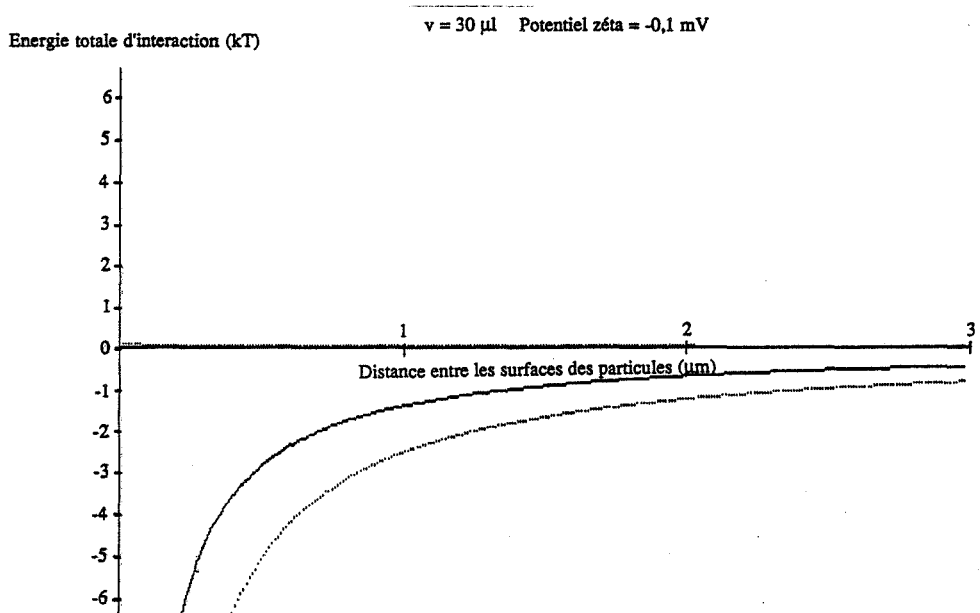
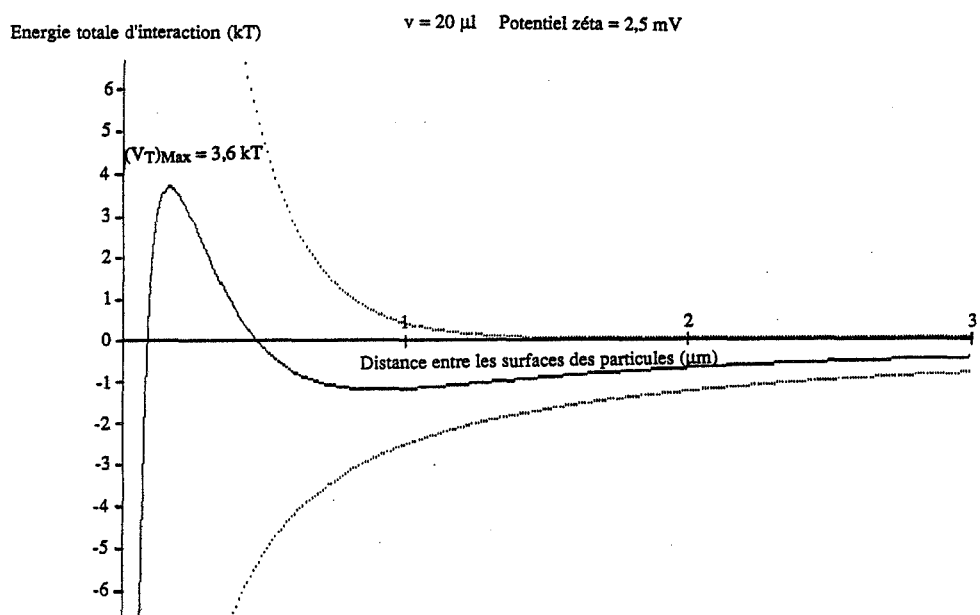
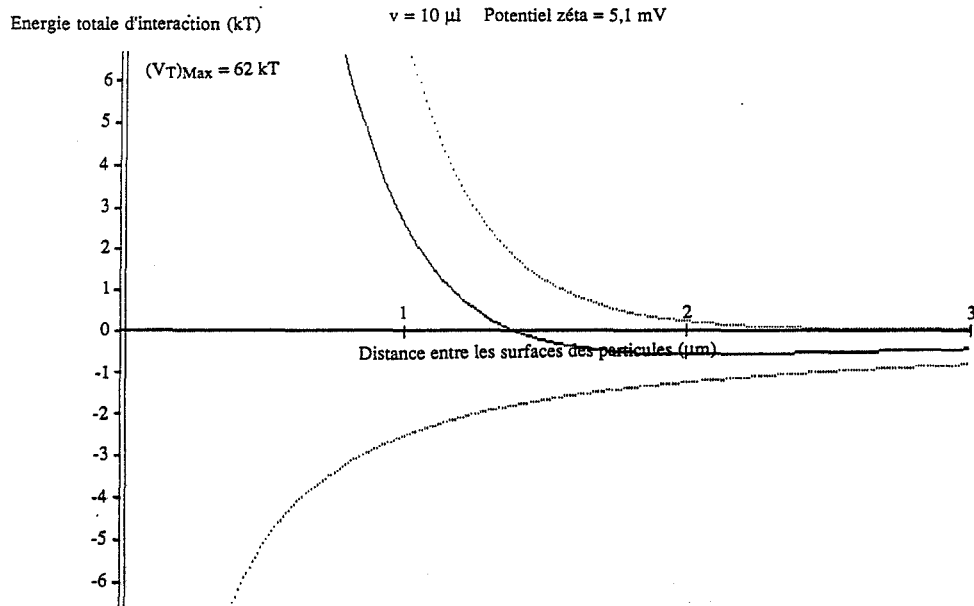
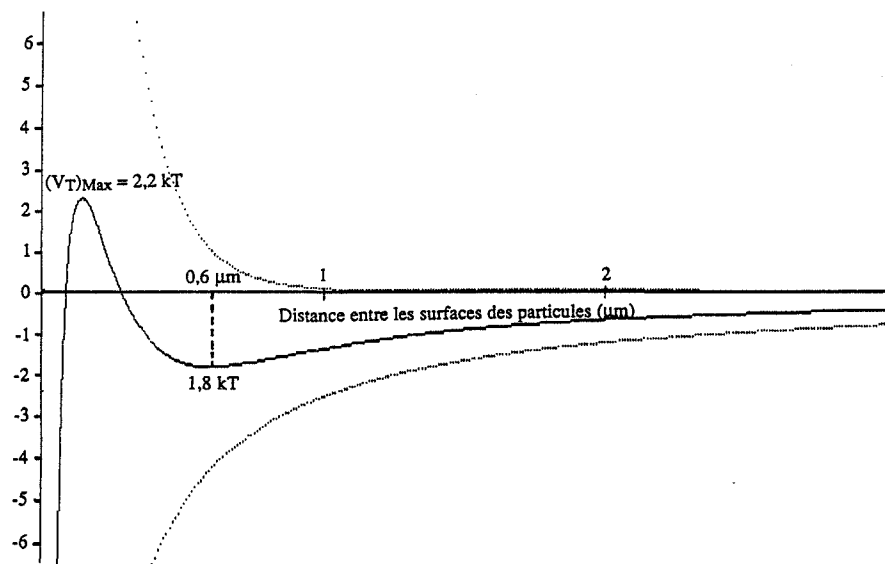


Figure 18 : Profils d'interaction D.L.V.O. dans une suspension d'alumine α - 1 μ m

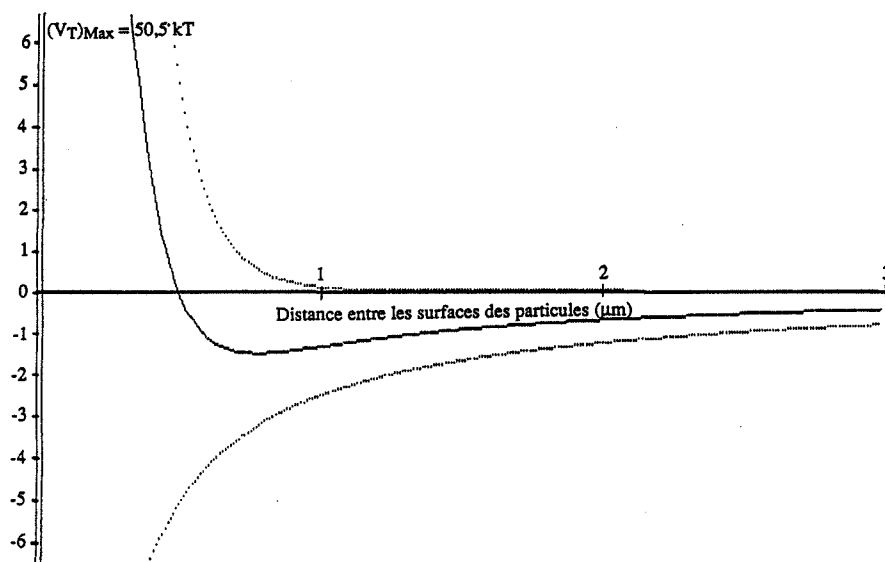
Energie totale d'interaction (kT)

