

Filtration et drainage d'oxalates d'actinides : modélisation et optimisation

Damien Bourcier

► To cite this version:

Damien Bourcier. Filtration et drainage d'oxalates d'actinides : modélisation et optimisation. Génie des procédés. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10189 . tel-03081262

HAL Id: tel-03081262 https://theses.hal.science/tel-03081262

Submitted on 18 Dec 2020

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. N°d'
ordre : XX-2015



Damien BOURCIER

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Ecole Doctorale de Chimie de l'Université de Lyon

Spécialité : Génie des Procédés

Filtration et Drainage d'oxalates d'actinides : Modélisation et Optimisation

Soutenance du 30 octobre 2015

| Rapporteurs : | E. Vorobiev | Professeur | UT Compiègne |
|----------------------|--------------|---------------------------------------|-------------------|
| | H. Muhr | Directeur de recherches | LRGP Nancy |
| Examinateurs : | D. Colson | Maître de conférences | Université Lyon 1 |
| | J-P. Feraud | Ingénieur de Recherche | CEA Marcoule |
| | R. Peczalski | Professeur | Université Lyon 1 |
| | P. Ginisty | Responsable études et recherches | IFTS Foulayronnes |
| | N. Vigier | Responsable R&D- Procédés | AREVA NC |
| Invité : | R. Ben Aïm | Professeur et Conseiller Scientifique | IFTS Foulayronnes |
| Directeur de thèse : | F. Puel | Professeur | CentraleSupelec |

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire M. le Professeur Philippe LALLE Vice-président du Conseil Scientifique Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Germain GILLET M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

| Faculté de Médecine Lyon Est - Claude Bernard | Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE |
|---|---|
| Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud - Charles | Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON |
| Mérieux | |
| Faculté d'Odontologie | Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS |
| Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques | Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA |
| Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation | Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON |
| Département de formation et Centre de Recherche en Biologie | Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT |
| Humaine | |

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

| Directeur : M.F. DE MARCHI |
|--|
| Directeur : M. le Professeur F. FLEURY |
| Directeur : Mme Caroline FELIX |
| Directeur : M. Hassan HAMMOURI |
| Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE |
| Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV |
| Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID |
| Directeur : M. Jean-Claude PLENET |
| Directeur : M. Y. VANPOULLE |
| |
| Directeur : M. B. GUIDERDONI |
| Directeur : M. P. FOURNIER |
| Directeur : M. G. PIGNAULT |
| Directeur : M. le Professeur C. VITON |
| Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE |
| Directeur : M. N.LEBOISNE |
| |

"Aucun de nous, en agissant seul, ne peut atteindre le succès" N. Mandela, Discours d'investiture, 10/05/1994

Résumé

La séparation solide-liquide est présente dans de nombreuses applications industrielles : pharmaceutique, agroalimentaire, nucléaire... Le choix de l'appareil de séparation le mieux adapté au produit à séparer et au procédé est un choix crucial dans la chaîne du solide. En effet, il détermine les étapes de transfert du produit noble.

Afin de guider au mieux le choix industriel, la connaissance des grandeurs de filtration de la suspension , telles que la résistance à l'écoulement et la compressibilité, est nécessaire. Dans ce cadre, après un état de l'art des technologies et théories existantes, un modèle de prédiction de la résistance à l'écoulement et de la compressibilité est proposé. Il s'appuie sur les modèles de la littérature et propose deux adaptations permettant de calculer le coefficient de compressibilité à partir de la granulométrie et de prendre en compte la polydispersité de la distribution. Le modèle a été validé sur différents faciès de carbonate de calcum et sur un oxalate d'uranium .

Dans un second temps, les conséquences du faciès des particules sur l'aptitude au drainage du gâteau de filtration sont étudiées. Il apparaît que plus la particule est dissymétrique, plus l'efficacité du drainage est affectée. Ces considérations sont prises en compte dans la simulation permettant le calcul du temps de drainage à taux cible de solvant résiduel, basé sur les travaux de Tarleton et Wakeman [2007] auxquels un calcul d'évaporation du filtrat a été ajouté.

La combinaison de ces deux parties permet une simulation de l'opération de séparation solide-liquide en prenant en compte les étapes de filtration et de drainage. Les seules données d'entrée sont la distribution granulométrique et le faciès des particules, la porosité du gâteau et la viscosité et la masse volumique du filtrat. Une étude de cas est proposée sur une suspension de deux oxalates d'actinides polymorphes. Cette étude permet de donner les conditions optimales de pression de filtration et de drainage à utiliser tout en assurant un taux cible d'humidité résiduelle suffisamment bas et en maximisant la productivité de cette opération de filtration-drainage.

Abstract

Liquid-solid separation is commonly met in a lot of industrial applications, such as pharmaceutics, nuclear industry, food industry, etc. The choice of the best liquid-solid separation device is often a key issue in the particulate process. Indeed, it determines the tranfer steps of the valuable product. In order to help the industries to choose the right device, knowing the filtration parameters of the suspension, such as the cake specific resistance and the compressibility coefficient, is needed.

In this context, after a state of the art on separation theories and technologies, prediction models of the cake specific resistance and the compressibility coefficient were proposed. The first one is the calculation of the compressibility coefficient with a dimensionless correlation thanks to the cake porosity and the particle size distribution. The impact of the volumic shape factor was taken into account through the values of exponents. The second adaptation allows considering the particle size polydispersity in the cake specific resistance calculation.

The models were validated on various shapes of calcium carbonate and of an uranium oxalate.

The consequences of the particle shape on deliquoring was evaluated. It appears that the more dissymetric the particle was, the more the deliquoring efficiency was affected. These considerations were added on the simulation allowing the calculation of the deliquoring time, based on the work of Tarleton and Wakeman [2007]. To improve the accuracy of the simulation, a calculation of the filtrate evaporation was added.

Combination of both parts allowed a simulation of the whole liquid-solid separation step, with filtration and deliquoring. The data needed was the particle size distribution and shape factor and the usual properties of liquids and solids.

A study was proposed on a suspension of two acinides oxalates. This study investigated the best conditions of filtration and deliquoring pressures to use ensuring a maximum productivity of the filtration and deliquoring, considering constraints of final cake humidity.

Remerciements

L'écriture des remerciements est toujours un moment à la fois délicat et rempli d'émotion. Faire le bilan de toutes les expériences sur ces 3 années de thèse n'est pas chose aisée, mais je vais tenter de ne rien oublier.

Je vais donc commencer par ceux qui ont eu le courage et la patience de m'encadrer au quotidien. Je remercie François Puel et Didier Colson pour leur présence et leur accompagnement de qualité. François a toujours su me remettre dans le droit chemin quand je me perdais dans des réflexions improductives. La réactivité et le pragmatisme de Didier n'auront eu de cesse de m'impressionner tout au long de ces 3 ans. Relire et corriger les 40 pages du chapitre sur le drainage en moins de 24h, c'est un véritable exploit !

Je vais continuer ces remerciements avec celui qui a eu à subir ma présence au quotidien, puisque nous partagions le même bureau, malgré les menaces de déménagement qui courent depuis les 2 dernières années... Je remercie donc Jean-Pierre Féraud, mon tuteur CEA, qui est à l'origine de cette thèse avec AREVA et qui a porté le projet du début à la fin. Outre ses qualités professionnelles, ses qualités humaines m'ont permis d'alléger le lourd labeur qu'est le travail de thèse. Ces 3 années n'auraient pas été les mêmes sans lui et je lui dois une grande part de ma réussite. Les nombreux fous rire dans le bureau resteront comme des moments d'anthologie.

Parlons maintenant de mon laboratoire d'accueil, le Laboratoire de Génie Chimique et d'Instrumentation (LGCI, qui peut être interprété d'autres manières suivant la situation). Je voudrais remercier le Chef, Denis Ode, pour son implication et sa grande connaissance des procédés du nucléaire. Son savoir a été une source intarissable d'inspiration. Je voudrais également remercier tout le personnel du LGCI. J'ai pu y faire des rencontres magnifiques et leur bonne humeur quotidienne me manquera, notamment durant le traditionnel PDS...

Ce travail de thèse n'aurait pu être mené à bien sans la participation d'autres laboratoires. Je tiens donc à remercier le Laboratoire de Métallographie et d'Analyses Chimiques (LMAC) et notamment Emmanuelle Brackx pour les discussions sur les analyses MEB des différents faciès de carbonates. Je remercie également la plateforme IV-TV de l'Ecole Centrale Lyon pour les essais de Tomographie X, malheureusement infructueux.

Néanmoins, si un travail de thèse se construit essentiellement entre scientifiques, le soutien de la famille et des amis est primordial. Je tiens à remercier tout d'abord celle qui m'accorde son soutien depuis mes premiers jours, ma mère. Je sais les sacrifices qu'elle a fait pour que j'en arrive où j'en suis aujourd'hui et je n'aurai jamais les mots pour lui dire combien je suis fier d'elle. Je veux également remercier mon frère, ma sœur et mes cousins/cousines, qui m'ont toujours soutenu et fait relativiser dans les moments difficiles. Je dédie ce mémoire également aux amis proches qui se reconnaîtront dans ces mots. Tous vous citer serait trop long, mais sachez que vous avez fait partie de l'aventure et que votre soutien indéfectible m'aura été d'une grande aide. Enfin, je souhaite aussi saluer les rencontres faites en dehors du laboratoire, notamment dans le bus quotidien, qui ont fait de mon escapade avignonnaise un très bon souvenir.

Les derniers mots de cette longue litanie de remerciements ne peuvent être dédiés qu'à celle qui partage ma vie depuis plus de 8 années. Elysia, merci d'avoir supporté mes crises en particulier pendant l'étape de rédaction et d'avoir su me redonner le sourire dans les moments difficiles. T'avoir à mes côtés est mon plus grand atout.

Sommaire

| R | ésum | é | | 7 |
|--------------|-----------------------|------------------|--|----|
| A | bstra | .ct | | 8 |
| \mathbf{R} | emer | ciemer | ıts | 9 |
| Та | able d | des fig | ures | 16 |
| Li | ste d | les tab | leaux | 22 |
| N | omer | ıclatur | e | 26 |
| In | trod | uction | | 32 |
| 1 | Elér | \mathbf{ments} | bibliographiques | 34 |
| | 1.1 | Prérec | uis, motivations et enjeux industriels | 34 |
| | | 1.1.1 | Contexte de l'étude | 34 |
| | | 1.1.2 | Le cycle du combustible nucléaire en France | 34 |
| | | 1.1.3 | Fabrication d'oxalates | 37 |
| | 1.2 | Propri | étés physiques des suspensions et du gâteau | 41 |
| | | 1.2.1 | Caractérisation des suspensions | 41 |
| | | 1.2.2 | Porosité et masses volumiques | 42 |
| | | 1.2.3 | Facteurs de forme | 44 |
| | 1.3 | Filtrat | tion et perméabilité | 47 |
| | | 1.3.1 | Théorie des écoulements en milieu poreux [Darcy, 1856] | 47 |
| | | 1.3.2 | Théorie de la filtration et modèle de Kozeny-Carman | 49 |

| | | 1.3.3 | Résistance à l'écoulement et compressibilité, grandeurs spécifiques de la filtration | 50 |
|----------|-----|---------|--|----|
| | | 1.3.4 | Modèles de perméabilité | 51 |
| | 1.4 | Adapt | ations classiques de la théorie de Kozeny-Carman | 55 |
| | | 1.4.1 | Déviations à la théorie de Kozeny-Carman | 55 |
| | | 1.4.2 | Concept de pression solide et variation de l'équation de pression | 57 |
| | | 1.4.3 | Simulation de la construction du gâteau | 58 |
| | 1.5 | La filt | ration à l'échelle industrielle | 62 |
| | | 1.5.1 | Cycle de filtration industrielle | 62 |
| | | 1.5.2 | Les technologies de séparation solide-liquide | 63 |
| | | 1.5.3 | Résistance à l'écoulement et compressibilité, aide au choix techno- logique | 65 |
| | 1.6 | Spécif | icités du media filtrant et conséquences sur le gâteau de filtration | 68 |
| | | 1.6.1 | Description physique des différents medias filtrants | 68 |
| | | 1.6.2 | Colmatage et cinétique | 69 |
| | | 1.6.3 | Conséquences sur la filtration et le gâteau | 70 |
| | 1.7 | Filtra | tion : Pré-traitement, post-traitement et effets de bord | 73 |
| | | 1.7.1 | Pré-traitement : la floculation | 73 |
| | | 1.7.2 | Post-traitement : le drainage | 74 |
| | | 1.7.3 | Effets de bord : l'effondrement du gâteau | 81 |
| | | 1.7.4 | Effets de bord ou effets de paroi | 82 |
| | 1.8 | Techn | iques expérimentales de caractérisation de milieux poreux | 83 |
| | | 1.8.1 | Les techniques d'adsorption | 84 |
| | | 1.8.2 | Les techniques optiques | 86 |
| | | 1.8.3 | Les techniques de champ | 87 |
| | | 1.8.4 | Récapitulatif des méthodes et conclusions | 89 |
| | 1.9 | Concl | usion du chapitre | 90 |
| 2 | Rés | istance | e à l'écoulement et faciès du solide | 91 |
| | 2.1 | Déma | rche et présentation du test de filtrabilité | 91 |
| | | 2.1.1 | Présentation de la démarche | 91 |

| | | 2.1.2 | Présentation du test de filtrabilité |
|---|------------|------------------|--|
| | 2.2 | Modèl | e mathématique pour la résolution des problématiques de filtration \therefore 96 |
| | | 2.2.1 | Motivations |
| | | 2.2.2 | Modèle de calcul et hypothèses de travail |
| | | 2.2.3 | Hypothèses de calcul, validation |
| | | 2.2.4 | Etude de sensibilité |
| | | 2.2.5 | Conclusions |
| | 2.3 | Précip | pitation sélective du carbonate de calcium |
| | | 2.3.1 | Les différentes formes cristallines |
| | | 2.3.2 | Synthèse des différents faciès de carbonate de calcium |
| | | 2.3.3 | Résultats des synthèses, caractérisation des solides |
| | | 2.3.4 | Conclusion sur les synthèses |
| | 2.4 | Comp | araison expérience-simulation |
| | | 2.4.1 | Mesure des caractéristiques du gâteau et des résistances spécifiques pour les particules $CaCO_3$ |
| | | 2.4.2 | Comparaison des résistances spécifiques mesurées et simulées 124 |
| | | 2.4.3 | Comparaison des grandeurs physiques |
| | | 2.4.4 | Application au cas industriel d'un oxalate d'Uranium 126 |
| | 2.5 | Concl | usions sur les évaluations macroscopiques de la construction du gâteau 128 |
| 3 | Dra dra | inage inage e | et optimisation de l'étape de filtration : calculs de temps de et de taux de solvant résiduel 130 |
| | 3.1 | Problé | ématiques d'optimisation : taux de solvant résiduel limite et temps |
| | | optim | ums |
| | 3.2 | Détern appro- | mination du taux de solvant résiduel cible et transférabilité par une che rhéologique |
| | | 3.2.1 | Principes généraux de la rhéologie en milieu granulaire |
| | | 3.2.2 | Présentations et choix des mobiles de mesure |
| | | 3.2.3 | Etude du choix du protocole de préparation de l'échantillon 138 |
| | | 3.2.4 | Détermination du taux de solvant résiduel de transition solide granulaire- solide pâteux |
| | | 3.2.5 | Conclusion sur l'approche rhéologique |

| | 3.3 | Simula | ation du drainage | 144 |
|---|------|---------------|--|------|
| | | 3.3.1 | Première équation du modèle : la loi de Darcy | 144 |
| | | 3.3.2 | Développements de la modélisation proposée par Wakeman | 144 |
| | | 3.3.3 | Adimensionnalisation | 145 |
| | | 3.3.4 | Mise en place de la simulation | 146 |
| | | 3.3.5 | Conclusion sur les simulations | 151 |
| | 3.4 | Etude | expérimentale de l'influence du faciès sur le drainage | 152 |
| | | 3.4.1 | Descriptif du protocole employé | 152 |
| | | 3.4.2 | Résultats expérimentaux : influence du faciès sur le drainage | 155 |
| | | 3.4.3 | Première analyse des courbes de drainage pour les différents faciès . | 160 |
| | | 3.4.4 | Etude du comportement au drainage à pression de filtration fixée . | 161 |
| | | 3.4.5 | Etude du comportement au drainage à pression de drainage fixée . | 162 |
| | | 3.4.6 | Etude du comportement au drainage à pressions de filtration et de drainage identiques | 163 |
| | | 3.4.7 | Discussion des résultats des études de drainage | 165 |
| | 3.5 | Comp étude | araison modélisation-mesures sur les faciès de carbonate de calcium : du drainage et limites, cellule de 1 cm de diamètre | 167 |
| | 3.6 | Etude | des effets de paroi en drainage | 169 |
| | 3.7 | Comp | araison simulation-expérience en cellule de 3 cm de diamètre | 170 |
| | 3.8 | Prise | en compte de l'évaporation lors de l'étape de drainage | 172 |
| | 3.9 | Concl | usions sur les études de drainage | 176 |
| 4 | Etu | de de | cas : optimisation d'un cycle filtration-drainage d'une suspen- | 1 77 |
| | S101 | | ténistieure abreieure de le sur maier | 177 |
| | 4.1 | | | 177 |
| | | 4.1.1 | Facies des phases solides | 177 |
| | | 4.1.2 | Distribution de taille de particule | 179 |
| | | 4.1.3 | | 181 |
| | | 4.1.4 | Caractéristiques du lit solide | 181 |
| | 4.2 | Etape | de filtration | 182 |
| | | 4.2.1 | Mise en place de la simulation | 182 |
| | | 4.2.2 | Comparaison expérience-simulation | 182 |

| | 4.3 | Etape | de drainage | 184 |
|---|----------------------|-------------------|---|-----|
| | 4.4 | Etude | globale du cycle filtration + drainage $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$ | 186 |
| | | 4.4.1 | Mise en place d'une stratégie d'optimisation | 186 |
| | | 4.4.2 | Simulation à taux de solvant résiduel cible de 0,12 et à hauteur de gâteau de 1cm | 187 |
| | | 4.4.3 | Détermination de l'optimum de productivité à taux de solvant ré- siduel cible fixé | 189 |
| | 4.5 | Conclu oxalate | asions : filtration optimisée d'une suspension polymorphique de deux es d'actinides | 194 |
| Conclusion générale et perspectives 195 | | | 195 | |
| Bił | oliog | raphie | | 196 |
| Α | Pro | ductio | n Scientifique | 207 |
| В | Cod | e com | plet de Calcul MatLAB | 209 |

Table des figures

| 1.1 | Cycle du combustible nucléaire français | 35 |
|------|---|----|
| 1.2 | Schéma du procédé PUREX | 35 |
| 1.3 | Schéma du procédé COEX | 36 |
| 1.4 | Retraitement du combustible | 36 |
| 1.5 | Image MEB d'un oxalate d'U-Ce, simulant de l'oxalate d'U-Pu | 37 |
| 1.6 | Image MEB d'un oxalate d'U simple | 37 |
| 1.7 | Schéma d'un réacteur à effet vortex | 38 |
| 1.8 | Schéma d'une colonne pulsée | 39 |
| 1.9 | Schéma d'un réacteur lit fluidisé | 40 |
| 1.10 | Différence agrégat/agglomérat | 41 |
| 1.11 | Définition des volumes dans un milieu granulaire | 42 |
| 1.12 | Echelle des résistances à l'écoulement et indicateur sur la facilité de la filtration | 51 |
| 1.13 | Echelle de compressibilité | 51 |
| 1.14 | Comparaison des modèles de perméabilité [Kim and Stolzenbach, 2002] $\ .$. | 54 |
| 1.15 | Evolution de la pression solide et liquide dans le gâteau | 58 |
| 1.16 | Logigramme de construction du gâteau de Wairagu [Wairagu, 2012] | 60 |
| 1.17 | Perte de charge au cours des différentes étapes de filtration | 63 |
| 1.18 | Schéma de la filtration sur support | 65 |
| 1.19 | Guide pour le choix technologique d'un appareil de séparation solide-liquide [Tarleton and Wakeman, 2007b] | 67 |
| 1.20 | Différents types de mailles pour les tissus métalliques [Espinasse, 2003] | 69 |
| 1.21 | Mecanismes du colmatage [Espinasse, 2003] | 69 |

| 1.22 | Tracés des courbes de filtration selon les hypothèses sur la résistance du 70 | |
|------|--|-----|
| 1 93 | Mécanisme de floculation 73 | |
| 1.20 | Evolution de la progrien confilieire en fonction de la sotumption [Lémen 2008] 75 | |
| 1.24 | Evolution de la pression capitaire en fonction de la saturation [Leger, 2008] 75 | |
| 1.25 | Differentes interactions liquide/surface | |
| 1.26 | Hystérésis imbibition/drainage | |
| 1.27 | Diagramme de phases de Lenormand [Lenormand, 1990] 80 | |
| 1.28 | Aspect d'un drainage par un fluide (noir) pénétrant par le côté gauche. a. Déplacement stable b. Digitation visqueuse c. Digitation capillaire [Bunde and S.Halvin, 199 | 94] |
| 1.29 | Principales techniques de caractérisation des milieux poreux | |
| 1.30 | Schéma de principe d'un pénétromètre | |
| 1.31 | Isothermes d'adsorption caractéristiques de différents milieux poreux 85 | |
| 1.32 | Principe de la tomographie | |
| 2.1 | Schéma du minitest de filtrabilité | |
| 2.2 | Schéma de la cellule de filtration | |
| 2.3 | Logigramme de fonctionnement du code | |
| 2.4 | Simulation de la séparation solide-liquide de billes monodisperse de PMMA de diamètre 20 et 50 μm | |
| 2.5 | Evolution de la résistance spécifique à l'écoulement, α et de la compressi- bilité, n simulées selon le coefficient de variation CV | |
| 2.6 | Image MEB de la calcite cubique [Beck and Andreassen, 2012] | |
| 2.7 | Image MEB de la calcite plaquette [Beck and Andreassen, 2012] 110 | |
| 2.8 | Image MEB de l'aragonite aiguille [Wang et al., 1999] | |
| 2.9 | Image MEB de l'aragonite boule [Kitaruma et al., 2002] | |
| 2.10 | Image MEB de la vatérite fleurs [Gabrielli et al., 1999] | |
| 2.11 | Image MEB de la vatérite sphérique [Beck and Andreassen, 2012] 111 | |
| 2.12 | Photo du mobile d'agitation | |
| 2.13 | Schéma du précipitateur | |
| 2.14 | Photo du module de précipitation | |
| 2.15 | Représentation de la sphère équivalente permettant de mesurer le diamètre équivalent circulaire (ECD) | |

| 2.16 | Imagerie MEB de la forme calcite cubique du carbonate de calcium syn- thétisée (essai 1) |
|------|--|
| 2.17 | Distribution en taille de particule du faciès cubique synthétisé : distribution volumique selon le diamètre équivalent circulaire |
| 2.18 | Distribution en nombre du facteur de forme volumique mesuré des cubes synthétisés |
| 2.19 | Imagerie MEB de la forme vatérite sphérique du carbonate de calcium synthétisée (essai 3) |
| 2.20 | Distribution en taille de particule du faciès sphérique synthétisé : distribu- tion volumique selon le diamètre équivalent circulaire |
| 2.21 | Distribution du facteur de forme volumique mesuré des sphères synthétisées 118 |
| 2.22 | Imagerie MEB de particules de calcite présentant un faciès plaquettaire (essai 2) |
| 2.23 | Imagerie MEB de l'oxalate d'Uranium VI |
| 2.24 | Distribution en taille de particules du faciès plaquettaire synthétisé : dis- tribution volumique selon le diamètre équivalent circulaire |
| 2.25 | Facteur de forme volumique mesuré du faciès plaquettaire synthétisé 121 |
| 2.26 | Imagerie MEB de la forme aragonite du carbonate de calcium synthétisé (essai 4) |
| 2.27 | Distribution en taille de particules du faciès aiguille synthétisé : distribution volumique selon le diamètre équivalent circulaire |
| 2.28 | Distribution du facteur de forme volumique de la forme aragonite synthétisée 122 |
| 2.29 | Comparaison simulation/expérience du volume de filtrat recueilli en fonc- tion du temps sur une suspension de calcite cubique à 5 bar 126 |
| 2.30 | Comparaison simulation/expérience du volume de filtrat recueilli en fonction du temps sur une suspension d'oxalate d'Uranium VI à 5 bar \ldots . 127 |
| 3.1 | Différents comportements selon le taux de solvant de la suspension 131 |
| 3.2 | Profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement simple entre deux plans parallèles |
| 3.3 | Géométrie plan-plan |
| 3.4 | Géométrie Couette cylindrique |
| 3.5 | Géométrie vane |

| 3.6 | Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ à 30% de tauxde solvant résiduel : bleu – plan-plan, vert – Couette cylindrique, rouge –scissomètre137 |
|------|---|
| 3.7 | Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 18% de taux de solvant résiduel : bleu - sans précisaillement ; rouge - avec précisaille- ment ; vert - avec précisaillement et repos |
| 3.8 | Variation de la viscosité à 46,4 s^{-1} , 96,3 s^{-1} , 167 s^{-1} et 200 s^{-1} en fonction du taux de solvant résiduel sur le scissomètre (avec précisaillement et repos)141 |
| 3.9 | Comportements distincts observés à 16% de taux de solvant résiduel : une zone solide et une zone pâteuse |
| 3.10 | Formation des agrégats à 15% de taux de solvant résiduel, présentant une viscosité faible |
| 3.11 | Saturation réduite S_r en fonction du produit temps adimensionnel x pression adimensionnelle Θp^* [Wakeman, 1984] |
| 3.12 | Surface de réponse du temps de drainage en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, taux de solvant résiduel cible de 30 %, vision 3D |
| 3.13 | Surface de réponse du temps de drainage en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, taux de solvant résiduel cible de 30 % : vision 2D |
| 3.14 | Surface de réponse du temps de drainage en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, taux de solvant résiduel cible de 22 %, vision 3D |
| 3.15 | Surface de réponse du temps de drainage en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, taux de solvant résiduel cible de 22 %, vision 2D |
| 3.16 | Surface de réponse du taux de solvant résiduel en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, temps de drainage de 10 minutes 150 |
| 3.17 | Surface de réponse du taux de solvant résiduel en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, temps de drainage de 30 minutes151 |
| 3.18 | Volume de filtrat recueilli en fonction du temps pour 3 essais de drainage sur des sphères calibrées de 20 μm |
| 3.19 | Dérivée temporelle du volume de filtrat recueilli en fonction du temps pour 3 essais de drainage sur des sphères calibrées de 20 μm |

| 3.20 | Courbes iso-réponses du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour les sphères de $CaCO_3$ |
|------|---|
| 3.21 | Courbes iso-réponses du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour les cubes de $CaCO_3$ |
| 3.22 | Courbes iso-réponses du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour les aiguilles de $CaCO_3$ |
| 3.23 | Courbes iso-réponses du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour les plaques de $CaCO_3$ |
| 3.24 | Evolution globale du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de travail |
| 3.25 | Représentation graphique du taux de solvant résiduel pour tous les faciès à pression de filtration constante de 3 bar en fonction de la pression de drainage |
| 3.26 | Représentation graphique du taux de solvant résiduel pour tous les faciès à pression de drainage constante de 3 bar en fonction de la pression de filtration 162 |
| 3.27 | Représentation graphique du taux de solvant résiduel pour tous les faciès lorsque les pressions de drainage et de filtration sont égales |
| 3.28 | Pentes de l'évolution du taux de solvant résiduel en fonction de la pression de filtration et de drainage en fonction du facteur de forme |
| 3.29 | Simulation du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour une durée de drainage de 10 minutes. Les valeurs indiquées en noir sont les points expérimentaux |
| 3.30 | Différence entre les taux de solvant résiduels expérimentaux et simulés (ex- périence - simulation) |
| 3.31 | Régression linéaire de la vitesse du gaz mesurée en sortie de cellule en fonction de la pression appliquée |
| 3.32 | Différence entre les taux de solvant résiduels expérimentaux et simulés (ex- périence - simulation) avec prise en compte de l'évaporation |
| 4.1 | Image MEB d'une particule d'oxalate d'uranium |
| 4.2 | Dimensions d'une plaquette d'oxalate d'uranium |
| 4.3 | Image MEB de la particule du deuxième oxalate d'actinide présent dans lasuspension étudiée |
| 4.4 | Distribution volumique en taille des particules dans la suspension étudiée (représentation graphique) |

| 4.5 | Taux de solvant résiduel simulé dans le gâteau d'oxalates après 10 minutes |
|------|---|
| | de drainage $\ldots \ldots 184$ |
| 4.6 | Temps de filtration pour un gâteau de 1 cm en fonction de la pression de |
| | filtration |
| 4.7 | Temps de drainage pour un taux de solvant résiduel cible de $0,12$ \ldots . 188 |
| 4.8 | Temps de cycle nécessaire pour obtenir un gâteau de 1 cm à un taux de |
| | solvant résiduel de 0,12 |
| 4.9 | Pression de filtration optimale en fonction de la hauteur du gâteau pour |
| | trois valeurs cibles de taux de solvant résiduel $\ldots \ldots 191$ |
| 4.10 | Rapport $\frac{b_f}{t_d}$ en fonction de la hauteur de gâteau pour trois valeurs cibles |
| | de taux de solvant résiduel |
| 4.11 | Productivité maximale en fonction de la hauteur du gâteau pour trois va- |
| | leurs cibles de taux de solvant résiduel |

Liste des tableaux

| 1.1 | Appellation des mélanges liquide-solide |
|------|---|
| 1.2 | Calculs du facteur de forme pour un cube et une aiguille particuliers 46 |
| 1.3 | Récapitulatif des techniques de mesures de la porosité |
| 2.1 | Comparaison entre le minitest de filtrabilité et la cellule de compresibilité- perméation |
| 2.2 | Paramètres β et γ en fonction du faciès de la particule $\ldots \ldots \ldots$ |
| 2.3 | Paramètres opératoires pour la comparaison simulation-expérience 102 |
| 2.4 | Comparaison mesure-simulation pour une distribution de sphères calibrées de 20 μm |
| 2.5 | Comparaison mesure-simulation pour une distribution de sphères calibrées de 50 μm |
| 2.6 | Comparaison mesure-simulation pour une distribution bimodale de sphères calibrées de 20 et de $50 \mu m$ |
| 2.7 | Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation en particules sphériques monodisperses |
| 2.8 | Valeurs de résistances spécifiques simulées pour une séparation éthanol/billes de PMMA dans un cas monodisperse |
| 2.9 | Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation dans le cas particules sphériques polydisperses |
| 2.10 | Valeurs de résistances spécifiques simulées pour une séparation éthanol/billes de PMMA dans deux cas polydisperses pour une pression de 1bar 106 |
| 2.11 | Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation dans le cas de particules non sphériques monodisperses |
| 2.12 | Valeurs de résistances spécifiques simulées pour une séparation éthanol/PMMA dans le cas d'une population de particules non sphériques monodisperses . 107 |

| 2.13 | Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation en particules non sphé- riques polydisperses |
|------|--|
| 2.14 | Valeur de résistance spécifique simulée pour une séparation éthanol/PMMA dans un cas de particules non sphériques polydisperses |
| 2.15 | Orientation de la résistance spécifique à l'écoulement et de la compressibi- lité en fonction de plusieurs facteurs |
| 2.16 | Récapitulatif des conditions de synthèse des polymorphes du carbonate de calcium |
| 2.17 | Caractéristiques physiques des particules de carbonate de calcium synthé- tisées |
| 2.18 | Tableau récapitulatif des mesures des paramètres physiques des poudresétudiées124 |
| 2.19 | Comparaison mesure-simulation pour les sphères de $CaCO_3$ |
| 2.20 | Comparaison mesure-simulation pour les cubes de $CaCO_3$ |
| 2.21 | Comparaison mesure-simulation pour les aiguilles de $CaCO_3$ |
| 2.22 | Comparaison mesure-simulation pour la suspension d'oxalate d'Uranium VI 127 |
| 3.1 | Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation pour des particules sphériques monodisperses |
| 3.2 | Mesures de résistances pour une distribution de sphères calibrées de PMMA de 20 μm |
| 3.3 | Taux de solvant résiduel d'un gâteau de sphères calibrées de 20 μm après 10 minutes de drainage à ΔP de filtration est de drainage de 1 bar 154 |
| 3.4 | Valeur des variables centrées sur le domaine d'expérimentation |
| 3.5 | Taux de solvant résiduel d'un gâteau de sphères de <i>CaCO</i> ₃ après 10 minutes de drainage |
| 3.6 | Taux de solvant résiduel d'un gâteau de cubes de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage |
| 3.7 | Taux de solvant résiduel d'un gâteau d'aiguilles de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage |
| 3.8 | Taux de solvant résiduel d'un gâteau de plaquettes de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage |
| | |
| 3.9 | Récapitulatif des coefficients du polynôme de régression pour chaque faciès 160 |

| 3.11 | Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau de sphères de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage |
|---|--|
| 3.12 | Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau de cubes de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage $\ldots \ldots \ldots$ |
| 3.13 | Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau de pla- quettes de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage |
| 3.14 | Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau d'ai- guilles de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage $\ldots \ldots \ldots$ |
| 3.15 | Comparaison des résistances et des taux de solvant résiduel mesurés après 10 minutes de drainage sur des cellules de 1 et 3 cm de diamètre, pressions de filtration et de drainage égales à 3 bar |
| 3.16 | Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau de sphères de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage pour la cellule de 3cm 170 |
| 3.17 | Evolution de la vitesse de sortie du fluide drainant en présence de gâteau . 172 |
| 3.18 | Coefficient de transfert de matière liquide/gaz calculé pour l'éthanol 174 |
| 3.19 | Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé avec prise en compte de l'évaporation d'un gâteau de sphères de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage |
| 4.1 | Dimensions d'une particule d'oxalate d'uranium IV |
| | - |
| 4.2 | Dimensions d'une plaquette du second oxalate |
| 4.2 4.3 | Dimensions d'une plaquette du second oxalate |
| 4.24.34.4 | Dimensions d'une plaquette du second oxalate |
| 4.24.34.44.5 | Dimensions d'une plaquette du second oxalate |
| 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 | Dimensions d'une plaquette du second oxalate 179 Distribution volumique en taille des particules dans la suspension étudiée 180 (valeurs détaillées 180 Tailles caractéristiques et écart-type de la distribution des particules dans 180 Propriétés physiques du filtrat 181 Propriétés physiques du lit solide composé de deux oxalates d'actinides de morphologies contrôlées 181 |
| 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 | Dimensions d'une plaquette du second oxalate 179 Distribution volumique en taille des particules dans la suspension étudiée 180 (valeurs détaillées 180 Tailles caractéristiques et écart-type de la distribution des particules dans 180 Propriétés physiques du filtrat 181 Propriétés physiques du lit solide composé de deux oxalates d'actinides de morphologies contrôlées 181 Facteur de forme considéré et paramètres de compressibilité retenus pour la suspension étudiée 182 |
| 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 | Dimensions d'une plaquette du second oxalate 179 Distribution volumique en taille des particules dans la suspension étudiée 180 (valeurs détaillées 180 Tailles caractéristiques et écart-type de la distribution des particules dans 180 Propriétés physiques du filtrat 181 Propriétés physiques du lit solide composé de deux oxalates d'actinides de morphologies contrôlées 181 Facteur de forme considéré et paramètres de compressibilité retenus pour la suspension étudiée 182 Comparaison simulation-expérience des mesures de résistance à l'écoule- ment pour la suspension étudiée 183 |

| 4.10 | Valeurs limites définissant le domaine de simulation | 186 |
|------|---|-----|
| 4.11 | Résultats des simulations pour différents taux de solvant résiduel : 0,08 | |
| | (gras), 0,12 (italique) et 0,16. N.A. signifie Non Atteignable | 190 |