$v = 40 \mu\text{l}$ Potentiel zéta = -2,7 mV



Energie totale d'interaction (kT)

$v = 50 \mu\text{l}$ Potentiel zéta = -5,3 mV



Energie totale d'interaction (kT)

$v = 90 \mu\text{l}$ Potentiel zéta = -15,7 mV

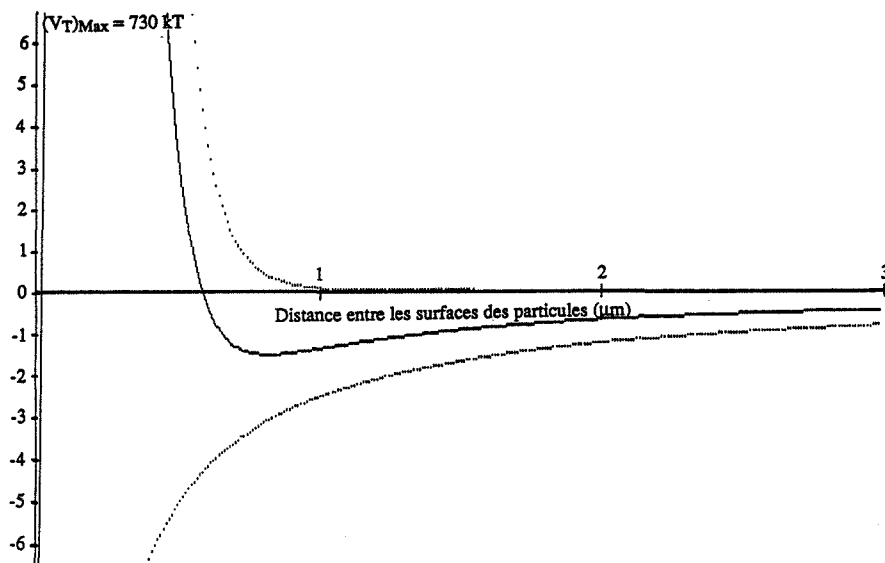


Figure 19 : Profils d'interaction D.L.V.O. dans une suspension d'alumine α - $1\mu\text{m}$

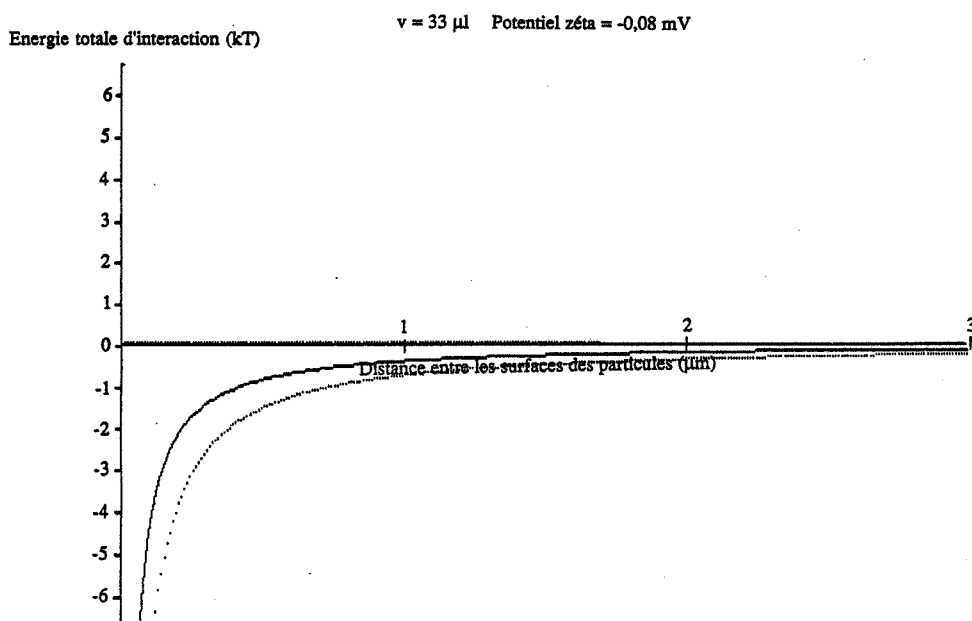
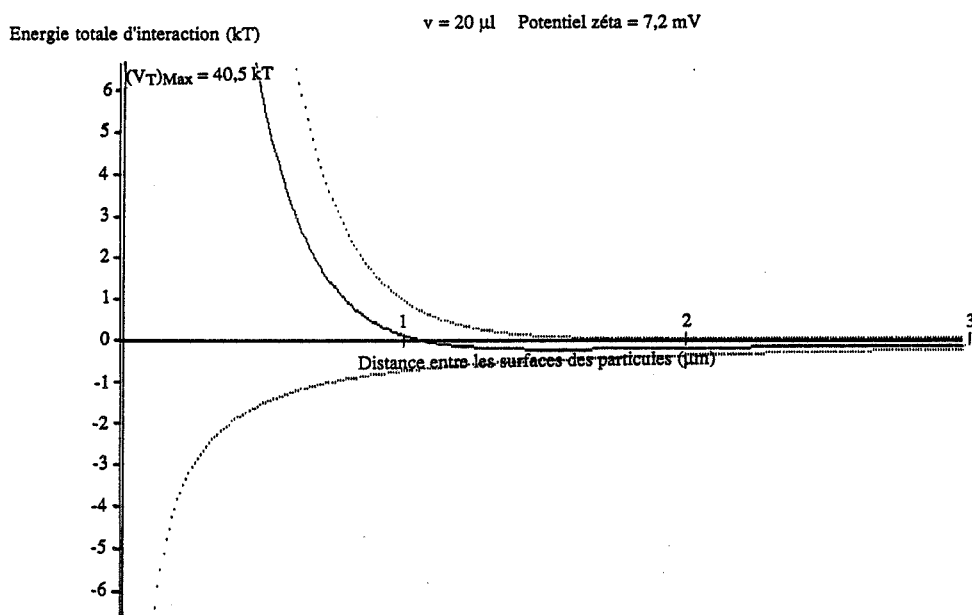
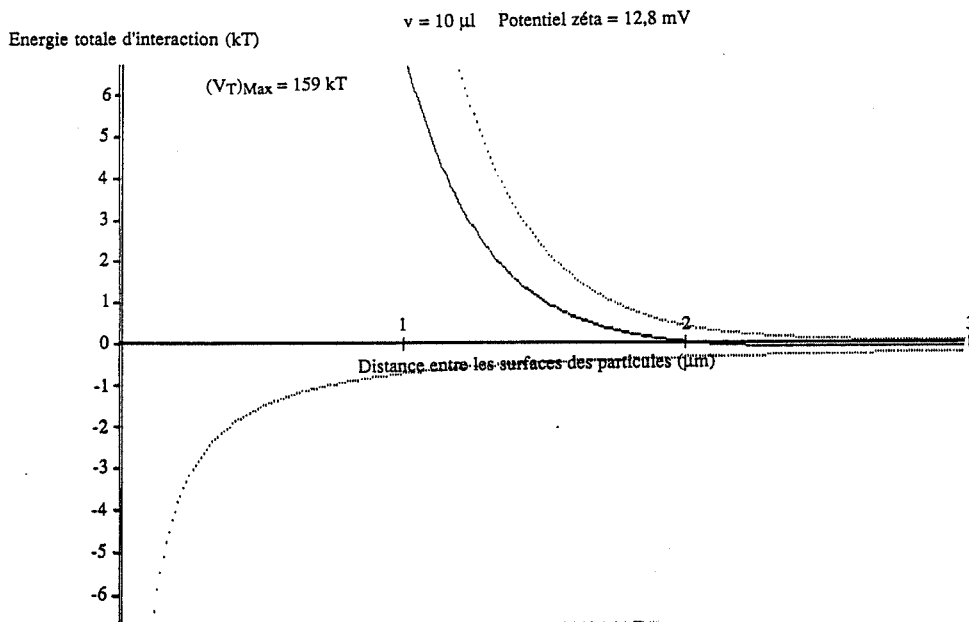


Figure 20 : Profils d'interaction D.L.V.O. dans une suspension d'alumine α - 0,3 μ m

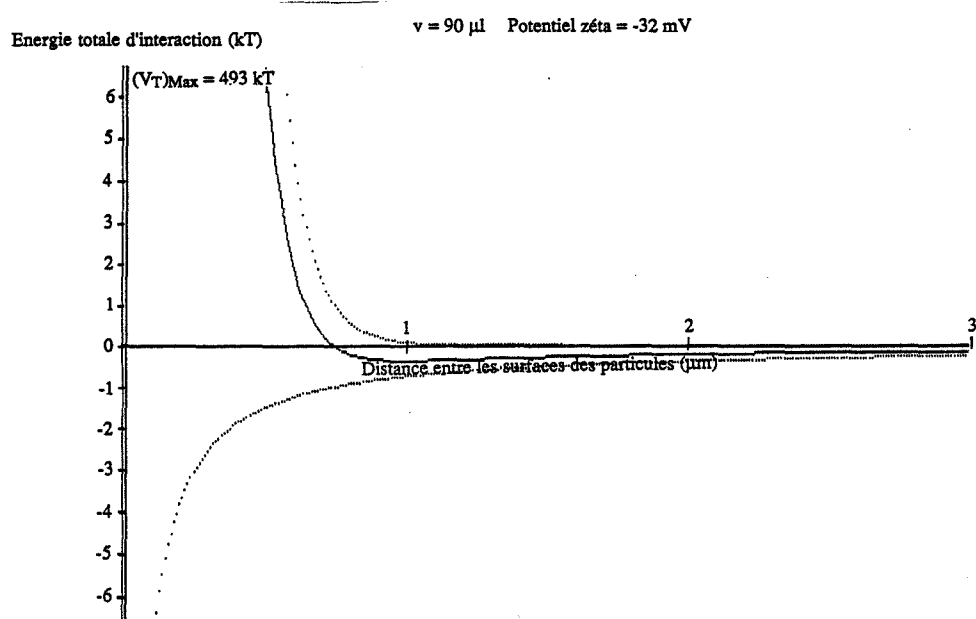
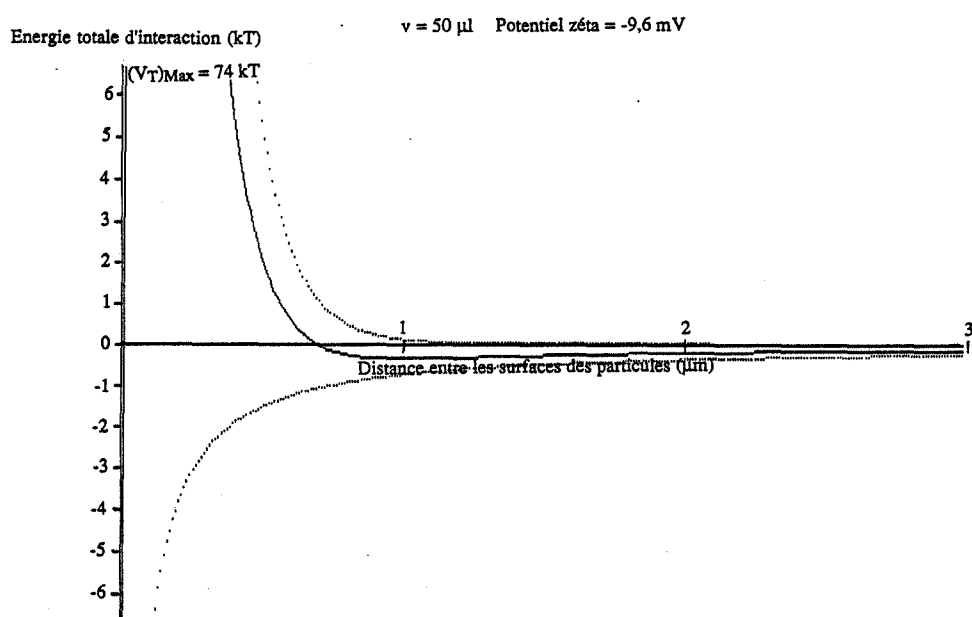
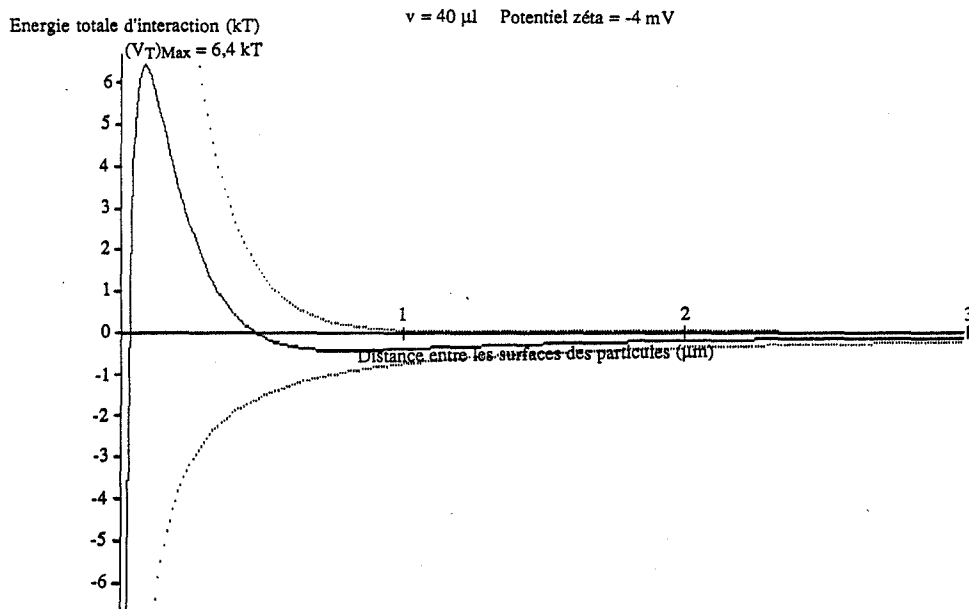


Figure 21 : Profils d'interaction D.L.V.O. dans une suspension d'alumine α - 0,3 μ m

Alumine α - 1 μm :

Les particules s'agglomèrent lorsqu'elles sont suffisamment proches pour permettre aux forces de Van der Waals de se manifester. C'est le cas lorsque le potentiel zéta est nul et que les forces de répulsions sont inexistantes, la figure 18 (30 μl) montre effectivement que les interactions sont alors uniquement attractives.

Par contre, dans les autres cas, il apparaît une barrière de potentiel plus ou moins haute qui ralentit la cinétique d'agglomération ; en effet, seules les particules qui ont une énergie cinétique suffisante pour vaincre cette barrière ont la possibilité de s'approcher pour s'agglomérer :

- à 10 μl , l'agglomération est inexistante parce que la barrière de potentiel est trop haute : 62 kT ; le potentiel zéta correspondant est de 5 mV
- à 20 μl , l'agglomération peut apparaître avec une cinétique ralentie parce que la barrière est, cette fois, de 3 kT
- à 30 μl , la barrière a disparu et la cinétique d'agglomération est très rapide ; le potentiel zéta est proche de 0 mV
- à 40 μl , la barrière réapparaît et la cinétique d'agglomération est de nouveau ralentie ; on remarque qu'un 2^{ème} minimum de potentiel apparaît
- à 50 μl , la barrière redevient importante mais le 2^{ème} minimum se conserve
- à 90 μl , la barrière de potentiel empêche totalement l'approche des particules dans le 1^{er} minimum mais le 2^{ème} minimum est toujours présent.

Alumine α - 0,3 μm :

Les figures 20 et 21 décrivant l'évolution de ces profils pour des particules de 0,3 μm , confirment l'existence d'une cinétique d'agglomération rapide lorsque le potentiel zéta est nul et les forces de répulsions absentes.

Il faut pourtant remarquer que les études expérimentales ont mis en évidence une cinétique d'agglomération rapide pour un potentiel zéta non nul de l'ordre de 9 mV qui laisse penser que l'hypothèse assimilant le potentiel zéta à la valeur du potentiel électrostatique sur la couche externe de Helmotz est, dans ce cas, éronée.