Nomenclature

Lettres latines :

 a^2 : diamètre des particules au carré (m^2) A_p : aire projetée de la particule (m^2) A_{part} : aire de la particule (m^2) Ca: nombre capillaire (-) CV: Coefficient de Variation (-) c_s : concentration en solide $(kg.m^{-3})$ d: diamètre des capillaires (m) d_{car} : distance caractéristique (m) d_h : diamètre hydraulique (m)D: diamètre des particules (m) D_a : diamètre de la sphère de surface équivalente (m) D_{dist} : diamètre moyen de la distribution (m) D_e : diamètre effectif moyen (m) D_{liq} : coefficient de diffusion $(m^2.s^{-1})$ D_{moy} : diamètre moyen de particule (m) D_v : diamètre de la sphère de volume équivalent (m)e: entrefer (m)ECD: Diamètre Equivalent Circulaire (m) e_p : épaisseur de la particule (m)F: force tangentielle de cisaillement (N) F_v : tension de vapeur (Pa) F_i : facteur de forme d'élongation cristallographique (-) F_{ij} : interactions i-j (-) g: constante de gravitation universelle $(m^2 \cdot s^{-1})$ h_c : hauteur du cylindre de la géométrie Couette Cylindrique (m) h_p : constande de Planck (J.s) h: hauteur du gâteau (m)H: taux de solvant résiduel (-) H_1 : taux de solvant résiduel de transition solide granulaire-pâte collante(-). H_2 : taux de solvant résiduel de transition pâte collante-liquide(-)

 H_i : taux de solvant résiduel de la phase i (-)

- J: flux d'évaporation $(kg.m^{-2}.s^{-1})$
- k: perméabilité (m^2)
- k_b : constante de Boltzmann $(J.K^{-1})$
- k_B : perméabilité de Brinkmann (m^2)
- k_D : perméabilité de Dullien (m^2)
- k_{Da} : perméabilité de Davies (m^2)
- k_H : perméabilité de Happel (m^2)
- k_J : perméabilité de Jackson et James (m^2)
- k_m : coefficient de transfert de matière liquide-gaz $(m.s^{-1})$
- k_N : perméabilité de Neale et Nader (m^2)

$$k_p$$
: k à $p = p_a (m^2)$

- k_{RG} : perméabilité de Rumpf et Gupte (m^2)
- k_{rl} : perméabilité relative locale (m^2)
- k_0 : facteur de forme des pores (-)
- l: longueur parcourue par le fluide (m)
- l_a : largeur de la particule (m)
- L: longueur du gâteau (m)
- L_i : longueurs caractéristiques de particule (m)
- L_o : longueur de la particule (m)
- M: rapport de viscosités (-)
- m_{evap} : masse de solvant évaporé (kg)
- m_{qrain} : masse du grain de solide (kg)
- m_h : masse de solide humide (kg)
- m_s : masse de solide sec (kg)
- m_{solide} : masse de solide (kg)
- M_c : couple appliqué (N)

 M_{fil} : masse molaire du filtrat (kg.mol⁻¹)

- n: coefficient de compressibilité (-)
- N: nombre de particules(-)
- n_c : nombre de capillaires (-)
- n_i : indice de réfraction du milieu (-)

- N_r : vitesse de rotation $(tr.s^{-1})$
- p: perte de charge élémentaire (Pa)
- p_a : pression unitaire empirique (Pa)

 p_{appl} : pression appliquée (Pa)

 p_b : pression seuil de désaturation (Pa)

 p_c : pression capillaire (Pa)

- p(D): probabilité de présence du diamètre D (-)
- p_l : pression hydrostatique (Pa)
- p_s : pression solide compressive (Pa)
- p_{wall} : pression de friction due aux parois (Pa)
- p^* : pression adimensionalisée (-)
- P_D : pression de drainage (Pa)

 P_{Dopt} : pression de drainage optimale (Pa)

 P_F : pression de filtration (*Pa*)

 P_{Fopt} : pression de filtration optimale (Pa)

 P_{part} : périmètre de la particule (m)

Prod: productivité $(kg.s^{-1})$

- q_l : vitesse élémentaire du liquide $(m.s^{-1})$
- q_s : vitesse élémentaire du solide $(m.s^{-1})$
- Q: débit liquide $(m^3.s^{-1})$
- r: rayon de la particule (m)
- r_a : distance à l'axe (m)
- r_c : rayon capillaire (m)
- r_{sp} : distance à l'axe de rotation de la géométrie plan-plan (m)
- Re: nombre de Reynolds (-)
- R_A : rayon intérieur de la géométrie Couette Cylindrique (m)
- R_B : rayon extérieur de la géométrie Couette Cylindrique (m)
- R_{GP} : constante des gaz parfaits $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
- R_s : résistance spécifique du support (m^{-1})
- $R_{s\infty}$: Résistance du support à colmatage infini (m^{-1})
- R_{sp} : rayon du disque supérieur de la géométrie plan-plan (m)

S: saturation (-)

Sc: nombre de Schmidt (-) Sh: nombre de Sherwood (-) S_i : saturation de la phase i (-) S_l : saturation locale (-) S_{∞} : saturation irréductible (-) t: temps (s). t_{cycle} : temps de cycle (s) t_d : temps de drainage (s). t_f : temps de filtration (s) T: température (K)U: vitesse apparente du fluide $(m.s^{-1})$ u_z : vitesse d'écoulement en fût vide $(m.s^{-1})$ U_{air} : vitesse de sortie du fluide drainant $(m.s^{-1})$ v: vitesse $(m.s^{-1})$ v_{max} : vitesse maximale $(m.s^{-1})$ v_r : vitesse de rotation (rad.s⁻¹) V: Volume de filtrat recueilli (m^3) V_{app} : volume apparent (m^3) V_{grain} : volume du grain de solide (m^3) V_D : potentiel de Debye (J) V_{gateau} : volume de gâteau (m^3) V_K : potentiel de Keesom (J) V_L : potentiel de London (J) V_m : volume molaire $(m^3.mol^{-1})$ V_{part} : volume de la particule (m^3) V_{pores} : volume poreux (m^3) V_s : volume de solide (m^3) w: masse de solide recueillie par unité de volume de filtrat ($kg.m^{-3}$) X_1 : variable centrée pour la pression de drainage(-) X_2 : variable centrée pour la pression de filtration(-) z: hauteur élémentaire du lit poreux (m)

Lettres grecques :

- α ou R_g : résistance spécifique à l'écoulement $(m.kg^{-1})$
- α_0 : résistance spécifique à l'écoulement pour $\Delta P = 1bar \ (m.kg^{-1})$
- α_{AV} : α moyen sur le gâteau $(m.kg^{-1})$
- α_D : polarisabilité $(C^2.J^{-1}.m^2)$
- α_i : facteur de forme volumique cristallographique (-)

$$\alpha_p$$
: α à $p = p_a \ (m.kg^{-1})$

- β : coefficient empirique (-)
- β_i : facteur de forme surfacique cristallographique (-)
- γ : coefficient empirique (-)
- $\dot{\gamma}$: taux de cisaillement $(m.s^{-1})$
- ΔP ou ΔP_T : perte de charge totale (Pa)
- ΔP_G : perte de charge induite par le gâteau (Pa)
- ΔP_S : perte de charge induite par le support (*Pa*)
- ϵ : porosité (-)

$$\epsilon_p$$
: ϵ à $p = p_a$ (-)

- ϵ_0 : permittivité relative du vide $(C^{-2}.J^{-1}.m^{-1})$
- λ : longueur d'onde (m)
- μ : viscosité (*Pa.s*)
- μ_D : moment dipolaire (C.m)
- μ_l : viscosité du liquide (*Pa.s*)
- μ_M : viscosité du fluide mouillant (*Pa.s*)
- μ_{NM} : viscosité du fluide non mouillant (*Pa.s*)
- μ_t : valeur moyenne de la distribution (m)
- ν : fréquence d'absorption (s^{-1})
- Ω : section (m^2)
- ϕ : fraction volumique de solide (-)
- ϕ_a : facteur de forme surfacique procédé (-)
- ϕ_V : facteur de forme volumique procédé (-)
- ϕ_{sp} : facteur de forme comparant la surface spécifique procédé (-)
- ϕ_{circ} : facteur de forme de circularité procédé (-)

$$\begin{split} \Phi &: \text{facteur de sphéricité } (-) \\ \Psi &: \text{facteur de circularité cristallographique } (-) \\ \rho_{ABS} &: \text{masse volumique absolue } (kg.m^{-3}) \\ \rho_{air} &: \text{masse volumique de l'air } (kg.m^{-3}) \\ \rho_{l} &: \text{masse volumique du liquide } (kg.m^{-3}) \\ \rho_{Sapp} &: \text{masse volumique apparente } (kg.m^{-3}) \\ \rho_{SV} &: \text{masse volumique vraie } (kg.m^{-3}) \\ \sigma_{t} &: \text{tension de surface } (N.m^{-1}) \\ \sigma_{f} &: \text{écart-type fusionné } (m) \\ \sigma_{xy} &: \text{contrainte } (N) \\ \tau &: \text{tortuosité } (-) \\ \Theta &: \text{temps adimensionalisée } (-) \\ \theta_{m} &: \text{angle de mouillage } (rad) \end{split}$$

Introduction

En France, près de 80% de l'énergie électrique provient du nucléaire. Il s'agit donc d'une technologie indispensable au fonctionnement du pays. Le combustible nucléaire, après extraction, entame un cycle de vie complexe : enrichissement en Uranium 235, fabrication du combustible, utilisation du combustible au sein du réacteur, recyclage des matières et gestion des déchets (recyclage et transformations, ou enfouissement). Le LGCI (Laboratoire de Génie Chimique et d'Instrumentation), situé au sein du service SGCS (Service Génie Chimique et Systèmes) du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) Marcoule développe des technologies dédiées à l'amont et à l'aval du cycle du combustible. Les personnes y travaillant sont, dans ce cadre, amenées à réaliser des manipulations sur des techniques séparatives avec des substances inactives, puis actives.

La problématique se situe sur la partie aval du cycle du combustible qui consiste à recycler la matière nucléaire valorisable et limiter la quantité de déchets ultimes. L'une des options choisie consiste à refabriquer un combustible mixte U/Pu, appelé MOX. Dans ce cadre, divers procédés d'élaboration sont en cours de développement. Une des voies étudiée consiste à un recyclage groupé de l'uranium et du plutonium depuis leur forme soluble en solution nitrique jusqu'à leur forme poudre d'oxydes.

Cette vpoe contient une opération de séparation solide-liquide qu'il faut parfaitement maîtriser en milieu nucléaire. Cette opération peut se décomposer en deux étapes : filtration et drainage. Connaître et représenter les mécanismes qui se produisent afin de simuler les étapes de filtration et de drainage sans passer par l'expérimentation serait, dans ces conditions, un apport complémentaire des approches classiquement très empiriques de cette opération.

Ce travail de thèse a pour objectif l'amélioration de la compréhension des phénomènes de résistance à l'écoulement et la mise en place d'un modèle permettant de calculer les temps de cycle nécessaires pour une séparation à objectifs fixés en taux de solvant résiduel et hauteur de gâteau. Une meilleure compréhension des phénomènes de résistance nécessite une étude du comportement du gâteau à la filtration et au drainage en vue d'établir un modèle complet de prédiction de temps de cycle.

Dans cette optique, après un état de l'art sur les théories de filtration et de drainage d'une part et sur les techniques de séparation solide-liquide d'autre part, un modèle de prédiction de la compressibilité du gâteau et de la résistance à l'écoulement a été construit. Il prend en compte les propriétés physiques des particules telles que le facteur de forme volumique et la distribution granulométrique. Le modèle sera confronté à des mesures sur des particules présentant des faciès sphérique, cubique, plaquettaire et aiguille.

Par la suite, une simulation du drainage est mise en place en utilisant les modèles existants tout en les agrémentant d'une étude sur les effets de paroi et l'évaporation du solvant. Cette simulation permet de déterminer un taux de solvant résiduel final avec un temps de drainage fixé ou, inversement, un temps de drainage nécessaire pour un taux cible de solvant résiduel. La simulation permet aussi, dans ce cas, de déterminer si l'objectif en taux de solvant résiduel fixé est physiquement atteignable en raison de la saturation irréductible du gâteau.

Enfin, les deux modèles précédents sont combinés et appliqués à la séparation solideliquide composé d'oxalate de plutonium et d'uranium. Ce point permet alors de guider les choix technologiques pour une application industrielle et de prédire les pressions de filtration et de drainage optimales permettant de maximiser la productivité de cette séparation, tout en prenant en compte des critères de procédé (taux de solvant résiduel souhaité), de processabilité (transférabilité du gâteau) et de sécurité (criticité).

Chapitre 1

Eléments bibliographiques

1.1 Prérequis, motivations et enjeux industriels

1.1.1 Contexte de l'étude

La production d'énergie est fortement liée à l'activité et à la croissance de l'économie mondiale. Cette affirmation est d'autant plus réaliste de nos jours où les énergies fossiles commencent s'épuiser. Il faut trouver un moyen écologique et économique de subvenir à nos besoins énergétiques.

En France, près de 80% de l'énergie électrique provient du nucléaire [MEDD, 2012]. Il s'agit d'une technologie indispensable au fonctionnement du pays. Un rééquilibrage du "mix" énergétique est envisagé en conservant toutefois 50% d'énergie d'origine nucléaire à l'horizon 2025. Pour cela, un recours complémentaire à l'éolien, au solaire et à la géothermie est étudié.

Le recyclage du combustible nucléaire est un enjeu primordial. Pour comprendre l'intérêt d'une étude sur la séparation solide-liquide des oxalates mixtes pour cet enjeu, il faut présenter le cycle du combustible.

1.1.2 Le cycle du combustible nucléaire en France

Le combustible nucléaire, après extraction, entame un cycle de vie complexe [Harvey, 2010] : enrichissement en Uranium 235, fabrication du combustible, utilisation du combustible au sein du réacteur, gestion des déchets (recyclage et transformations, ou enfouissement). La question de son retraitement et de l'entreposage des déchets est l'objet d'un débat et de décisions différentes selon les gouvernements. En France, l'une des options choisies consiste à refabriquer un combustible mixte U-Pu, appelé MOX (Mixed OXides).



FIGURE 1.1 – Cycle du combustible nucléaire français

Actuellement, le procédé PUREX est employé pour procéder au recyclage du combustible usé. La boucle de recyclage n'a lieu qu'une fois, et deux flux séparés sortent du procédé : un flux d'Uranium et un de Plutonium (Figure 1.2). Le combustible usé est dissout dans l'acide nitrique et l'uranium séparé lors d'une extraction liquide/liquide.



FIGURE 1.2 – Schéma du procédé PUREX

En alternative au procédé PUREX, le CEA et AREVA ont proposé une famille de nouveaux procédés basés sur une gestion groupée de l'uranium et du plutonium : le procédé COEX. Le principe de ce procédé est fondé sur une cogestion de l'uranium et du plutonium
depuis la mise en solution du combustible irradié jusqu'à la fabrication d'un combustible MOX neuf (Figure 1.3).



FIGURE 1.3 – Schéma du procédé COEX

Dans ce cadre, des évolutions de procédé nécessitent de nouveaux développements et des nouvelles qualifications en conditions représentatives pour s'assurer que le procédé proposé est viable industriellement. L'une des étapes consiste à réaliser une co-précipitation oxalique en fin de procédé (Figure 1.4)



FIGURE 1.4 – Retraitement du combustible

La phase de récupération des oxalates doit être maitrisée en fonction de l'aptitude à la filtration que revêt la suspension issue de l'étape de précipitation. Des différences de comportement peuvent apparaître selon les critères et conditions de synthèse des solides. A titre d'exemple, la morphologie des oxalates mixte U,Ce présente une faciès de type aiguille qui est différent de la morphologie plaquettaire de certains oxalates simples.



FIGURE 1.5 – Image MEB d'un oxalate d'U-Ce, simulant de l'oxalate d'U-Pu



FIGURE 1.6 – Image MEB d'un oxalate d'U simple

1.1.3 Fabrication d'oxalates

La précipitation oxalique peut se réaliser par plusieurs méthodes. Le principe est basé sur la mise en contact d'acide oxalique avec le nitrate d'uranium ou de plutonium. Par exemple, l'oxalate mixte est formé selon l'équation suivante :

$$(2 - x)U(NO_3)_4 + xCe(NO_3)_3 + N_2H_5(NO_3) + 10H^+ + nH_2O + 5C_2O_4^{2-}$$

$$\rightarrow (N_2H_5)^+(H)^+(1 + x)U_{2-x}Ce_x(C_2O_4)_5, nH_2O + (9 - x)HNO_3$$

Pour les étapes de filtration et de calcination à venir, il faut contrôler les propriétés du solide en sortie du précipitateur. Les conditions de précipitation telles que l'excès oxalique et le temps de séjour permettront d'obtenir des faciès et des tailles de particules différents [Arab-Chapelet et al., 2007]. Plusieurs technologies sont alors envisageables. Les plus efficaces sont présentées ci-après :

- Réacteur à effet vortex

Il comporte une cuve, préchargée en acide nitrique, et deux flux aux débits maîtrisés arrivent dans ce réacteur. L'agitation est faite par voie magnétique ou mécanique (Figure 1.7). La recirculation favorise le contact entre les éléments réactifs, et augmente l'aire interfaciale. L'autre avantage de cet outil est qu'il laisse le précipité, collant, loin des parois [Picard, 2011].



FIGURE 1.7 – Schéma d'un réacteur à effet vortex

L'évacuation du précipité se fait par débordement. Du fait de ces particularités, ce dispositif sera utilisé pour les études sur la construction du gâteau détaillées dans cette thèse.

- Colonne pulsée

L'intérêt de la technologie des colonnes vient de leur compacité et du nombre élevé de paramètres de procédé par rapport aux procédés existants. Ceux-ci confèrent une variabilité au produit obtenu qui permet d'alimenter les recherches sur les étapes ultérieures du procédé de fabrication [Borda et al., 2006] [Borda et al., 2011]. La colonne pulsée est un appareil initialement développé pour l'extraction liquide-liquide (Figure 1.8). Il est dans ce cas employé comme contacteur entre phases dispersées. L'utilisation d'une émulsion au sein de la colonne ainsi qu'une hydrophobisation des parois de cette dernière permet un confinement optimal du précipité, la précipitation se produisant au sein des gouttes de phase dispersée. L'ajustement des débits permet de contrôler la taille du solide dispersé.



FIGURE 1.8 – Schéma d'une colonne pulsée

- Colonne Taylor-Couette

La colonne Taylor-Couette est constituée de deux cylindres coaxiaux. La rotation du cylindre interne, à partir d'une certaine vitesse, va faire évoluer l'écoulement de Couette vers un écoulement sous forme de tores contrarotatifs : les rouleaux de Taylor. Le cisaillement au sein et/ou entre les rouleaux va permettre de créer une émulsion, dont la taille des gouttes dépendra de différents paramètres tels que la vitesse de rotation du rotor et la taille de l'entrefer. Cependant, ce type de colonne ne reste présente qu'à l'étape Recherche et Développement des industries.

- Lit fluidisé

Le lit fluidisé utilisé pour la précipitation (Figure 1.9) possède déjà quelques applications comme la précipitation du carbonate de Baryum [Moguel, 2009]. Ce type d'appareil favorise l'agglomération et permet de ne retrouver que très peu de fines à la sortie de la précipitation.



FIGURE 1.9 – Schéma d'un réacteur lit fluidisé

L'étape de séparation solide-liquide lors du retraitement du combustible usé est donc une étape importante dans la chaîne globale de recyclage. Son efficacité va dépendre des caractéristiques du solide produit lors de la précipitation, et va guider les paramètres de calcination. Les propriétés des suspensions et du gâteau seront développées dans le paragraphe suivant.

1.2 Propriétés physiques des suspensions et du gâteau

1.2.1 Caractérisation des suspensions

Afin d'appréhender avec précision les phénomènes intervenant dans la construction d'un gâteau de filtration, il convient de connaître les propriétés de la suspension à filtrer, de la phase solide et de la phase liquide.

La phase solide est en général constituée de particules de masse volumique plus importante que celle du fluide. Certaines caractéristiques du précipité comme la taille moyenne, la distribution de tailles de particules et le faciès influencent fortement l'aptitude à la séparation solide-liquide. Au niveau de ce solide, trois échelles de tailles peuvent être dégagées (Figure 1.10) :

- La particule élémentaire, grain de solide seul, de l'ordre du micromètre,
- L'agrégat, formé de plusieurs particules élémentaires de l'ordre de la dizaine de micromètres,
- L'agglomérat, formé d'agrégats, dont la taille peut atteindre le millimètre.



FIGURE 1.10 – Différence agrégat/agglomérat

La suspension dans sa globalité est nommée différemment selon la taille des particules solides qui la composent [Levine, 2001] :

| Taille | $< 2 \; \mathrm{nm}$ | $2 \mathrm{nm} < \mathrm{d} < 200 \mathrm{nm}$ | $> 200 \mathrm{nm}$ |
|------------|----------------------|--|---------------------|
| Nom commun | Solution vraie | Suspension colloïdale | Suspension |

TABLE 1.1 – Appellation des mélanges liquide-solide

Le faciès est déterminé par la forme géométrique de la particule élémentaire [Ravier, 1988]. Plutôt que de définir chaque forme existante, un facteur appelé indice de forme est utilisé. Il représente l'écart de la particule à la forme sphérique [Deloye, 1988]. Néanmoins, la notion de diamètre, qui est claire pour une particule sphérique, nécessite un complément d'information pour des particules non-sphériques [Cournil, 1991].

Il se peut également que les particules n'aient pas toutes exactement le même diamètre. La proportion de chaque taille ou classe de taille est alors regroupée au sein d'une distribution granulométrique. Cette information permet de donner un degré de précision supplémentaire sur l'homogénéité de la suspension. Elle peut s'obtenir à l'aide de différentes techniques granulométriques : diffraction laser, tamisage, sédimentation ...

Enfin, la phase liquide se définit par sa température, sa masse volumique, sa viscosité, et tous les paramètres classiquement utilisés pour caractériser un liquide.

Les interactions liquide/solide vont définir la stabilité de la suspension et sa vitesse de décantation. Plus le diamètre de la particule sera petit, plus la suspension sera longue à décanter. Une mesure précise du temps de décantation peut alors donner accès à la granulométrie du solide [TI, 1987]. Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. Sa mesure permet donc de prévoir le comportement des émulsions et des suspensions (stabilité, crémage, coalescence, agglutination...) et donc de résoudre certains problèmes de formulation. Ces deux paramètres vont, entre autres, guider la construction du gâteau et déterminer les propriétés physiques du gâteau, comme la porosité et la masse volumique.

1.2.2 Porosité et masses volumiques

En milieu granulaire, la grandeur « masse volumique » peut renvoyer à plusieurs définitions [Lévy, 1988]. En effet, dans les milieux solides, la simple définition de la masse volumique comme le rapport de la masse de solide sur le volume de solide ne suffit plus. Il convient de définir le volume considéré. Ainsi, plusieurs définitions de la masse volumique sont possibles (Figure 1.11) :



FIGURE 1.11 – Définition des volumes dans un milieu granulaire

- La masse volumique en vrac ou apparente

La plus courante car la plus physiquement envisageable, c'est le rapport $\frac{m_{solide}}{V_{app}}$. Il s'agit, par exemple, de la masse d'un volume de solide granulaire divisé par ce volume. Cette grandeur contient donc l'espace intergranulaire, composé de fluide, ainsi que le volume intragranulaire formé par les pores, ce qui fait que très souvent, cette valeur est inférieure à celle de l'eau, bien que nous soyons en présence de solide. Nous la noterons par la suite ρ_{Sapp} .

- La masse volumique réelle ou vraie

Ici, nous ne tenons plus compte du volume global avec le vide. Elle est donc définie comme la masse d'un seul grain de solide divisée par le volume de ce grain, et prend alors en compte le volume intragranulaire. C'est le rapport $\frac{m_{grain}}{V_{grain}}$. Nous la noterons par la suite ρ_{SV} .

- La masse volumique absolue

C'est la masse volumique du solide propre, très difficilement accessible à cause de la non-accessibilité de la porosité intragranulaire, définie par $\frac{m_{grain}}{V_{grain} - V_{pores}}$. Elle est notée ρ_{ABS} .

Les propriétes de la suspension vont donc orienter l'empilement et par conséquence les propriétés du gâteau. En effet, suivant la taille, la forme et la distribution des tailles des grains, l'espace intergranulaire sera plus ou moins important. Ce paramètre adimensionnel est appelé porosité et est noté ϵ , il traduit le rapport entre le volume de vide et le volume total [UVED, 2010].

Plusieurs définitions de la porosité sont possibles : porosité ouverte ou intergranulaire (accessible par le liquide) et porosité fermée ou intragranulaire non accessible par le liquide. Dans le cadre de l'étude sur la construction du gâteau, le terme de porosité intergranulaire déterminera les conditions du drainage. La mesure de porosité se traduit par une mesure de volumes. Elle s'écrit comme le rapport du volume poreux sur le volume total du gâteau de filtration.

La mesure de la porosité intergranulaire est réalisée par un porosimètre à mercure. La valeur de la porosité dépend principalement de la distribution des tailles de grains du lit de solide considéré. Il est envisageable de penser que plus la distribution des tailles de grains est resserrée, plus la porosité intergranulaire est grande car les réarrangements sont inexistants, et les particules de faibles diamètres ne pourront pas s'insérer dans les interstices créés par les particules de plus grand diamètre. Inversement, plus elle sera élargie, plus la porosité sera faible. Le granulomètre laser, entre autres, permet d'établir la distribution de tailles de grains que ce soit en volume, en masse ou en diamètre.

Pour un empilement de sphères hexagonal compact, nous avons une porosité intergranulaire $\epsilon = 0,26$. Pour un empilement cubique, $\epsilon = 0,48$ [Lominé, 2007]. En général, nous prendrons ϵ compris entre 0,36 et 0,38 pour le gâteau, sauf si il s'agit d'un empilement fait de cylindres (fibres, fils) où nous choisirons $\epsilon > 0,7$ selon Lominé [Lominé, 2007].

1.2.3 Facteurs de forme

Selon les conditions de synthèse mises en place, les particules formées peuvent posséder des formes différentes. Ces faciès formés aboutissent à une variation des comportements physiques, notamment lors de la filtration. Pour quantifier et modéliser ces variations, le facteur de forme, qui représente le degré d'éloignement à la sphère, est calculé et intégré aux différents calculs en ajoutant ce facteur au diamètre de particules [Ronze, 2008]. Plus le facteur de forme sera éloigné de 1, plus la particule s'éloignera de la sphère. Plusieurs définitions du facteur de forme existent. Elles varient également du point de vue des spécialisations. Ingénieurs procédé et cristallographes n'ont pas les mêmes définitions, elles seront détaillées ci-après.

Facteurs de forme, point de vue procédé

Le point de vue procédé va s'appuyer sur des grandeurs faciles d'accès par mesure ou reconstruction (calcul direct ou modèle). Plusieurs facteurs de forme peuvent être calculés :

- Le facteur de forme surfacique

Le facteur de forme surfacique compare le volume de la sphère de même surface au volume réel de la particule. Il est noté ϕ_a et est donné par la relation suivante 1.1 :

$$\phi_a = \frac{\pi D_a^3}{6V_{part}} \tag{1.1}$$

avec D_a le diamètre de la sphère de surface équivalente et V_{part} le volume de la particule.

- Le facteur de forme volumique

Le facteur de forme volumique compare la surface de la sphère de même volume à la surface réelle de la particule. Il est noté ϕ_V et est donné par la relation suivante 1.2 :

$$\phi_V = \frac{\pi D_v^2}{A_{part}} \tag{1.2}$$

avec D_v le diamètre de la sphère de volume équivalent et A_{part} l'aire de la particule.

- Le facteur de forme comparant la surface spécifique

Ce facteur de forme compare la surface de la sphère de même surface spécifique que la particule à la surface réelle de la particule. Il est noté ϕ_{sp} et est donné par la relation suivante 1.3 :

$$\phi_{sp} = \frac{\pi D_v^3}{6V_{part}} \tag{1.3}$$

- Le facteur de circularité

Le périmètre et l'aire sont deux paramètres mesurant la taille des particules. Afin de s'affranchir de l'effet de la taille, on utilise parfois le rapport de l'aire et du carré du périmètre de la particule, afin de définir un facteur de circularité par la relation suivante 1.4 :

$$\phi_{circ} = \frac{4\pi A_{part}}{P_{part}^2} \tag{1.4}$$

La constante 4π permet de normaliser le paramètre entre 0 (particule très allongée) et 1 (particule circulaire et donc très compacte). Du fait des erreurs qui peuvent être faites sur les mesures (notamment de périmètre), il peut arriver que la valeur du facteur du forme dépasse 1.

Facteurs de forme, point de vue cristallographie

Les cristallographes [Garside et al., 1997] vont plutôt définir des longueurs caractéristiques des cristaux selon la croissance et l'orientation des plans du cristal. Trois longueurs caractéristiques se distinguent :

- La longueur, L_a

Elle représente la distance entre deux plans parallèles perpendiculaires à la base du cristal de manière à ce que cette longueur soit la plus grande des 3.

- La largeur, L_b

Elle représente la distance entre deux plans perpendiculaires à la base du cristal et aux plans définissant L_a .

- La profondeur, L_c

Elle représente la distance entre la base du cristal et le plus proche plan parallèle à la base.

Chacune de ces grandeurs va définir un facteur de forme, qui pourra être volumique, surfacique, d'élongation ou de circularité :

- Le facteur de forme surfacique

Le facteur de forme surfacique compare la surface de la particule à la longueur caractéristique. Il est noté β_i et est donné par la relation suivante 1.5 :

$$\beta_i = \frac{A_{part}}{L_i^2} \tag{1.5}$$

- Le facteur de forme volumique

Le facteur de forme volumique compare le volume de la particule à la longueur caractéristique. Il est noté α_i et est donné par la relation suivante 1.6 :

$$\alpha_i = \frac{V_{part}}{L_i^3} \tag{1.6}$$

- Le facteur de forme d'élongation

Il s'agit du rapport entre les facteurs de forme surfacique et volumique. Il est noté F_i 1.7 :

$$F_i = \frac{\beta i}{\alpha_i} \tag{1.7}$$

- Le facteur de circularité

La surface de la sphère équivalente et la surface de la particule sont comparées 1.8. Il est noté Ψ :

$$\Psi = \frac{\left(\frac{6D_v^2}{\pi}\right)^{2/3}}{\frac{\beta}{\pi}} \tag{1.8}$$

Le facteur de forme que nous utiliserons dans cette étude pour la simulation est le facteur de forme volumique issu du **procédé**. Il s'agit du plus cohérent par rapport à notre problématique qui est un phénomène essentiellement volumique. A titre d'exemple, voici dans le tableau suivant les valeurs des diamètres équivalents et des facteurs de forme volumiques pour un cube d'arête 1cm et une aiguille longue de 1cm et d'épaisseur 0,1cm.

| | $D_v (cm)$ | $D_a (cm)$ | $D_{av} = \frac{D_v^3}{D_a^2} \ (cm)$ | ϕ_V | ϕ_a | ϕ_{sp} |
|----------|------------|------------|---------------------------------------|----------|----------|-------------|
| Cube | 1,24 | 1,38 | 1 | 0,81 | 1,38 | $0,\!53$ |
| Aiguille | $0,\!27$ | 0,36 | 0,14 | 0,56 | 2,37 | $0,\!18$ |

TABLE 1.2 – Calculs du facteur de forme pour un cube et une aiguille particuliers

Pour comparer la particule synthétisée à la sphère, nous utiliserons en revanche le facteur de circularité issu de la **cristallographie**. Maintenant que le solide est défini et que les notions élémentaires sont clarifiées, l'étude peut se porter sur les théories de séparation solide-liquide.

1.3 Filtration et perméabilité

1.3.1 Théorie des écoulements en milieu poreux [Darcy, 1856]

Le sujet de cette thèse concerne principalement la filtration sur support dont les écoulements en milieu poreux sont la base théorique. Ce paragraphe définit les principales relations mises en jeu lors des écoulements au sein du solide en construction considéré comme un milieu poreux. Les lois de la filtration sur support sont obtenues à partir de l'équation de Darcy. Cette équation (1.9) est issue du théorème de Bernoulli appliqué au régime laminaire, exclusivement rencontré lors d'un écoulement en milieu poreux.

$$u_z = \frac{1}{\Omega} \frac{dV}{dt} = -\frac{k}{\mu} \frac{dp}{dz}$$
(1.9)

Afin d'étudier précisément ces milieux, il faut introduire de nouvelles grandeurs dont la perméabilité. Elle se mesure en Darcy. Un Darcy vaut 10^{-12} m² et représente la perméabilité d'un cube de 1*cm* de côté traversé par un fluide de viscosité $10^{-3}Pa.s$ ayant un débit de $1cm^3.s^{-1}$ sous une différence de pression d'une atmosphère [Tiller and Yeh, 1987]. Cette perméabilité possède son inverse, qui va nous intéresser particulièrement dans le cadre de notre étude : la résistance à l'écoulement. Cette grandeur, notée α est intrinsèque, spécifique au gâteau formé et ne dépend pas de sa hauteur.

La loi de Poiseuille décrit l'écoulement laminaire d'un liquide visqueux dans une conduite cylindrique. Cette relation donne une expression de la perte de charge de part et d'autre de la conduite, en fonction de la vitesse du fluide, de sa viscosité, de la longueur et du diamètre de la canalisation. Les pores du gâteau de filtration sont supposés cylindriques et les particules le composant sont supposées sphériques. La perte de charge due au gâteau sera donc égale à :

$$\Delta P = \frac{32\mu Ul}{d^2} \tag{1.10}$$

La longueur représentée par l est la longueur parcourue par le fluide dans le capillaire. Au sein d'un milieu poreux, ces capillaires ne sont pas rectilignes. Ils possèdent des tortuosités. Si L représente la longueur du gâteau, il apparaît que l > L. Un facteur de tortuosité $\tau > 1$ peut alors être introduit comme suit :

$$l = \tau L \tag{1.11}$$

De plus, la vitesse moyenne du fluide peut s'exprimer en fonction de la vitesse en fût vide u_z . Dans le gâteau, le volume total de vide vaut la somme du volume de tous les capillaires du gâteau. S'il y a n capillaires, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\Omega L \epsilon = n_c \frac{\pi d^2}{4} \tau L \tag{1.12}$$

De la relation (1.12) peut être défini le rapport suivant :

$$\frac{\tau}{\epsilon} = \frac{\Omega}{n_c \pi \frac{d^2}{4}} \tag{1.13}$$

Il y a conservation du débit, donc le débit moyen du fluide au sein des capillaires vaut le débit en fût vide. L'expression (1.13) devient :

$$n_c \frac{\pi d^2}{4} U = u_z \Omega \tag{1.14}$$

Soit :

$$U = u_z \frac{\Omega}{n_c \pi \frac{d^2}{4}} = u_z \frac{\tau}{\epsilon} \tag{1.15}$$

Le diamètre d utilisé en (1.15) est en fait un diamètre équivalent classique. Défini comme un diamètre hydraulique, il est égal à 4 fois le rapport de la section de la veine liquide sur le périmètre mouillé. Pour un cylindre, $d_h = d$.

Si nous posons N le nombre de particules sphériques de diamètre D qui constituent le lit, nous pouvons écrire que :

- le volume de solide correspond au volume des N sphères :

$$\Omega L(1-\epsilon) = N \frac{\pi D^3}{6} \tag{1.16}$$

- le taux de vide correspond au volume des n capillaires :

$$\Omega L \epsilon = n_c \frac{\pi d^2}{4} \tau L \tag{1.17}$$

En faisant le rapport des équations (1.16) et (1.17), il vient :

$$\frac{1-\epsilon}{\epsilon} = \frac{2}{3} \frac{ND^3}{n_c d^2 \tau L} \tag{1.18}$$

Utilisons l'égalité des aires latérales, en admettant que les contacts sphère-sphère soient ponctuels, l'aire latérale intérieure des n pores doit être égale à la surface extérieure des N particules sphériques :

$$n_c \pi d\tau L = N \pi D^2 \tag{1.19}$$

En combinant les équations (1.18) et (1.19), nous pouvons écrire :

$$\frac{1-\epsilon}{\epsilon} = \frac{2}{3}\frac{D}{d} \tag{1.20}$$

Enfin, en remplaçant dans (1.10) les résultats obtenus grâce aux équations (1.11), (1.15) et (1.20), l'équation de Léva est obtenue :

$$\Delta P_g = \frac{32\mu Ul}{d^2} = 32\mu \frac{\tau u_z}{\epsilon} t L \frac{9}{4} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^2} \frac{1}{D^2} = 72\tau^2 \mu u_z \frac{L}{D^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3}$$
(1.21)

Expérimentalement, le terme $72\tau^2$ est approximé par 180, la tortuosité τ étant approximée à 1,5 [Tiller and Yeh, 1987]. La perte de charge due au milieu poreux qu'est le gâteau de filtration est donc déterminée selon les caractéristiques de ce milieu (porosité et diamètre des particules) et la vitesse du fluide en fût vide.

1.3.2 Théorie de la filtration et modèle de Kozeny-Carman

Les relations définies précédemment peuvent être appliquées dans le cadre d'une filtration sur support. Le modèle de Kozeny-Carman [Carman, 1937] représente le gâteau sous la forme d'un bloc solide parcouru de capillaires cylindriques de diamètre d tous identiques et non connectés. Cet assemblage possède la même porosité et surface spécifique que le milieu poreux réel. Compte tenu des faibles diamètres, l'écoulement est considéré comme laminaire. Les équations établies pour un lit poreux doivent être adaptées à la construction du gâteau dans le temps. Pour un problème de filtration, il faut pouvoir relier le débit de filtrat, la perte de charge subie par le fluide à la traversée du gâteau et l'épaisseur du gâteau [Tiller and Anantharamakrishnan, 1980]. Pour simplifier, nous supposerons dans un premier temps que la porosité du gâteau ne dépend pas de la différence de pression qui existe de part et d'autre du filtre, et nous considérerons le gâteau incompressible. En écrivant le débit instantané de filtrat comme la dérivée du volume de filtrat recueilli en fonction du temps, et en introduisant la grandeur w comme la masse de solide de la suspension rapportée à l'unité de volume de filtrat, nous pouvons calculer la résistance spécifique du gâteau α qui ne dépendra que du solide à filtrer et des conditions de formation du gâteau de filtration [Tiller and Cooper, 1960] [Tiller and Cooper, 1962]. Nous rappelons l'équation (1.9) de Darcy [Darcy, 1856] :

$$u_z = \frac{1}{\Omega} \frac{dV}{dt} = -\frac{k}{\mu} \frac{dp}{dz}$$
(1.22)

Au sein du procédé, la hauteur du gâteau L peut être caractérisée grâce au bilan sur

le solide :

$$wV = L\Omega(1-\epsilon)\rho_{SV} \tag{1.23}$$

Soit :

$$L = \frac{wV}{\Omega(1-\epsilon)\rho_{SV}} \tag{1.24}$$

Dans ces conditions, en utilisant l'équation (1.21) l'expression de la perte de charge du gâteau devient :

$$\Delta P_G = 180\mu u_z \frac{wV}{D^2 \Omega (1-\epsilon)\rho_{SV}} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} = 180 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{1}{\rho_{SV} D^2} \frac{1}{\Omega^2} \mu wV \frac{dV}{dt}$$
(1.25)

Le terme $180\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3}\frac{1}{\rho_{SV}D^2}$ est noté α et est appelé résistance spécifique à l'écoulement. L'équation (1.25) se réécrit alors :

$$\Delta P_G = \alpha \frac{1}{\Omega^2} \mu w V \frac{dV}{dt} \tag{1.26}$$

La loi de Darcy appliquée au media filtrant permet d'exprimer la perte de charge du support :

$$\Delta P_S = R_s \frac{1}{\Omega} \mu \frac{dV}{dt} \tag{1.27}$$

L'expression de la perte de charge totale lors de la filtration s'écrit :

$$\Delta P_T = \Delta P_G + \Delta P_S = \alpha \frac{1}{\Omega^2} \mu w V \frac{dV}{dt} + R_s \frac{1}{\Omega} \mu \frac{dV}{dt}$$
(1.28)

Pour exploiter cette relation et déterminer la résistance à l'écoulement, deux possibilités différentes sont envisagées : une filtration à débit constant, afin d'étudier l'évolution de la perte de charge lors de la construction du gâteau, ou une filtration à pression constante. Il est à noter que le domaine d'application de cette théorie vaut pour des porosités allant de 0,3 à 0,8 [Carman, 1937].

1.3.3 Résistance à l'écoulement et compressibilité, grandeurs spécifiques de la filtration

La connaissance de la valeur de α pourra orienter vers un premier choix de technologie. En effet, α donne une indication sur la facilité de la filtration (Figure 1.12).



FIGURE 1.12 – Echelle des résistances à l'écoulement et indicateur sur la facilité de la filtration

Si $\alpha < 10^9 m.kg^{-1}$, la filtration est dite facile, nous pourrons envisager une filtration en couche épaisse (> 10 cm) avec une essoreuse ou un filtre plaque. Si $\alpha > 10^{10} m.kg^{-1}$, la filtration est dite difficile. Il faudra filtrer en couche mince (< 2 cm) et utiliser des technologies plus complexes, comme un filtre à bougies ou un tambour sous pression.

En marge de la résistance du gâteau, la résistance du support intervient également dans la facilité de filtration. L'influence des medias filtrants sur la formation du gâteau a souvent été étudiée et fera l'objet du paragraphe 1.6.3.

La résistance à l'écoulement varie différemment en fonction de la nature du solide avec la pression exercée. Les gâteaux peuvent alors être classés selon leur compressibilité. La résistance spécifique du gâteau varie selon la loi suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \Delta P^n \tag{1.29}$$

La compressibilité représente physiquement la capacité du gâteau à se réarranger. Elle traduit donc une perte d'énergie par une diminution du volume poreux. Une échelle de compressibilité en fonction des valeurs de n est reprise ci-dessous [Tiller and Yeh, 1987].



FIGURE 1.13 – Echelle de compressibilité

Du point de vue industriel, une compressibilité trop importante peut causer des défauts majeurs dans le procédé. En effet, sur un gâteau trop compressible, une légère montée en pression pourra causer des pressions mécaniques trop importantes sur le filtre, un gâteau trop résistant [Chen and Hsiau, 2009], qui risque d'endommager les appareils. A l'échelle du grain, c'est la diminution du diamètre moyen de pore qui va entraîner une chute de perméabilité [Banda and Forssberg, 1988].

1.3.4 Modèles de perméabilité

Précédemment, la perméabilité k a été définie comme la grandeur complémentaire de la résistance à l'écoulement. Une analyse dimensionnelle appliquée au modèle de KozenyCarman permet d'établir la relation suivante (1.30):

$$k = \frac{1}{\alpha \rho_{SV}(1-\epsilon)} = \frac{\epsilon^3 D^2}{180(1-\epsilon)^2}$$
(1.30)

Compte tenu des nombreuses hypothèses simplificatrices de ce modèle et de son domaine d'application, des modèles de perméabilité ont été établis pour des situations plus précises. M. Ragueh [Ragueh, 2011] en propose un récapitulatif :

- Modèle de Rumpf et Gupte [Rumpf and Gupte, 1971]

Un modèle empirique de perméabilité est proposé par Rumpf et Gupte. Il s'applique à une gamme de porosités allant de 0,35 à 0,45.

$$k_{RG} = \frac{D^2 \epsilon^{5,5}}{5,6} \tag{1.31}$$

- Modèle de Dullien [Dullien, 1992]

Dullien propose de faire intervenir la tortuosité et la forme des pores dans la définition de la perméabilité. Il pose alors k_0 comme facteur de forme des pores, allant de 2 à 3.

$$k_D = \frac{\epsilon^3 D^2}{k_0 \tau^2 (1-\epsilon)^2} \tag{1.32}$$

Lorsque la porosité est très élevée, sa modélisation par un réseau de capillaires n'est plus suffisante. Le volume du fluide devient trop important, il faut envisager des mouvements de particules immergées dans le fluide. Brinkman propose de traduire la perméabilité en terme de friction du fluide autour des particules.

$$k_B = \frac{2D^2}{9\phi} \left[1 + \frac{3}{4}\phi(1 - \sqrt{\frac{8}{\phi} - 3})\right]$$
(1.33)

– Modèle de Happel et Happel-Brenner [Happel, 1958][Brenner et al., 1992]

Happel et Brenner ont étudié la filtration des colloïdes, en prenant en compte les charges induites et les forces électrostatiques, qui ne sont plus négligeables à cette échelle. Le modèle est défini pour des porosités supérieures à 0,6.

$$k_H = \frac{2D^2}{9\phi} \frac{6 - 9\phi^{1/3} + 9\phi^{5/3} - 6\phi^2}{6 + 4\phi^{5/3}}$$
(1.34)

[–] Modèle de Brinkman [Brinkman, 1947]

- Modèle de Neale et Nader [Neale and Nader, 1974]

Neale et Nader proposent de faire intervenir le potentiel zéta de la suspension colloïdale pour définir la perméabilité. Il est rappelé que le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution.

$$k_N = \frac{2D^2}{9\phi} \frac{1}{\zeta(D,\phi)}$$
(1.35)

Modèle de Howells et Hinch, et de Kim et Russel
 [Howells, 1974][Hinch, 1977][Kim and Russel, 1985]

Il s'agit de lois empiriques, valables pour des porosités supérieures à 0,9, ce qui ne se produira pas dans la présente étude.

– Modèle de Davies [Davies et al., 1952]

Davies propose un modèle empirique pour des particules anisotropes (ici cylindriques). Son modèle n'est valable que pour des porosités supérieures à 0,9.

$$k_{Da} = \frac{D^2}{16\phi^{1,5}[1+56\phi^3]} \tag{1.36}$$

– Modèle de Jackson et James [Jackson and James, 1986]

Jackson et James proposent pour la filtration sur media fibreux un modèle théorique de perméabilité.

$$k_J = \frac{3D^2}{5\phi} \left[-\ln(\phi) - 0.931 + \theta \frac{1}{\ln(\phi)} \right]$$
(1.37)

Différents modèles, dérivés de ces derniers, existent pour les agrégats fractals. Veerapaneni [Veerapaneni and Wiesner, 1996] et Wiesner ont démontré que, pour ces agrégats, le modèle de Brinkman donnait également des résultats satisfaisants. Ergun [Ergun and Orning, 1952] a lui étudié les écarts au régime laminaire de l'écoulement poreux, en introduisant dans la loi de Darcy un terme d'effets inertiels, qu'il faut prendre en compte pour Re > 1000.

Kim et Stolzenbach [Kim and Stolzenbach, 2002] ont comparé les modèles de perméabilité sur des particules sphériques présentés plus haut, et ont regroupé les résultats sur le graphique ci-après (Figure 1.14). Le tracé représente, pour différents modèles de perméabilité, la perméabilité calculée adimensionnalisée par le diamètre des particules au carré en fonction de la fraction volumique de solide :



FIGURE 1.14 – Comparaison des modèles de perméabilité [Kim and Stolzenbach, 2002]

Plus la fraction volumique de solide " ϕ " est élevée, plus la porosité diminue. Il apparaît donc qu'à faibles porosités (fractions volumiques de solide élevées), tous les modèles, hormis celui de la dilution limite, donnent quasiment le même résultat. Par contre, les modèles dilués divergent grandement. Les modèles de Happel et Brinkman semblent les plus indiqués pour les études de ces milieux concentrés en solide. Néanmoins, dans le cadre de cette thèse, les milieux moyennement poreux dont la porosité est de l'ordre de 0,6 feront l'objet d'une attention particulière. Le modèle de Kozeny-Carman apparaît donc suffisant.

1.4 Adaptations classiques de la théorie de Kozeny-Carman

1.4.1 Déviations à la théorie de Kozeny-Carman

La théorie développée dans le paragraphe précédent indique que le débit de filtrat est inversement proportionnel à la résistance à l'écoulement. Cependant, les hypothèses mises en place sont très contraignantes et extrêmement simplificatrices : gâteau incompressible et uniforme, particules sphériques, pores cylindriques, absence d'interactions solide-solide, porosité moyenne (entre 0,3 et 0,8). Malgré cela, Tiller et Huang [Tiller and Huang, 1961] ont réussi à mettre en lumière une propriété intéressante des gâteaux de filtration : le flux liquide à l'intérieur du gâteau n'est pas égal au flux de sortie. Il faut donc prendre en compte un terme d'accumulation dans le bilan massique.

Des développements numériques tentant de réduire les hypothèses existent. Koenders et Wakeman [Koenders and Wakeman, 1997], ainsi que Abboud et Corapcioglu [Abboud and Corapcioglu, 1993] proposent une solution numérique à la variation de perméabilité et de porosité au sein du gâteau, en utilisant des corrélations sur les valeurs de porosité et de variation de la perte de charge le long du gâteau. Ils obtiennent alors une unique équation gouvernant la filtration, qu'ils arrivent à résoudre en utilisant une routine de type Runge-Kutta. Willis et Tosun [Willis and Tosun, 1980] proposent une théorie basée sur une résolution rigoureuse des équations de conservation de masse et de mouvement et remarquent, qu'au contraire, c'est la partie la moins perméable du gâteau à l'interface gâteau-media qui contrôle le débit de filtrat. Selon eux, c'est la chute du gradient de pression à travers cette perméabilité minimum qui fait décroître le débit de filtrat.

D'autres modèles ont été développés pour se rapprocher au maximum de la réalité industrielle. Weggel et Ward [Weggel and Ward, 2011] [Weggel and Dortch, 2011] ont pris l'exemple des géotextiles en présence de colloïdes et étudié l'importance de la résistance du media filtrant. Ils en ont conclu que cette dernière pouvait, dans leur cas, être négligée. De la même manière, Spielman et Goren [Spielman and Goren, 1968] ont établi des modèles pour les medias filtrant fibreux, de forte porosité, en utilisant la perméabilité de Brinkman. Dans ce cas, le domaine de porosité ne convient plus à l'utilisation du modèle simplifié de Kozeny-Carman. Enfin, Silverblatt et Anantharamakrishnan [Silverblatt et al., 1974] ont porté leurs efforts sur l'étude de la filtration en milieux de concentration variable, relevant l'importance de ce paramètre.

Des études ont également été réalisées sur les gâteaux de filtration supercompressibles

(n > 1). Tiller et Li [Tiller and Li, 2000] [Tiller et al., 2001] décrivent que lors de la filtration de gâteaux de ce type, une pression critique apparaît, au-delà de laquelle l'augmentation de pression n'améliore pas la filtration. Les capillaires deviennent si fins et inaccessibles qu'ils se referment et piègent le liquide. Meireles et al. [Meireles et al., 2004] proposent de déterminer l'origine de la grande valeur de la résistance de ces gâteaux. L'explication réside dans la première couche de gâteau, qui subit une pression de compression importante, colmatant ainsi plus rapidement le media filtrant. Hwang et al. [Hwang et al., 2009] relèvent le même comportement lors de leurs travaux sur les gâteaux supercompressibles.

Enfin, de nombreux travaux prenant en compte les interactions solidesolide, notamment dans les suspensions colloïdales, ont vu le jour grâce à l'éclosion de la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) [Kurgaev and Shapiro, 1986] [Schäfer et al., 2010] et ses alternatives [Spitzer, 2003] [Pentsev et al., 1997] [Tufenkji and Elimelech, 2004]. Du fait de la faible taille des particules de solide au sein d'une suspension, toutes les forces d'interaction solide-liquide ainsi que solide/solide interparticulaires ne sont pas négligeables. La prise en compte de ces phénomènes est à la base de la théorie DLVO qui a permis de quantifier les interactions interparticulaires. Elle met en évidence 2 types de forces : les forces attractives et répulsives.

Les forces attractives sont composées de trois interactions de Van der Waals en $\frac{1}{r^6}$. Ces interactions sont également présentes à l'échelle atomique.

- Force de Keesom, interactions dipôle-dipôle ou effets d'orientation

$$V_K = \frac{-2\mu_D^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2kTr^6}$$

- Force de Debye, interaction charge/dipôle induit ou effets d'induction

$$V_D = \frac{-\mu_D^2 \alpha_D}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

- Force de London, interaction dipôles instantanés ou effets de dispersion

$$V_L = \frac{-2\alpha_D^2 h_p \nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Ces forces interviennent dans des systèmes liquide-solide où le diamètre solide est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Elles ne seront pas développées dans cette thèse.

1.4.2 Concept de pression solide et variation de l'équation de pression

Si le concept de pression liquide, ou pression hydrodynamique, est plutôt naturel, celui de la pression solide est nettement moins intuitif. L'origine de cette pression solide, appelée pression de compression du gâteau p_s , s'explique par la présence des forces de trainée. Les particules étant cloîtrées dans un milieu contigü et soumises individuellement aux forces de trainée dues au flux liquide, ces forces s'accumulent et donnent naissance à une pression de compression du gâteau [Walker, 1937]. Les équations de continuité d'un système multiphasique peuvent être écrites, selon Rietema [Rietema, 1982], de la manière suivante :

$$\rho_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial t} = -\rho_i \nabla \epsilon_i \underline{u}_i + m_i \tag{1.38}$$

$$\rho_i \epsilon_i \frac{D}{Dt} \underline{u}_i = -\underline{S}_i + \underline{H}_i + \underline{F}_{ij} \tag{1.39}$$

où l'indice i peut représenter la phase liquide ou la phase solide.

Dans notre étude unidimensionnelle, les équations (1.38) et (1.39) deviennent [Tien, 2002] :

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = -\frac{\partial q_l}{\partial x} \tag{1.40}$$

avec q_l la vitesse élémentaire du liquide en $m.s^{-1}$ et q_s la vitesse élémentaire du solide en $m.s^{-1}$

$$\frac{\partial(1-\epsilon)}{\partial t} = -\frac{\partial q_s}{\partial x} \tag{1.41}$$

En négligeant les effets inertiels et les forces de trainée, et en remarquant que $\underline{F}_{ij} = -\underline{F}_{ji}$, l'équation (1.39) devient :

$$\underline{S}_i + \underline{S}_j = 0 \tag{1.42}$$

Suivant les définitions de \underline{S}_i qui sera à choisir suivant la suspension, l'équation (1.42) peut avoir différentes formes [Tien and Ramarao, 2006] :

Type 1 :
$$dp_l + dp_s = 0$$
 (1.43)

Cette équation avait déjà été mise en avant par Ruth [Ruth, 1935] et Tiller[Tiller, 1953].

Type 2:
$$\epsilon dp_l + dp_s = 0$$
 (1.44)

Type 3:
$$\epsilon dp_l + (1 - \epsilon)dp_s = 0$$
 (1.45)

Type 4:
$$d(\epsilon p_l) + d[(1 - \epsilon)p_s] = 0$$
 (1.46)

L'équation (1.43) permet de tracer un profil de pression au sein du gâteau de filtration. En effet, en tout point du gâteau, la somme de la pression solide et de la pression liquide est constante. Le profil suivant est alors obtenu (Figure 1.15) :



FIGURE 1.15 – Evolution de la pression solide et liquide dans le gâteau

La connaissance de cette pression de compression du gâteau est primordiale pour l'établissement des modèles d'étude du gâteau de filtration au niveau local.

1.4.3 Simulation de la construction du gâteau

Afin de simuler une construction du gâteau de filtration sur support, des modèles mathématiques différents ont été mis en place. Trois approches sont envisageables.

La première méthode considère la pression de compression du gâteau comme uniquement due aux forces de trainée des particules. La connaissance de cette pression permet une simulation locale de la filtration. Cette approche met en valeur des corrélations empiriques, venant de mesures expérimentales. Pour déterminer les constantes locales que sont la porosité et la résistance à l'écoulement, Carman [Carman, 1938], Shirato et al. [Shirato et al., 1970] et Tiller et Leu [Tiller and Leu, 1980] proposent l'utilisation d'une loi de puissance dépendante de p_s . Ici, l'expression de la pression en fonction du temps dépend de l'éloignement au media filtrant. Une variation spatiale de ces grandeurs due à celle de p_s est alors empiriquement définie.

Pour la porosité :

$$(1 - \epsilon) = (1 - \epsilon_p)(1 + \frac{p_s}{p_a})^{\beta}$$
(1.47)

Pour la perméabilité :

$$k = k_p (1 + \frac{p_s}{p_a})^{-\delta}$$
(1.48)

La résistance à l'écoulement, α découlera de ces deux relations :

$$\alpha = (\rho_{SV}(1-\epsilon)k)^{-1} = \alpha_p (1+\frac{p_s}{p_a})^n$$
(1.49)

où $\alpha_p = ((1 - \epsilon_p)\rho_{SV}k_p)^{-1}$

Il est à noter que l'exposant n apparaissant dans la relation de détermination de la résistance à l'écoulement (1.49) représente le coefficient de compressibilité et $n = -\beta + \delta$

La deuxième méthode consiste à modéliser la formation du gâteau de manière purement mécanistique, en réalisant un bilan de forces sur les particules se déposant [Hwang and Lu, 1993]. Lu et Hwang ont proposé cette analyse et ont pris en compte 3 types de forces : les forces interparticulaires, les forces de trainée, et la gravité. Cela aboutit à une simulation numérique de la structure du gâteau en se basant sur un calcul de l'angle critique de friction entre les particules sphériques. Si mathématiquement, cette méthode paraît rigoureuse, la modélisation de suspensions avec des particules non-sphériques ou nombreuses semble délicate.

Enfin, la dernière méthode est une construction au fur et à mesure par simulation, en admettant que la dernière couche de gâteau formée devient le media filtrant pour la couche en formation. Une boucle itérative est alors nécessaire. Wairagu [Wairagu, 2012] (Figure 1.16) et Tarleton [Tarleton and Wakeman, 2007a] proposent leurs logigrammes pour la résolution. La simulation présentée dans le chapitre suivant emploie ce principe.



FIGURE 1.16 – Logigramme de construction du gâteau de Wairagu [Wairagu, 2012]

Dans cette boucle, la résistance et la porosité locale à l'interface solide-liquide sont définies comme nulles au temps initial. Une routine de Runge-Kutta est utilisée pour calculer les paramètres locaux que sont la porosité, la perméabilité et la résistance à l'écoulement. Si les valeurs calculées et expérimentales ne convergent pas, la boucle modifie la condition aux limites sur la porosité jusqu'à converger. Le profil de pression liquide est ensuite calculé et comparé à l'expérimental.

Néanmoins, la problématique de simulation de l'opération de filtration est complexe. En effet, si les modèles existent pour des particules sphériques, ils restent cantonnés à cette spécificité, qui demeure marginale industriellement. La difficulté réside dans la prise en compte de la géométrie des particules, en particulier lorsqu'elle s'éloigne de la sphère, dans la prise en compte de la distribution granulométrique, ainsi que dans la définition de la compressibilité et de la porosité locale, qui sous-tend une connaissance précise des théories d'empilement, encore complexe de nos jours. Enfin, l'influence du media filtrant doit être prise en compte dans la construction du gâteau. Cet aspect fera l'objet du paragraphe 1.6.3.

1.5 La filtration à l'échelle industrielle

1.5.1 Cycle de filtration industrielle

Le but de l'opération "filtration" consiste à réaliser une séparation entre une phase continue, dans notre cas liquide et une phase dispersée, ici le solide. Le produit valorisé peut être soit la phase liquide (dans le cas notamment du retraitement des eaux, ou d'une étape de séchage d'une phase organique) soit la phase solide, ce qui est le cas dans le cadre des travaux réalisés ici. Dans ces conditions, la filtration en profondeur ne peut être envisagée et seule la filtration sur support est explicitée ici. Un cycle de filtration peut se décomposer suivant 6 étapes.

- Formation des premières couches (0) : La pression est appliquée sur la suspension, les premières particules de solide sont plaquées sur le media filtrant. L'orientation de la construction du gâteau se produit. C'est dans cette étape que les fines risquent de colmater le media filtrant.
- Formation du gâteau (1) : Le solide recouvre entièrement le media filtrant, la perte de charge due au gâteau augmente progressivement. Dès que toute la suspension est filtrée, la perte de charge se stabilise.
- Réarrangement (2) : Il se produit si le temps d'application de la pression est suffisament long. L'écoulement du liquide dans le volume poreux provoque des contraintes qui réarrangent le lit. Dans ces conditions, la diminution de porosité provoque une augmentation de la résistance spécifique du gâteau. Le gâteau s'effondre par endroit et le lit se réarrange avec une augmentation de sa résistance spécifique.
- Drainage (3) : Toute la suspension est filtrée, le solvant restant dans le milieu poreux peut être éliminé en provoquant un écoulement d'air dans le gâteau construit. Le drainage permet de réaliser un préséchage qui améliore la siccité du produit final.
- *Débâtissage (4) :* Le gâteau est séparé du support de filtration et du média filtrant par une action mécanique et/ou une action pneumatique. Il est envoyé vers l'étape

de séchage.

 Nettoyage (5) : Le support de filtration est nettoyé pour éviter l'accumulation de particules fines avant de recommencer un cycle de filtration.

Ces différents temps opératoires peuvent être suivis en traçant l'évolution de la perte de charge totale en fonction du temps au sein d'un cycle de filtration. Un exemple de suivi de perte de charge est repris par la figure suivante (Figure 1.17) :



FIGURE 1.17 – Perte de charge au cours des différentes étapes de filtration

Au niveau industriel, l'étape opératoire critique concerne la phase de débâtissage, où le produit solide doit être récupéré dans son intégralité tout en répondant à des spécifications en humidité. Un compromis entre la pression appliquée et le temps de séchage doit être trouvé afin d'optimiser la consommation en énergie du procédé. Le paragraphe suivant détaillera quelques exemples de séparation solide-liquide.

1.5.2 Les technologies de séparation solide-liquide

Dans l'industrie, les technologies de filtration développées jusqu'à nos jours sont très variées [Anlauf, 2012] car elles ont été adaptées aux exigences de production de différents produits solides. Ici, les principales catégories de technologies de filtration sont présentés avec, en premier lieu, les méthodes de filtration frontale :

- La décantation statique

Il s'agit du procédé le plus basique existant où la séparation se fait grâce à la différence de masse volumique des deux phases dans un récipient. En général, la

phase liquide est plus légère que la phase solide. Le solide va donc sédimenter dans la cuve, le liquide sera surnageant. Une variante de la décantation, appelée flottation, consiste à injecter de l'air dans la cuve et de profiter de l'affinité air-solide pour former des agrégats bulles d'air-particules plus légers que la phase liquide.

- La filtration mécanique

C'est la plus courante, car la plus naturelle à mettre en place. Il s'agit d'appliquer une différence de pression entre l'interface gaz/liquide au niveau de la suspension et l'interface solide/gaz du media filtrant dans une grande majorité des cas. Plus cette différence de pression est élevée, plus la filtration est rapide (Équation de Léva (1.21)). Nous pouvons placer dans cette catégorie le filtre Büchner employé principalement en laboratoire, les filtres à manches, les filtres-presse qui appliquent une pression mécanique, le filtre plat où la différence de pression est créée par un gaz comprimé et la filtration sur membrane qui permet entre autre la nano et ultrafiltration. Ces éléments sont fréquemment employés lors de synthèses organiques de base, pour les étapes de déshydratation ou de lavage.

Il existe aussi une méthode de filtration tangentielle, qui, contrairement à la filtration frontale, consiste à faire passer le fluide tangentiellement à la surface du filtre. C'est la différence de pression transmembranaire qui permet au fluide de traverser le filtre. Les particules, dans ce cas, restent dans le flux de circulation tangentiel, et le bouchage s'effectue ainsi beaucoup moins vite. C'est le cas notamment des membranes poreuses. Ce type de méthode est particulièrement bien adapté aux fluides peu chargés dans le cadre de la production du liquide clarifié. Dans ce procédé, la différence de pression de part et d'autre d'une masse poreuse, appelée media filtrant, est la force motrice de la séparation. Le liquide passe au travers du media, le solide est retenu et s'accumule. La figure 1.18 schématise les différences entre les deux procédés.



FIGURE 1.18 – Schéma de la filtration sur support

- L'essorage et la centrifugation

Ce n'est plus une différence de pression qui est l'élément moteur, mais la force centrifuge. Le media filtrant ne se trouve pas sur la section droite du cylindre, mais sur la surface latérale. Ce dernier est mis en rotation et la suspension est plaquée sur le media filtrant grâce à la force centrifuge. Les équations régissant la filtration ne sont pas fondamentalement différentes. Il convient en général de remplacer le terme de gravité g par l'accélération centrifuge rw^2 dans toutes les théories développées ci-après.

1.5.3 Résistance à l'écoulement et compressibilité, aide au choix technologique

Au vu du nombre de procédés existants pour réaliser une opération de séparation solide-liquide, le choix technologique peut être difficile à effectuer. Il faut garder à l'esprit que la pertinence de ce choix est prépondérante dans la qualité et l'effectivité de la séparation [Tarleton and Wakeman, 2007b]. Il faut donc le réaliser avec soin. Ce paragraphe vise à donner les principales méthodes de détermination de l'appareillage à utiliser selon la situation rencontrée.

Trois paramètres principaux sont à prendre en compte pour choisir efficacement l'appareil adéquat :

- Opération continue ou discontinue ?

Comme toute opération de procédé, il y a une distinction entre les opérations continues et discontinues. Pour la séparation solide-liquide, les deux possibilités se présentent. Dans l'industrie pharmaceutique par exemple, où les composés sont produits par batch, la filtration s'opère de manière discontinue, notamment grâce à des essoreuses ou des centrifugeuses. Au contraire, dans le traitement des eaux, l'opération se doit d'être continue, les clarificateurs seront préférentiellement utilisés.

- Produit valorisé en phase solide ou en phase liquide ?

Il convient ensuite d'adapter le procédé à la phase dans laquelle se trouve le produit noble. En effet, une étape de séparation solide-liquide a vocation, comme son nom l'indique, à séparer le liquide et le solide. Si la récupération des phases solides a dans cette étude un intérêt certain, il ne faut pas perdre de vue qu'une part importante des opérations de séparation solide-liquide vise à récupérer la phase liquide [Silverblatt et al., 1974]. C'est le cas pour le traitement des eaux, ou alors dans toutes les étapes de lavage lors de synthèses organiques. Dans ce dernier cas, les décanteuses sont majoritairement utilisées, ou des filtres büchners qui accélèrent l'opération grâce à une faible différence de pression de part et d'autre du verre fritté.

- Gâteau résistant et compressible ?

Le dernier point à prendre en compte, qui est trop souvent négligé, est celui de la nature même du solide, et de la constitution du gâteau. La valeur de la résistance à l'écoulement, intimement liée à la distribution granulométrique, permet de guider le choix. La limite entre une filtration dite facile et une filtration dite difficile se trouve pour des valeurs de résistance spécifique de l'ordre de $10^{10}m.kg^{-1}$ [Rivet, 1985]. Dans le cadre de filtrations difficiles, la tendance sera d'utiliser la force centrifuge, à l'aide de machines tournantes telles les essoreuses et les centrifugeuses, qui permettent d'appliquer au gâteau une contrainte bien plus importante que la simple mise sous pression, pourtant nécessaire à la filtration.

Le choix technologique d'appareils de filtration peut suivre ce diagramme [Tarleton and Wakeman, 2007b] (Figure 1.19) :



La résistance à l'écoulement prend en compte la taille des particules et la compressibilité

 $\label{eq:FIGURE1.19-Guide pour le choix technologique d'un appareil de séparation solide-liquide [Tarleton and Wakeman, 2007b]$

1.6 Spécificités du media filtrant et conséquences sur le gâteau de filtration

1.6.1 Description physique des différents medias filtrants

Les medias filtrants sont nombreux et divers [Rivet, 1985] [SBF, 1988]. Nous proposons un rapide tour d'horizon des grandes familles existantes [Chesnais, 1994].

- Les tissus synthétiques ou métalliques, et les structures voisines comme les métaux déployés : ils sont très utilisés en filtration sur support du fait de leur bonne tenue mécanique et de leur homogénéité issue de leur mode de fabrication par tissage.
- Les empilages de particules ou de grains : rentrent dans cette catégorie les verres frittés, les cartouches céramiques et le sable. Ils sont généralement utilisés pour le dégrossissage, la clarification et la séparation de grosses particules. Il s'agit ici de filtration en profondeur.
- *Les membranes* en céramiques ou en polymères, utilisées notamment en filtration tangentielle.
- Les feutres, les papiers (medias fibreux) et les assemblages mécaniques : ce sont des matériaux plus marginaux qui trouvent leur place dans des filtrations aisées et dont le coût est relativement faible.

D'une manière générale, les medias filtrants sont constitués d'un ensemble de fibres ou de fils séparés par des vides plus ou moins importants. Ces espaces vides constituent l'une des caractéristiques essentielles des medias en fonction de leur forme, de leur structure, de leur dimension et de leur nombre. C'est à ce moment qu'apparaît la notion de porosité qui détermine le pourcentage de ces vides par rapport au volume apparent des medias. Nous allons nous focaliser sur les medias tissés, objet principal de notre étude et plus particulièrement les tissus métalliques.

Les tissus métalliques ont trois caractéristiques principales permettant de les différencier : une armure, unie ou croisée, une texture qui définit le diamètre des fils et la matière, et une maille. La maille est l'entrelacement qui détermine une ouverture qui peut être, selon l'armure et la texture, de trois sortes : carrée, rectangulaire ou triangulaire (Figure 1.20).



FIGURE 1.20 – Différents types de mailles pour les tissus métalliques [Espinasse, 2003]

Ces caractéristiques créent des différences dans l'efficacité du media filtrant ainsi que dans leur tenue mécanique. Il conviendra donc de choisir le type de toile avec précaution selon l'application industrielle. Les performances de filtration des tissus métalliques peuvent être définies par trois critères :

- le pouvoir d'arrêt absolu, qui est le diamètre de la plus grosse particule sphérique non déformable pouvant traverser le media filtrant.
- la capacité de filtration, reliée directement à la résistance du support induite.
- la décolmatabilité, ou l'aptitude du support à être régénéré.

Le choix du media filtrant est important car il oriente la formation du gâteau de filtration. Sa sélection et sa qualité sont alors primordiales et à choisir en fonction des caractéristiques du procédé et des spécifications demandées au produit en sortie de chaîne.

1.6.2 Colmatage et cinétique

Au cours du processus de filtration, les particules de dimensions supérieures aux dimensions de pores sont arrêtées et une fraction de particules plus fines reste bloquée à l'intérieur du tissu par accrochage sur les fils ou par adsorption. Ces deux phénomènes cumulés conduisent à diminuer progressivement le seuil de filtration et à augmenter la perte de charge due au media filtrant. Ce phénomène s'intitule colmatage et est représenté sur la figure 1.21 [Espinasse, 2003].



FIGURE 1.21 – Mecanismes du colmatage [Espinasse, 2003]

Les particules colmatent le filtre par deux mécanismes : blocage, si la particule est plus grosse que le pore, et adsorption. L'adsorption permet à des particules plus petites que le pore d'être malgré tout retenues, et a tendance à diminuer le seuil de coupure du media filtrant. De nombreuses modélisations de ce phénomène de colmatage utilisent des probabilités de capture de particules au sein du media filtrant [Chen and Kim, 2008] [Bodziony and Litwiniszyn, 1961] dont les travaux de Herzig et Le Goff [Herzig and LeGoff, 1971].

1.6.3 Conséquences sur la filtration et le gâteau

Tiller et Leu [1983] détaillent les différentes hypothèses et leurs conséquences sur le tracé de la courbe de filtration $\frac{t}{V} = f(V)$ (Figure 1.22)



FIGURE 1.22 – Tracés des courbes de filtration selon les hypothèses sur la résistance du media filtrant

Cas 1 : Résistance du media filtrant négligeable

Pour les medias filtrants traditionnels, et en particulier pour les medias autres que les medias tissés mécaniques, la résistance spécifique à l'écoulement du media filtrant peut être négligée. Si la résistance spécifique à l'écoulement du gâteau est considérée constante, la courbe $\frac{t}{V} = f(V)$ est en théorie une fonction linéaire.