On peut observer d'autre part que le 2^{ème} minimum qui avait été mis en évidence avec les alumines α - 1 μm lorsque le potentiel zéta devenait négatif, n'apparaît plus ici.

II.3.) IDENTIFICATION D'UN MECANISME D'AGGLOMERATION DANS LE 2EME MINIMUM DE LA THEORIE D.L.V.O.

Les signaux de turbidité de forme sigmoïde n'ont pu être observés qu'avec les alumines α de $1 \mu\text{m}$ et pour un potentiel zéta nul ou négatif ; on a remarqué, d'autre part, qu'une faible vitesse d'agitation pouvait la favoriser et qu'on ne l'observait pas dans le n-heptane. On s'aperçoit donc, que cette forme sigmoïde n'apparaît que dans des conditions qui sont favorables, par ailleurs, à l'existence du 2^{ème} minimum de la théorie D.L.V.O.

Les profils d'interaction que nous avons tracés pour l'alumine $\alpha - 1 \mu\text{m}$ montrent en effet qu'un 2^{ème} minimum peut apparaître lorsque le potentiel zéta devient négatif et que ce minimum demeure alors que la barrière de potentiel est de plus en plus haute. Dans ces conditions, les particules qui ne peuvent plus s'agglomérer dans le 1^{er} minimum, ont tendance à s'agglomérer dans le 2^{ème} minimum. L'observation des profils d'interaction nous apprend, d'autre part, que les agglomérats ainsi formés sont constitués de particules qui ne sont pas directement en contact ; la distance les séparant est donnée par la position du 2^{ème} minimum que l'on peut estimer à une valeur de $0,6 \mu\text{m}$ sur la courbe de la figure 19 ($40 \mu\text{l}$). Ces agglomérats sont donc plus fragiles et se détruisent plus facilement lorsque la vitesse d'agitation devient importante.

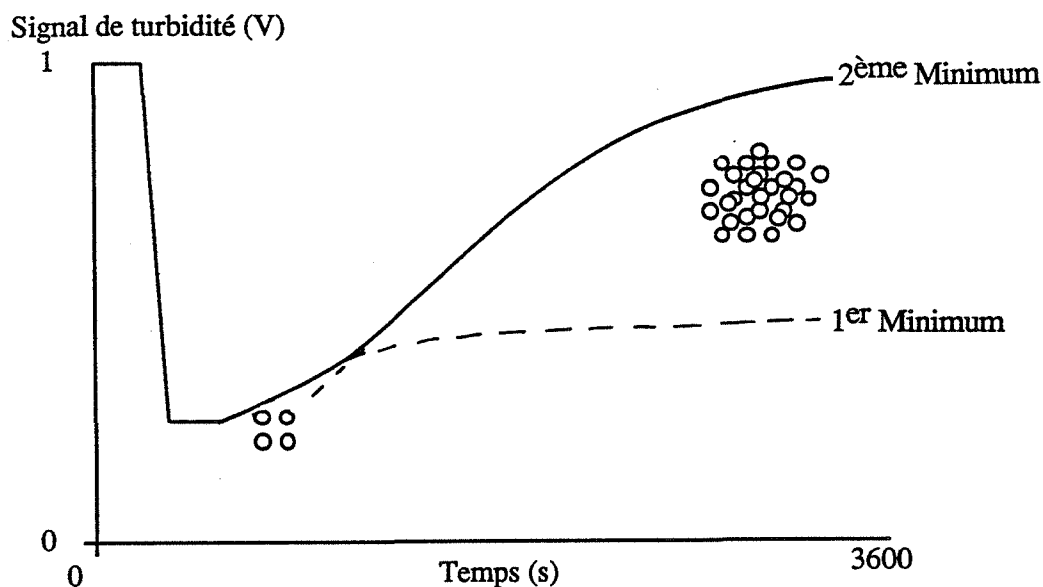
Les profils d'interaction concernant l'alumine $\alpha - 0,3 \mu\text{m}$ montrent que le 2^{ème} minimum n'existe pas pour les particules de petite taille et on comprend qu'il ne sera pas non plus observé dans le n-heptane qui ne permet pas l'existence de force de répulsion.

S'il peut paraître logique d'associer la forme sigmoïde des courbes expérimentales de turbidité à l'existence d'un processus d'agglomération dans le 2^{ème} minimum, il n'est pas évident d'en expliquer la corrélation. En effet, l'interprétation de ces courbes par les équations de la théorie de Mie conduirait à envisager un mécanisme d'accélération du phénomène d'agglomération par une augmentation de la fréquence des chocs entre particules. Or, si on considère que le processus de rencontre entre les particules est avant tout déterminé par les conditions hydrodynamiques qui sont maintenues constantes, on constate que cette explication ne peut pas convenir.

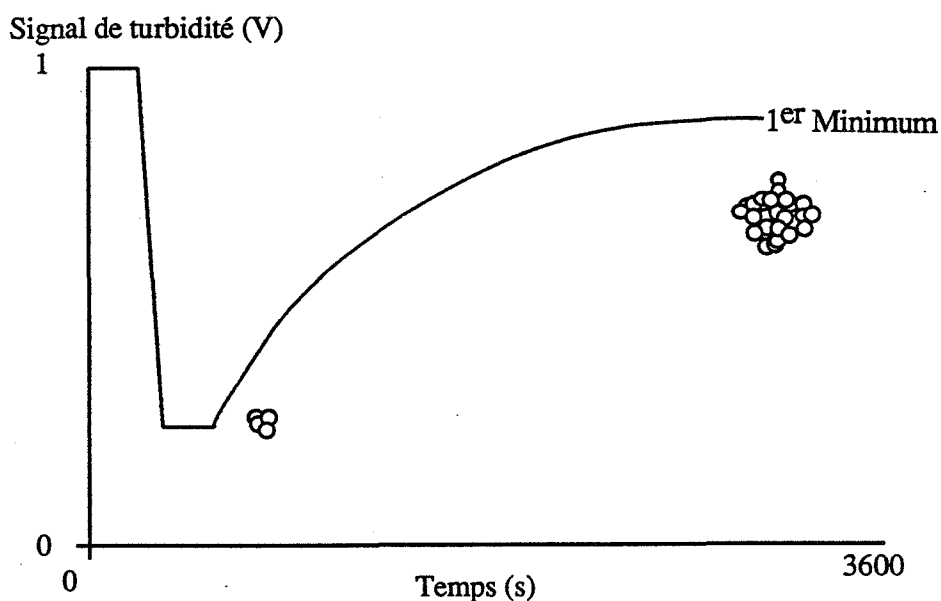
Une autre hypothèse fondée sur les propriétés de diffusion lumineuse des agglomérats du 2^{ème} minimum peut être envisagée. En effet, ces agglomérats sont constitués de particules éloignées les unes des autres d'une distance de l'ordre de $0,6 \mu\text{m}$ alors que leur propre diamètre est de $1 \mu\text{m}$. On peut donc penser que la turbidité due aux petits agglomérats formés dans les premiers instants est très proche de la somme des contributions de chacune des particules ; en d'autres termes, la formation de tels agglomérats n'est pas décelée par la phototrode et les signaux correspondants évoluent très peu.