Cas 2 : Résistance du media filtrant non négligeable et constante

Si la résistance du media filtrant ne peut pas être considérée comme négligeable

devant la résistance du gâteau considérée constante, la courbe $\frac{t}{V} = f(V)$ est en théorie une droite affine. C'est le cas majoritairement pour toutes les mesures de résistance à l'écoulement effectuées dans le cadre de cette thèse. Cependant, la stabilisation de la régulation de pression à la suite de l'ouverture de la vanne du test de filtrabilité ne permet pas d'avoir une droite affine.

Cas 3 : Résistance du media filtrant non négligeable et constante, résistance du gâteau variable

Tiller, Crump et Ville [Ville, 1980] ont revisité la théorie traditionnelle. La résistance moyenne du gâteau est calculée par l'équation (1.50):

$$\alpha_{av} = \frac{\frac{\Delta P}{\mu q} - R_s}{w} \tag{1.50}$$

La pente de la courbe croît en fonction du temps, et tend vers une droite lorsque le volume de filtrat augmente. Cela tend à montrer un blocage dans la structure du gâteau, et un arrêt de migration des particules au sein de ce dernier.

 $Cas \ 4 : R \acute{e}sistance \ du \ media \ filtrant \ non \ n \acute{e}gligeable \ et \ variable, \ r \acute{e}sistance \ du \ g \^{a}teau \\ constante$

Dans un second temps, Tiller et al. [Tiller et al., 1977] ont considéré le phénomène de colmatage lors de la filtration. Notebaert [Notebaert et al., 1975] propose une méthode empirique pour décrire l'évolution de la résistance du media en fonction du temps (1.51).

$$R_s = R_{s\infty} - (R_{s\infty} - R_{s0}e^{-jw^2}) \tag{1.51}$$

où j est un paramètre constant qui dépend de la pénétration et du dépôt des particules fines. Il est à remarquer que l'effet du colmatage diminue avec le temps de filtration.

Cas 5 : Résistance du media filtrant non négligeable et variable, résistance du gâteau variable

Dans un troisième temps, Tiller et al. [Tiller et al., 1977] ont pris en compte le colmatage du media et du gâteau, causé par la migration des particules fines. L'hypothèse d'une résistance locale à l'écoulement constante et seulement fonction de la pression solide p_s n'est plus valable. La courbe $\frac{t}{V} = f(V)$ présente alors un point d'inflexion, avec
une tangente aux temps élevés qui mènera à une ordonnée à l'origine négative.

Le choix du media filtrant est donc déterminant et complexe pour l'opération de filtration. Ce media va contrôler la construction des premières couches de gâteau, déterminantes pour sa construction. Différentes hypothèses sur le media peuvent être réalisées (résistance négligeable, colmatage) et auront des répercussions importantes sur la validité du modèle mis en place.

1.7 Filtration : Pré-traitement, post-traitement et effets de bord

Après avoir vu la théorie générale de la filtration, ses alternatives ainsi que l'influence du media filtrant, ce paragraphe présente l'aval et l'amont de l'opération de filtration, ainsi que deux phénomènes intervenant dans la séparation solide-liquide : les effets de bord et le drainage.

1.7.1 Pré-traitement : la floculation

La floculation est un procédé physico-chimique particulièrement employé dans le traitement des eaux. Cette technique peut néanmoins nous intéresser dans le nucléaire, à condition de pouvoir séparer facilement l'oxalate mixte du floculant. Le procédé se base sur un grossissement des particules filtrées : un agent est ajouté à la suspension, et les matières en suspension s'agrègent autour de ce floculant. Les particules filtrées deviennent alors plus grosses, donc moins résistantes à l'écoulement. La figure 1.23 décrit le mécanisme de la floculation.



FIGURE 1.23 – Mécanisme de floculation

Les floculants sont en général des polymères qui emprisonnent les matières colloïdales agglomérées et forment ainsi des flocons (ou flocs) volumineux qui se déposent par sédimentation et peuvent être plus facilement arrêtés par les filtres.

1.7.2 Post-traitement : le drainage

Généralités

Le gâteau étant construit, il peut alors être nécessaire d'éliminer ou de remplacer le milieu liquide interstitiel par du gaz, de l'air Cette étape de drainage correspond à un pré-séchage et permet d'améliorer la transférabilité de la phase solide et d'économiser l'énergie nécessaire à l'évaporation du liquide résiduel. L'intérêt de l'étude du drainage à la fin de la filtration permet d'évaluer l'aptitude au séchage du gâteau construit [Baluais, 1991]. Cette opération sera majoritairement réalisée par déplacement à l'air, et différents modèles [Vanbrakel et al., 1984] [Baluais et al., 1983] [Wakeman, 1982] [Brownell and al., 1949] sont développés et présentés par la suite. Toute l'opération de drainage est basée sur des équilibres de saturation en liquide, et sur la connaissance des pressions capillaires au sein des pores. La saturation S en un fluide donné dans un milieu poreux est définie par l'équation (1.52) suivante :

$$S = \frac{V_{liquide}}{V_{poreux}} = \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{\rho_{SV}}{\rho_l} \frac{H}{1-H}$$
(1.52)

où H représente le taux de solvant résiduel du solide humide, telle que $H = \frac{m_{liquide}}{m_{liquide}+m_{solide}}$. Pour un solide incompressible, la saturation sera plus utilisée que le taux de solvant résiduel et permettra une comparaison immédiate de l'efficacité des différentes opérations de drainage. À partir du moment où le gâteau est compressible, le taux de solvant résiduel sera plus représentatif que la saturation, étant donné les modifications structurelles du gâteau, donc des pores, au cours du temps.

Entre deux fluides non miscibles dans un milieu poreux, (ici, le filtrat et le gaz déshydratant) une interface non plane se forme. L'interface aura la surface la plus petite possible en engendrant une différence de pression qui crée une courbure, appelée ménisque. L'excès de pression capillaire est donné par la loi de Laplace, ou loi de Jurin (Equation (1.53)) :

$$p_c = \frac{4\sigma\cos\theta_m}{d} \tag{1.53}$$

Dans notre milieu poreux, où les pores ont un faible rayon, cette pression sera alors une des caractéristiques principales rendant difficile l'étape de drainage. La loi de Laplace permet de remonter à la taille des pores du gâteau, suivant la différence de pression appliquée. En effet, en mesurant le volume recueilli en fonction de la pression appliquée, il est possible de tracer la distribution de taille de pores dans le gâteau, en prenant comme hypothèse que l'angle de mouillage est nul (cas pour l'eau). Si cette hypothèse est vérifiée, alors, en appliquant une pression fixée et si $d > \frac{4\sigma}{p_{appl}}$ le liquide contenu dans les pores est éliminé, sinon, le pore reste rempli de liquide. Il est à noter l'existence d'une pression seuil p_b en-dessous de laquelle aucun pore n'est vidé. La figure 1.24 résume l'évolution de la pression capillaire avec la saturation.



FIGURE 1.24 – Evolution de la pression capillaire en fonction de la saturation [Léger, 2008]

La courbe précédente montre l'existence d'une saturation irréductible. En dessous d'une certaine valeur de saturation, l'augmentation de pression ne suffit plus à désaturer le milieu poreux. Cette saturation irréductible est généralement simplement notée $S\infty$. La phase liquide reste alors emprisonnée sous forme d'anneaux aux points de contact entre les grains. Des études ont montré que pour des échantillons homogènes, la saturation irréductible se situe entre 6 et 10% [Baluais, 1987] [Chatzis and Morrow, 1984] [Drobowski and Brownell, 1954]. Elle ne sera atteinte que pour un débit d'air suffisant. Dans le cas contraire, nous n'atteindrons qu'une saturation réelle limite notée S. Cette donnée est une caractéristique du procédé, et peut être calculée à l'aide de la valeur du nombre capillaire, nombre adimensionnel noté Ca, et ce grâce à des corrélations. Ce nombre adimensionnel représente le rapport des forces visqueuses et des forces capillaires.

$$Ca = \frac{\mu u}{\sigma} = \frac{k\Delta P}{\sigma L} \tag{1.54}$$

avec la perméabilité k en m^2 . En utilisant l'équation (1.54) et l'expression de la perméabilité selon le modèle de Kozeny-Carman (1.22), l'expression devient l'équation (1.55).

$$Ca = \frac{\epsilon^3 D^2 \Delta P}{(1-\epsilon)^2 \sigma L} \tag{1.55}$$

Wakeman [Wakeman, 1982] et Drobowski et al. [Drobowski and Brownell, 1954] recommandent de prendre en compte la pression totale appliquée en ajoutant celle due au liquide. Il faut alors ajouter, à la différence de pression de l'équation précédente, un terme d'hydrostatique. Diverses lois pour calculer S_{∞} en $a.Ca^n$ existent et sont développées dans diverses publications [Rushton and Arab, 1989] [Tondeur, 1970]. Carleton et Mackay [1988] proposent une loi (1.56) donnant la saturation irréductible en fonction de la perméabilité.

$$S_{\infty} = -(0,02\log(k) + 0,1) \tag{1.56}$$

Il convient de remarquer alors que la perméabilité du gâteau doit être déjà relativement conséquente pour laisser passer l'air. Aucune étude n'existe pour des gâteaux fortement imperméables, cas assez fréquemment rencontrés dans l'industrie.

Plusieurs modèles décrivant l'écoulement en milieu poreux de 2 phases fluides non miscibles existent. Nous allons développer rapidement les plus courants, et ainsi les comparer. Le but est de déterminer l'évolution de $S_l(t, z)$. L'hypothèse la plus courante est d'assimiler les pores à des formes géométriques simples et connues.

- Le modèle capillaire

Dans ce modèle, le gâteau est assimilé à un réseau de pores cylindriques de diamètre unique. Selon Middleman [Middleman, 1998], le débit de liquide suit la loi de Poiseuille :

$$U = \frac{\pi d^4}{128\mu L} \Delta P \tag{1.57}$$

Zeitsch [Zeitsch, 1978] donne une expression de l'évolution de $S_l(t)$ ne dépendant pas de paramètres expérimentaux. Cependant, la résolution est complexe, les hypothèses faites sont très réductrices, et ne s'appliquent donc que très rarement.

– Le modèle du film

Dans ce modèle, l'écoulement considéré de type piston est représenté par un film qui glisse le long de la paroi dans la zone insaturée à faible vitesse, et dont l'épaisseur décroît avec le temps. Nenniger et Storrow [Nenniger and Storrow, 1958] donnent une évolution de $S_l(t)$ qui ne présente pas de problèmes de résolution, mais qui négligea les effets capillaires, entraînant ainsi une surestimation de la cinétique de drainage. Une loi empirique a été dégagée par Shirato et al. [Shirato et al., 1981] mais les conditions dans lesquelles elle a été obtenue (billes de verre, grain de sable) ne représentent aucune réalité industrielle.

- Modèle issu de la loi de Darcy généralisée

Il s'agit d'une extension de la loi de Darcy appliquée à la filtration. Le modèle de drainage, établi par Wakeman et Vince [Wakeman and Vince, 1983], est basé sur l'équation de continuité (1.58) et la loi de Darcy généralisée (1.59).

$$\frac{\partial(\epsilon S_l)}{\partial t} + \vec{\nabla}(\vec{v_l}) = 0 \tag{1.58}$$

$$\vec{v_l} = \frac{-k.k_{rl}}{\mu} \vec{\nabla}(p_l + \Phi) \tag{1.59}$$

Dans le cas du drainage gravitaire, Wakeman et Vince ont émis plusieurs hypothèses : gâteau incompressible, homogène, et résistance du media filtrant négligeable devant celle du gâteau.

Le modèle issu de la loi de Darcy généralisé reste le modèle le plus général et ainsi le plus employé. Il permet, entre autres, de prendre en compte les effets capillaires, et ainsi de connaitre à tout moment la saturation du gâteau et son profil. Il faut néanmoins bien prendre soin des conditions aux limites.

Différentes méthodes de drainage sont rencontrées dans l'industrie. Le drainage par injection d'air est la méthode la plus simple : le but consiste à exercer une pression supérieure à la pression capillaire pour chasser le liquide du pore. La pression capillaire est calculée par la loi de Jurin.

Toutefois, quelques limitations peuvent apparaître : les réseaux courants d'air comprimé en laboratoire atteignent difficilement les 10 bars, et les pores étant parfois très petits, le taux de solvant résiduel sera assez important. Elle sera principalement due à l'eau contenue dans les espaces annulaires entre les pores.

Selon Stahl et al., des résultats plus intéressants peuvent être obtenus en utilisant de la vapeur surchauffée [Peuker and Stahl, 1999], notamment grâce à la possibilité de condensation de la vapeur, ainsi que l'apport thermique de cette dernière. Cette technologie est couramment utilisée dans l'industrie au niveau de filtre à tambour sous pression.

Le drainage peut aussi être réalisé de manière mécanique. Le principe est le même que le drainage par air comprimé : une force de pression mécanique supérieure à la pression capillaire est exercée dans les capillaires, en direction du media filtrant, afin de chasser le liquide. Contrairement au cas précédent, c'est une presse qui sera chargée d'augmenter la pression. Ce type de drainage est mis en œuvre dans les systèmes de cellule de compression perméation.

Ici le moyen d'obtenir une surpression est facile et consomme peu d'électricité. L'ajout

d'une surface de contact direct entre le gâteau et la presse présente l'inconvénient d'ajouter des interactions solide/paroi qui peuvent allonger le temps de réarrangement du gâteau. Outre le fait que la presse doit être spécifique au gâteau de filtration, pour éviter des réactions qui pourraient être dangereuses chimiquement, l'emploi d'une telle pression par un moyen non intrusif est susceptible de causer un réarrangement du gâteau de filtration, et ainsi un taux de solvant résiduel, certes moins important, mais beaucoup plus délicat à éliminer.

Enfin, il est possible d'utiliser l'électrofiltration. Selon Stahl et al. [Weber and Stahl, 2002] [Peuker and Stahl, 2001], l'effet positif d'un champ électrique sur le drainage d'un gâteau de filtration est connu depuis assez longtemps mais n'a jamais été appliqué dans l'industrie avec succès pour des raisons économiques.

Quatre phénomènes différents simultanés apparaissent sous l'action d'un champ électrique : l'électrophorèse, l'électrolyse, l'électroosmose [Citeau et al., 2012], et la réduction de la viscosité avec la température. Stahl et al. [Peuker and Stahl, 1999] décrivent les effets de chaque phénomène :

- Création d'une double couche électrolytique : le champ électrique modifie la répartition des charges sur le solide. Une ionisation partielle a lieu, sur le solide et le liquide.
- Effets électrocinétiques : électroosmose, potentiel de fluctuation, électrophorèse et potentiel de sédimentation.
- Electrolyse

Si l'utilisation d'un champ électrique possède de nombreux avantages, il n'en reste pas moins qu'au niveau industriel, cette solution n'est pas optimisée économiquement par rapport au séchage. C'est le principal inconvénient de cette méthode, mais il est de taille.

Le mouillage

C.Cottin [Cottin, 2010] a réalisé dans sa thèse une étude très détaillée des mécanismes de drainage et du mouillage. Suivant les interactions liquide-surface, le mouillage, caractérisé par l'angle de contact formé entre une goutte de liquide et la surface horizontale, peut prendre plusieurs formes. L'angle de contact θ_m est directement lié aux tensions de surfaces impliquées dans l'équilibre de la goutte. Trois cas peuvent alors se produire :

- Angle de contact nul : le liquide et la surface ont alors des interfaces parallèles. Le

liquide sera alors qualifié de mouillant.

- $-0 < \theta_m < 90^o$: la goutte de liquide se répand partiellement et un équilibre se forme entre la goutte et la surface mouillante. Le mouillage sera alors partiel
- $-\theta_m > 90^o$: la goutte minimise la surface de contact avec le solide. Le liquide est alors non-mouillant.

La figure 1.25 schématise les trois cas présentés.



FIGURE 1.25 – Différentes interactions liquide/surface

Ces propriétés de mouillage vont influencer le remplissage (imbibition) ou la vidange (drainage) du milieu poreux. Ces deux étapes sont régies par des mécanismes différents. Lors de l'imbibition, un fluide mouillant (eau) va chasser un fluide non mouillant (air). Lors du drainage, un fluide non mouillant va chasser le fluide mouillant. Les forces mises en jeu lors de ces deux étapes vont alors créer deux mécaniques distinctes. Durant l'imbibition, le fluide mouillant va envahir prioritairement les pores les plus petits. Au contraire, lors du drainage, le fluide qui sera chassé prioritairement est celui contenu dans les pores les plus gros, qui minimisent la pression capillaire. Un cycle d'hystérésis représenté dans la figure 1.26 va donc se produire lors de la succession d'opération d'imbibition/drainage.



FIGURE 1.26 – Hystérésis imbibition/drainage

Le choix du fluide mouillant est imposé dans le cas de la construction de gâteau de filtration. Les interactions fluide/surface déterminent l'efficacité et la faisabilité du drainage jusqu'à un taux de solvant résiduel voulu.

Diagramme de phase de Lenormand

Lenormand [Lenormand, 1990] a réalisé une étude fondamentale sur le drainage de matériaux capillaro-poreux. Selon lui, le processus n'est contrôlé que par deux grandeurs adimensionnelles :

- Le nombre capillaire Ca
- Le rapport des viscosités du fluide non-mouillant et du fluide mouillant appelé rapport de mobilité. Il est noté $M = \frac{\mu_{NM}}{\mu_{M}}$

Suivant les valeurs du nombre capillaire et du rapport de mobilité, la distribution des phases est très différente [Bray, 1997]. Les résultats sont regroupés dans un diagramme de phases présenté à la Figure 1.27.



FIGURE 1.27 – Diagramme de phases de Lenormand [Lenormand, 1990]

Trois régimes peuvent être mis en avant :

- Déplacement stable (a) : régime à fort nombre capillaire et avec un ratio de viscosité supérieur à 1. Un front stable se déplace dans le milieu poreux. Les forces capillaires sont alors faibles et la perte de charge dans la phase déplacée peut être négligée.
- Digitation visqueuse (b) : cas retrouvé dans notre étude. Le fluide non mouillant (air) est très peu visqueux devant le fluide mouillant (eau) et le nombre capillaire est élevé. Le fluide pousseur va libérer les pores avec de faibles pressions capillaires

en priorité et peut ne pas chasser le liquide mouillant dans les pores de très petits diamètres.

Digitation capillaire (c) : les forces visqueuses sont négligeables dans les deux fluides,
 l'écoulement est alors piloté par la taille des pores.

Les écoulements ont été simulés par Bunde et Halvin [Bunde and S.Halvin, 1994] en 1994 sur des mailles de taille 250*250 voxels. Le résultat des simulations est présenté à la figure 1.28.



FIGURE 1.28 – Aspect d'un drainage par un fluide (noir) pénétrant par le côté gauche. a. Déplacement stable b. Digitation visqueuse c. Digitation capillaire [Bunde and S.Halvin, 1994]

Nous avons vu que l'opération de drainage était pilotée par deux grandeurs caractéristiques : M et Ca. Dans notre cas, nous ne pouvons modifier M. L'amélioration du drainage ne passera que par le nombre capillaire, qu'il faudra rendre le plus grand possible. Il faudra donc veiller à maximiser la taille des pores du gâteau de filtration.

1.7.3 Effets de bord : l'effondrement du gâteau

La construction du gâteau peut évoluer dans le temps en fonction des pressions de travail. Un phénomène de réarrangement des particules peut apparaître et provoquer une diminution du volume apparent du gâteau : c'est l'effondrement. Après l'effondrement, la porosité et la perméabilité diminuent [Cabane et al., 2002] [Antelmi, 2001]. La résistance spécifique à l'écoulement augmente alors brutalement. Antelmi et Cabane ont réalisé des études dans le but de proposer des solutions pour contrôler l'effondrement du gâteau. Il en résulte que l'écart à la sphéricité des particules augmente la résistance à l'effondrement du gâteau. De plus, l'augmentation des forces de friction entre particules conduit elle aussi à un gâteau plus incompressible.

1.7.4 Effets de bord ou effets de paroi

Ergun et Orning [Ergun, 1952] ont développé une équation générale reliant la perte de charge et la vitesse du fluide pour les lits fixes constitués de particules sphériques.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150\mu U \frac{1}{D^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} + 1,75 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{\rho_{SV} U^2}{d}$$
(1.60)

Afin de prédire les effets de parois, Metha et Hawley [Metha and Hawley, 1969] ont modifié l'équation d'Ergun pour prendre en compte les effets frictionnels. Il a été montré que si $\frac{d_{colonne}}{d_{particule}} < 50$, les effets de paroi doivent être pris en compte. En prenant ce critère, le test de filtrabilité présenté au paragraphe 2.1. devrait être insensible aux effets de paroi. Le diamètre de la colonne est de l'ordre du centimètre, et le diamètre de particules de l'ordre de la dizaine de micromètres. Le rapport $\frac{d_{colonne}}{d_{particule}}$ a alors une valeur de l'ordre de 10³. Une autre étude menée par Tiller, Lu et al. [Tiller and Lu, 1972] a montré que les gâteaux compressibles de petites particules sont fortement affectés par les parois pour des tests menés dans des cellules de compression-perméation. Les effets de paroi induisent une nouvelle force dans les équations de pression présentées en (1.61) Ces équations sont modifiées comme suit.

$$p_s + p_l + p_{wall} = p_{app} \tag{1.61}$$

L'influence des matériaux constitutifs des cellules sur ces effets de paroi a été étudiée. Les cellules en PTFE génèrent moins d'effets de paroi que celles en acier inoxydable. La rugosité de l'acier inoxydable est plus importante que celle du PTFE. La connaissance de cette pression induite par les effets de paroi permet de donner des relations empiriques pour la porosité et la résistance à l'écoulement en fonction de la pression. Des simulations numériques ont également été réalisées pour mieux comprendre les effets de consolidation du gâteau. Ces dernières montrent que la friction induite par les effets de paroi crée une région où la pression de compression du gâteau est moindre, avec une plus grande porosité [Zhao and Wang, 2003].

1.8 Techniques expérimentales de caractérisation de milieux poreux

Les milieux poreux ont fait l'objet de développements de nombreuses techniques de caractérisation. Ces techniques peuvent être regroupées selon 3 types : les techniques de champ (comprenant notamment les rayonnements), les techniques optiques et les techniques d'adsorption. H.Jaffel [Jaffel, 2006] a réalisé dans sa thèse une description rapide de ces méthodes. Le paragraphe développera plus précisément sur celles répondant aux tailles rencontrées dans notre problématique, soient des tailles de pores de 100 nm à 20 μ m. Le diagramme ci-dessous présente les tailles de pores accessibles selon les différentes techniques.



FIGURE 1.29 – Principales techniques de caractérisation des milieux poreux

La liste des techniques présentées n'est pas exhaustives. En effet, aucune de ces méthodes ne permet de connaître en totalité les caractéristiques des différents milieux poreux. C'est pourquoi il sera important de coupler au moins deux de ces techniques afin d'obtenir les évolutions spatiales des grandeurs descriptives des milieux poreux.

1.8.1 Les techniques d'adsorption

La porosimétrie à mercure

La technique principale d'adsorption s'appliquant à notre problématique est la porosimétrie à incursion de mercure [Daïan, 2007]. Il s'agit d'un instrument d'investigation des milieux poreux. La méthode consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores du matériau sous pression croissante. Le mercure est, vis à vis de la quasi totalité des solides, un fluide non mouillant, c'est à dire qu'il ne pénètre pas spontanément dans la porosité comme le ferait l'eau par exemple. Ceci permet de contrôler l'injection au moyen de la pression. A mesure que la pression augmente, le mercure occupe des régions de plus en plus confinées de la porosité, remplissant des pores de plus en plus fins. En ce qui concerne les milieux poreux granulaires, la porosimétrie au mercure ne peut être valablement pratiquée que dans certains cas. Elle nécessite en effet un séchage préalable du matériau. Il faut donc que ce dernier conserve un minimum de cohésion après séchage, afin que des fragments puissent être introduits dans le pénétromètre. Le mode opératoire est assez simple : l'échantillon préalablement séché est placé dans le pénétromètre. Un vide poussé est établi. Le mercure est ensuite introduit dans le pénétromètre à basse pression, puis la pression est augmentée progressivement pas à pas. A chaque pas de pression, le volume qui pénètre dans les pores est mesuré après stabilisation. Le volume de mercure pénétrant est mesuré au moyen de la position du ménisque dans la tige capillaire du pénétromètre. Il est poussé par de l'air pour les pressions comprises entre la pression de remplissage et la pression atmosphérique ambiante, puis par de l'huile.



FIGURE 1.30 – Schéma de principe d'un pénétromètre

L'interprétation de la mesure est soumise à une hypothèse majeure sur la forme des pores. Dans la plupart des modèles de structure poreuse, les pores sont considérés comme des troncs de cylindres de section circulaire de diamètre d. Durant l'injection, le ménisque de mercure prendra une forme sphérique convexe dont la courbure, donnée par la loi de Laplace, est proportionnelle à la pression p_c . Par ailleurs, le ménisque se raccorde aux parois des pores suivant un angle de mouillage déterminé θ_m , qui est obtus dans le cas des fluides non mouillants. Il en résulte que le ménisque sera en équilibre dans les pores dont le diamètre d permet de satisfaire ces deux conditions.

$$d = \frac{-4\sigma\cos(\theta_m)}{p_c} \tag{1.62}$$

L'analyse des courbes d'injection et d'extraction du mercure permettent de remonter à la distribution de la taille des pores ainsi qu'à la porosité du milieu poreux. Cependant, aucune information n'est obtenue sur la morphologie des particules et des pores ainsi que sur leur interconnexion.

Les isothermes d'adsorption : méthode BJH

Le principe des mesures d'adsorption repose sur la capacité des solides à fixer des molécules gazeuses sur leur surface. Cette fixation est purement électrostatique, aucune réaction chimique ne rentre en jeu. La base de cette méthode de mesure est donc la physisorption. Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Le traitement des isothermes d'adsorption permet d'obtenir différents types d'informations sur les matériaux poreux. Selon le milieu et la taille des pores, l'isotherme d'adsorption-désorption a une allure différente.



FIGURE 1.31 – Isothermes d'adsorption caractéristiques de différents milieux poreux

Chaque type d'isotherme est caractéristique d'une structure poreuse. L'adsorption de molécules gazeuses va donc donner des informations sur le milieu poreux selon le type d'isotherme obtenu.

Le type I présente un plateau horizontal qui correspond à la saturation. Il est caractéristique du remplissage des micropores (taille moléculaire) et un modèle de type Langmuir est capable de décrire ces isothermes. Les interactions mises en jeu peuvent être fortes et aller jusqu'à la chimisorption. Les types II et III représente des solides non poreux ou marcroporeux. La différence réside dans la différence d'affinité adsorbat-adsorbant. Ces isothermes sont les plus classiques. Les types IV et V sont caractéristiques de solides mésoporeux. Il y a ici remplissage des mésopores et condensation capillaire dans les pores. La présence d'un hystérèse indique une différence de comportement entre les phénomènes d'adsorption et de désorption. Le type VI est très rare et est typique des surfaces très homogènes.

A partir des isothermes d'adsorption, en plus d'obtenir des informations générales sur la structure poreuse, il est possible d'obtenir la distribution de taille de pores. La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) fait le lien entre les données thermodynamiques que sont les isothermes d'adsorption et les données géométriques, la distribution de taille de pores. Cette méthode repose sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte et utilise la loi de Kelvin (Equation 1.63).

$$ln(\frac{p_c}{p_0}) = -\frac{4\gamma V}{dR_{GP}T}cos(\theta_m)$$
(1.63)

Cependant, la validité de cette loi est discutée en dessous de 5 nm. L'utilisation de cette méthode se base aussi sur quelques hypothèses qui peuvent s'éloigner fortement du cas réel comme la présence seule de mésopores (faussée en cas de fissuration) ou la prise en compte de pores rigides.

1.8.2 Les techniques optiques

Microscopie optique, MEB et MET

Ce procédé est le plus ancien et le plus utilisé dans le milieu des matériaux pour caractériser la porosité. Il consiste à observer l'échantillon au microscope à des grossissement différents selon la résolution voulue. L'image peut alors être enregistrée par une camera CCD et être retraitée. La résolution et la précision restent des points faibles pour la méthode optique, corrigés par l'arrivée du MEB (Microscope Electronique à Balayage) et du MET (Microscope Electronique à Transmission). Néanmoins, la question de l'échantillonnage et de la représentativité de l'échantillon demeure posée.

AFM et STM

Ce sont deux techniques de visualisation surfaciques. L'AFM (Atomic Force Microscopy) utilise une pointe très fine qui balaye la surface dans les 3 directions de l'espace. L'analyse des flexions permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre celle-ci et l'échantillon. La résolution est de l'ordre du nanomètre. Le microscope à effet tunnel (scanning tunneling microscope, STM) détecte la position des atomes grâce à une pointe conductrice placée en face de la surface à étudier. Le courant résultant du passage d'électrons entre la pointe et la surface par effet tunnel est mesuré et la position des atomes ainsi déduite. La résolution est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

1.8.3 Les techniques de champ

\mathbf{IRM}

Les techniques basées sur l'Imagerie par Résonance Magnétique permettent de visualiser l'intérieur du matériel poreux sans destruction ni intrusion. Malheureusement, sa faible résolution de l'ordre de 1 cm exclut d'emblée l'utilisation de cette méthode pour définir les milieux poreux de notre étude. Les techniques IRM sont plutôt adaptées aux expériences de vélocimétrie en milieux poreux.

Relaxation RMN du proton, cryoporométrie et gradients de champ pulsés

La Résonance Magnétique Nucléaire [Steiner, 2011] est une technique non-destructive et non-intrusive récemment appliquée à l'étude des milieux poreux. Elle permet de caractériser l'état du fluide contenu dans les pores et les propriétés structurelles du milieu poreux. Plusieurs noyaux peuvent être utilisés pour cette méthode. Le proton est le plus accessible et classique. Ces méthodes consistent à mesurer le temps de relaxation RMN qui correspond au temps de retour à l'équilibre du noyau après la perturbation. Le caractère poreux va modifier ce temps de retour à l'équilibre et va ainsi pouvoir être caractérisé. Des informations seront obtenues sur la distribution de la taille des pores ainsi que sur les propriétés de surface et la mouillabilité. Les techniques d'imagerie associées se basent sur l'utilisation des gradients de champ. Ces derniers sont classiquement des gradients de champs magnétiques statiques dans les trois directions de l'espace. La résolution associée à cette technique est de l'ordre de 10 μ m. Afin de s'affranchir des artefacts liés à l'hétérogénéité du milieu, les gradients de champs utilisés peuvent être des gradients de radiofréquence.

La cryoporométrie s'appuie sur les changements d'états de l'eau contenue dans les pores mesurés par RMN. La mesure de la variation de volume de l'échantillon donne alors des informations sur la distribution de taille de pores.

Tomographies X et FIB

La tomographie [Léonard, 2002] est une technique non-destructive qui permet d'étudier le coeur d'un matériau poreux. Son principe repose sur l'atténuation des rayons par la matière qui dépend de la composition atomique. L'échantillon est irradié sur sa section à différentes tranches.



FIGURE 1.32 – Principe de la tomographie

Une platine rotative permet de récupérer les informations sur tout le volume de l'échantillon. Un logiciel de traitement permet une reconstruction 3D en adaptant le seuillage. Selon les rayons utilisés, la méthode de préparation de l'échantillon et la résolution seront différentes. L'utilisation de rayons X permet de traiter des échantillons d'un centimètre d'épaisseur avec une résolution de 6 μ m. La technologie FIB (Focused Ion Beam) permet de descendre à une résolution de plusieurs centaines de nanomètres mais ne peut traiter que des volumes de l'ordre de la centaine de μm^3 .

SAXS et SANS

Les techniques de diffusion X ou neutrons aux petits angles (Small Angle X/Neutrons Scattering) consiste à mesurer et analyser les modulations de l'intensité diffusée par un faisceau de rayons-X traversant l'échantillon et à des angles extrêmement proches du faisceau direct. Elle est basée sur la loi de Bragg concernant la diffusion.

$$2lsin(n_i\theta_m) = n_i\lambda \tag{1.64}$$

Tout état de la matière peut être observé par cette méthode. La résolution est de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètre. Le volume analysé est de 600 μm^3 sur une épaisseur d'un millimètre, ce qui en fait un outil d'étude surfacique.

1.8.4 Récapitulatif des méthodes et conclusions

Le tableau ci-dessous récapitule les résolutions, avantages et inconvénients de chaque méthode développée précédemment.

| Technique | Taille pores mini | Taille pores maxi | Taille maxi échan- tillon | Avantages | Inconvénients |
|----------------------------|-------------------------|---|------------------------------------|---|---|
| Isothermes d'adsorption | 1 nm | 200 nm | 1 cm | Simple d'utilisation | Vide poussé, modéli- sation de la forme des pores |
| Cryoporométrie | 1 nm | $10 \ \mu m$ | 1 cm | Pas de modèles | Changement d'état |
| Relaxométrie RMN | 1 nm | $0,1 \ \mu \mathrm{m}$ | 1 cm | Pas de modèles | Influence des métaux de l'échantillon |
| SAXS, SANS | 1 nm | $1 \ \mu m$ | 1 cm | Obtention de la sur- face spécifique | Modèle nécessaire, échantillon mince, méthode surfacique |
| Porosimétrie Hg | 4 nm | 400 μm | 1 cm | Large gamme de poro- sité | Modèle cylindrique, utilisation de mercure, distribution de tailles et non spatiale |
| Tomographie FIB | 10 nm | $10 \ \mu m$ | $100 \ \mu m$ | Mise en place aisée | Calculs lourds, faible résolution, méthode surfacique |
| Tomographie X | $6 \ \mu m$ | 1 mm | 1 cm | Image in situ | Calculs lourds, faible résolution, difficulté de mise en oeuvre avec les métaux lourds |
| IRM | $50 \ \mu m$ | 1 cm | 1 cm | Mise en place aisée, pas de modèle | Calculs lourds, faible résolution |
| MEB | 10 <i>n</i> m | 1 cm | 1 cm | Mise en place et me- sure aisée | Méthode surfacique |
| MET | 0,1 <i>n</i> m | $\begin{array}{c} 100 \\ \mu m \end{array}$ | 1 cm | Mise en place et me- sure aisée | Méthode surfacique |
| STM | $0,1 \ n{ m m}$ | $10 \ \mu m$ | 1 cm | Mise en place et me- sure aisée | Méthode surfacique |

TABLE 1.3 – Récapitulatif des techniques de mesures de la porosité

Pour notre étude, nous envisagions d'établir une distribution de porosité locale suivant les coordonnées cylindriques du gâteau. Cette distribution aurait été ensuite modélisée et injectée dans les calculs de porosité afin d'obtenir une porosité moyenne en fonction du temps et de la pression appliquée. L'absence de méthodes à la fois suffisamment résolutives et pénétrantes ne nous a pas permis d'effectuer cette étude locale. La profondeur de pénétration du tomographe à rayons X dont nous disposions était trop faible.

1.9 Conclusion du chapitre

Après une rapide revue des méthodes de fabrication des oxalates mixtes et de la manière de catégoriser les solides, l'intérêt s'est porté sur la séparation solide-liquide en général. Au niveau industriel, cette dernière est souvent négligée à tort, car les phénomènes mis en jeu sont complexes. La transférabilité du solide à l'étape suivante découle directement de la filtration, et peut s'avérer problématique pour certains composés.

Les théories de filtration se basent sur trois modèles principaux : la loi de Darcy, la loi de Poiseuille, et les équations de continuité au sein des différentes phases. La combinaison de ces équations permet d'établir différents modèles pour suivre la filtration. Parmi ces modèles, celui de Kozeny-Carman est le plus simple et le plus utilisé. Il permet une mesure rapide avec un équipement simple des caractéristiques de filtration des suspensions que sont la résistance à l'écoulement et la compressibilité. Ces deux valeurs décrivent le comportement du gâteau à la pression et sa filtrabilité.

Cependant, les théories classiques restent limitées. Les hypothèses simplificatrices sont assez pénalisantes et au final, le choix du modèle peut s'avérer plus complexe qu'il n'y paraît. Notre étude se déroulant sur des solides finalement peu complexes, le modèle de Kozeny-Carman reste le meilleur compromis entre la précision et le temps de calcul. Il faudra néanmoins affiner les hypothèses pour avoir une vision plus nette des phénomènes locaux.

Si le gâteau de filtration est la partie majeure des préoccupations lors de la filtration, le media filtrant est trop souvent négligé. Il peut être décisif dans la construction du gâteau, puisque guidant la formation des premières couches. Là aussi, les hypothèses émises sur ce point peuvent varier selon la situation et sont trop souvent utilisées sans vérification du colmatage ou de la valeur de la résistance du support.

Enfin, une revue des techniques de pré et post-traitement permet de dégager deux phénomènes : la floculation, facilitant la filtration, et le drainage, aidant à la transférabilité. Cette étude a aussi développé deux aspects : les effets de paroi et l'effondrement. Cette revue permet une compréhension plus poussée des phénomènes impliqués lors de la filtration.

Ces conclusions permettent d'avoir une vision globale sur la séparation solide-liquide et son application industrielle. Elles permettent également de mettre en lumière les difficultés liées à cette opération, et d'imaginer les outils à développer en laboratoire et les phénomènes à prendre en compte pour simplifier et développer sa modélisation et son étude.

Chapitre 2

Résistance à l'écoulement et faciès du solide

2.1 Démarche et présentation du test de filtrabilité

2.1.1 Présentation de la démarche

Les théories de filtration développées dans le chapitre précédent relèvent l'importance du faciès du solide dans la construction du gâteau. Le diamètre de la particule, sa distribution granulométrique et son facteur de forme ont une influence majeure sur la résistance spécifique à l'écoulement, paramètre dimensionnant des appareils de séparation solideliquide. Le but de ce chapitre est d'étudier avec précision l'influence des caractéristiques du solide sur la résistance spécifique à l'écoulement. Il a fallu tout d'abord rechercher un solide modèle, présentant plusieurs morphologies et facilement synthétisable. Le carbonate de calcium a été retenu dans cette optique. Un code a été développé en parallèle afin de comparer les résultats expérimentaux au modèle mathématique. Cette comparaison permettra de valider la pertinence du modèle et d'identifier des axes d'amélioration de l'opération de filtration.

2.1.2 Présentation du test de filtrabilité

Le test de filtrabilité présenté ci-après (figure 2.1) développé par le CEA permet une mesure quantitative de la résistance spécifique à l'écoulement. Il permet aussi d'étudier le comportement du gâteau de filtration en mesurant sa compressibilité. Par rapport au test de filtrabilité classique réalisé à l'aide de la cellule de compression-perméation, cet appareil présente trois avantages majeurs : miniaturisation de la mesure, large gamme de pression accessible et rapidité de la mesure. Un test peut être réalisé en quelques minutes à une pression imposée comprise entre 1 et 10 bar. A titre de comparaison, ce même test nécessite plusieurs heures d'acquisition avec un test de compression-perméation pour des gâteaux très résistants et très compressibles. De plus, l'économie de matière est importante car le nouveau test de filtrabilité utilise 10 à 100 fois moins de matière par rapport aux tests standards de compression-perméation.



- 1: agitateur magnétique
- 2: réservoir, V: 500 ml environ INOX
- 3: barreau magnétique
- 4-conduite de prélèvement Ø 2/4 PTFE
- 5: soupape de sécurité taré à 7 bar
- 6: régulateur de pression
- 6': capteur de pression 0-10 b
- 7: vanne de choix cellule ou vidange
- 8: cellule de filtration en PMMA Ø int.: 19mm graduée
- 9: balance de pesage
- 10: becher gradué
- 11: ordinateur
- 12: boîtier comprenant le matériel électrique et interface avec le PC
- 13: logiciel d'acquisition de données de filtration
- 14 : logiciel de traitement de données de filtration
- et d'édition de rapport
- 15 : vanne 3 voies manuelle de choix remplissage/test
- 16 : vannes de purge
- 17 : vanne 3 voies de choix pour pousse à l'air ou circuit réservoir
- 18. liaison USB
- 19. orifice de vidange
- 20. conduite Ø4/6 PTFE
- 21. filtre de protection du regulateur de pression rep6
- 22. filtre régulateur manuel
- 23. vanne de vidange réservoir et préssurisation
- 24. recipient de vidange
- 25. boîte à gants
- 26. manomètre à cadran 0- 10 b
- 27. Vanne de réglage pointeau du débit d'air comprimé utilisé lors
- du drainage.
- 28. Clapet anti-retour
- 29. Vanne 2 voies

FIGURE 2.1 – Schéma du minitest de filtrabilité

Le minitest de filtrabilité peut se diviser en 4 modules distincts :

- Un module de mise en suspension

Le poste de maintien en suspension permet de garantir l'homogénéité de la suspension en évitant les phénomènes de décantation. En effet, le test de filtrabilité est valable uniquement sur une suspension dont la partie solide n'a subi aucun classement granulométrique. La partie "maintien de la suspension" est composée d'un récipient sous pression de 500 cm^3 . Un agitateur magnétique (1) permet de maintenir le solide en suspension. Ce dernier permet de limiter fortement les contraintes mécaniques de cisaillement au niveau du précipité et garantit donc une meilleure représentativité du test.

- Un régulateur de pression

Le modèle de régulateur (6) utilisé ici est un Eurotherm 2408. Tout autre modèle de régulateur peut être utilisé à condition de disposer de deux entrées analogiques (récupération du signal 4/20mA pressostat et du signal 4/20mA balance), d'une sortie analogique (régulation par PID de la pression) et d'un module de communication RS232 (récupération des variables environnement sur un PC). La mise en pression du récipient de maintien en suspension s'effectue grâce à une vanne automatique (17) contrôlée par le régulateur Eurotherm. La mise en pression peut se faire par de l'air bouteille ou de l'air réseau.

- Un logiciel d'acquisition

Le logiciel d'acquisition permet d'effectuer un suivi de masse de filtrat recueilli et de pression en fonction du temps. Il permet ainsi grâce à une interface de type Labview de visualiser et d'enregistrer les variables permettant de calculer la résistance spécifique à l'écoulement. Une macro Excel est utilisée pour traiter les données enregistrées et calculer la valeur de la résistance spécifique à l'écoulement.

- Une cellule de filtration

Le cœur du dispositif concerne le design particulier de la cartouche de filtration (8) (Figure 2.2) qui a été étudiée à 1, 1,8, 3cm de diamètre et qui a permis de confirmer l'absence d'effet de paroi à très petite échelle (1cm) sur la mesure de la résistance à l'écoulement [Feraud et al., 2013]. Cette miniaturisation est possible car le test est réalisé sur un gâteau en construction contrairement au test de compression perméation qui est réalisé sur un gâteau déjà construit. Dans ce cas, les contraintes vis-à-vis des parois peuvent provoquer un effet de bord pour des échelles inférieures à 3cm de diamètre, ce qui provoque une mesure erronée. Lors de la réalisation d'un test, l'arrivée de fluides est actuellement assurée en partie supérieure par des raccords rapides. L'écoulement de la suspension est assuré au travers un « injecteur » qui évite tout contact avec la paroi pouvant provoquer un écoulement préférentiel et donc engendrer une structure non uniforme du gâteau.



FIGURE 2.2 – Schéma de la cellule de filtration

La cartouche filtrante peut être usinée dans un matériau transparent qui permet de s'assurer de la bonne construction du gâteau. La hauteur finale du gâteau peut être également mesurée sur une face graduée et gravée. Ce niveau de finition donne une bonne indication de la densité finale du gâteau avant et après drainage par exemple. En complément de la filtrabilité, l'information « densité » permet de dimensionner un anneau de débordement pour une essoreuse ou une surface filtrante pour un filtre continu ou discontinu. Dans le cas où les conditions de mesure sont incompatibles avec l'utilisation d'un matériau transparent, il est possible d'utiliser une cellule en matériau inox ou autre. La partie inférieure de la cellule est fermée par un porte filtre étanche dont la conception intègre plusieurs fonctions. Le filtre doit être facilement positionnable et doit reposer sur une zone ajourée offrant un minimum de résistance spécifique à l'écoulement. Le montage / démontage du porte filtre est réalisé de façon étanche à l'aide d'un simple mouvement de rotation d'un quart de tour. Cette conception évite l'utilisation d'outils et facilite sa mise en œuvre en zone confinée (boites à gants). La partie porte filtre est isolée de l'extérieur par une vanne à boisseau sphérique "quart de tour".

Nous pouvons conclure sur l'intérêt du test par rapport à une cellule de compressionperméabilité grâce au tableau suivant 2.1 :

| Appareil | | |
|------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| | Minitest de filtrabilité | Cellule de compressibilité- |
| | | |
| Volume utilise | Quelques mL | Plusieurs dL |
| Diamètre de la cellule | 1 à 3 cm | Minimum 5cm |
| Durée de la mesure | Quelques minutes | De quelques minutes à quelques |
| | | semaines |
| Action mécanique | Non (drainage par air comprimé) | Oui (Piston) |
| Effet de paroi | Nul | Friction avec le piston |

TABLE 2.1 – Comparaison entre le minitest de filtrabilité et la cellule de compresibilité perméation

2.2 Modèle mathématique pour la résolution des problématiques de filtration

2.2.1 Motivations

Dans l'industrie, les outils de simulation sont de plus en plus utilisés. Ils se substituent aux essais en actif, économisant ainsi de la matière et limitant les risques pour les manipulateurs. La robustesse du procédé peut alors être évaluée pour des situations extrêmes. Notre étude se porte sur la prévision du comportement à la filtration d'un coprécipité d'oxalate d'U-Pu. La morphologie du solide qui va guider les paramètres de filtration est encore très peu connue. Pourtant, il faut dimensionner le procédé adéquat afin de réaliser la filtration avec succès. Un code de calcul spécifique développé sous MatLab doit permettre de répondre à cette problématique. Le but affiché consiste à prédire les paramètres de filtration tels que la résistance spécifique à l'écoulement et la compressibilité ainsi que les courbes de filtration en alimentant le modèle avec les caractéristiques connues ou facilement accessibles des phases solide et liquide (granulométrie, viscosité du filtrat, masses volumiques, pression de filtration, ...). Il est à noter que dans cette partie, le facteur de forme volumique sera utilisé lors des modélisations car il permet de prendre en compte l'impact du faciès de la particule sur la filtrabilité du gâteau.

2.2.2 Modèle de calcul et hypothèses de travail

Le modèle proposé se base principalement sur les théories de Kozeny-Carman et l'équation de Léva associée. La résistance spécifique sera calculée pour chaque diamètre de particule. Une résistance spécifique globale sera alors calculée en multipliant la probabilité de présence d'une particule de diamètre donné à la valeur de la résistance spécifique associée. Ainsi, l'étendue de la distribution granulométrique sera prise en compte. L'équation résultant de cette hypothèse peut être écrite :

$$\alpha = \sum p(D).\alpha(D) \tag{2.1}$$

avec p(D) la probabilité de présence du diamètre D dans la distribution et $\alpha(D)$ la résistance à l'écoulement associée au diamètre D La validation de cette hypothèse d'additivité des résistances spécifiques sera présentée dans le paragraphe suivant.

Cette valeur de α est une valeur moyenne sur le gâteau. Elle est ensuite réinjectée dans les équations régissant l'écoulement en milieu poreux :

$$\alpha = 180 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{1}{\rho_{SV} \phi_V D^2}$$
(2.2)

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \alpha w}{2\Delta P \Omega^2} V + \frac{\mu R_s}{\Delta P \Omega}$$
(2.3)

Soit :

$$V(t) = \Omega\left(\left[\left(\frac{R_s}{\alpha . w}\right)^2 + \frac{2\Delta P . t}{\mu . \alpha . w}\right]^{0.5} - \frac{R_s}{\alpha . w}\right)$$
(2.4)

En dérivant, on obtient le débit instantané :

$$Q(t) = \frac{dV(t)}{dt} \tag{2.5}$$

La hauteur peut alors être obtenue en écrivant le volume du solide recueilli en fonction du volume du cylindre et en fonction de la masse recueillie suivant les expressions 2.6 et 2.7 :

$$V_s(t) = (1 - \epsilon) V_{gateau}(t) = (1 - \epsilon) h(t) . \Omega$$
(2.6)

$$V_{s}(t) = \frac{m_{s}(t)}{\rho_{SV}} = \frac{V(t).w}{\rho_{SV}}$$
(2.7)

Il vient alors que :

$$h(t) = \frac{V(t).w}{(1-\epsilon)\Omega\rho_{SV}}$$
(2.8)

Les différents paramètres opératoires peuvent ainsi être décrits temporellement. Le fonctionnement du modèle peut se synthétiser par le graphique 2.3 ci-après :



FIGURE 2.3 – Logigramme de fonctionnement du code

Le logigramme de fonctionnement du code fait apparaître de façon classique deux parties principales. Une première partie relative à l'entrée des données d'initialisation à partir de caractéristiques mesurables. Les résultats expérimentaux se doivent alors d'être particulièrement rigoureux. La seconde partie se focalise sur l'évolution temporelle des grandeurs physiques (débit et volume de filtrat et hauteur de gâteau). Les équations développées précédemment sont utilisées et l'évolution temporelle des caractéristiques physiques est représentée sous forme de graphiques.

2.2.3 Hypothèses de calcul, validation

Diverses hypothèses pour un calcul rapide et fiable ont été proposées. L'objet de ce paragraphe consiste à les développer et à apporter leur validation. Le calcul est réalisé sur un durée physique de 1200 s. Cela permet de simuler la totalité des opérations de filtration même sur des gâteaux très résistants (résistance spécifique de l'ordre de 10^{14} m.kg⁻¹). La distribution granulométrique est intégrée au modèle par un fichier Excel qui est appelé dans le code.

Calcul de la résistance du support

Une des données d'entrée du logiciel est la résistance du support, notée R_s . Nous avons vu précédemment qu'elle ne possèdait pas la même unité que la résistance spécifique du gâteau. Les deux grandeurs peuvent être ramenées à la même unité en mesurant la résistance du support en m.kg⁻¹ puis en la multipliant par la masse surfacique du support. Concernant notre toile REPS de Gantois, avec un seuil de coupure à 10 μm , la résistance du support fournie par le constructeur est de $1.10^{10}m^{-1}$. A titre de comparaison, cette valeur représente 4, $5.10^9m.kg^{-1}$ et ne peut être négligée sur des gâteaux de faible résistance spécifique.

Proposition d'un modèle de compressibilité

La compressibilité est une conséquence de la polydispersité des particules et de l'écart à la sphéricité. Classiquement, elle est représentée par l'équation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \Delta P^n \tag{2.9}$$

où n est la compressibilité. Cette relation ne prend pas en compte le changement de porosité du milieu avec la pression et tend à montrer que la compressibilité est constante avec la pression, ce qui n'est physiquement pas le cas. Tarleton [Tarleton and Willmer, 1997] explique que la compressibilité est uniquement dépendante à des phénomènes physiques liés aux propriétés de la suspension, mais sans proposer de modèle associé. Un plan d'expériences présenté en annexe montre que les facteurs influençant le plus la compressibilité sont l'écart-type de la distribution, la porosité du gâteau et le diamètre moyen des particules. Une expression est proposée prenant en compte ces trois paramètres, sous une forme de loi puissance, avec des termes adimensionnels :

$$n = \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon}\right)^{\gamma} \cdot \left(\frac{\sigma_t}{D_{moy}}\right)^{\beta} \tag{2.10}$$

 β et γ sont des constantes empiriques calculées pour un faciès donné. Le ratio $\frac{\epsilon}{1-\epsilon}$ a été choisi pour répondre aux conditions aux limites suivantes :

$$\lim_{\epsilon \to 0} n = 0 \tag{2.11}$$

 et

$$\lim_{\epsilon \to 1} n = +\infty \tag{2.12}$$

Il est à noter que la fraction $\frac{\sigma_t}{D_{moy}}$ possède une réalité statistique. Il s'agit du coefficient

de variation de la distribution appelé également écart-type relatif. L'évolution de n avec les paramètres est la suivante :

- -n augmente avec la porosité ϵ d'autant plus que la valeur de γ est élevée
- -n augmente avec le coefficient de variation de la distribution d'autant plus que la valeur de β est élevée

Ces constatations tendent à confirmer que la compressibilité, lorsque la pression augmente, tend vers zéro. Expérimentalement, cette affirmation se conçoit en imaginant un milieu poreux de plus en plus comprimé, jusqu'à le rendre incompressible. Cette remarque n'est pas prise en compte dans le modèle de compressibilité classiquement proposé par l'équation 2.9 que nous n'utiliserons pas. Par conséquent, selon la sensibilité de β et de γ avec le faciès, les paramètres de porosité et de largeur de la distribution granulométrique seront plus ou moins influents sur la compressibilité n. Cette relation sera utilisée pour prendre en compte les réarrangements au sein du gâteau de filtration selon la pression.

Détermination des paramètres du modèle de compressibilité

Afin de déterminer les valeurs de β et γ , un système de deux équations à deux inconnues est résolu. A l'aide de deux populations de particules de même faciès pour lesquelles les caractéristiques de la distribution, la compressibilité et la porosité du lit ont été mesurées, il est possible d'écrire le système d'équations suivant :

$$\begin{cases}
 n_1 = \left(\frac{\epsilon_1}{1 - \epsilon_1}\right)^{\gamma} \cdot \left(\frac{\sigma_{t1}}{D_{moy1}}\right)^{\beta} \\
 n_2 = \left(\frac{\epsilon_2}{1 - \epsilon_2}\right)^{\gamma} \cdot \left(\frac{\sigma_{t2}}{D_{moy2}}\right)^{\beta}
\end{cases}$$
(S1)

La résolution du système donne les valeurs suivantes pour β et γ :

$$\begin{cases} \gamma = \frac{[(ln(\epsilon_{1}) - ln(1 - \epsilon_{1})).ln(n_{2})] - [(ln(\epsilon_{2}) - ln(1 - \epsilon_{2})).ln(n_{1})]}{[(ln(\epsilon_{1}) - ln(1 - \epsilon_{1})).ln(\frac{\sigma_{t2}}{D_{moy2}})] - [(ln(\epsilon_{2}) - ln(1 - \epsilon_{2})).ln(\frac{\sigma_{t1}}{D_{moy1}})]} \\ \beta = \frac{ln(n_{1}) - \gamma ln(\frac{\sigma_{t1}}{D_{moy1}})}{ln(\epsilon_{1}) - ln(1 - \epsilon_{1})} \end{cases}$$
(S2)

Pour chaque faciès, le tableau suivant regroupe les valeurs de porosité, taille moyenne et écart-type des distributions et la compressibilité obtenue expérimentalement sur deux lots de particules et dans une gamme de pression de filtration de 1 à 5 bar. Les valeurs des exposants β et γ de l'expression 2.10 sont calculées au moyen du système d'équations S2 :

| Faciès | n_1 | ϵ_1 | σ_{t1} | D_{moy1} | n_2 | ϵ_2 | σ_{t2} | D_{moy2} | CV_1 | CV_2 | β | γ |
|------------|-------|--------------|---------------|------------|-------|--------------|---------------|------------|--------|--------|-------|----------|
| Sphères | 0,40 | 0,67 | 1,36 | 5,97 | 0,38 | 0,70 | $1,\!17$ | 5,80 | 0,23 | 0,20 | 0,292 | 0,760 |
| Cubes | 0,47 | 0,72 | 1,57 | 9,57 | 0,48 | 0,67 | $2,\!05$ | 10,72 | 0,16 | 0,19 | 0,408 | 0,616 |
| Plaquettes | 0,41 | 0,71 | 0,47 | 3,15 | 0,36 | 0,66 | $0,\!40$ | 3,05 | 0,15 | 0,13 | 0,210 | 0,569 |
| Aiguilles | 0,92 | 0,78 | 5,76 | 17,6 | 0,90 | 0,77 | $5,\!91$ | 18,1 | 0,33 | 0,33 | 0,482 | 0,620 |

TABLE 2.2 – Paramètres β et γ en fonction du faciès de la particule

Les valeurs de porosité de ce tableau ont été déterminées expérimentalement par un bilan massique sur le liquide. Remarquons que les valeurs de compressibilité des aiguilles sont deux fois plus élevées que celles des sphères, cubes et plaquettes bien que les tailles moyennes, écarts-types et porosité sont proches de celles des autres faciès. Par conséquent, le faciès aiguille a un impact de premier ordre sur la compressibilité du gâteau. Ce tableau est primordial pour la prise en compte de la compressibilité dans le modèle. Il donne à cette valeur une représentation mathématique basée sur la physique qui n'existait pas jusqu'à présent. Il faut néanmoins être conscient que les valeurs ne sont données que pour un faciès déterminé, et qu'il n'a pas été possible de tester les valeurs β et γ pour des distributions de taille de particules très différentes.

Validation du modèle d'additivité

Afin de valider le modèle d'additivité des résistances spécifiques, des expériences et des simulations ont été menées en utilisant des sphères calibrées de 20 μm et de 50 μm . Trois populations ont été étudiées : une centrée sur 20 μm , une deuxième sur 50 μm et une dernière étant un mélange equi-massique des deux précédentes billes de 20 et de 50 μm .

Les tableaux suivants reprennent les conditions opératoires et de simulation, ainsi que les résultats obtenus pour chaque distribution étudiée.

| Facteur de forme volu- | 1 |
|------------------------------------|---|
| mique, ϕ_V | |
| Pression, P | 1 à 5 bar |
| Diamètre moyen, D | 20 μm , 50 μm et mélange equi-massique |
| Ecart-type de la distribu- | $0,2774 \ \mu m \ ({ m soit} \ { m CV}=1,4 \ \%)$ |
| tion de 20 μm , σ_{t1} | |
| Ecart-type de la distribu- | $0,786 \ \mu m \ ({ m soit} \ { m CV}=1,5 \ \%)$ |
| tion de 50 μm , σ_{t2} | |
| Ecart-type de la distribu- | $0.833 \ \mu m \ ({ m soit} \ { m CV} = 2.4\%)$ |
| tion equi-massique, σ_f | |
| Porosité du lit, ϵ | 0,43 pour les distributions de 20 et 50 μm , 0,35 pour le |
| | mélange equi-massique |
| Viscosité, μ | 1,2 mPa.s |
| Masse volumique du liquide, | $0,789 \text{ g.cm}^{-3}$ |
| ρ_l | |
| Masse volumique du lit, | 0.658 g.cm^{-3} pour les distributions de 20 et 50 $\mu m, 0.748$ |
| $ ho_{Sapp}$ | g.cm ⁻³ pour le mélange equi-massique |
| Surface filtrante, Ω | $0,785 \ cm^2$ |
| Résistance du support, R_s | $1, 0.10^{10} m^{-1}$ |

TABLE 2.3 – Paramètres opératoires pour la comparaison simulation-expérience

Il est à noter que l'écart-type du mélange équi-massique est un écart-type fusionné. En effet, la distribution étant bimodale, la définition classique de l'écart-type ne s'applique pas. L'écart-type résultant se calcule donc grâce à l'équation suivante :

$$\sigma_f = \sqrt{\sigma_{t1}^2 + \sigma_{t2}^2} \tag{2.13}$$

A partir de ces données d'entrée, les valeurs obtenues par l'expérience sont comparées aux résultats du calcul. Le tableau suivant regroupe les résultats pour la distribution de 20 μm :

| Pression (bar) | Mesure $(m.kg^{-1})$ | Simulation $(m.kg^{-1})$ | Ecart relatif (%) |
|-----------------|----------------------|--------------------------|-------------------|
| 1 | $4,88.10^9$ | $5,06.10^9$ | 3,56 |
| 3 | $8,06.10^9$ | $8,03.10^9$ | $0,\!37$ |
| 5 | $9,96.10^9$ | $1,01.10^{10}$ | 1,39 |
| Compressibilité | 0,44 | $0,\!43$ | 2,27 |

TABLE 2.4 – Comparaison mesure-simulation pour une distribution de sphères calibrées de 20 μm

Les écarts entre la simulation et la mesure sont de l'ordre de 4 % au maximum. La corrélation modèle-expérience est excellente que ce soit pour les valeurs de résistance spécifique ou la compressibilité. Le tableau suivant regroupe les résultats pour la distribution de 50 μm :

| Pression (bar) | Mesure $(m.kg^{-1})$ | Simulation $(m.kg^{-1})$ | Ecart relatif (%) |
|-----------------|----------------------|--------------------------|-------------------|
| 1 | $7,81.10^{8}$ | $8, 11.10^9$ | $2,\!37$ |
| 3 | $1,27.10^{9}$ | $1,22.10^9$ | 3,94 |
| 5 | $1, 44.10^9$ | $1,47.10^{9}$ | 2,08 |
| Compressibilité | 0,38 | $0,\!37$ | $2,\!63$ |

TABLE 2.5 – Comparaison mesure-simulation pour une distribution de sphères calibrées de 50 μm

Les écarts entre la simulation et la mesure sont également de l'ordre de 4 % au maximum. La corrélation modèle-expérience est toujours excellente que ce soit pour les valeurs de résistance spécifique ou la compressibilité. Le tableau suivant regroupe les résultats pour la distribution équi-massique :

| Pression (bar) | Mesure $(m.kg^{-1})$ | Simulation $(m.kg^{-1})$ | Ecart relatif $(\%)$ |
|-----------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| 1 | $3, 17.10^9$ | $3, 15.10^9$ | $0,\!63$ |
| 3 | $5, 64.10^9$ | $5,61.10^9$ | 5,85 |
| 5 | $7,07.10^9$ | $6,77.10^9$ | 4,24 |
| Compressibilité | 0,51 | $0,\!49$ | 3,92 |

TABLE 2.6 – Comparaison mesure-simulation pour une distribution bimodale de sphères calibrées de 20 et de $50 \mu m$

Les différents résultats expérimentaux montrent une très bonne cohérence entre le modèle et l'expérience avec l'utilisation du modèle d'additivité. Il est validé pour les manipulations suivantes. Cependant, il est à noter qu'il n'a pas été possible de réaliser le test avec des particules calibrées qui non sphériques.

2.2.4 Etude de sensibilité

Désormais, une étude de sensibilité du modèle peut être menée en considérant les cas idéaux puis des cas de plus en plus représentatifs de cas réels. Les variations de la valeur de la résistance spécifique sont alors étudiées pour vérifier la fiabilité du modèle par rapport aux équations mathématiques présentées précédemment.

Cas de particules sphériques monodisperses

Le premier cas étudié est le cas idéal où les particules sont parfaitement sphériques (facteur de forme volumique de 1) et monodisperses (écart-type nul de la distribution de taille). Ce cas reste purement théorique et n'a aucune application industrielle.

| Facteur de forme volumique, ϕ_V | 1 |
|--|--------------------------|
| Pression, P | 1 bar |
| Diamètre moyen, D | $20~\mu m$ et $50~\mu m$ |
| Ecart-type de la distribution, σ_t | $0~\mu m$ |
| Porosité du lit, ϵ | 0,43 |
| Viscosité, μ | $1,2 \mathrm{~mPa.s}$ |
| Masse volumique du liquide, ρ_l | $0,789 { m ~g.cm^{-3}}$ |
| Masse volumique du solide apparente, ρ_{Sapp} | $0,\!658~{ m g.cm^{-3}}$ |
| Surface filtrante, Ω | $0,785 \ cm^2$ |
| Résistance du support, R_s | $1.10^{10}m^{-1}$ |

TABLE 2.7 – Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation en particules sphériques monodisperses

Les distributions de taille de particule sont introduites pour le calcul via une loi normale. La séparation simulée est représentative d'une séparation idéale de billes monodisperses de PMMA dans l'éthanol. Dans ces conditions, il est important de noter que le gâteau est considéré comme rigoureusement incompressible (n=0). Sa résistance spécifique ne variera donc pas avec l'augmentation de pression. L'hypothèse est justifiée car dans ce cas de figure, les réarrangements restent très limités. Les courbes suivantes 2.4 sont tracées par le logiciel :



FIGURE 2.4 – Simulation de la séparation solide-liquide de billes monodisperse de PMMA de diamètre 20 et 50 μm

Les courbes précédentes représentent la variation des données mesurables en fonction du temps. Elles permettent d'obtenir des informations importantes sur le procédé notamment grâce au volume de filtrat recueilli en fonction du temps et à la hauteur de gâteau en fonction du temps. Les valeurs de résistance spécifique suivantes sont calculées par le modèle :

| Diamètre | $20\mu m$ | $50 \mu m$ |
|------------------------|-------------|---------------|
| $\alpha \ (m.kg^{-1})$ | $4,88.10^9$ | $7,81.10^{8}$ |

TABLE 2.8 – Valeurs de résistances spécifiques simulées pour une séparation éthanol/billes de PMMA dans un cas monodisperse

L'augmentation du diamètre de la particule provoque donc une diminution de la résistance spécifique à l'écoulement en adéquation avec l'équation 2.2. Les débits d'écoulement du filtrat et la vitesse de construction du gâteau de filtration sont augmentés. Les séparations solide-liquide sont alors facilitées avec des suspensions contenant des particules de fort diamètre.

Cas de particules sphériques polydisperses : influence du coefficient de variation

Le second cas présenté est un cas d'étalonnage, où les particules sont parfaitement sphériques (facteur de forme volumique de 1) et leurs distributions sont polydisperses. Il va permette une première confrontation du modèle à l'expérience et l'étude de l'influence du coefficient de variation. Deux populations de même diamètre moyen mais d'écart-type différents vont être testées pour étudier l'influence de ce facteur sur la résistance spécifique à l'écoulement.

| Facteur de forme volumique, ϕ_V | 1 |
|--|-----------------------------|
| Pression, P | 1 bar |
| Diamètre moyen, D | $20 \ \mu m$ |
| Ecart-type de la distribution, σ_t | $5 \ \mu m$ et $15 \ \mu m$ |
| Coefficient de variation | $25~{\rm et}~75\%$ |
| Porosité du lit, ϵ | $0,\!43$ |
| Viscosité, μ | $1,2 \mathrm{~mPa.s}$ |
| Masse volumique du liquide, ρ_l | $0,789 { m ~g.cm^{-3}}$ |
| Masse volumique du solide apparente, ρ_{Sapp} | $0,\!658~{ m g.cm^{-3}}$ |
| Surface filtrante, Ω | $0,785 \ cm^2$ |
| Résistance du support, R_s | $1.10^{10}m^{-1}$ |

TABLE 2.9 – Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation dans le cas particules sphériques polydisperses

Il est à remarquer que la porosité a été maintenue constante dans les deux cas. Le but est d'étudier l'influence seule du paramètre "écart-type" sur la valeur de la résistance spécifique à l'écoulement. La séparation simulée est représentative d'une séparation solide-liquide de billes de PMMA polydisperses dans l'éthanol. Compte tenu de la faible polydispersité, la compressibilité va demeurer faible car l'empilement est plus stable avec la pression. Les valeurs de résistance spécifique suivantes sont calculées par le modèle numérique :

| Coefficient de variation | 0 % | $25 \ \%$ | 75~% |
|------------------------------|-------------|-------------|----------------|
| $\alpha \text{ (m.kg}^{-1})$ | $4,88.10^9$ | $8,68.10^9$ | $7, 5.10^{10}$ |

TABLE 2.10 – Valeurs de résistances spécifiques simulées pour une séparation éthanol/billes de PMMA dans deux cas polydisperses pour une pression de 1bar

Les courbes de la Figure 2.5 montrent l'évolution de la résistance spécifique à l'écoulement et de la compressibilité avec le coefficient de variation.



FIGURE 2.5 – Evolution de la résistance spécifique à l'écoulement, α et de la compressibilité, n simulées selon le coefficient de variation CV

L'augmentation du coefficient de variation de la distribution provoque une augmentation de la résistance spécifique à l'écoulement. Les réarrangements au niveau du gâteau seraient plus fréquemment quand la distribution est dispersée.

Cas de particules non sphériques monodisperses : influence du facteur de forme volumique

Ce cas simulé correspond à une situation où les particules ne sont plus sphériques (facteur de forme volumique inférieur à 1) et monodispersées (écart-type nul de la distribution). Le facteur de forme volumique simulé de 0,2 représente des aiguilles et celui de 0,8 représente des cubes. Il permet d'étudier l'influence du paramètre "facteur de forme volumique" sur la résistance spécifique du gâteau. Il s'agit d'un cas test peu rencontré dans l'industrie.

| Facteur de forme volumique, ϕ_V | 0,2 et 0,8 |
|--|---------------------------|
| Pression, P | 1 bar |
| Diamètre moyen, D | $20 \ \mu m$ |
| Ecart-type de la distribution, σ_t | $0 \ \mu m$ |
| Coefficient de variation | 0% |
| Porosité du lit, ϵ | $0,\!43$ |
| Viscosité, μ | $1,2 \mathrm{~mPa.s}$ |
| Masse volumique du liquide, ρ_l | $0,789 \text{ g.cm}^{-3}$ |
| Masse volumique du solide apparente, ρ_{Sapp} | $0,658 \text{ g.cm}^{-3}$ |
| Surface filtrante, Ω | $0,785 \ cm^2$ |
| Résistance du support, R_s | $1.10^{10}m^{-1}$ |

TABLE 2.11 – Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation dans le cas de particules non sphériques monodisperses

La séparation simulée est représentative d'une séparation idéale de particules non sphériques monodisperses dans l'éthanol. Compte tenu de la monodispersion, la compressibilité est nulle. Les valeurs de résistance spécifique suivantes sont calculées par le modèle :

| facteur de forme volumique | 0,2 | 0,7 | 1 |
|-----------------------------|-----------------|----------------|-------------|
| $\alpha \ ({ m m.kg^{-1}})$ | $1, 30.10^{11}$ | $1,06.10^{10}$ | $4,88.10^9$ |

Plus le faciès du solide diffère de celui de la sphère, plus la résistance spécifique à l'écoulement est augmentée. Les nombreux réarrangements possibles expliquent ce phénomène. Les suspensions à base de particules en forme d'aiguilles ou de plaquettes seront particulièrement concernées par le résultat de cette simulation. Les séparations seront alors plus aisées avec des particules dont le facteur de forme volumique est proche de 1.

Cas de particules non sphériques polydisperses

Le quatrième cas détaillé ici est représentatif de cas réels fréquemment rencontrés dans l'industrie. Les particules ne sont plus sphériques (facteur de forme volumique inférieur à 1) et sont polydisperses.
| Facteur de forme volumique, ϕ_V | 0,7 |
|--|---------------------------|
| Pression, P | 1 bar |
| Diamètre moyen, D | $20 \ \mu m$ |
| Ecart-type de la distribution, σ_t | $5 \ \mu m$ |
| Coefficient de variation | 25% |
| Porosité du lit, ϵ | $0,\!43$ |
| Viscosité, μ | $1,2 \mathrm{~mPa.s}$ |
| Masse volumique du liquide, ρ_l | $0,789 \text{ g.cm}^{-3}$ |
| Masse volumique du solide apparente, ρ_{Sapp} | $0,658 \text{ g.cm}^{-3}$ |
| Surface filtrante, Ω | $0,785 \ cm^2$ |
| Résistance du support, R_s | $1.10^{10}m^{-1}$ |

TABLE 2.13 – Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation en particules non sphériques polydisperses

La séparation simulée est représentative d'une séparation de particules non sphériques polydisperses dans l'éthanol. Les valeurs de résistance spécifique suivantes sont calculées par le modèle et sont comparées au cas d'une population monodisperse de même facteur de forme volumique :

| facteur de forme volumique | 0,7 | 0,7 |
|----------------------------|-----------------|----------------|
| Coefficient de variation | $25 \ \%$ | 0 % |
| $\alpha \ (m.kg^{-1})$ | $1, 49.10^{11}$ | $1,06.10^{10}$ |

TABLE 2.14 – Valeur de résistance spécifique simulée pour une séparation éthanol/PMMA dans un cas de particules non sphériques polydisperses

Le cas réel présenté ici prend en compte le cumul des effets liés à la non-sphéricité et à la polydispersité. Il est observé une augmentation d'une décade de la résistance spécifique en raison de la polydispersité des tailles. Cependant l'impact du facteur de forme volumique est tout aussi conséquent. Le facteur de forme et l'écart-type de la distribution sont donc les facteurs principaux sur lesquels il faut s'appuyer pour toute considération de séparation solide-liquide.