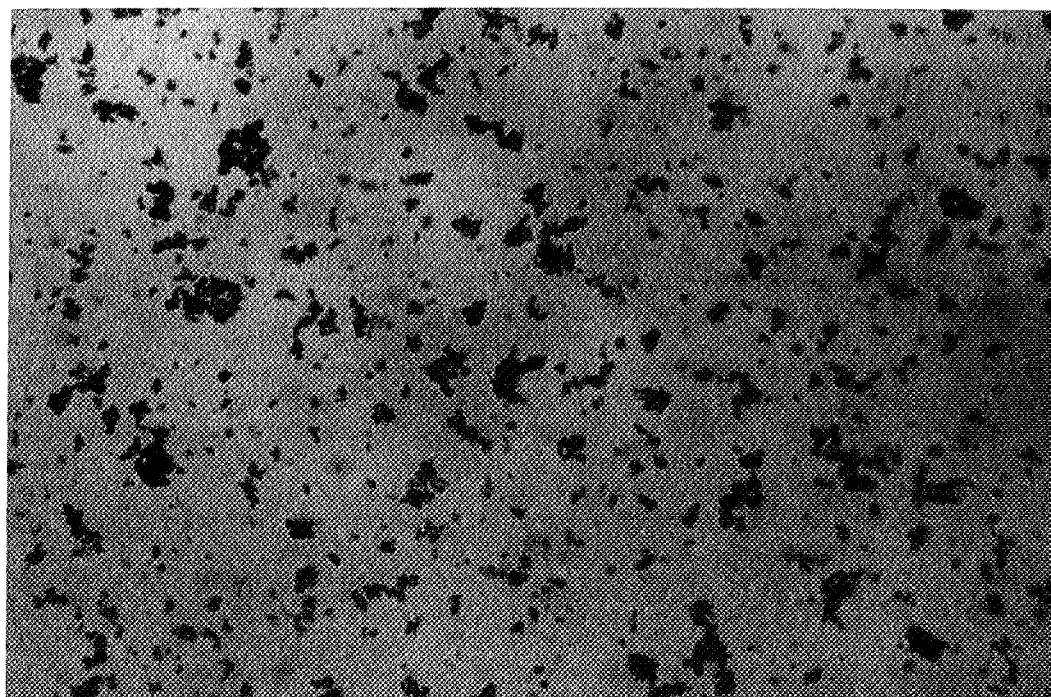
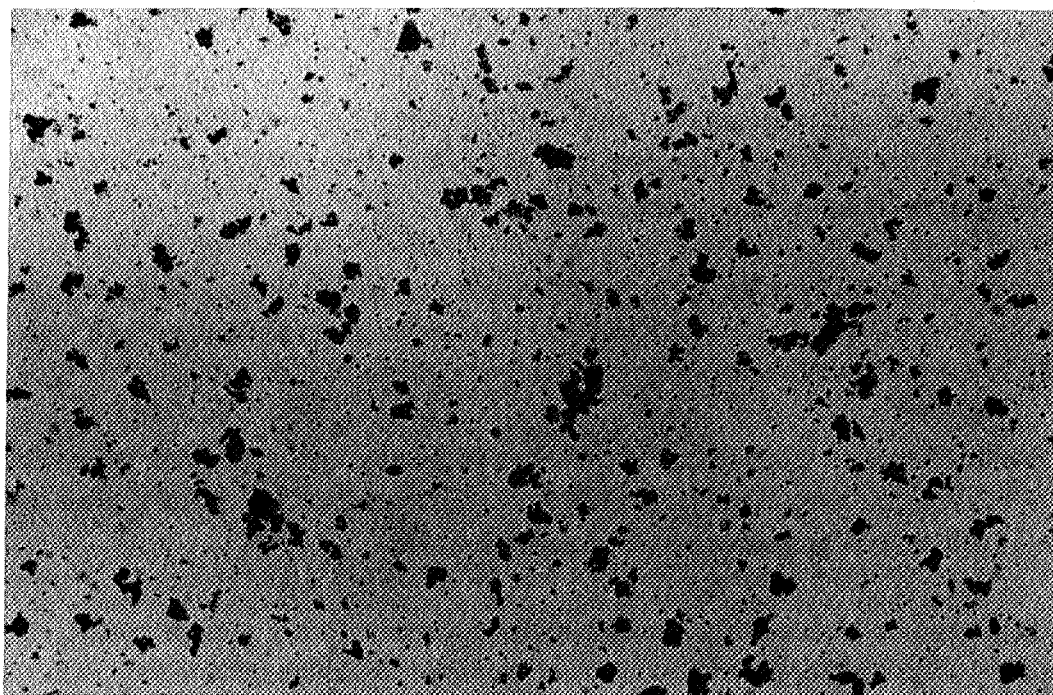
Par contre, dès que le nombre des particules composant ces agglomérats devient important, ceux-ci se comportent comme des agglomérats opaques et la turbidité retrouve l'évolution caractéristique d'une cinétique d'agglomération ; les signaux augmentent alors rapidement en faisant apparaître la forme sigmoïde.

Le paramètre $-[dT/dt]_0$ correspond donc à la cinétique d'agglomération dans le 1^{er} minimum qui n'a pas totalement disparu mais qui est considérablement ralentie, alors que le paramètre $-[dT/dt]_{inf}$ est caractéristique du processus d'agglomération dans le 2^{ème} minimum qui se superpose au premier processus et qui correspond à l'évolution d'agglomérats plus volumineux et opaques dans lesquels les particules perdent leur identité ; les photos prises dans les suspensions après agglomération n'ont pas permis de mettre en évidence ces agglomérats du fait de leur petite taille et de leur fragilité.



Dans les suspensions d'alumine α - 0,3 μm , le processus d'agglomération ne forme que des agglomérats compacts et on observe uniquement l'agglomération dans le premier minimum.





Agglomérats d'alumine α dans l'eau : M = 5mg, 500 tr/mn.

0 — 100 μm

CONCLUSION

Les mesures de potentiel zéta ont confirmé l'influence des ions OH^- sur les caractéristiques de la double couche des particules d'alumine α en suspension dans l'eau, il était alors prévisible que le processus d'agglomération soit lui-même influencé.

On montre en effet, par une analyse turbidimétrique, que la cinétique d'agglomération évolue en fonction des ajouts d'une solution de KOH - 0,1 M : elle est inexistante dans l'eau pure alors que sa vitesse est relativement importante pour un volume d'ajout de l'ordre de 30 μl .

Cette analyse a pu montrer que la taille des particules avait également une influence : les aluminés α - 0,3 μm présentent une cinétique rapide à un potentiel zéta de + 9 mV, alors que pour les aluminés α - 1 μm , celle-ci apparaît pour un potentiel zéta nul.

L'influence de la dimension des particules a permis d'autre part de mettre en évidence l'existence d'un processus d'agglomération dans le deuxième minimum de la théorie D.L.V.O. qui ne se manifeste que pour les aluminés α - 1 μm lorsque le potentiel zéta est inférieur ou égal à 0 mV ; les propriétés diffusantes des agglomérats formés dans ces conditions sont responsables de la forme sigmoïde des signaux de turbidité.

BIBLIOGRAPHIE

Hogg R. et Yang K.C.

J.Coll. Inter. Sci., 56, 573, (1976)

Jefferis V.M., Ruuska R.W. et Feke D.L.

Chem. Eng. Comm., 49, 317, (1987)

Marmur A.

J.Coll. Inter. Sci., 72, 41, (1979)

Parifft G.D.

"Dispersion of Powders in liquids", Applied Science Publishers, London, (1973)

Parks G.A. et De Bruyn P.L.

J. Phys. Chem., 66, 967, (1962)

Yopps J.A. et Fuerstenau D.W.

J.Coll. Sci., 19, 61, (1964)

CONCLUSION :

Cette étude confirme la diversité des paramètres qui interviennent sur le processus d'agglomération d'un solide dispersé dans un milieu liquide. C'est la mise au point d'une méthode de caractérisation de la cinétique par des mesures de turbidité qui s'est révélée la plus intéressante pour en étudier les différents aspects.

La turbidité a démontré en effet sa grande sensibilité à l'évolution granulométrique d'un solide divisé en suspension et l'étude que nous y avons consacré a été à l'origine d'un projet de réalisation d'un granulomètre-turbidimètre .

Par une étude du comportement des suspensions de sulfate de potassium en phase aqueuse saturée qui associe une analyse conductimétrique à l'analyse turbidimétrique, nous avons mis en évidence l'influence que pouvait avoir l'agglomération sur le mûrissement d'Ostwald : en modifiant les caractéristiques granulométriques de la phase solide, il déplace le système de son état pseudo stationnaire avec une vitesse qui dépend de la cinétique d'évolution d'un rayon moyen caractéristique de la phase solide, le rayon de Gibbs-Kelvin.

Le comportement hydrodynamique de la suspension influence d'une façon déterminante le processus de rencontre des particules ainsi que la cinétique d'agglomération qui en découle, nous justifions d'ailleurs la morphologie de certains agglomérats à l'aide d'un modèle hydrodynamique d'écoulement turbulent. Ce type de modèle n'a pourtant pas été en mesure d'expliquer l'accélération de la cinétique d'agglomération observée pour de grandes vitesses d'agitation, une étude hydrodynamique plus approfondie pourra sans doute y parvenir. On peut toutefois considérer que la mesure turbidimétrique de l'ordre d'agglomération constitue un critère d'homogénéité pour la suspension agitée.

L'existence d'un processus d'agglomération dans le 2^{ème} minimum de la théorie D.L.V.O. a pu être mise en évidence dans les suspensions aqueuses d'alumine α , nous pouvons ainsi faire apparaître l'influence déterminante des interactions électrostatiques à l'interface solide-liquide sur le processus d'agglomération.

A la suite de cette étude on peut envisager l'analyse de l'agglomération dans un cristalliseur ouvert où il intervient simultanément avec d'autres processus tels que la dissolution, les germinations primaire et secondaire ou la croissance ; l'utilisation du granulomètre-turbidimètre, actuellement en cours de réalisation permettra de décrire l'évolution, en fonction du temps, de la distribution granulométrique réelle du précipité.

ANNEXE 1 :

LISTE DES PRINCIPALES NOTATIONS

| | |
|---------------------|---|
| a : | ordre d'agglomération |
| a_m, b_m : | fonctions complexes intervenant dans l'expression de la théorie de Mie |
| A : | ordonnée à l'origine de la droite : $\ln [-(dT/dt)_0] = f [\ln (M)]$ |
| A_m : | agglomérat constitué de m particules élémentaires |
| B : | constante de London |
| $C(t)$: | concentration en sel dissout à l'instant t (L^{-3}) |
| $C_e(r)$: | solubilité d'une particule de rayon r (L^{-3}) |
| $C_e(r = \infty)$: | solubilité d'une particule de rayon infini ou solubilité "vraie" (L^{-3}) |
| C_{MAX} : | concentration maximale de sursaturation (L^{-3}) |
| d : | diamètre des particules (L) |
| \bar{d} : | diamètre moyen d'une distribution granulométrique mesurée (L) |
| d_L : | densité d'un liquide |
| d_m : | diamètre moyen d'une classe granulométrique (L) |
| D : | distance séparant les particules d'une suspension (L) |
| D_A : | diamètre de l'agitateur (L) |
| D_F : | coefficient de diffusion ($L^2.T^{-1}$) |
| D_R : | permittivité relative (théorie DLVO) |
| g : | ordre de la cinétique de croissance |
| $g\lambda$: | exposant de longueur d'onde |

| | |
|---------------------------------------|---|
| G : | gradient de vitesse sous cisaillement (T^{-1}) |
| H : | constante de Hamaker ($M.L^2.T^{-2}$) |
| I/I₀ : | rapport de l'intensité lumineuse émergente sur l'intensité lumineuse incidente |
| k : | constante de Boltzman ($M.L^2.T^{-2}.K^{-1}$) ($J.K^{-1}$) |
| k_a : | constante cinétique d'agglomération ($L^3.T^{-1}$) |
| K : | constante de Gibbs Kelvin ; $K = (2 v_m \gamma)/(RT)$ (L) |
| K₁ : | coefficient de proportionnalité entre la masse de phase solide d'une suspension monodispersée et la concentration en particules ($M.L^3$) |
| K₂, K₃ : | constantes cinétiques de dissolution et de croissance |
| K_{D.H.} : | distance inverse de Bebye-Kuckel (L^{-1}) |
| l : | trajet optique (L) |
| L_d : | fonction de distribution granulométrique |
| m : | rapport de l'indice de réfraction des particules à celui du milieu |
| M, M₀ : | masse et masse initiale d'un échantillon de poudre (M) |
| N, N_i : | concentration en particules (L^{-3}) |
| P, P_m : | coefficient de proportionnalité entre la turbidité d'une suspension et la masse de phase solide ($M^{-1}.L^{-1}$) |
| p : | constante ($L.T^{-1}$) |
| q₁, q₂ : | charges de particule (théorie DLVO) (C) |
| Q : | section efficace de diffusion lumineuse |
| r, r_i : | rayon d'une particule solide (L) |
| \bar{r} : | rayon moyen d'une distribution granulométrique (L) |
| r_{GK} : | rayon moyen de Gibbs-Kelvin (L) |

- R : constante des gaz parfaits ($M.L^2.T^{-2}.K^{-1}$) ($J.moles^{-1}.K^{-1}$)
- Re, Re_c : nombre de Reynolds et nombre de Reynolds critique
- S : signal transmis par la phototrode (Volt)
- t : temps (T)
- T : turbidité (L^{-1})
- T_R : diamètre du réacteur (L)
- u : fluctuation de vitesse ($L.T^{-1}$)
- U, \bar{U} : vitesse instantanée et vitesse moyenne d'un élément de fluide en écoulement turbulent ($L.T^{-1}$)
- $\sqrt{\overline{u^2}}$: intensité de turbulence ($L.T^{-1}$)
- v : volume d'une prise d'échantillon (L^3)
- v_m : volume molaire d'un sel (L^3)
- V : volume de liquide dans la suspension (L^3)
- V_A, V_R, V_T : potentiels d'interaction entre deux particules en suspension ($M.L^2.T^{-2}$)
- W : constante (L)
- W_F : facteur de stabilité de Fuchs
- X : moyenne géométrique d'une distribution granulométrique simulée (L)
- Z_{ij} : fréquence des collisions par unité de volume entre les particules i et j ($L^{-3}.T^{-1}$)

Lettres grecques :

- α : variable adimensionnée caractéristique de la taille des particules
- γ : tension superficielle de l'interface solide-liquide ($M.T^{-2}$)

| | |
|----------------------------------|--|
| ε : | vitesse de dissipation d'énergie par unité de masse ($L^2.T^{-3}$) |
| $\bar{\varepsilon}$: | vitesse de dissipation de l'énergie moyenne par unité de masse ($L^2.T^{-3}$) |
| $\varepsilon_m, \varepsilon_0$: | constantes diélectriques (Farad.m ⁻¹) |
| ζ : | potentiel zéta (V) |
| η : | échelle de Kolmogoroff (L) |
| θ : | température (K) |
| λ : | longueur d'onde d'un faisceau lumineux (L) |
| μ : | viscosité dynamique (M.L ⁻¹ .T ⁻¹) |
| ν : | viscosité cinématique (L ² .T ⁻¹) |
| ρ : | masse volumique d'un sel (M.L ⁻³) |
| ρ_c : | densité volumique de charge (A.T.L ⁻³) |
| ρ_L : | masse volumique de la solution liquide (M.L ⁻³) |
| σ : | écart type géométrique |
| τ : | constante de temps (théorie LSW) (T) |
| \emptyset : | proportion de particules quittant, par agglomération, la classe granulométrique initiale |
| \emptyset_m : | fraction massique des particules d'une suspension |
| ψ : | facteur de puissance |
| ψ_0 : | potentiel de surface (M.L ² .T ⁻²) |
| ω : | vitesse de rotation de l'agitateur (T ⁻¹) |
| ω_c : | vitesse critique de mise en suspension (T ⁻¹) |

ANNEXE 2 :

SIMULATION DU PROCESSUS D'AGGLOMERATION ET EVOLUTION DE LA TURBIDITE CORRESPONDANTE. CARACTERISATION DE LA CINETIQUE

Le but de cette étude est de simuler le processus d'agglomération dans une suspension aqueuse saturée de sulfate de potassium et d'en déduire l'évolution des signaux de turbidité. A partir de ces courbes, il sera possible de déterminer les caractéristiques cinétiques par la méthode décrite au chapitre 3 et de les comparer aux paramètres introduits dans la simulation.

Nous considérons une phase solide polydispersée de distribution granulométrique lognormale dont le diamètre moyen en masse est $\bar{d} = 1,64 \mu\text{m}$ et l'écart type est $\sigma = 2,98$ (distribution granulométrique mesurée par le granulomètre laser sur la poudre broyée de sulfate de potassium) :

$$L(d) = \frac{1}{d \ln(\sigma) \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(d) - \ln(\bar{d}))^2}{2 \ln(\sigma)^2} \right]$$

La discrétisation de cette loi de répartition, nous permet de faire apparaître 100 classes granulométriques entre $0,1 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$, de largeur égale à $0,1 \mu\text{m}$; le nombre de particules par unité de volume dans la classe d est $N(d)$:

$$N(d) = 6 \cdot 10^9 \left[\frac{L(d)}{10} \right] \frac{M}{\rho \pi d^3 V}$$

avec M : masse exprimée en mg

d : diamètre des particules de la classe granulométrique exprimée en μm

$\rho = 2,66 \text{g.cm}^{-3}$

$V = 75 \text{cm}^3$

Nous simulons le processus d'agglomération par la rencontre systématique des particules des différentes classes :

de $0,1 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$

de d_s à $10 \mu\text{m}$

$N_s(d_s)$ particules sources + $N_c(d_c)$ particules cibles \rightarrow $N_a(d_e)$ agglomérats

avec d_e le diamètre équivalent des agglomérats ;

$$d_e = \left[d_s^3 + d_c^3 \right]^{\frac{1}{3}}$$

Le nombre d'agglomérats formés est exprimé par une équation cinétique d'agglomération, d'ordre 2 :

$$N_a (d_e) = dt.k_a.N_s (d_s).N_c (d_c)$$

avec : dt : incrément de temps

Après chaque incrément dt, on fait le bilan du nombre de particules de chaque tranche en retirant celles qui se sont agglomérées et en y ajoutant, éventuellement, les agglomérats qui s'y sont formés :

- . $N_s (d_s) - N_a (de)$
- . $N_c (d_c) - N_a (de)$
- . $N (d_e) + N_a (de)$

Ainsi la distribution granulométrique évoluera, au cours du temps, selon une cinétique déterminée par la constante k_a .