2.2.5 Conclusions

Le code utilisé permet, en utilisant des hypothèses bien choisies, de simuler toute opération de séparation solide-liquide. Un modèle a également été mis en place pour un calcul de la compressibilité. La résistance spécifique à l'écoulement ainsi que la compressibilité peuvent être calculées afin de choisir l'appareil adapté à la séparation étudiée.

Les facteurs principaux orientant la valeur de la résistance spécifique ont pu être dégagés. Le tableau 2.15 donne un récapitulatif des variations de la résistance spécifique et de la compressibilité en fonction des différents paramètres :

| Facteur | Résistance spécifique, α | Compressibilité, n |
|----------------------------|--|---|
| Ecart-type de la distribu- | ≯ quand l'écart-type ≯ | ≯ quand l'écart-type ≯ |
| tion | | |
| Diamètre de la particule | \nearrow quand le diamètre \searrow | \nearrow quand le diamètre \searrow |
| Facteur de forme volumique | \nearrow quand le facteur de forme | \nearrow quand le facteur de forme |
| | volumique 📐 | volumique 🍾 |
| Pression | \nearrow quand la pression \nearrow si | \searrow quand la pression \nearrow |
| | n > 0 | |

TABLE 2.15 – Orientation de la résistance spécifique à l'écoulement et de la compressibilité en fonction de plusieurs facteurs

Pour qu'une séparation soit plus aisée, le cas idéal est d'avoir une population de particules sphériques de gros diamètre le plus monodisperse possible et exercer une pression importante. Le modèle permet également de prédire l'état final de la filtration sur support au niveau macroscopique (taille, volume de filtrat recueilli, débit instantané). Le modèle mathématique développé dans cette partie sera utilisé pour les vérifications expérimentales sur des solides de référence. Ce travail fait l'objet du prochain paragraphe.

2.3 Précipitation sélective du carbonate de calcium

2.3.1 Les différentes formes cristallines

Le carbonate de calcium est un minéral très abondant sur terre. Deux de ses polymorphes, la calcite et l'aragonite, sont largement présents dans les organismes de certains animaux, tout particulièrement les mollusques [Wentao and Feng, 1997]. Il existe au total six formes cristallines de $CaCO_3$ [Elfil and Roques, 2004]. La vatérite qui représente, avec la calcite et l'aragonite, les trois formes anhydres du $CaCO_3$; tandis que le carbonate de calcium hydraté amorphe, le carbonate de calcium monohydraté et le carbonate de calcium hexahydraté constituent les trois formes du $CaCO_3$ hydratées. Ici quatre formes polymorphiques seront synthétisées afin d'étudier et de modéliser l'influence du faciès sur la filtrabilité.

La calcite cristallise dans le système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique. Le maille primitive est un rhomboèdre aigu, contenant deux unités ioniques de $CaCO_3$. Elle possède un faciès cubique [Gal et al., 1996] (Figure 2.6) ou de plaquettes [Beck and Andreassen, 2012] (Figure 2.7) selon les conditions de précipitation. Elle est la forme la moins soluble donc la plus stable sur toute la gamme de température, c'est pourquoi elle est rencontrée plus fréquemment que les autres polymorphes.



FIGURE 2.6 – Image MEB de la calcite cubique [Beck and Andreassen, 2012]



FIGURE 2.7 – Image MEB de la calcite plaquette [Beck and Andreassen, 2012]

L'aragonite peut se trouver sous forme d'aiguilles [Wang et al., 1999] (Figure 2.8) ou de boules hérissées (Figure 2.9). Elle tend à précipiter pour des conditions de faible sursaturation en carbonate et de forte température (environ 80 ° C) [Kitaruma et al., 2002]. Etant un peu plus soluble que la calcite donc un peu moins stable, elle peut se transformer plus ou moins vite en calcite selon les conditions dans lesquelles elle se trouve [Kitaruma et al., 2002].



FIGURE 2.8 – Image MEB de l'aragonite aiguille [Wang et al., 1999]



FIGURE 2.9 – Image MEB de l'aragonite boule [Kitaruma et al., 2002]

La vatérite est la moins stable des formes anhydres du $CaCO_3$. Elle se présente sous la forme d'aiguilles plutôt trapues, nettement plus que celles de l'aragonite, qui s'articulent, plus qu'elles ne se maclent, soit sous forme de "fleurs" [Gabrielli et al., 1999] (Figure 2.10), soit sous forme de lentilles. Ces formes "nettes" découlent de cristallisations relativement lentes, en milieu pur. Dans les cristallisations plus rapides, ou avec des modificateurs de faciès, les cristaux "dégénèrent" jusqu'à former des sphérolithes [Beck and Andreassen, 2012] (Figure 2.11). C'est ce faciès sphérique qui va nous intéresser.



FIGURE 2.10 – Image MEB de la vatérite fleurs [Gabrielli et al., 1999]



FIGURE 2.11 – Image MEB de la vatérite sphérique [Beck and Andreassen, 2012]

Nous ne nous intéresserons pas aux formes hydratées car elles présentent des faciès similaires aux formes anhydres et ne sont pas suffisamment stables pour être conservées en suspension. Dans le paragraphe suivant, nous reprendrons les conditions de précipitation de R.Beck [Beck and Andreassen, 2012] et présenterons les méthodes de synthèse des différents faciès.

2.3.2 Synthèse des différents faciès de carbonate de calcium

Dispositif expérimental

Afin de réaliser la précipitation dans des conditions optimales, un réacteur agité à double enveloppe a été utilisé. Une turbine à 4 pales inclinées à 45 ° a été employée car il permet d'avoir un compromis entre cisaillement et recirculation convenable pour des précipitations. (Figures 2.13 et 2.14).



FIGURE 2.12 – Photo du mobile d'agitation



FIGURE 2.13 – Schéma du précipitateur



FIGURE 2.14 – Photo du module de précipitation

La température du réacteur est régulée par un cryostat et contrôlée par une sonde Pt100 placée à l'intérieur du milieu réactionnel. Les solutions sont préalablement chauffées ou refroidies à la température de réaction avant mise en contact. Une pompe Stepdos permet l'introduction des réactifs à de petits débits.

Conditions de précipitation

Le tableau suivant 2.16 récapitule les principales conditions de précipitation en fonction des faciès recherchés. Ainsi, quatre faciès peuvent être obtenus en reprenant les conditions de précipitation proposées par R.Beck [Beck and Andreassen, 2012]. Une autre méthode pour la synthèse d'aragonite est proposée par Wang et al [Wang et al., 1999].

| Elaco: | Dánatif 1 | Dánatif 9 | Dánatif 2 | Acitation | E | Dabit d'addition | Temps de ré- | Facida formá |
|--------|--|--|-----------|-------------|-------------------------|------------------|--------------|-------------------|
| Treet | | TRACTE 7 | Inequil O | Aguaului | 1 | | action | |
| - | $Na_2CO_3 0,2M$ | $CaCl_2 0, 2M$ | | 300 t/min | $10~^{\circ}\mathrm{C}$ | Instantané | 22h | Calcite cubique |
| ن ا | $L_{i_2}CO_{i_1} 0.0 \text{ mol} 1.8\Gamma$ | $C_{\alpha}C_{1,2}^{\alpha}$ 1M 0.1L | LiCl 6M, | 2000 + /min | ر ۲۰ | Inctantaná | бЛh | Calcite pla- |
| 1 | <i>L¹</i> 2003 0,2 muu, 1,01 | $Cu C^{\prime} $ | 0,1L | | C F | ATTERATIONCITT | IIEA | quettes |
| 5 | Med OD A | | | 2000 + /min | U ° U 6 | Ingtantaná | 0.95b | Vatérite sphé- |
| r v | $M_2 \cup \cup_3 \cup_2 \cup_1$ | $\bigcup_{n \in \mathbb{N}} \bigcup_{n \in \mathbb{N}} \bigcup_{$ | | | 200 | THEFT | U,2011 | rique 7-8 μ m |
| | | $MC 0 T D^{2} D$ | | 500 + /min | | 100mT /h | o rh | Aragonite ai- |
| ۲ | $1^{1} u_{2} \cup \bigcup_{3} U_{3} \to U_{1}$ | $\bigcirc u \bigcirc v_2 \bigcirc v_2 $ | | | | | пою | guilles |
| | | | | | | | | |

TABLE 2.16 – Récapitulatif des conditions de synthèse des polymorphes du carbonate de calcium

| Facteur de forme volumique expéri- mental | 0,80 | Non mesuré | 0.92 | 0,17 |
|---|---------------|---------------|---------------|----------------|
| ur de vo- ique | | | | |
| Facte forme lumiq théori | 0,81 | $0,46^{(1)}$ | - | $0,29^{(1)}$ |
| Ecart-type | $1,6~\mu m$ | $0,5 \ \mu m$ | $1,4~\mu m$ | $5,8 \ \mu m$ |
| ECD | $9,6 \ \mu m$ | $3,2 \ \mu m$ | $6,0 \ \mu m$ | $17,6 \ \mu m$ |
| Nombre de particules analysées | 6384 | 3226 | 1436 | 516 |
| Faciès | Cubique | Plaquettes | Sphérique | Aiguille |
| Essai | | 2 | c: | 4 |

TABLE 2.17 – Caractéristiques physiques des particules de carbonate de calcium synthétisées

 $^{(1)}$ La valeur théorique des facteurs de forme volumique pour les plaquettes est calculée pour des dimensions de $L_o = 15 \mu m$, $l_a = 1 \mu m$ et $e_p = 0, 77 \mu m$. Pour les aiguilles, le ratio théorique $\frac{L_a}{l_a} = 10$.

2.3.3 Résultats des synthèses, caractérisation des solides

Les formes cristallines synthétisées sont expertisées par imagerie MEB. Un logiciel d'analyse d'image (INCAFuture) permet d'obtenir une distribution granulométrique ainsi qu'une distribution de facteur de forme pour une forme cristalline donnée. Ces données sont essentielles et elles seront par la suite utilisées dans le modèle mathématique. Elles se basent sur une utilisation du diamètre équivalent circulaire, que nous allons redéfinir.

Définition et calcul des caractéristiques de la distribution en taille des particules

Les méthodes granulométriques permettent d'accéder directement à une dimension de la particule, à une surface, une surface projetée ou un volume. Dans notre cas, c'est la surface projetée (A_p) qui est mesurée. Il est alors possible de tracer le disque de même surface. Le diamètre équivalent circulaire ECD est calculé au moyen de l'équation 2.14.

$$ECD = \sqrt{\frac{4A_p}{\pi}} \tag{2.14}$$





A partir de ce diamètre équivalent, le volume de la particule est calculé par l'équation 2.15:

$$V_{part} = \frac{\pi (ECD)^3}{6}$$
(2.15)

Le volume d'environ un millier de particules est ainsi calculé. Ces données sont regroupées par classes. Une distribution granulométrique en volume est ainsi obtenue. Deux lois vont être utilisées dans ces travaux.

Certaines distributions présentées peuvent être convenablement modélisées par une loi normale. Cette modélisation est importante car ce sont les paramètres de la loi normale qui seront utilisés dans le modèle pour simuler la distribution. L'équation 2.16 rappelle l'expression mathématique de la densité de probabilité d'une loi normale pour une population de particules de diamètre D:

$$f(D) = \frac{1}{\sigma_t \sqrt{2\pi}} exp(-\frac{(D - D_{dist})^2}{2\sigma_t^2})$$
(2.16)

avec σ_t et D_{dist}) l'écart-type et la taille moyenne de la distribution. D'autres distributions seront modélisées par une loi log-normale. L'équation 2.17 rappelle l'expression mathématique de la densité de probabilité d'une loi log normale :

$$f(D) = \frac{1}{D.\sigma_t \sqrt{2\pi}} exp(-\frac{(ln(D) - D_{dist}))^2}{2\sigma_t^2})$$
(2.17)

avec σ_t et D_{dist}) l'écart-type et la taille moyenne du logarithme néperien de D. Les facteurs de forme sont calculés à partir des mesures de surface et du calcul du volume des particules.

Pour rappel, le facteur de forme volumique se calcule selon l'équation 1.2 :

$$\phi_V = \frac{\pi D_v^2}{A_{part}} \tag{2.18}$$

où A_{part} représente l'aire réelle de la particule. L'expression 2.18 considère dans notre cas la surface réelle de la particule qui n'est pas accessible avec les moyens de mesure de l'étude. L'accessibilité par la mesure de l'aire projetée permet d'écrire l'équation suivante :

$$\phi_V = \frac{\pi D_v^2}{4A_p} \tag{2.19}$$

Le facteur de forme volumique sera utilisé dans cette partie pour comparer la forme de la particule analysée à la sphère et dans la partie 2.4. pour simuler l'écoulement lors de la filtration.

Cas du faciès cubique

Les cubes sont formés à partir de carbonate de sodium et de chlorure de calcium [Beck and Andreassen, 2012]. Une visualisation MEB du solide synthétisé est proposée par la Figure 2.16.



FIGURE 2.16 – Imagerie MEB de la forme calcite cubique du carbonate de calcium synthétisée (essai 1)

Les deux planches obtenues à deux niveaux de grossissement font apparaître des cubes de faces irrégulières dont les arêtes mesurent environ $10\mu m$. Le graphique suivant indique la répartition granulométrique du faciès cubique obtenue par analyse d'image sons INCA-Future :



 $\label{eq:FIGURE 2.17-Distribution en taille de particule du faciès cubique synthétisé : distribution volumique selon le diamètre équivalent circulaire$

Les cubes synthétisés sont donc d'un diamètre circulaire équivalent de 9,6 μm . L'écarttype de la distribution est de 1,6 μm .

La distribution du facteur de forme volumique calculée est présentée par la figure 2.18 :



FIGURE 2.18 – Distribution en nombre du facteur de forme volumique mesuré des cubes synthétisés

La valeur moyenne de la distribution est de 0,80 avec un écart-type de 0,14. Cette valeur est assez proche de la valeur théorique de 0,81 qui correspond à des cubes parfaitement réguliers (arêtes des cubes toutes identiques). Les observations qualitatives (MEB) et quantitatives nous permettent de considérer que le faciès de ces particules est représentatif d'un faciès cubique.

Cas du faciès sphérique

Les sphères sont formées à partir de carbonate de potassium et d'acétate de calcium. Une visualisation par MEB du solide synthétisé est proposée en Figure 2.19.



FIGURE 2.19 – Imagerie MEB de la forme vatérite sphérique du carbonate de calcium synthétisée (essai 3)

Les sphères ont un diamètre d'environ $6\mu m$. Une nanoporosité intraparticulaire ouverte importante en surface des sphères peut être observée. Elles possèdent donc un caractère rugueux. Cependant, la taille des pores est si petite qu'ils ne présenteront aucun impact sur la filtration, étant incapables d'absorber du liquide aux pressions mises en jeu. Le graphique suivant présente la répartition granulométrique mesurée :



FIGURE 2.20 – Distribution en taille de particule du faciès sphérique synthétisé : distribution volumique selon le diamètre équivalent circulaire

La modélisation par une loi normale est proposée et ajustée à la distribution mesurée.

Les sphères synthétisées ont une taille moyenne de 6,0 μm . L'écart-type de la distribution est de 1,4 μm .

Une distribution du facteur de forme volumique est calculée à partir des mesures par analyse d'image et présentée en Figure 2.21 :



FIGURE 2.21 – Distribution du facteur de forme volumique mesuré des sphères synthétisées

La valeur moyenne de la distribution des facteurs de forme volumique est de 0,92. Ceci

traduit la proximité du faciès synthétisé avec la sphère, pour laquelle le facteur de forme volumique est de 1. Les conditions de synthèse sont donc satisfaisantes pour l'étude de la résistance spécifique à l'écoulement au sein d'un solide composé de particules sphériques.

Cas du faciès plaquettaire

Les plaquettes sont synthétisées à partir de carbonate de lithium et de chlorure de calcium, en présence de chlorure de lithium qui joue le rôle de modificateur de faciès. Une visualisation MEB du solide synthétisé est proposée par la Figure 2.22.



FIGURE 2.22 – Imagerie MEB de particules de calcite présentant un faciès plaquettaire (essai 2)

Les particules formées sont très petites (de l'ordre de 3 μm de longueur) et très fines. La finesse des particules n'a pas permis de réaliser l'analyse d'images, nécessaire à la détermination du facteur de forme. Les traitements aux ultrasons avant l'imagerie MEB cassaient les particules faussant ainsi le résultat.

Néanmoins, le faciès plaquette peut également être obtenu lors de la synthèse de l'oxalate d'uranium VI, qui est un autre produit modèle au laboratoire LGCI. L'expertise MEB du solide synthétisé est proposée par la Figure 2.23 :



FIGURE 2.23 – Imagerie MEB de l'oxalate d'Uranium VI

Le graphique suivant indique la répartition granulométrique de l'oxalate d'Uranium VI produit :



 $\label{eq:FIGURE} FIGURE 2.24 - Distribution en taille de particules du faciès plaquettaire synthétisé : distribution volumique selon le diamètre équivalent circulaire$

Les plaquettes formées sont donc d'une taille moyenne de 14, $5\mu m$ et sont plus épaisses que celles formées par précipitation du carbonate de calcium. Elles restent cependant assez agglomérées. L'écart-type de la distribution est de 6, $6\mu m$. La loi log normale permet un meilleur ajustement à la distribution mesurée que la loi normale à cause de l'étalement vers les petites et grandes tailles. Une mesure du facteur de forme volumique va confirmer la présence du faciès plaquette :



FIGURE 2.25 – Facteur de forme volumique mesuré du faciès plaquettaire synthétisé

Le facteur de forme volumique moyen des particules est de 0,43, proche de la valeur théorique de 0,46.

Cas du faciès aiguilles

Les aiguilles synthétisées à partir de carbonate de sodium et de chlorure de calcium sont observées par MEB 2.26 :



FIGURE 2.26 – Imagerie MEB de la forme aragonite du carbonate de calcium synthétisé (essai 4)

Les aiguilles formées sont plutôt épaisses et s'apparentent plutôt à des bâtonnets. La figure 2.27 présente la répartition granulométrique de ces particules :



FIGURE 2.27 – Distribution en taille de particules du faciès aiguille synthétisé : distribution volumique selon le diamètre équivalent circulaire

Les aiguilles synthétisées possèdent une taille moyenne de 17, $6\mu m$. L'écart-type de la distribution est de 5, $8\mu m$. La distribution présentée peut être convenablement modélisée par une loi log normale. La distribution du facteur de forme volumique est présentée Figure 2.28 :



FIGURE 2.28 – Distribution du facteur de forme volumique de la forme aragonite synthétisée

La distribution de facteur de forme volumique mesuré a une valeur de 0,17. Il est caractéristique de particules allongées comme attendues. Les particules synthétisées sont proches de bâtonnets. Leur faciès est satisfaisant pour représenter un faciès de type aiguille pour la suite de l'étude.

2.3.4 Conclusion sur les synthèses

Les formes synthétisées correspondent à celles attendues pour les sphères et les cubes. Les aiguilles formées présentent un facteur d'allongement plus réduit que souhaité mais demeurent tout de même un faciès pertinent pour l'étude. Les plaquettes de carbonate de calcium inexploitables par analyse d'images seront remplacées dans l'étude par un autre produit présentant un faciès lui aussi plaquettaire.

2.4 Comparaison expérience-simulation

2.4.1 Mesure des caractéristiques du gâteau et des résistances spécifiques pour les particules $CaCO_3$

Le dispositif expérimental présenté en 2.1. est utilisé pour mesurer la résistance spécifique à l'écoulement de chaque faciès synthétisé présenté en 2.2. Les mesures ont été réalisées dans l'ethanol à 99 % afin d'éviter les phénomènes de dissolution/reprécipitation du carbonate de calcium. La cellule utilisée a une surface de filtration de 2.83 cm^2 . Chaque mesure sera effectuée à trois pressions différentes ce qui permettra l'évaluation de la compressibilité. La densité apparente non tassée des lits de poudre et la porosité pour chaque faciès synthétisé ont été mesurées pour une utilisation dans le code de calcul. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant. La porosité est obtenue en mesurant la hauteur finale de gâteau et la masse du gâteau sec et en prenant en compte la masse volumique du cristal de carbonate de calcium (2800 $kg.m^{-3}$).

| Faciès | Masse volumique non | Porosité mesurée | ECD (μm) | $\sigma_t \ (\mu m)$ | CV(%) |
|-----------|------------------------|------------------|---------------|----------------------|----------|
| | tassée (kg. m^{-3}) | | | | |
| Sphères | 488 | 0,68 | 6,0 | 1,4 | $23,\!3$ |
| Cubes | 696 | 0,72 | 9,6 | 1,6 | 16,7 |
| Aiguilles | 454 | 0,78 | 17,6 | 5,8 | $33,\!0$ |

TABLE 2.18 – Tableau récapitulatif des mesures des paramètres physiques des poudres étudiées

Ces mesures seront intégrées dans le code de calcul afin d'effectuer la comparaison entre expériences et simulations.

2.4.2 Comparaison des résistances spécifiques mesurées et simulées

La résistance spécifique à l'écoulement de chaque poudre est mesurée à 1, 3 et 5 bar. Une simulation reprenant les mêmes conditions expérimentales est lancée en parallèle. Les tableaux suivants regroupent les résultats obtenus et l'écart simulation/expérience.

Pour les sphères, avec un facteur de forme volumique mesuré de 0,92 :

| Sphères | Expérience $(10^9 \text{ m.}kg^{-1})$ | Simulation $(10^9 \text{ m.}kg^{-1})$ | Ecart relatif (%) |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| α à 1 bar | 11,5 | 11,3 | 1,8 |
| α à 3 bar | 17,4 | 18,4 | 5,4 |
| α à 5 bar | 22,1 | 21,7 | 1,8 |
| Compressibilité | 0,40 | 0,42 | 4,8 |

TABLE 2.19 – Comparaison mesure-simulation pour les sphères de $CaCO_3$

Les valeurs simulées ont été calculées grâce à l'expression 2.2. Pour les cubes, avec un facteur de forme volumique mesuré de 0,80 :

| Cubes | Expérience $(10^9 \text{ m.}kg^{-1})$ | Simulation $(10^9 \text{ m.}kg^{-1})$ | Ecart relatif (%) |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| α à 1 bar | 2,71 | 2,87 | 5,6 |
| α à 3 bar | 4,56 | 4,68 | 2,5 |
| α à 5 bar | 5,81 | 5,89 | 1,4 |
| Compressibilité | 0,47 | 0,44 | 6,4 |

TABLE 2.20 – Comparaison mesure-simulation pour les cubes de $CaCO_3$

Pour les aiguilles avec un facteur de forme volumique mesuré de 0,17 :

| Aiguilles | Expérience $(10^9 \text{ m.} kg^{-1})$ | Simulation $(10^9 \text{ m.}kg^{-1})$ | Ecart relatif $(\%)$ |
|------------------|--|---------------------------------------|----------------------|
| α à 1 bar | 1,42 | 1,42 | 0 |
| α à 3 bar | 3,79 | 3,92 | 3,3 |
| α à 5 bar | 6,43 | 6,29 | 2,2 |
| Compressibilité | 0,93 | 0,92 | 1,1 |

TABLE 2.21 – Comparaison mesure-simulation pour les aiguilles de $CaCO_3$

La comparaison modèle/expérience est satisfaisante pour les 3 faciès étudiés. Il reste à déterminer si l'utilisation du modèle sur un cas industriel permet une modélisation convenable du phénomène de filtration.

L'influence du facteur de forme et du diamètre est significatif. En effet, ces deux paramètres vont augmenter la résistance spécifique à l'écoulement lorsqu'ils diminuent. Plus la particule est petite, plus la résistance spécifique sera élevée. De même, plus la particule sera éloignée de la sphère, plus la tortuosité des chemins d'écoulement sera élevée, et la résistance spécifique accrue.

2.4.3 Comparaison des grandeurs physiques

La corrélation modèle/expérience est satisfaisante sur la valeur de la résistance spécifique à l'écoulement. Il faut maintenant vérifier que les grandeurs physiques comme le volume de filtrat recueilli sont bien modélisées. Pour cela, l'étude sera centrée sur le suivi de l'évolution du volume de filtrat recueilli en fonction du temps sur le faciès cubique à 5 bars.

La courbe suivante présente l'évolution expérimentale et simulée du volume de filtrat recueilli en fonction du temps pour l'expérience précisée au-dessus :



FIGURE 2.29 – Comparaison simulation/expérience du volume de filtrat recueilli en fonction du temps sur une suspension de calcite cubique à 5 bar

La courbe simulée entre dans le domaine d'incertitude $[V_{mes-}; V_{mes+}]$ de la courbe expérimentale (manipulation répétée 3 fois, écart-type de 0,8mL). Les résultats du calcul sont donc représentatifs de la mesure.

2.4.4 Application au cas industriel d'un oxalate d'Uranium

Les données granulométriques de la suspension d'oxalate d'Uranium VI ont été présentées dans le paragraphe 2.3.3. Leur faciès plaquettaire va entraîner un facteur de forme volumique éloigné de 1. Sa valeur est de 0,43. La valeur de porosité mesurée est de 0,52. Ici, les mesures de filtrabilité sont réalisées dans le milieu de précipitation (eaux mères oxaliques).

Le tableau suivant représente les valeurs expérimentales et simulées obtenues sur cette suspension :

| Plaques | Expérience $(10^9 \text{ m.}kg^{-1})$ | Simulation $(10^9 \text{ m.}kg^{-1})$ | Ecart relatif (%) |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| α à 1 bar | 19,1 | 19,3 | 1,0 |
| α à 3 bar | 39,2 | 40,8 | 3,9 |
| α à 5 bar | 59,4 | 57,8 | 2,7 |
| Compressibilité | 0,69 | 0,68 | 1,4 |

TABLE 2.22 – Comparaison mesure-simulation pour la suspension d'oxalate d'Uranium VI

La comparaison est satisfaisante avec un écart simulation/expérience ne dépassant pas 4%.

Au niveau de l'évolution du volume de filtrat recueilli en fonction du temps, le graphe (Figure 2.30) montre une excellente prédiction par le modèle :



FIGURE 2.30 – Comparaison simulation/expérience du volume de filtrat recueilli en fonction du temps sur une suspension d'oxalate d'Uranium VI à 5 bar

Le modèle a été confronté à un cas industriel d'un solide synthétisé pour l'industrie nucléaire. L'approche théorique a parfaitement répondu à la problématique de départ et permet de prédire le comportement des suspensions à la filtration en connaissant les caractéristiques géométriques et de faciès des particules.

2.5 Conclusions sur les évaluations macroscopiques de la construction du gâteau

Dans ce chapitre, le but était de mettre en place un modèle de prévision de la résistance spécifique à l'écoulement en partant uniquement des caractéristiques physiques intrinsèques au solide. La démarche contient une partie expérimentale et une partie simulation.

La démarche expérimentale a été possible grâce à l'existence d'un appareil simple de mesure de résistance spécifique à l'écoulement. Ce minitest de filtrabilité développé au CEA permet une mesure rapide et fiable de la résistance spécifique à l'écoulement. De plus, la faible consommation de matière en fait un outil appréciable en R&D.

Afin d'étudier l'influence du faciès de la particule sur la résistance spécifique à l'écoulement, il a fallu trouver un solide modèle, simple à synthétiser et possédant plusieurs faciès bien différenciés. Le carbonate de calcium a été choisi suite à une étude bibliographique. Ce dernier possède la faculté d'avoir 4 faciès facilement synthétisables, une toxicité inexistante et des conditions de synthèse présentant peu de risques. Quatre polymorphes ont ainsi été synthétisés présentant des faciès sphérique, cubique, plaquettaire et bâtonnet. Une analyse d'images a été réalisée sur chaque poudre synthétisée afin d'en avoir la distribution granulométrique précise ainsi qu'un facteur de forme volumique caractérisant la particule.

En parallèle, un modèle a été développé pour répondre au problème de l'analyse de la résistance spécifique à l'écoulement de produits très toxiques ou extrêmement couteux. En effet, pour ces derniers, l'industriel préfèrera avoir recours à une modélisation fiable plutôt que réaliser la mesure. Pour cela, le modèle proposé se base sur 3 hypothèses purement physiques. Le modèle de Kozeny-Carman, avec prise en compte du facteur de forme volumique, est utilisé pour sa simplicité de mise en oeuvre et sa forte représentativité des suspensions industrielles. Un modèle d'additivité des résistances spécifiques est proposé et validé pour des particules sphériques calibrées afin de tenir compte de la polydispersité de la distribution granulométrique des suspensions. Enfin, une relation empirique permettant l'accès au coefficient de compressibilité est établie. Cette dernière se base sur les considérations purement physiques de la suspension que sont la porosité du gâteau et le coefficient de variation de la distribution granulométrique des particules.

Ce modèle est confronté à des mesures réalisées sur les solides modèles de carbonate de calcium. La correspondance entre les mesures expérimentales et les calculs au niveau de la résistance spécifique à l'écoulement est satisfaisante. La comparaison du volume de filtrat recueilli en fonction du temps mesuré et modélisé traduit la fidélité du modèle à l'expérience. L'application sur un cas industriel d'oxalate d'Uranium VI confirme la justesse du code de calcul développé dans le cadre de cette thèse.

Le modèle proposé permet donc une évaluation macroscopique de l'aptitude à la filtration d'une suspension avec, en données d'entrée, des paramètres physiques tels que le diamètre moyen et l'écart-type de la distribution. Il permet, entre autre, de prédire la valeur de la résistance spécifique à l'écoulement et le coefficient de compressibilité. Ce code offre donc à l'industriel une solution pratique pour choisir l'appareil de séparation solide-liquide le plus adapté à la suspension étudiée.

Chapitre 3

Drainage et optimisation de l'étape de filtration : calculs de temps de drainage et de taux de solvant résiduel

La partie précédente est axée autour du développement d'un modèle de filtration et a permis de simuler la valeur de la compressibilité et de la résistance à l'écoulement à partir de propriétés physiques du solide (dispersion granulométrique, faciès,...). Ce chapitre concerne plus particulièrement l'opération consécutive à la filtration qu'est le drainage. Dans un premier temps, l'importance de cette problématique est expliquée dans le contexte de la chaîne solide. Ensuite, une présentation et une utilisation du modèle de drainage développé dans l'ouvrage de Wakeman et Tarleton [Tarleton and Wakeman, 2007b] sera réalisée.

3.1 Problématiques d'optimisation : taux de solvant résiduel limite et temps optimums

Le transfert d'un solide au sein d'une unité industrielle peut se révéler problématique si le taux de solvant résiduel en fin de filtration du produit n'est pas suffisamment faible. La figure suivante révèle des différences de comportement selon le taux de solvant résiduel du solide (Figure 3.1) obtenus avec de l'oxalate de cerium dans de l'eau.



FIGURE 3.1 – Différents comportements selon le taux de solvant de la suspension

Dans le cas idéal, le taux de solvant résiduel doit être suffisamment bas pour que le solide se comporte comme un solide granulaire. Cependant, deux autres comportements ont pu être observés : le solide devient collant entre deux valeurs de taux de solvant résiduel de transition (H_1 et H_2 , voir Figure 3.1). L'obtention de ces deux valeurs seuil de taux de solvant résiduel est très importante pour guider le procédé de filtration et gérer les problèmes de transférabilité dûs à un solide trop humide. Une approche rhéologique a permis d'étudier précisément l'influence du taux de solvant résiduel sur le caractère viscoélastique du matériau pour définir la valeur seuil H_1 de taux de solvant résiduel, en dessous de laquelle la transférabilité du gâteau est acquise.

Deux paramètres peuvent alors être étudiés : le temps de drainage requis pour atteindre un taux de solvant résiduel fixé et le taux de solvant résiduel minimal atteignable en un temps fixé, dans des conditions de filtration et drainage données. Les deux facteurs ont été modélisés grâce à une démarche présentée par Tarleton et Wakeman [Tarleton and Wakeman, 2007b]. Des surfaces de réponse de ces deux paramètres en fonctions des pressions de travail sont présentées afin de dégager un optimum de temps de cycle ou de taux de solvant résiduel.

3.2 Détermination du taux de solvant résiduel cible et transférabilité par une approche rhéologique

Tout d'abord, il faut déterminer la valeur du taux de solvant résiduel de transition entre le solide collant et le solide transférable H_1 . S'agissant d'une problématique d'écoulement, une méthode rhéologique a été développée pour définir cette valeur, qui deviendra une donnée cible dans le procédé. Il convient toutefois de détailler les principes généraux de la rhéologie en milieu granulaire par la prise en compte des interactions solide-solide. Le choix de la méthode de mesure sera également présenté.

3.2.1 Principes généraux de la rhéologie en milieu granulaire

Les pâtes granulaires sont définies comme étant des suspensions concentrées de particules, composées uniquement d'une phase liquide et d'une phase solide [Ancey et al., 1999]. Elles ont des applications importantes dans différentes étapes de procédé, notamment lors de la conception, préparation et production de béton, ciment, peinture, encre et pâte alimentaire.

La méthode développée dans les paragraphes suivants s'appuie sur la mesure de viscosité de milieux granulaires. La viscosité est à relier avec la discontinuité du champ de vitesse lorsqu'une contrainte est appliquée à un milieu. Le champ de vitesse dans un fluide est perturbé en présence de particules indéformables.



FIGURE 3.2 - Profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement simple entre deux plans parallèles

Cette perturbation de champ induit par la suite une dissipation d'énergie supplémentaire et une augmentation de la viscosité du fluide. La présence de nombreuses particules rend la mesure de viscosité difficile à mettre en place avec une mauvaise répétabilité. Cependant, cette mesure de viscosité est primordiale pour notre étude puisqu'elle va définir les domaines de comportement du gâteau humide. Pour garantir la meilleure répétabilité possible, il est important de maîtriser et de choisir la géométrie du mobile de mesure et la préparation de l'échantillon les plus adaptés.

3.2.2 Présentations et choix des mobiles de mesure

Les mesures rhéologiques se font principalement grâce à un rhéomètre. Cet appareil consiste à appliquer une contrainte afin de mesurer la réponse sous forme de cisaillement. Différents mobiles peuvent être utilisés pour appliquer la contrainte. Dans cette partie, trois différentes géométries parmi les géométries classiques employées en rhéologie seront présentées : géométrie plan-plan, géométrie Couette cylindrique et géométrie vane.

Géométrie plan-plan

La géométrie plan-plan est composée de deux plaques horizontales parallèles qui sont séparées par un entrefer e. Cet entrefer est ajustable en fonction du diamètre de particule à analyser. En pratique, ces deux plaques sont des disques coaxiaux. Le rayon du disque supérieur est noté R_{sp} et la distance à l'axe de rotation est notée r_{sp} . Le disque supérieur tourne à une vitesse de rotation N_r . La configuration d'une géométrie plan-plan est représentée sur la Figure 3.3.



FIGURE 3.3 – Géométrie plan-plan

Le taux de cisaillement du fluide ou gradient de vitesse décrit la variation spatiale dans l'écoulement de la vitesse du fluide à l'intérieur de l'entrefer. Il dépend de r_{sp} . Ainsi pour un entrefer *e* constant, le taux de cisaillement est décrit par l'expression suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi r_{sp} N_r}{e} \tag{3.1}$$

La contrainte σ_{xy} représente la force exercée par unité de surface. Elle reste constante verticalement dans le fluide mais elle varie en fonction de r_{sp} . Lorsque $r_{sp} = R_{sp}$, la contrainte σxy s'écrit [Macosko, 1994] :

$$\sigma_{xy}(r_{sp} = R_{sp}) = \frac{2M_c}{\pi R_{sp}^3} \tag{3.2}$$

L'expression de σ_{xy} fait intervenir M_c qui est le couple de force appliqué au plan supérieur. Il s'agit d'une contrainte apparente, la viscosité mesurée avec cette expression est donc la viscosité apparente . Des taux de cisaillement élevés peuvent être obtenus en augmentant la vitesse de rotation ou en diminuant l'entrefer. Les effets de bord et le réchauffement du fluide peuvent être également limités en opérant à un entrefer faible [Cox and Macosko, 1974]. La géométrie plan-plan est souvent utilisée pour des solutions de polymères à haute température ou de verre fondu.

Il est possible de travailler avec une contrainte constante au sein du matériau en utilisant un mobile de mesure cône-plan. Dans le cas des systèmes granulaires, la difficulté est de conserver la pâte entre les deux disques. Pour ce faire, du papier de verre peut être collé aux plaques de la géométrie plan-plan. Cette méthode sera utilisée pour comparer les répétabilités des mesures entre les différentes géométries.

Géométrie Couette Cylindrique

La géométrie Couette cylindrique contient deux cylindres coaxiaux. Le rayon intérieur est noté R_A et le rayon extérieur est noté R_B ($R_B > R_A$). Le cylindre à l'intérieur tourne à une vitesse de rotation N_r , tandis que le cylindre à l'extérieur reste immobile. Les deux cylindres sont séparés par un entrefer e avec $R_B - R_A = e$. La hauteur du cylindre est notée h_c . La distance à l'axe est désignée r_a ($R_B > r_a > R_A$). La configuration d'une géométrie Couette cylindrique est représentée sur la Figure 3.4.



FIGURE 3.4 – Géométrie Couette cylindrique

En supposant comme hypothèse que l'entrefer est étroit ($e = R_B - R_A$; $\frac{e}{R_A} \ll 1$), le couple de force M_c est relié à la contrainte par la relation suivante :

$$\sigma_{xy} = \frac{M_c}{2\pi R_A^2 h_c} \tag{3.3}$$

Dans cette expression, M_c est le couple appliqué. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, quant à lui, est relié à la vitesse de rotation par un coefficient qui dépend de la géométrie du rhéomètre [Cox and Macosko, 1974] :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi R_A N_r}{R_B - R_A} \tag{3.4}$$

En pratique, ces expressions sont utilisées pour étalonner le rhéomètre avec un entrefer faible : les deux coefficients de proportionnalité sont déterminés, puis, les effets de bord et les imperfections mécaniques ou géométriques du rhéomètre sont pris en compte avec des ajustements pour un fluide newtonien.

Ces expressions donnent la viscosité du fluide mesurée en supposant que l'entrefer est faible. En faisant cette hypothèse, la vitesse est supposée varier de façon linéaire dans l'expression du taux de cisaillement. De façon plus générale, pour un entrefer quelconque, il faut exprimer la contrainte en fonction du taux de cisaillement et intégrer cette expression pour retrouver la relation finale :

$$\sigma_{xy} = \frac{M_c}{4\pi v_r h_c} \left(\frac{1}{R_A^2} - \frac{1}{R_B^2}\right)$$
(3.5)

Pour un fluide non-newtonien, la viscosité peut dépendre du taux de cisaillement et cette dépendance sera plus ou moins compliquée à étudier selon le fluide. En pratique, cette dépendance sera ignorée et les mêmes expressions seront utilisées pour déterminer la viscosité d'un fluide non-newtonien. La viscosité mesurée est dite «apparente» car la contrainte n'est pas uniforme et elle sera d'autant plus valable que l'entrefer est faible. La géométrie Couette cylindrique est généralement utilisée pour des fluides ayant une viscosité faible, notamment pour une solution diluée de polymère, une solution de surfactant et des suspensions concentrées de particules colloïdales [Kaye and Saunders, 1964].

Géométrie vane – le scissomètre

Da Cruz et al. [Cruz et al., 2002] ont utilisé la géométrie Couette cylindrique avec un «croisillon» («vane» en anglais) comme cylindre tournant pour étudier des mousses et des émulsions (Figure 3.5). Le croisillon, en tournant autour de son axe, décrit un cylindre fictif. Cette géométrie, qui est également nommée le scissomètre, est considérée équivalente à la géométrie Couette cylindrique classique. Elle est de plus en plus utilisée pour étudier des fluides non-Newtoniens [Barnes, 1989].



FIGURE 3.5 – Géométrie vane

Le scissomètre permet de limiter le glissement aux parois, donnant ainsi des résultats plus répétables sur les pâtes granulaires [Cox and Macosko, 1974] [Ancey et al., 1999] [Ancey, 2001]. Le glissement aux parois se traduit par une discontinuité de vitesse près des parois des plaques entre lesquelles le fluide est cisaillé [Guyon et al., 2001] [Huang, 2006]. Lorsqu'une paroi qui se déplace à une vitesse V impose la même vitesse V à la couche de fluide qui lui est directement en contact, le terme de "non-glissement" est employé. Cependant, pour un fluide composé des particules de diamètre important, cette condition est rarement vérifiée et le glissement près des parois est observé. La vitesse mesurée ne correspond plus à la vraie vitesse du fluide.

Revue bibliographique sur le choix du mobile de mesure

Nyugen et Boger ont comparé le scissomètre avec la géométrie plan-plan pour des mesures de contraintes critiques. Pour le scissomètre, ils ont trouvé un coefficient de variation (CV) pour différentes méthodes de l'ordre de 2%. Pour la géométrie plan-plan, un CV de 15% a été observé [Nguyen and Boger, 1992]. Coussot et al. [2002] ont utilisé les géométries plan-plan et scissomètre pour effectuer leurs mesures sur une suspension de bentonite de fraction volumique solide égale à 0,045. Pour limiter le glissement aux parois, ils ont couvert l'intérieur du cylindre et la surface des deux plans par du papier de verre. Cette méthode est utilisée pour atténuer le glissement aux parois [Tiller and Huang, 1961]. Coussot [2002] et Tavernier [2002] ont classé les différentes géométries selon leur domaine d'application. La géométrie plan-plan est adaptée pour un matériau ayant un comportement proche d'un solide, tandis que la Couette cylindrique convient pour un matériau présentant un comportement proche d'un liquide. Le scissomètre, quant à lui, est adapté pour des suspensions concentrées de particules [Tavernier, 2012].

Choix du mobile de mesure

La viscosité a été mesurée à 25°C sur le rhéomètre Anton Paar MCR 301 fonctionnant à taux de cisaillement imposé par le logiciel Rheoplus 32. Plusieurs suspensions d'oxalate de cérium (III) à différents taux de solvant résiduel ont été préparées avec de l'eau déminéralisée. Avant toutes les mesures, la suspension a été agitée pendant au moins 20 minutes avec un barreau aimanté plat afin d'avoir une suspension homogène. Pour la géométrie plan-plan, la mesure a été faite avec un entrefer de 1 mm en faisant varier le taux de cisaillement suivant une progression géométrique de 0 à 200 s^{-1} pendant 150 s.

La géométrie Couette cylindrique est composée d'un grand cylindre fixe de 18 mm en diamètre et un petit cylindre tournant de 16 mm en diamètre. L'entrefer entre les deux cylindres de la géométrie Couette cylindrique est donc de 1 mm. Le partie inférieure du petit cylindre tournant a une forme conique afin de limiter les effets de bord.

Le rayon des pales du scissomètre est de 10 mm. Le rayon de la cellule est de 13,5 mm. L'entrefer entre les pales et la cellule est donc de 3,5 mm.

Toutes les mesures sur les différentes géométries ont été répétées 3 fois avec le même échantillon afin d'évaluer la répétabilité des mesures par la détermination du coefficient de variation. L'échantillon a été agité à l'aide d'une spatule systématiquement entre les mesures afin de limiter la décantation. La viscosité moyenne et l'écart-type associé ont été calculés. Les résultats sont regroupés dans la Figure 3.6.



FIGURE 3.6 – Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ à 30% de taux de solvant résiduel : bleu – plan-plan, vert – Couette cylindrique, rouge – scissomètre

Cette figure montre que la valeur de la viscosité mesurée par la géométrie plan-plan (parallel disk) est supérieure à celles mesurées par la géométrie Couette cylindrique et le scissomètre. Le papier de verre accentue fortement le frottement entre le plan et les particules, augmentant la viscosité mesurée. De plus, la géométrie plan-plan favorise une rupture du gâteau qui ne permet pas de transmettre la contrainte au bas de la couche de suspension. Une légère différence peut être observée entre la viscosité mesurée par le scissomètre (vane) et la géométrie Couette cylindrique (concentric cylinders). Les CV (Coefficients de Variation) associés à chaque géométrie ont été calculés. Ils varient de 53% à 121% pour la géométrie plan-plan. Un CV de 121% a été observé pour un taux de cisaillement de 1 s^{-1} . Ceci montre que la mesure sur la géométrie plan-plan n'est pas répétable et la mesure est d'autant moins fiable lorsque le taux de cisaillement est faible. Sur la géométrie Couette cylindrique, les CV varient de 13% à 60%. Les résultats sont peu répétables. En effet, à 30% de taux de solvant résiduel, des difficultés ont été rencontrées lors du remplissage de l'entrefer. A cause de la présence des particules solides, l'entrefer n'était pas entièrement rempli. Il s'agit du défaut principal de la géométrie Couette cylindrique. Pour limiter ce défaut, le scissomètre est utilisé, c'est la géométrie la plus adaptée pour étudier des pâtes granulaires. Elle facilite le remplissage de la cellule et le glissement aux parois est limité. Les CV associés au scissomètre varient de 0.6%à 15%. En rhéologie des pâtes granulaires, un CV de l'ordre de 10% à 20% est assez fréquent et traduit les nombreuses interactions entre les particules ainsi que les défauts de géométrie. La répétabilité des résultats obtenus grâce au scissomètre est acceptable. Les mesures réalisées sur le scissomètre sont meilleures que celles obtenues avec la géométrie plan-plan car elles présentent une meilleure répétabilité. Ainsi, le scissomètre sera utilisé pour étudier la suspension de l'oxalate de cérium (III). Il faut néanmoins définir l'état et l'histoire de la suspension étudiée. Trois protocoles de mesures seront testés sur le scissomètre et le protocole présentant la meilleure répétabilité sera sélectionné.

3.2.3 Etude du choix du protocole de préparation de l'échantillon

L'histoire de l'échantillon influe grandement sur la qualité de la mesure en termes de représentativité. Ce paragraphe permettra de déterminer le protocole qui induit le moins de dispersion dans les résultats.

Protocole sans précisaillement

Une suspension d'oxalate de cérium (III) à différents taux de solvant résiduel a été préparée dans de l'eau déminéralisée. Avant toutes les mesures, la suspension a été agitée pendant au moins 20 minutes afin d'avoir un milieu uniforme en concentration de solide. Tous les échantillons ont été déposés dans la cellule et la mesure a été faite immédiatement à 25°C en faisant varier le taux de cisaillement suivant une progression géométrique de 0 à 200 s^{-1} pendant 150 s. Toutes les mesures ont été répétées 3 fois avec le même lot afin

d'évaluer la répétabilité des mesures.

Protocole avec précisaillement sans repos

La méthode de précisaillement a consisté à précisailler les échantillons à 50 s^{-1} pendant 100 s. Par la suite, la mesure de la viscosité a été réalisée à 25°C en faisant varier le taux de cisaillement suivant une progression géométrique de 0 à 200 s^{-1} pendant 150 s. Chaque mesure a été répétée trois fois.

Protocole avec précisaillement et repos

La méthode avec précisaillement et repos a consisté à précisailler les échantillons à $50 \ s^{-1}$ pendant 30 s et ensuite les laisser au repos pendant 30 s pour que les structures microscopiques se rétablissent. Puis, la mesure a été faite à 25° C en faisant varier le taux de cisaillement suivant une progression géométrique de 0 à 200 s^{-1} pendant 150 s. Chaque mesure a été répétée trois fois.

Choix du protocole de préparation de l'échantillon

La Figure 3.7 suivante nous montre les variations de la viscosité du gâteau humide à 18 % de taux de solvant résiduel en fonction du taux de cisaillement en utilisant ces trois protocoles.



 $\label{eq:FIGURE 3.7-Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 18\% de taux de solvant résiduel : bleu - sans précisaillement ; rouge - avec précisaillement ; vert - avec précisaillement et repos$

La Figure 3.7 nous montre que les mesures sont assez répétables pour les protocoles avec précisaillement sans repos (rouge) et avec repos (vert). Ceci est logique car les échantillons ont été précisaillés à 50 s^{-1} avant la mesure ce qui orientait les particules avant la mesure. La viscosité mesurée par le protocole sans précisaillement ne correspond pas à celle avec précisaillement. Ceci est d'autant plus notable lorsque le taux de cisaillement imposé est faible. Toutefois, à un taux de cisaillement élevé, les trois protocoles donnent à peu près la même viscosité. D'une manière générale, la viscosité trouvée par les protocoles avec précisaillement sans et avec repos est toujours plus faible que la viscosité mesurée par le protocole sans précisaillement. En effet, lors du précisaillement, les particules solides commençaient déjà à s'organiser et s'orienter dans la direction de l'écoulement. A l'instant initial de la mesure, elles étaient déjà dans une position favorable à l'écoulement. Ceci se traduit donc par une viscosité plus faible aux premiers instants de la mesure. Les écart-types et les CV associés ont été calculés pour les trois protocoles utilisés. A 18% de taux de solvant résiduel, ils varient de 9% à 31% et de 4% à 26% pour le protocole sans précisaillement et avec précisaillement respectivement. Ils varient de 3% à 10% pour le protocole avec précisaillement et repos. Ces résultats montrent que ce protocole avec précisaillement et repos est la méthode la plus répétable. Signalons que cette méthode est la plus utilisée par les auteurs dans la littérature [Coussot et al., 2002] [Cruz et al., 2002]. Elle sera utilisée par la suite sur le scissomètre pour étudier la suspension de l'oxalate de cérium (III). Les différentes approches utilisées pour caractériser notre produit en fonction du taux de solvant résiduel seront présentées dans la partie suivante.

3.2.4 Détermination du taux de solvant résiduel de transition solide granulaire-solide pâteux

La viscosité du mélange liquide-solide est mesurée à plusieurs taux de solvant résiduel. La variation de la viscosité en fonction du taux de solvant résiduel est tracée dans la Figure 3.8.



FIGURE 3.8 – Variation de la viscosité à 46,4 s^{-1} , 96,3 s^{-1} , 167 s^{-1} et 200 s^{-1} en fonction du taux de solvant résiduel sur le scissomètre (avec précisaillement et repos)

La Figure 3.8 montre que la viscosité mesurée diminue en fonction du taux de cisaillement. Cette caractéristique indique que la suspension est rhéofluidifiante. Lors de l'écoulement, les particules s'organisent et s'orientent dans la direction de l'écoulement, ce qui diminue davantage la viscosité mesurée. Dans le procédé, le transfert est opéré à une vitesse de rotation de l'ordre de 1 tour.s⁻¹. Pour une vis sans fin de 10 cm de diamètre et 100 cm en longueur, elle correspond donc à une vitesse de 31 cm.s⁻¹. En prenant un entrefer de 3,5 mm pour le scissomètre, le taux de cisaillement associé est de l'ordre de 90 s^{-1} . La viscosité mesurée pour l'étude sera donc celle se rapprochant le plus de ce taux de cisaillement, qui est de 96,3 s^{-1} . Afin de déterminer le taux de solvant résiduel critique qui caractérise la transition pâteux/liquide, l'allure de la courbe de la Figure 3.8 est analysée et reliée aux observation de la Figure 3.1.Pour des taux de solvant résiduel inférieurs à H_1 , le comportement solide granulaire empêche une mesure correcte. La viscosité mesurée est alors nulle. Lorsque le taux de solvent résiduel augmente, le comportement change et devient celui d'une pâte collante. Pour le taux de solvant résiduel H_1 , qui représente la valeur de transition entre un comportement solide granulaire et une pâte collante, la viscosité atteint son maximum. Lorsque le taux de solvant résiduel croît jusque H_2 , la viscosité diminue pour atteindre une valeur plateau. Pour les taux de solvant résiduel supérieurs à H_2 , le gâteau se comporte comme un liquide et plus le taux de solvant résiduel est élevé, plus la viscosité est faible. Deux valeurs de transitions peuvent ainsi être mises en lumière : H_1 , valeur de la transition solide granulaire-pâte collante qui correspond à la plus forte valeur de viscosité, et H_2 , à la fin du plateau qui représente la transition entre une pâte collante et un comportement liquide. Dans les conditions opératoires proposées, l'allure de la courbe représentant la viscosité en fonction du taux de solvant résiduel est similaire pour les différents taux de cisaillement appliqués. Sur la Figure 3.8, la fin du plateau est atteinte, à un taux de cisaillement de 96,3 s^{-1} , lorsque le taux de solvant résiduel est supérieure à 35 %. Au-dessus de 35 %, la suspension se comporte donc comme un liquide ayant une viscosité faible. En-dessous de 35 %, une augmentation lente de la viscosité peut être observée. Les particules solides sont plus nombreuses et elles commencent à interagir entre elles, empêchant ainsi l'écoulement. Une pâte à forte viscosité commence à être formée. A 16 % de taux de solvant résiduel, deux comportements solide et pâteux ont été observés. Dans la zone non-hydratée, des agrégats solides ont été observés, tandis que dans la zone hydratée, une pâte a été formée (voir la Figure 3.9).



FIGURE 3.9 – Comportements distincts observés à 16% de taux de solvant résiduel : une zone solide et une zone pâteuse

En-dessous de 16% de taux de solvant résiduel, la viscosité commence à décroître. Des agrégats solides sont formés. De l'air est présent entre les agrégats, diminuant la viscosité mesurée (voir la Figure 3.10).



FIGURE 3.10 – Formation des agrégats à 15% de taux de solvant résiduel, présentant une viscosité faible

Deux seuils de taux de solvant résiduel peuvent ainsi être identifiés : au-dessus de $H_2 = 35\%$, une suspension ayant un comportement liquide, en-dessous de $H_1 = 16\%$, des agrégats ayant un comportement solide granulaire.

3.2.5 Conclusion sur l'approche rhéologique

Les valeurs seuils de taux de solvant résiduel correspondant à des transitions de comportement rhéologiques du solide ont été mesurées. La mesure de la viscosité sur le scissomètre a donné plus précisément ces deux taux de solvant résiduel de transition. Le premier taux de solvant résiduel de transition pour l'oxalate de cerium est de 16%. En-dessous de ce taux, les agrégats ayant une viscosité faible se forment. Lorsque le taux de solvant résiduel est supérieur à 35%, la suspension présente un comportement liquide marqué. Cette étude a donc permis de définir un taux de solvant résiduel cible possible à déterminer pour toutes les suspensions. La valeur H_1 , pour l'oxalate de cerium est de 18%. Il s'agit de la valeur maximale de taux de solvant résiduel acceptable pour assurer la transférabilité du solide. Il faudra optimiser les conditions de drainage pour atteindre cette cible.
3.3 Simulation du drainage

Le taux de solvant résiduel cible étant maintenant déterminé, il faut définir une approche permettant d'optimiser les pressions opératoires de filtration et de drainage pour l'atteindre. La méthode se base sur plusieurs études menées depuis les années 1970 et 1980 à partir des travaux de Darcy du 19ème siècle. Ici, le modèle de drainage est présenté en explicitant les hypothèses de travail.

3.3.1 Première équation du modèle : la loi de Darcy

Le modèle de drainage proposé par Wakeman et Tarleton [Tarleton and Wakeman, 2007b] est initialisé par la loi de Darcy.

$$k = \frac{1}{\alpha_{AV}\rho_{SV}(1-\epsilon)} = \frac{\epsilon^3 D^2}{180(1-\epsilon)^2}$$
(3.6)

De cette équation, le diamètre effectif moyen de particules peut être calculé :

$$D_e = \sqrt{\frac{180(1-\epsilon)}{\alpha_{AV}\rho_{SV}\epsilon^3}} = 13, 4\sqrt{\frac{(1-\epsilon)}{\alpha_{AV}\rho_{SV}\epsilon^3}}$$
(3.7)

Le modèle présenté possède les mêmes hypothèses que celles formulées pour la loi de Darcy : le gâteau se présente sous la forme d'un bloc solide parcouru de capillaires cylindriques de diamètre d tous identiques et non connectés, l'écoulement est considéré laminaire et les particules sphériques.

3.3.2 Développements de la modélisation proposée par Wakeman

A partir de cette équation, Wakeman [Wakeman, 1979] propose une corrélation pour calculer la saturation irréductible S_{∞} au sein du gâteau. Le nombre capillaire Ca, défini au paragraphe 1.7.2, est déduit de l'équation 3.9 :

$$S_{\infty} = 0,155(1+0,031Ca^{-0,49}) \tag{3.8}$$

$$Ca = \frac{\epsilon^3 D_e^2(\rho_l g L + \Delta P)}{(1 - \epsilon)^2 L \sigma}$$
(3.9)

Le calcul de la saturation irréductible S_{∞} permet celui de la saturation réduite S_r dont

l'expression est présentée :

$$S_r = \frac{S - S_\infty}{1 - S_\infty} \tag{3.10}$$

Wakeman propose une autre corrélation pour calculer la pression seuil p_b qui représente la pression minimale à appliquer pour débuter la désaturation :

$$p_b = \frac{4, 6(1-\epsilon)\sigma}{\epsilon D} \tag{3.11}$$

A la lumière de ces équations, un travail d'adimensionalisation permet de relier la saturation réduite aux grandeurs présentées ci-avant.

3.3.3 Adimensionnalisation

Le problème peut alors être posé de deux manières différentes : soit le taux de solvant résiduel cible est fixé et l'objectif réside dans la détermination du temps de drainage minimal nécessaire pour l'atteindre, soit le temps de drainage est fixé et dans ce cas l'objectif est de déterminer le taux de solvant résiduel après drainage.

La résolution des équations liées aux lois de Darcy [Wakeman, 1984] permet d'établir une relation entre la saturation réduite S_r et le produit du temps adimensionalisé par la pression adimensionalisée pour chaque grande famille de séparation : filtration sous pression, centrifugation ou sédimentation. Les équations suivantes correspondent aux équations liées à la filtration sous pression et donnent les expressions pour le temps (Θ) et la pression (p^*) adimensionnels.

$$\Theta = \frac{k_{av}p_b}{\mu_l \epsilon (1 - S_\infty)L^2} t_d \tag{3.12}$$

$$p^* = \frac{\Delta P}{p_b} \tag{3.13}$$

avec t_d le temps de drainage. Pour $0,096 \le \Theta p^* \le 2,125$:

$$S_r = \frac{1}{1+1,08(\Theta p^*)^{0.88}} \tag{3.14}$$

Pour 2, $125 \le \Theta p^* \le 204$:

$$S_r = \frac{1}{1+1,46(\Theta p^*)^{0,48}} \tag{3.15}$$

Un abaque (Figure 3.11) peut également donner la correspondance entre saturation

réduite S_r et le produit de temps et de la pression adimensionnels Θp^* . Cette abaque reprend les 2 équations 3.14 et 3.15 :



FIGURE 3.11 – Saturation réduite S_r en fonction du produit temps adimensionnel x pression adimensionnelle Θp^* [Wakeman, 1984]

A partir de cette équation, le temps de drainage t_d ou la saturation réduite S_r permettant de remonter au taux de solvant résiduel H pourront être calculés. Le temps de drainage est obtenu directement alors que le taux de solvant résiduel (ici massique en pourcentage) est calculé, par un bilan sur le liquide, grâce à l'équation suivante :

$$S = S_r (1 - S_\infty) + S_\infty$$
 (3.16)

$$H = 100 \frac{\rho_l S(h\Omega - \frac{c_s V}{\rho_{SV}})}{\rho_l S(h\Omega - \frac{c_s V}{\rho_{SV}} + c_s V)}$$
(3.17)

avec c_s la concentration en solide en $kg.m^{-3}$.

3.3.4 Mise en place de la simulation

Les équations suivantes ont été entrées dans MatLAB et permettent de simuler le drainage connaissant les caractéristiques physiques et la résistance du gâteau. Cette partie, regroupant les résultats de simulation, est séparée en deux : simulation du temps de drainage à taux de solvant résiduel ciblé et simulation du taux de solvant résiduel à temps de drainage fixé. Les simulations ont lieu dans un premier temps sur des sphères de PMMA calibrées de 20 μm dans l'éthanol. Ce paragraphe ne comportera que des modélisations et

des conclusions basées sur ces dernières. La comparaison avec les résultats expérimentaux sera effectuée sur les sphères de $CaCO_3$ au paragraphe 3.5.

Temps de drainage nécessaire pour un taux de solvant résiduel cible

Dans ce paragraphe, le taux de solvant résiduel cible est fixée. Le code donne le temps de drainage nécessaire pour atteindre ce taux de solvant résiduel. Les données suivantes sont intégrées :

| Facteur de forme volu- | 1 |
|------------------------------|---|
| mique, ϕ_V | |
| Pression, P | 1 à 5 bar |
| Diamètre moyen, D | $20 \ \mu m$ |
| Ecart-type de la distribu- | $0,2774~\mu m~({ m soit}~{ m CV}=1,4~\%)$ |
| tion, σ_{t1} | |
| Porosité du lit, ϵ | 0,43 |
| Viscosité, μ | 1,2 mPa.s |
| Masse volumique du liquide, | $0,789 \text{ g.cm}^{-3}$ |
| ρ_l | |
| Masse volumique du lit, | 0.658 g.cm^{-3} |
| $ ho_{Sapp}$ | |
| Surface filtrante, Ω | $0,785 \ cm^2$ |
| Résistance du support, R_s | $1, 0.10^{10} m^{-1}$ |

TABLE 3.1 – Paramètres d'entrée du logiciel pour une simulation pour des particules sphériques monodisperses

L'obtention du temps de drainage nécessaire passe par plusieurs étapes. Le taux de solvant résiduel cible permet d'obtenir la saturation cible S. Les paramètres d'entrée permettent de calculer le nombre capillaire Ca puis la saturation irréductible S_{∞} . La saturation réduite S_r peut ainsi être calculée. L'utilisation de l'abaque permet d'obtenir le produit Θp^* , puis la valeur Θ . De la valeur Θ , le temps de drainage t_d est extrait de l'équation 3.12.

Pour rappel, les valeurs de résistance suivantes ont été mesurées pour la population de particules considérée :

| Pression (bar) | Mesure $(m.kg^{-1})$ |
|-----------------|----------------------|
| 1 | $4,88.10^{9}$ |
| 3 | $8,06.10^9$ |
| 5 | $9,96.10^9$ |
| Compressibilité | $0,\!44$ |

TABLE 3.2 – Mesures de résistances pour une distribution de sphères calibrées de PMMA de 20 μm

La figure 3.13 donne le temps de drainage pour un taux de solvant résiduel cible de 30 % :



FIGURE 3.12 – Surface de réponse du temps de drainage en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, taux de solvant résiduel cible de 30 %, vision 3D



FIGURE 3.13 – Surface de réponse du temps de drainage en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, taux de solvant résiduel cible de 30 %: vision 2D

L'étude de cette figure fait apparaître le temps optimal de drainage sur la suspension étudiée : il se trouve à pression maximale de drainage (ici 5 bar) et à résistance minimale (ici, obtenue à une pression de filtration de 1 bar). Il est de l'ordre de 20 secondes. Le résultat obtenu est conforme aux attentes. Un comportement non-linéaire est observé au centre de la surface. Ce comportement montre l'effet de la compressibilité du gâteau : la porosité interne, en volume ne diminue pas mais les pores deviennent en moyenne plus petits. Le solvant piégé sera alors d'autant plus difficile à éliminer. Le code permet également de déterminer les zones où le taux de solvant résiduel cible est inatteignable. Dans ces zones, la saturation irréductible est supérieure à la saturation ciblée. Le taux de solvant résiduel cible ne peut alors pas être atteint. C'est le cas pour des taux de solvant résiduel cibles inférieurs ou égaux à 22 % (Figure 3.15).



FIGURE 3.14 – Surface de réponse du temps de drainage en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, taux de solvant résiduel cible de 22 %, vision 3D



FIGURE 3.15 – Surface de réponse du temps de drainage en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, taux de solvant résiduel cible de 22 %, vision 2D

La zone en noir correspond au domaine où le taux de solvant résiduel cible ne peut être atteint. Elle correspond à de faibles pressions de drainage. Une augmentation du temps de drainage pour les zones où le taux de solvant résiduel cible peut être atteint est également mise en évidence. Le modèle proposé répond donc de manière cohérente aux considérations expérimentales. Une étude de l'écart modèle-expérience est proposée dans le paragraphe suivant.

Taux de solvant résiduel pour un temps de drainage fixé

A l'inverse du paragraphe précédent, le taux de solvant résiduel est maintenant calculé avec un temps de drainage fixé. Avec les paramètres d'entrée, il est possible de calculer le nombre capillaire puis la saturation irréductible. Il est ensuite possible d'obtenir le temps et la pression adimensionnels. L'utilisation de l'abaque (Figure 3.11) ou des équations 3.14 et 3.15 permet d'obtenir la saturation réduite et enfin calculer la saturation, permettant de remonter au taux de solvant résiduel final du gâteau. La figure 3.16 présente le taux de solvant résiduel en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage pour une population monodisperse de sphères de PMMA de 20 μm et un temps de drainage de 10 minutes.



FIGURE 3.16 – Surface de réponse du taux de solvant résiduel en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, temps de drainage de 10 minutes

La même observation que sur les graphes précédentes peut être effectuée. Le taux de solvant résiduel est maximal à pression de drainage minimale et à résistance maximale. Une augmentation du temps de drainage, à 30 minutes par exemple, réduit globalement le taux de solvant résiduel (Figure 3.17).



FIGURE 3.17 – Surface de réponse du taux de solvant résiduel en fonction de la résistance à l'écoulement et de la pression de drainage, temps de drainage de 30 minutes

La surface de réponse est identique, au niveau du comportement, à celle obtenue avec 10 minutes de drainage. Il n'y a qu'un décalage de valeurs à la baisse. Cela indique que le temps de drainage influe progressivement sur le taux de solvant résiduel, et ce jusqu'à obtention de la saturation irréductible. Il faut alors prévoir un calcul de coût/rentabilité pour trouver le bon compromis entre le taux de solvant résiduel et le temps de drainage optimisé.

3.3.5 Conclusion sur les simulations

Le modèle proposé répond de manière cohérente aux sollicitations. Le taux de solvant résiduel et le temps de drainage sont minimums pour les conditions opératoires déployant le plus d'énergie. A l'inverse, ces deux grandeurs sont maximisées lorsque l'énergie mise en jeu est la plus faible. Ce modèle sera utilisé pour étudier l'influence sur le drainage des différents faciès de carbonate de calcium puis sera confronté aux résultats expérimentaux.

3.4 Etude expérimentale de l'influence du faciès sur le drainage

Un protocole expérimental couplant filtration et drainage a été élaboré afin d'étudier le taux de solvant résiduel du gâteau et d'obtenir la saturation irréductible. Ce protocole est appliqué à tous les faciès de carbonate de calcium synthétisés dans le chapitre 2.

3.4.1 Descriptif du protocole employé

La principale difficulté de cette étude de drainage consiste à assurer une excellente répétabilité sur les mesures pour pouvoir mettre en évidence les phénomènes dûs uniquement au changement de faciès. Le but est alors d'éliminer les éventuels effets de paroi et de ne pas détruire les premières couches du gâteau par la remise en suspension de particules. Il faut également que le drainage soit réalisé de manière identique pour tous les gâteaux. Le protocole présenté ci-dessous permet de garantir une bonne répétabilité de la mesure. Il est réalisé dans une cellule de 1 cm de diamètre et comporte sept étapes. Les trois premières étapes concernent l'opération de filtration. Les étapes 4 et 5 permettent d'assurer une répétabilité correcte. La mesure de drainage est réalisée à la dernière étape. Ce protocole est répété pour chacune des mesures présentées ci-après. Ainsi, chaque mesure de drainage s'effectue sur un gâteau différent, préalablement construit :

- 1) Mise sous pression du réservoir isolé : La suspension est mise sous pression dans le réservoir agité et est isolée de la cellule pour éviter une pré-formation durant la mise sous pression qui prend environ une minute. La concentration en solide est de 30 $g.L^{-1}$. Le volume de suspension est calculé pour avoir un gâteau de 1cm de hauteur. La pression de filtration est alors fixée.
- 2) Construction du gâteau : Le réservoir est alors connecté à la cellule pour que la construction ait lieu à l'aide du dispositif présenté à la figure 2.1.
- 3) Arrêt de la filtration : La filtration est arrêtée et le réservoir remis à la pression atmosphérique dès que la dernière goutte de suspension arrive dans la cellule de filtration.
- 4) Premier drainage et préparation de la percolation : Un drainage de 2 minutes à

1 bar est réalisé. Il a pour objectif d'assurer la répétabilité en ayant toujours en fin de filtration un gâteau qui se trouve à saturation infinie, sans le comprimer ni le sortir de la cellule. Après cette opération, le réservoir est rempli du même volume de filtrat sans solide autre que celui introduit en 1).

- 5) Percolation : Le réservoir est mis sous pression sans être isolé de la cellule.
 La cellule est fermée. La compression de l'air permet d'injecter très lentement du liquide dans le gâteau et ainsi de ne pas altérer les premières couches. Une fois la pression établie, la cellule est ouverte. Le volume de filtrat introduit percole dans le gâteau.
- 6) Drainage : A la dernière goutte de filtrat récupérée, un chronomètre est lancé et le drainage se poursuit pendant 10 minutes. La pression de drainage est ainsi fixée.
- 7) Séchage et mesure du taux de solvant résiduel : Le gâteau est alors débâti et pesé, mis à l'étuve à 70 °C durant 24h puis pesé à nouveau. Le taux de solvant résiduel est alors obtenu par l'équation suivante :

$$H = 1 - \frac{m_s}{m_h} \tag{3.18}$$

Dans un premier temps, la répétabilité du système est testée. L'influence du faciès est étudiée par la suite.

Faciès test : sphères, étude de répétabilité

Une étude de répétabilité est menée sur les sphères calibrées de PMMA de 20 μm . Le protocole présenté est appliqué à des pressions de 1 bar pour le drainage et la filtration. Trois mesures seront présentées. Pour chaque mesure, le volume de filtrat recueilli en fonction du temps, la dérivée temporelle de ce volume en fonction du temps et le taux de solvant résiduel sont recueillis. Les résultats sont présentées dans le tableau et les figures ci-après (Table 3.3, Figure 3.18 et Figure 3.19) :

| Essai | H(%), d = 1 cm |
|-------|-----------------|
| 1 | 22,9 |
| 2 | 23,6 |
| 3 | 23,1 |

TABLE 3.3 – Taux de solvant résiduel d'un gâteau de sphères calibrées de 20 μm après 10 minutes de drainage à ΔP de filtration est de drainage de 1 bar



FIGURE 3.18 – Volume de filtrat recueilli en fonction du temps pour 3 essais de drainage sur des sphères calibrées de 20 μm



FIGURE 3.19 – Dérivée temporelle du volume de filtrat recueilli en fonction du temps pour 3 essais de drainage sur des sphères calibrées de 20 μm

La répétabilité des mesures du taux de solvant résiduel est satisfaisante. L'écart-type du taux de solvant résiduel mesuré est de 0,36 % soit un CV de 1,6 %. Les courbes présentées montrent également la répétabilité du phénomène étudié notamment pour le temps d'obtention du plateau correspondant à la fin de la percolation. Les pentes différentes correspondent à de légers écarts sur la résistance à l'écoulement, qui influent sur la vitesse de percolation. Les dérivées proposées corroborent ce point. Il est toutefois à noter qu'à la fin des expériences, quelques points possèdent une dérivée négative. Cela correspond à une évaporation du filtrat présent dans le bécher qui le recueille. Cette différence sera discutée notamment lorsque nous ferons la comparaison entre les résultats de la simulation et des mesures expérimentales dans le paragraphe suivant.