La turbidité caractéristique de la granulométrie de la phase dispersée est calculée, à chaque incrément, en exprimant la contribution de chacune des tranches ; pour cela , on dispose des différentes valeurs de la section efficace de diffusion $Q (d)$ calculées pour une suspension de sulfate de potassium-solution aqueuse saturée et pour une longueur d'onde de 660 nm :

$$T = \frac{10^{-8} \pi}{4} \sum_{0,1\mu m}^{10\mu m} N (d) d^2 Q(d)$$

;

le signal correspondant est : $s = \exp(-2.T)$.

Les courbes décrites sur la figure 1, représentent les évolutions simulées du signal de turbidité pour une constante cinétique $k_a = 10^{-10} \text{ cm}^3$ et pour des masses de solide égales à 20 mg, 12,5 mg et 5 mg ; on retrouve un profil que l'on a pu observer dans le cas du sulfate de potassium en suspensions dans différents milieux.

Les courbes de la figure 2 confirment l'existence de relations de proportionnalité entre la turbidité initiale et la masse de solide d'une part, et entre $\text{Ln} (-dT/dt)$ et $\text{Ln} (M)$ d'autre part.

On vérifie que la pente de la droite $\text{Ln} (-dT/dt) = f (\text{Ln}(M))$ est égale à l'ordre d'agglomération que l'on avait imposé : 2.

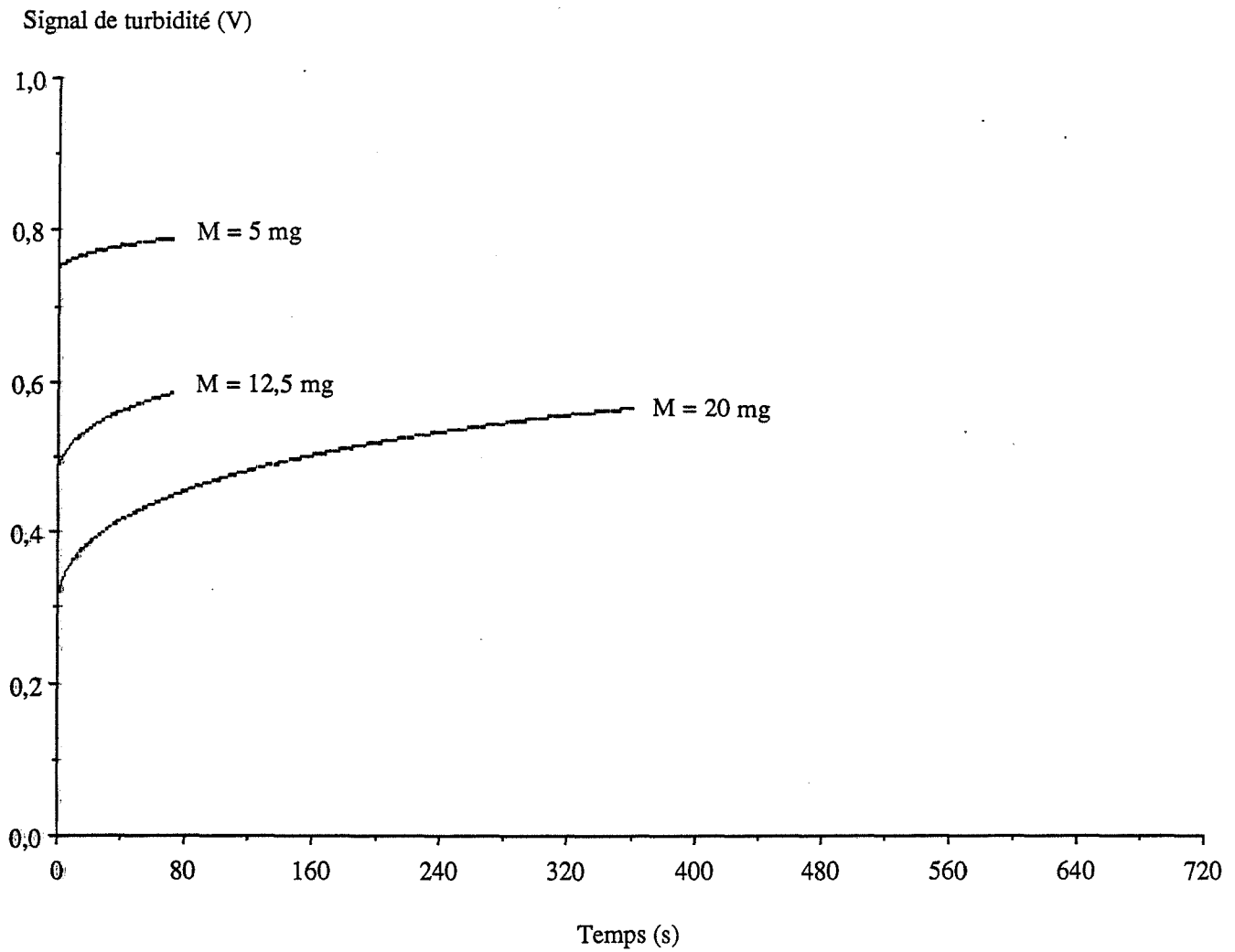
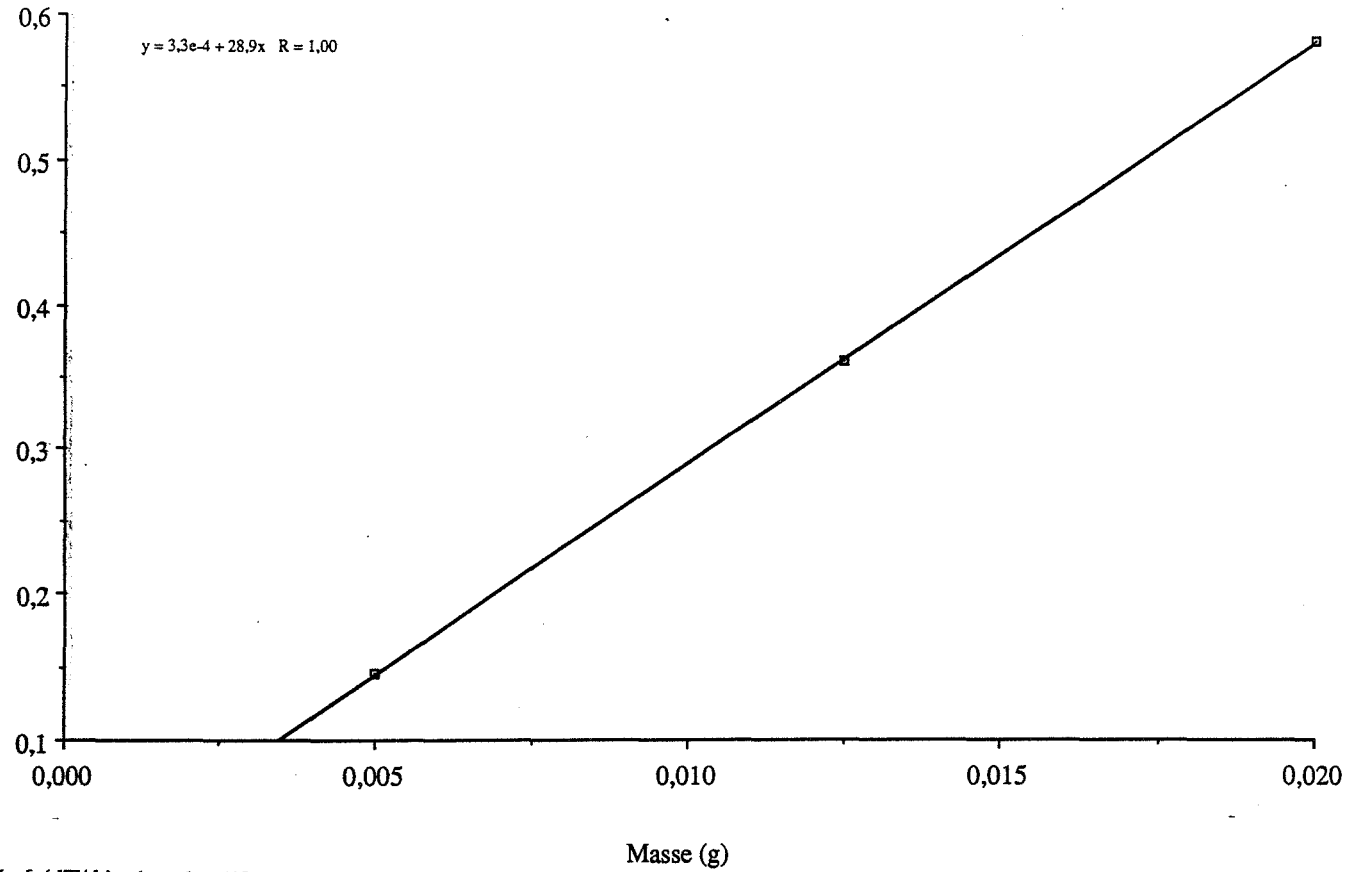


Figure 1 : Evolution simulée du signal de turbidité au cours de l'agglomération d'une suspension de sulfate de potassium dans sa solution aqueuse saturée

Turbidité initiale (cm-1)



$\ln[-(dT/dt)_0 \text{ (cm-1.s-1)}]$

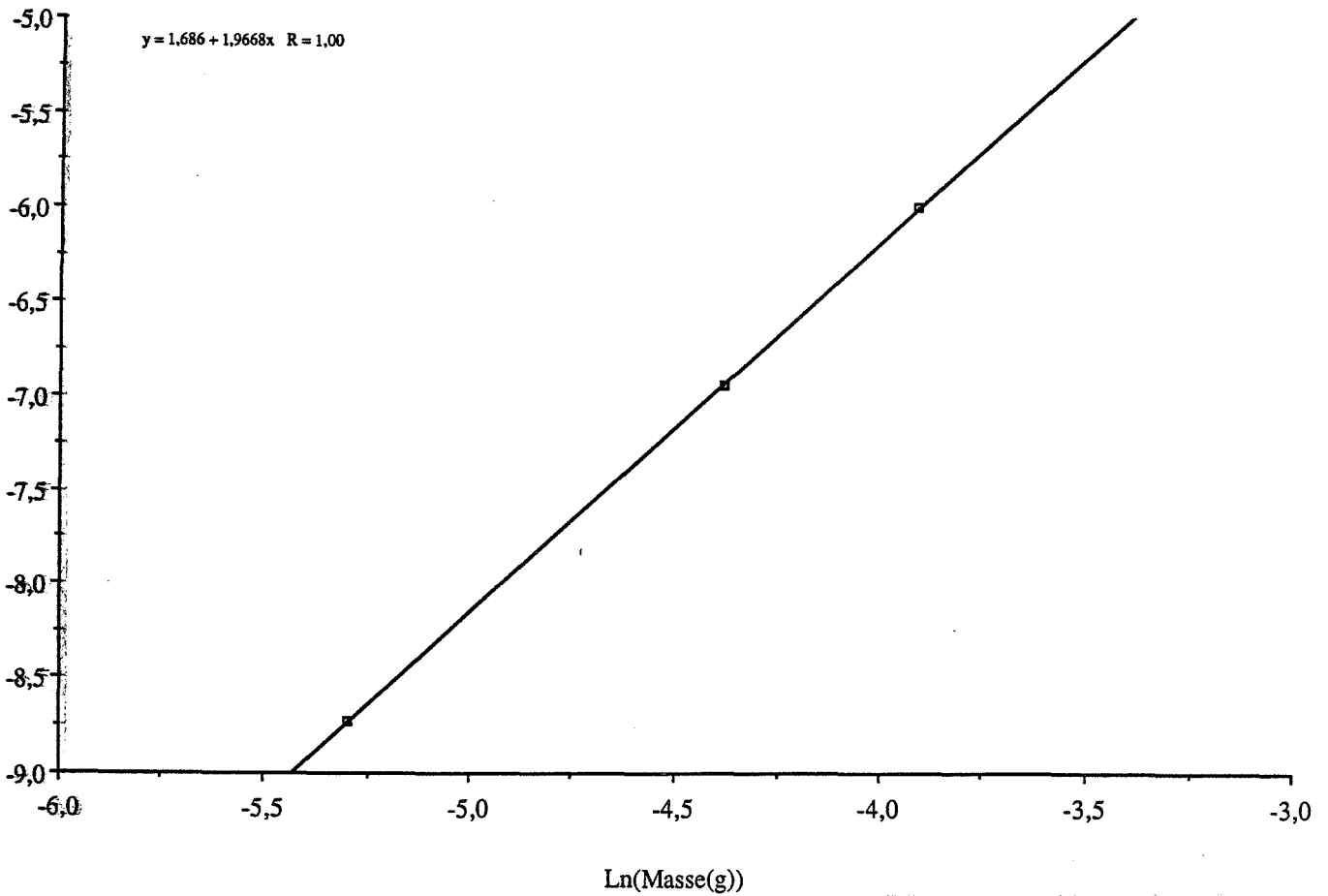


Figure 2 : Détermination de l'ordre et de la constante cinétique du processus d'agglomération simulé

On peut, alors, calculer la constante cinétique en suivant la méthode qui a été développée dans le chapitre 3, et qui considère l'influence d'une classe granulométrique (0,5 μm ; 2,5 μm) comme prédominante.

Pour cela, il est nécessaire de connaître la proportion Φ d'agglomérats qui quittent effectivement cette classe, par rapport au nombre d'agglomérats qui se sont formés et que l'on déduit de l'équation cinétique :

$$\Phi = \frac{\Delta N}{dt k_a N^2}$$

avec ΔN représentant le nombre de particules qui ont quitté la classe (0,5 μm ; 2,5 μm) par agglomération et que l'on calcule par l'intermédiaire d'un bilan ; pour les différentes masses de solide on obtient , dans les premiers instants, $\Phi = 25 \%$.

Ainsi,

$$k_{a m} = \frac{K_1}{p \cdot 0,25} \exp (A) = 0,93 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

avec, $K_1 = 9,4 \cdot 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}^3$
 $p = 0,75 \times 28,97 = 21,72 \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $A = 1,68$

On mesure une constante très proche de celle qui avait été introduite dans l'équation cinétique de la simulation et qui confirme la validité de la méthode mise en oeuvre dans cette étude pour déterminer, par turbidimétrie, les caractéristiques cinétiques du processus d'agglomération.

Nom : Jean-Claude MASY

Titre : AGGLOMERATION D'UN SOLIDE DIVISE EN SUSPENSION DANS UN
MILIEU LIQUIDE

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : mûrissement, agglomération, cristallisation, sulfate de potassium, alumine α ,
turbulence, turbidimétrie

Résumé : Cette étude a été consacrée à l'analyse du processus d'agglomération du sulfate de
potassium et de l'alumine α dans un milieu liquide turbulent.

La turbidité constitue une technique tout à fait adaptée à la caractérisation de
l'agglomération dont les effets sont ressentis essentiellement au niveau de la
distribution granulométrique de la phase dispersée.

Elle permet de quantifier et d'interpréter l'effet des différents paramètres qui
interviennent au cours du développement du processus :

- paramètres hydrodynamiques : la cinétique d'agglomération est conditionnée par
le mécanisme de rencontre des particules, lui-même dépendant des conditions
hydrodynamiques ; la morphologie des agglomérats peut témoigner de cette
dépendance.
- paramètres physico-chimiques : lorsque les particules se rencontrent les
interactions électrostatiques à l'interface doivent être susceptibles d'assurer la
cohésion de l'amas formé.

Il est nécessaire, enfin, de tenir compte de l'agglomération lorsque le comportement
d'un système biphasique est influencé par l'évolution de la distribution
granulométrique de la phase dispersée : c'est le cas dans la plupart des procédés de
cristallisation.