3.4.2 Résultats expérimentaux : influence du faciès sur le drainage

Le protocole étant répétable, il est appliqué aux différents faciès synthétisés de carbonate de calcium. Les tableaux suivants regroupent les résultats du taux de solvant résiduel et les courbes iso-réponses associées obtenues sur la cellule de 1cm de diamètre pour chaque faciès. Ces dernières sont obtenues en appliquant aux résultats expérimentaux un polynôme de corrélation linéaire. Pour chaque faciès, le logiciel de statistique Lumière effectue une régression polynômiale suivant le modèle quadratique suivant :

$$H = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{12}X_1 X_2$$
(3.19)

Les études expérimentales ont montré que pour chaque faciès, les effets quadratiques et les effets d'interaction pouvaient être négligés sur la base des valeurs numériques des coefficients et de la matrice de régression. Le polynôme de régression est donc du type linéaire suivant :

$$H = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 \tag{3.20}$$

Les coefficients du polynôme de régression proposés pour chaque faciès est exprimé en fonction des variables centrées X_1 pour la pression de drainage et X_2 pour la pression de filtration. Le tableau suivant donne les correspondances entre les variables de pression et les variables centrées :

| Pression (bar) | 1 | 3 | 5 |
|----------------------------|----|---|----|
| Variable centré e X_i | -2 | 0 | +2 |

TABLE 3.4 – Valeur des variables centrées sur le domaine d'expérimentation

Ainsi, pour calculer grâce au polynôme la valeur du taux de solvant résiduel à 1 bar de pression de filtration et de drainage, il faudra utiliser l'équation suivante :

$$H = a_0 + a_1 * (-2) + a_2 * (-2) \tag{3.21}$$

Les valeurs de taux de solvant résiduel après 10 minutes de drainage dans une cellule de 1 cm de diamètre sont présentées dans les tableaux suivants. Pour les sphères :

| Faciès sphérique (Taux de solvant résiduel en $\%$) | | | | |
|--|------|------|------|--|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 | |
| 1 | 23,3 | 18,8 | 9,0 | |
| 3 | 24,0 | 19,8 | 9,7 | |
| 5 | 24,6 | 20,3 | 10,1 | |

TABLE 3.5 – Taux de solvant résiduel d'un gâteau de sphères de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage



FIGURE 3.20 – Courbes iso-réponses du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour les sphères de $CaCO_3$

Pour les particules de faciès cubique :

| Faciès cubique (Taux de solvant résiduel en %) | | | | |
|--|----------|------|------|--|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 | |
| 1 | $21,\!0$ | 14,8 | 9,0 | |
| 3 | | 19,3 | 14,5 | |
| 5 | 31,4 | 25,1 | 18,4 | |

TABLE 3.6 – Taux de solvant résiduel d'un gâteau de cubes de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage



FIGURE 3.21 – Courbes iso-réponses du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour les cubes de $CaCO_3$

| Pour les | particules | de | faciès | aiguille | : |
|----------|------------|---------------|--------|----------|---|
|----------|------------|---------------|--------|----------|---|

| Faciès aiguille (Taux de solvant résiduel en $\%$) | | | | |
|--|------|------|----------|--|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 | |
| 1 | 12,0 | 8,4 | 6,2 | |
| 3 | 21,6 | 18,1 | $15,\!6$ | |
| 5 | 32 | 27,9 | 24,3 | |

TABLE 3.7 – Taux de solvant résiduel d'un gâteau d'aiguilles de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage



FIGURE 3.22 – Courbes iso-réponses du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour les aiguilles de $CaCO_3$

Pour les plaques :

| Faciès plaquettaire (Taux de solvant résiduel en %) | | | | |
|--|-----------|----------|-----------|--|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 | |
| 1 | $34,\!3$ | $32,\!8$ | $_{30,2}$ | |
| 3 | $_{38,2}$ | 36,8 | 34,7 | |
| 5 | 43,0 | 40,2 | 39,1 | |

TABLE 3.8 – Taux de solvant résiduel d'un gâteau de plaquettes de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage



FIGURE 3.23 – Courbes iso-réponses du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour les plaques de $CaCO_3$

Les valeurs des coefficients du polynôme de régression (Equation 3.20) pour les différents faciès sont regroupées dans le tableau suivant :

| Faciès | Facteur de forme | a_0 | a_1 | a_2 | $a_1 + a_2$ |
|--------------|------------------|-------|-------|-------|-------------|
| Sphérique | 0,92 | 17,74 | -3,6 | 0,33 | -3,27 |
| Cubique | 0,81 | 19,91 | -3,02 | 2,51 | -0,51 |
| Plaquettaire | Non mesuré | 36,59 | -0,96 | 2,08 | 1,12 |
| Aiguilles | 0,17 | 18,46 | -1,63 | 4,80 | 3,17 |

TABLE 3.9 – Récapitulatif des coefficients du polynôme de régression pour chaque faciès

Les comportements au drainage sont ensuite analysés à pression de filtration constante, à pression de drainage constante puis sur la diagonale pression de filtration = pression de drainage.

3.4.3 Première analyse des courbes de drainage pour les différents faciès

Quelque soit le faciès, l'évolution du taux de solvant résiduel avec les pressions de drainage et de filtration est similaire : l'augmentation de la pression de drainage et la diminution de la pression de filtration permettent de réduire le taux de solvant résiduel comme présenté dans la figure 3.24 :



FIGURE 3.24 – Evolution globale du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de travail

Cependant, selon les faciès, des différences notables de la valeur des taux de solvant résiduels ont été constatées. Les trois paragraphes suivants présenteront les différentes évolutions en fixant un paramètre : à pression de filtration constante (étude du coefficient a_1), à pression de drainage constante (étude du coefficient a_2) puis sur la diagonale $P_F = P_D$ (étude de la somme des deux coefficient $a_1 + a_2$).

3.4.4 Etude du comportement au drainage à pression de filtration fixée

L'étude de l'évolution du comportement au drainage à pression de filtration constante revient à l'étude du coefficient a_1 . En effet l'équation suivante 3.22 montre que la dérivée partielle, en prenant le polynôme de régression, ne dépend que de a_1 :

$$\frac{\partial H}{\partial X_1} = a_1 \tag{3.22}$$

La figure 3.25 représente pour chaque faciès l'évolution du taux de solvant résiduel en fonction de la pression de drainage à une pression de filtration fixée de 3bar :



FIGURE 3.25 – Représentation graphique du taux de solvant résiduel pour tous les faciès à pression de filtration constante de 3 bar en fonction de la pression de drainage

Quel que soit le faciès, à pression de filtration fixée, le taux de solvant résiduel est plus faible lorsque la pression de drainage augmente. Ceci se traduit par un coefficient a_1 négatif, mais la valeur du coefficient est fonction du faciès. Pour des faciès symétriques comme la sphère et le cube, la valeur absolue de a_1 est supérieure à 3, ce qui indique qu'une augmentation de la pression de drainage est efficace pour réduire la teneur en solvant résiduel. Cette valeur est respectivement deux et trois fois moindre pour les aiguilles et les plaquettes. Ceci peut-il s'expliquer par le fait que le diamètre moyen des pores est plus important pour les faciès symétriques, et plus faibles pour les faciès dissymétriques? Ou bien que la tortuosité des pores est plus faible dans le cas des faciès symétriques vis-àvis des faciès dissymétriques. De plus une orientation des plaquettes en feuillets dans le gâteau de filtration peut-elle expliquer un plus faible impact de la pression de drainage relativement au cas des aiguilles ?

3.4.5 Etude du comportement au drainage à pression de drainage fixée

L'étude de l'évolution du comportement au drainage en fonction de la pression de filtration à pression de drainage constante revient à l'étude du coefficient a_2 . En effet l'équation suivante 3.23 montre que la dérivée partielle, en prenant le polynôme de régression, ne dépend que de a_2 :

$$\frac{\partial H}{\partial X_2} = a_2 \tag{3.23}$$

La figure 3.26 représente pour chaque faciès l'évolution du taux de solvant résiduel en fonction de la pression de filtration à une pression de drainage fixée de 3bar :



FIGURE 3.26 – Représentation graphique du taux de solvant résiduel pour tous les faciès à pression de drainage constante de 3 bar en fonction de la pression de filtration

Quel que soit le faciès, à pression de drainage fixée, le taux de solvant résiduel est accru par une pression de filtration plus élevée. Cela se traduit par une valeur positive de a_2 , mais cette valeur est fonction du faciès. La pression de filtration a très peu d'influence sur la qualité du drainage (faible valeur de a_2) dans le cas de de particules sphériques. Nous pouvons supposer que l'empilement de sphères lorsque le gâteau se constitue est peu dépendant de la pression de filtration appliquée, en raison de la symétrie de ces particules. Le diamètre et la tortuosité des capillaires devraient s'en trouver peu affectés. En revanche, l'impact de la pression de filtration sur l'efficacité de drainage devient important avec les autres faciès (valeur de a_2 plus élevée). Cet effet est le plus marqué pour le faciès aiguille. Une augmentation de la pression de filtration peut-elle conduire à des empilements présentant une distribution plus étendue des diamètres de pores et de la tortuosité ? Le drainage devrait être moins efficace dans les pores les plus fins et tortueux.

3.4.6 Etude du comportement au drainage à pressions de filtration et de drainage identiques

L'étude de l'évolution du comportement au drainage sur la diagonale pression de filtration = pression de drainage revient à l'étude du coefficient $a_1 + a_2$. En effet l'équation suivante 3.24 montre que la dérivée partielle, en prenant le polynôme de régression, ne dépend que de $a_1 + a_2$:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial X_1} + \frac{\partial H}{\partial X_2}\right)\Big|_{X_1 = X_2} = a_1 + a_2$$

La figure 3.27 représente pour chaque faciès l'évolution du taux de solvant résiduel en fonction de la pression de filtration et d'une pression de drainage fixée :



FIGURE 3.27 – Représentation graphique du taux de solvant résiduel pour tous les faciès lorsque les pressions de drainage et de filtration sont égales

Suite au constat de la forte influence du facteur de forme sur l'effet de la pression, l'évolution des pentes est tracée en fonction du facteur de forme (Figure 3.28).



FIGURE 3.28 – Pentes de l'évolution du taux de solvant résiduel en fonction de la pression de filtration et de drainage en fonction du facteur de forme

| Faciès | Facteur de forme | Pente |
|----------------------------------|------------------|-------|
| $\operatorname{Sph\acute{e}res}$ | $0,\!92$ | -3,65 |
| Cubique | 0,81 | -0,65 |
| Plaquettaire | Non mesuré | 1,2 |
| Aiguilles | 0,17 | 3,075 |

Les valeurs correspondant à ce graphique sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

TABLE 3.10 – Evolution de la pente calculée en fonction du facteur de forme volumique

Les valeurs présentées dans le tableau 3.10 diffèrent légèrement des valeurs présentées au tableau 3.9 car dans le premier cas, les valeurs ne sont prises que sur la diagonale du plan des résultats à $P_F = P_D$ alors que dans le second cas, les valeurs sont calculées sur tout le plan. Une relation peut être mise en évidence entre le facteur de forme des particules et la pente calculée précédemment (cf. Figure 3.28). Pour les faciès sphérique et cubique, une augmentation des pressions de filtration et de drainage va provoquer une baisse du taux de solvant résiduel. La valeur de la pente reste négative. La baisse du taux de solvant résiduel due à un accroissement de la pression de drainage reste supérieure à la hausse du taux de solvant résiduel induite par l'accroissement de la pression de filtration. Ceci est plus net pour la sphère que pour les cubes. Ainsi, si le mode opératoire choisi applique une même pression de filtration et de drainage, accroître la pression se traduit par un taux de solvant résiduel plus faible. Le résultat inverse est trouvé pour les faciès plaquettaires et en aiguilles. Appliquer un mode opératoire à pression de filtration et de drainage identique nécessite d'opérer à faible pression. Expliquer cette inversion de comportement nécessiterait de connaitre l'évolution de la distribution en taille des pores et de leur tortuosité dans le gâteau formé.

3.4.7 Discussion des résultats des études de drainage

Un protocole d'étude du drainage a été spécifiquement développé pour mesurer de manière répétable le taux de solvant résiduel d'un gâteau. Il propose des phases de percolation puis de drainage afin d'assurer la répétabilité de la mesure. L'influence du faciès sur le taux de solvant résiduel en fin de drainage a été étudiée. Le comportement global reste identique selon les faciès, c'est-à-dire une baisse du taux de solvant résiduel lorsque la pression de drainage augmente et une augmentation du taux de solvant résiduel lorsque la pression de filtration augmente. Cependant, l'amplitude relative des effets de pression de filtration et de drainage diffère selon les faciès. Les effets de la pression de filtration, de la pression de drainage et les effets combinés des deux pressions opératoires ont alors été présentés avec plus de précision.

L'effet positif de la pression de drainage sur l'efficacité de drainage est faible dans le cas des plaques et des aiguilles, fort dans le cas des cubes et des sphères, à pression de filtration fixée, donc pour une structure de gâteau fixée. Cette différence peut-elle être attribuée à une tortuosité plus importante et/ou un diamètre moyen de pores plus petit dans le cas des aiguilles et des plaques, relativement aux cubes et sphères ? A l'inverse, l'effet négatif de la pression de filtration sur l'efficacité du drainage est fort dans le cas des cubes, plaques et des aiguilles, faible dans le cas des sphères, à pression de drainage identique. Ceci peut-il s'expliquer par une distribution de tailles de pores qui s'étend avec la pression de filtration lorsque ce dernier se constitue ? Ces hypothèses pourraient être étayées par des observations en trois dimensions de la porosité interparticulaire du gâteau de filtration, par exemple par tomographie aux Rayons X. Cependant, en raison de la nature chimique du solide (présence de Cérium), il n'a pas été possible d'avoir une image 3D de résolution satisfaisante avec l'appareil dont nous disposions.

Ainsi, sur la base du seul critère du taux de solvant résiduel, pour les faciès proches de la sphère, le paramètre de premier ordre est la pression de drainage. Pour les faciès éloignés de la sphère (ex : plaques et aiguilles), le paramètre de premier ordre est la pression de filtration.

Ce sont donc essentiellement la résistance à l'écoulement et la compressibilité qui vont guider l'aptitude au drainage d'un gâteau. Le facteur de forme intervient quant à lui dans le comportement du gâteau et les réarrangements liés à une augmentation de pression. L'objectif du prochain paragraphe est de retrouver ces constatations au moyen de simulations.

3.5 Comparaison modélisation-mesures sur les faciès de carbonate de calcium : étude du drainage et limites, cellule de 1 cm de diamètre

Les simulations sont maintenant menées en utilisant le modèle présenté au paragraphe 3.3. Tous les faciès de carbonate de calcium synthétisés sont simulés. Les valeurs expérimentales et simulées sur la cellule de 1 cm sont regroupées dans les tableaux suivants. Dans le cas de particules sphériques :

| Faciès sphérique (Taux de solvant résiduel en %) | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|--|--|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 | | |
| 1 | 23,3 16,4 | 18,8 13,6 | 9,0 12,4 | | |
| 3 | 24,0 16,8 | 19,8 14,7 | 9,7 13,2 | | |
| 5 | 24,6 17,3 | 20,3 15,2 | 10,1 14,0 | | |

TABLE 3.11 – Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau de sphères de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage

Pour les particules de faciès cubique :

| Faciès cubique (Taux de solvant résiduel en $\%$) | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 |
| 1 | 21,0 12,9 | 14,8 11,0 | 9,0 10,3 |
| 3 | 25,7 14,0 | 19,3 11,8 | 14,5 11,0 |
| 5 | 31,4 14,6 | 25,1 12,2 | 18,4 11,3 |

TABLE 3.12 – Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau de cubes de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage

Pour les particules de faciès plaquettaire :

| Faciès plaquettaire (Taux de solvant résiduel en %) | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 |
| 1 | 34,3 26,9 | 32,8 24,3 | 30,2 22,6 |
| 3 | 38,2 30,2 | 36,8 28,2 | 34,7 25,7 |
| 5 | 43,0 35,1 | 40,2 32,1 | 39,1 30,4 |

TABLE 3.13 – Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau de plaquettes de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage

Pour les particules de faciès aiguille :

| Faciès aiguille (Taux de solvant résiduel en %) | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 |
| 1 | 12,0 11,0 | 8,4 9,7 | 6,2 6,3 |
| 3 | 21,6 17,2 | 18,1 13,7 | 15,6 9,5 |
| 5 | 32,0 24,1 | 27,9 19,0 | 24,3 15,4 |

TABLE 3.14 – Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau d'aiguilles de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage

L'évolution du taux de solvant résiduel calculé selon les pressions de filtration et de drainage est similaire aux valeurs mesurées, et ce pour tous les faciès. Les conclusions de la partie 3.4. se retrouvent toutes au sein des simulations, à savoir une valeur minimale du taux de solvant résiduel à pression faible de filtration et pression forte de drainage. De plus l'évolution de la diagonale est retrouvée. Les faciès sphériques et cubiques présentent une diminution du taux de solvant résiduel lors la pression sur la diagonale augmente. Les faciès dissymétriques montrent une augmentation du taux de solvant résiduel sur la diagonale.

Cependant, les valeurs brutes sont assez éloignées des valeurs expérimentales. L'utilisation de la cellule crée des effets de bord, qui ne sont pas pris en compte dans la simulation. De plus, l'évaporation du filtrat, ici l'éthanol, durant le drainage n'est pas à négliger. Les prochains paragraphes veilleront à s'affranchir des effets de bords en les mettant en lumière et en proposant une étude basée sur les sphères de carbonate de calcium sur une cellule de filtration de plus grand diamètre (3 cm de diamètre) et par la prise en compte de l'évaporation du filtrat.

3.6 Etude des effets de paroi en drainage

Deux diamètres de cellule sont disponibles au laboratoire : 1 cm et 3 cm. Une étude comparative des effets de la taille de la cellule sur le taux de solvant résiduel va être réalisée afin d'évaluer l'importance des effets de paroi. Dans l'idéal, il est préférable utiliser la petite cellule pour des raisons d'économie de matière. La présence éventuelle d'effets de paroi va nous permettre de déterminer la taille de cellule la plus adaptée pour l'étude.

Pour chaque cellule, cinq manipulations à une pression de filtration et de drainage de 3 bar ont été réalisées sur des sphères de $CaCO_3$. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (Table 3.15) :

| | $\alpha(10^9n$ | $n.kg^{-1})$ | H(| (%) |
|-------|----------------|--------------|---------|---------|
| Essai | d = 1cm | d = 3cm | d = 1cm | d = 3cm |
| 1 | 23,3 | 22,2 | 20,2 | 12,3 |
| 2 | 22,8 | 20,6 | 21,1 | 10,3 |
| 3 | 22,7 | 21,8 | 20,0 | 11,3 |
| 4 | 23,0 | 23,2 | 18,6 | 12,3 |
| 5 | 22,0 | 23,6 | 20,6 | 11,5 |

TABLE 3.15 – Comparaison des résistances et des taux de solvant résiduel mesurés après 10 minutes de drainage sur des cellules de 1 et 3 cm de diamètre, pressions de filtration et de drainage égales à 3 bar

La comparaison des résultats sur la petite et la grande cellule met en valeur une différence majeure au niveau de la mesure du taux de solvant résiduel. Les résistances à l'écoulement ne sont pas affectées, un test statistique prouvant que les moyennes ne sont pas significativement différentes et que les populations peuvent être fusionnées. La filtration n'est donc pas affectée par d'éventuels effets de bord.

La nette diminution de la valeur du taux de solvant résiduel pour la cellule de 3 cm de diamètre peut s'expliquer par la présence d'effets de paroi et la création de chemins préférentiels sur la petite cellule lors de l'étape de drainage seulement. En effet, la création de ces chemins va orienter la circulation du fluide drainant préférentiellement vers les parois. Le drainage est alors moins efficace. Pour diminuer les effets de paroi, il a été choisi de réaliser les études de drainage sur la grande cellule de 3 cm de diamètre. Compte tenu des quantités de matière nécessaires pour réaliser le plan expérimental d'essais de drainage, il a été choisi de ne vérifier le modèle de drainage que sur les sphères de carbonate de calcium.

3.7 Comparaison simulation-expérience en cellule de 3 cm de diamètre

La comparaison modèle/expérience est effectuée sur des sphères de carbonate de calcium. Le but est de comparer les résultats simulés avec les résultats expérimentaux en s'affranchissant des effets de paroi par l'utilisation d'une cellule de diamètre suffisamment élevé (3 cm).

Les sphères synthétisées ont une taille moyenne de 6, $0\mu m$. L'écart-type de la distribution est de 1, $4\mu m$. Le facteur de forme volumique représentatif de la distribution est de 0,92. Les graphiques représentatifs de la distribution sont présentés dans les figures 2.20 et 2.21. Le filtrat utilisé est l'éthanol. Les valeurs du taux de solvant résiduel obtenues expérimentalement et par simulation sont celles données dans le tableau 3.16 ci-dessous et reportées dans la Figure 3.29.

| Faciès sphérique (Taux de solvant résiduel en %) | | | |
|--|------------------|------------------|-----------------|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 |
| 1 | 13,7 16,4 | 9,5 13,6 | 3,5 12,4 |
| 3 | 13,9 16,8 | 11,0 14,7 | 4,4 13,2 |
| 5 | 14,3 17,3 | 11,4 15,2 | 5,4 14,0 |

TABLE 3.16 – Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé d'un gâteau de sphères de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage pour la cellule de 3cm

La simulation est menée sur le même domaine de pression que le plan expérimental, soit entre 1 et 5 bar. Les résultats sont présentées dans le tableau 3.11. Pour des soucis de lisibilité, une représentation 2D dans le plan $(P_D; P_F)$ est choisie. La simulation du drainage (10 minutes) est présentée dans la figure suivante (Figure 3.29) :



FIGURE 3.29 – Simulation du taux de solvant résiduel en fonction des pressions de filtration et de drainage pour une durée de drainage de 10 minutes. Les valeurs indiquées en noir sont les points expérimentaux

La figure 3.30 présente la différence relative en pourcent entre les taux de solvant résiduel expérimentaux et calculés (expérience - simulation). Les frontières des zones colorées étant orientées verticalement, cela signifie que la pression de filtration n'influe pas sur cet écart expérience-simulation. En revanche, l'écart est fortement dépendant de la pression de drainage, et augmente avec cette pression. Cet écart peut être expliqué par l'évaporation du filtrat qui se produit lors de l'étape de drainage, et qui n'est pas possible à l'étape de filtration. Lorsque la pression de drainage augmente, la vitesse de gaz de drainage est accrue et la masse de solvant évaporée plus importante.



FIGURE 3.30 – Différence entre les taux de solvant résiduels expérimentaux et simulés (expérience - simulation)

Dans ces conditions, la quantité de solvant liquide recueilli par la balance de mesure est moins importante que la quantité théorique prévue. De ce fait, le taux de solvant résiduel est surestimé par la simulation. Une étude spécifique de ce phénomène est proposée dans la partie suivante.

3.8 Prise en compte de l'évaporation lors de l'étape de drainage

Dans ce paragraphe, un modèle d'évaporation est mis en place afin de tenir compte du phénomène d'évaporation. Une détermination du coefficient de transfert de matière liquide/gazeux est effectuée grâce au calcul de nombres adimensionnels et l'application de corrélations de la littérature. Ce coefficient permet de calculer une vitesse d'évaporation du filtrat et ainsi de l'intégrer au code de calcul.

Mesure de la vitesse de sortie du gaz drainant

Afin d'appliquer la corrélation de Sherwood [Gilliland and Sherwood, 1934], il faut connaître la vitesse du fluide drainant afin de pouvoir l'intégrer dans le Reynolds. Pour l'évaluer, une mesure directe est effectuée en sortie de la cellule contenant un gâteau avec un thermoanémomètre. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant 3.17.

| Pression de drainage (bar) | Vitesse de sortie du fluide drainant $(m.s^{-1})$ |
|----------------------------|---|
| 0,5 | 4,0 |
| 1 | 7,8 |
| 1,5 | 13,2 |
| 2 | 16,0 |
| 2,5 | 20,3 |
| 3 | 25,1 |
| 3,5 | > 30,0 |

TABLE 3.17 – Evolution de la vitesse de sortie du fluide drainant en présence de gâteau

L'appareil de mesure étant limité à 30 $m.s^{-1}$, les mesures n'ont pas été poursuivies au-delà de 3,5 bar. La variation de vitesse découlant de la relation de Bernoulli, une corrélation linéaire (Equation 3.25 et Figure 3.31) a été choisie pour extrapoler le comportement jusque 5 bar.

$$U_{air} = 8,25P_D \tag{3.25}$$



FIGURE 3.31 – Régression linéaire de la vitesse du gaz mesurée en sortie de cellule en fonction de la pression appliquée

La vitesse de sortie de l'air U_{air} est donnée en $m.s^{-1}$ et la pression de drainage P_D en bar. Cette vitesse sera utilisée dans le Reynolds afin de calculer le coefficient de transfert de matière liquide/gaz.

Détermination du coefficient de transfert de matière liquide/gaz

La corrélation (Equation 3.26) proposée par Sherwood [Gilliland and Sherwood, 1934] permet de relier plusieurs nombres adimensionnels, dans ce cas le Sherwood, le Reynolds et le Schmidt.

$$Sh = 0,023Re^{0,83}Sc^{0,44} \tag{3.26}$$

Le Reynolds et le Schmidt sont des nombres admiensionnels définis comme suit :

$$Re = \frac{\rho_{air} U_{air} d_{car}}{\mu_{air}} \tag{3.27}$$

$$Sc = \frac{\mu_{air}}{D_{gaz}\rho_{air}} \tag{3.28}$$

Le Sherwood est défini comme suit :

$$Sh = \frac{k_m d_{car}}{D_{gaz}} \tag{3.29}$$

Le calcul du Reynolds et du Schmidt et l'application de la corrélation 3.26 permet le calcul du coefficient de transfert de matière liquide/gaz k_m . Le coefficient de diffusion de l'éthanol dans l'air est pris à $10^{-5}m^2 \cdot s^{-1}$, ordre de grandeur classique pour les coefficients de diffusion dans un gaz. La distance caractéristique d_{car} est la taille du pore, pris comme 10% du diamètre de la particule.

| Pression de drainage (bar) | $k_m * 10^3 m.s^{-1}$ |
|----------------------------|-----------------------|
| 1 | 2,5 |
| 3 | 6,3 |
| 5 | 9,6 |

TABLE 3.18 – Coefficient de transfert de matière liquide/gaz calculé pour l'éthanol

Ce coefficient est nécessaire au calcul de la vitesse d'évaporation développé ci-après.

Calcul de la vitesse d'évaporation de l'éthanol

Une fois le coefficient de transfert de matière liquide/gaz déterminé, il faut calculer la densité de flux d'évaporation surfacique. La relation 3.30, venant de l'équation des gaz parfaits [Triolet and Sallé, 2009], permet de l'obtenir.

$$J = \frac{k_m M_{fil} p^o}{R_{GP} T} \tag{3.30}$$

La densité de flux d'évaporation J est donné en $kg.m^{-2}.s^{-1}$, la masse molaire du filtrat M_{fil} en $kg.m^{-3}$. La constante R est la constante des gaz parfaits et la température T en K. La tension de vapeur saturante du filtrat p^o est donnée dans les tables thermodynamiques. Elle est fixée à 5900 Pa à 298K. Il est supposé que la pression partielle d'éthanol contenue dans le gaz drainant est négligeable devant la tension de vapeur saturante. L'air utilisé étant de l'air réseau, cette hypothèse est validée. Le flux obtenu, il reste à le multiplier par la surface disponible et par le temps de drainage pour avoir la masse d'éthanol évaporée lors du drainage.

$$m_{evap} = 1000.J.\Omega.t_d \tag{3.31}$$

La surface Ω est donnée en m^2 et le temps de drainage t_d en secondes. La masse évaporée ainsi calculée est en grammes. Cette masse est soustraite à la masse de liquide dans le gâteau calculée sans prise en compte de l'évaporation et est retranscrite en pourcentage de solvant résiduel dans le gâteau. Il convient de préciser que ce résultat final sera égal à celui donné par la saturation irréductible si la masse d'éthanol évaporée est trop importante. Le tableau suivant regroupe les résultats expérimentaux et simulés avec prise en compte de l'évaporation pour le drainage de sphères de carbonate de calcium :

| Faciès sphérique (Taux de solvant résiduel en %) | | | |
|--|------------------|------------------|----------------|
| Pression de drainage (bar) Pression de filtration (bar) | 1 | 3 | 5 |
| 1 | 13,7 12,7 | 9,5 10,6 | 3,5 7,5 |
| 3 | 13,9 13,4 | 11,0 12,0 | 4,4 8,2 |
| 5 | 14,3 13,8 | 11,4 12,4 | 5,4 9,0 |

TABLE 3.19 – Taux de solvant résiduel expérimental (gras) et simulé avec prise en compte de l'évaporation d'un gâteau de sphères de $CaCO_3$ après 10 minutes de drainage

La surface suivante (Figure 3.32) retranscrit les écarts expérience-simulation avec prise en compte de l'évaporation :



FIGURE 3.32 – Différence entre les taux de solvant résiduels expérimentaux et simulés (expérience - simulation) avec prise en compte de l'évaporation

L'écart simulation-expérience est légèrement amélioré aux basses pressions de drainage mais est grandement amélioré aux hautes pressions, là où l'évaporation du filtrat résiduel était la plus importante. L'écart modèle-expérience tend alors à s'atténuer jusqu'à se stabiliser à 3% relatifs au lieu de 8% si aucune correction n'est appliquée. Le modèle ainsi présenté permet donc, à toutes les pressions de travail une simulation fiable du phénomène de drainage.

3.9 Conclusions sur les études de drainage

L'étude du drainage a consisté à proposer dans un premier temps un protocole de mesure du taux de solvant résiduel répétable. Dans un premier temps, une étude expérimentale a permis d'établir l'influence du faciès sur le drainage du gâteau. Concernant le carbonate de calcium, le comportement au drainage est globalement identique pour tous les faciès : plus la pression de drainage est élevée, plus le gâteau est sec ; plus la pression de filtration est basse, plus le gâteau est humide. Cependant, l'évolution des valeurs de taux de solvant résiduels diffère selon les faciès. Pour les particules dissymétriques, l'efficacité du drainage est affectée plus fortement par la pression de filtration. A l'inverse, pour les particules proches de la sphère, l'efficacité du drainage peut être optimisée au moyen de la pression de drainage.

Il a ensuite fallu dimensionner pour le test de filtrabilité une méthode permettant de s'affranchir des effets de paroi et d'obtenir des résultats exploitables. Pour obtenir ces prérequis, une cellule de 3 cm de diamètre a été choisie. Un protocole incluant un prédrainage et une percolation a permis d'obtenir une répétabilité des mesures de taux de solvant résiduel avec un écart-type réduit de 7%. En parallèle, un code de calcul basé sur les travaux de Tarleton et Wakeman [2007] a été construit. Il permet d'obtenir les temps de drainage en fonction des taux de solvant résiduel ciblés ou à l'inverse les taux de solvant résiduel à temps de drainage fixé. Pour vérifier la robustesse de ce code, il est testé sur les sphères de carbonate de calcium. Les premiers essais effectués en utilisant une cellule de filtration d'un centimètre de diamètre a permis de mettre en évidence la présence d'effets de parois lors du drainage qui n'étaient pas présents pour la filtration. Les comportements simulés et expérimentaux sont identiques. Cependant, les valeurs des taux de solvant résiduels simulés sont assez éloignées de celles relevées expérimentalement. Il a donc été choisi d'utiliser une cellule plus grosse, de 3 cm de diamètre pour limiter les effets de paroi.

La comparaison simulation/expérience indique alors un comportement similaire et une meilleure corrélation des valeurs. Néanmoins, à fortes pressions de drainage, les deux résultats divergent. L'évaporation durant la phase de drainage du gâteau n'était pas prise en compte par le modèle, ce qui provoquait un biais d'autant plus important que la pression de drainage est élevée.

En prenant en compte l'évaporation au moyen des corrélations de la littérature, l'accord entre la simulation et l'expérience est satisfaisante. Ce modèle permet donc de prédire, connaissant les résistances à l'écoulement, les grandeurs de sortie de l'opération de drainage. En couplant cette partie au code développé dans le chapitre 2, le code permettra, à partir de caractéristiques physiques, de simuler l'ensemble de l'opération filtration/drainage et d'optimiser le taux de solvant résiduel et le temps global de cycle.

Chapitre 4

Etude de cas : optimisation d'un cycle filtration-drainage d'une suspension de deux oxalates d'actinides

Les modèles de prédiction des caractéristiques de filtration et de drainage présentés dans les deux chapitres précédents ont été testés et éprouvés. Leur couplage permettra une prédiction globale de toute l'opération de filtration-drainage sans utiliser de produits toxiques et radioactifs. Ce chapitre propose une étude de cas sur la filtration et le drainage d'une suspension de deux oxalates d'actinides. L'enjeu de cette étude est double : prédire le comportement à la filtration sur un produit à risques et proposer une simulation pour une suspension polymorphique. Une étude expérimentale a été effectuée sur l'installation Atalante de Marcoule. Après avoir présenté les caractéristiques de la suspension étudiée, nous vérifierons la qualité des résultats simulés en comparaison avec les valeurs mesurées.

4.1 Caractéristiques physiques de la suspension

L'élaboration de la suspension polymorphe a été obtenue au laboratoire en visant des morphologies de type plaquettaire. Les caractéristiques de la suspension de deux oxalates sont présentées dans les paragraphes suivants.

4.1.1 Faciès des phases solides

Un des deux oxalates présents est du type uranium et est classiquement rencontré. Une image MEB est présentée dans la Figure 4.1 :



FIGURE 4.1 – Image MEB d'une particule d'oxalate d'uranium

La particule présente un faciès plaquettaire. L'étude sur une particule permet d'estimer le facteur de forme.



FIGURE 4.2 – Dimensions d'une plaquette d'oxalate d'uranium

Les longueurs suivantes sont mesurées sur la photo MEB :

| Paramètre | Longueur (μm) |
|-----------|--------------------|
| a | 11,3 |
| b | 6,0 |
| С | 3,8 |

TABLE 4.1 - Dimensions d'une particule d'oxalate d'uranium IV

D'après a,b et c, le facteur de forme volumique dont la définition est rappelée au chapitre 1 prend alors une valeur de 0,73 pour l'oxalate d'uranium IV.

L'autre oxalate rencontré dans la suspension présente une morphologie légèrement différente. Une image MEB présente cette morphologie en Figure 4.3 :



FIGURE 4.3 – Image MEB de la particule du deuxième oxalate d'actinide présent dans la suspension étudiée

Les longueurs suivantes sont mesurées sur la photo MEB :

| Paramètre | Longueur (μm) |
|-----------|--------------------|
| a = b = c | 18 |

TABLE 4.2 – Dimensions d'une plaquette du second oxalate

La particule présente un faciès cubique. Le logiciel d'analyse d'image utilisé pour déterminer précisément le facteur de forme volumique n'étant pas disponible, cette image sera choisie comme représentative de toute la distribution du second oxalate. Nous considérons que leur facteur de forme est proche de celle du cube (0,81).

4.1.2 Distribution de taille de particule

La distribution de taille de particule a été mesurée par granulométrie laser (appareil Malvern). La représentation graphique est présentée dans la Figure 4.4, les valeurs numériques sont regroupées dans le tableau 4.3.


FIGURE 4.4 – Distribution volumique en taille des particules dans la suspension étudiée (représentation graphique)

| Size (µm) | % V < | % V | Size (µm) | % V < | % V | Size (µm) | % V < | % V |
|-----------|-------|------|-----------|-------|------|-----------|--------|------|
| 0.117 | 0.00 | 0.00 | 2.51 | 2.44 | 0.20 | 54.12 | 77.02 | 8.22 |
| 0.136 | 0.00 | 0.00 | 2.93 | 2.66 | 0.21 | 63.10 | 84.33 | 7.31 |
| 0.158 | 0.00 | 0.00 | 3.41 | 2.92 | 0.26 | 73.56 | 90.35 | 6.02 |
| 0.185 | 0.00 | 0.00 | 3.98 | 3.25 | 0.34 | 85.77 | 94.87 | 4.52 |
| 0.215 | 0.00 | 0.00 | 4.64 | 3.70 | 0.45 | 100.00 | 97.86 | 2.99 |
| 0.251 | 0.00 | 0.00 | 5.41 | 4.31 | 0.61 | 116.59 | 99.47 | 1.61 |
| 0.293 | 0.00 | 0.00 | 6.31 | 5.14 | 0.82 | 135.94 | 100.00 | 0.53 |
| 0.341 | 0.00 | 0.00 | 7.36 | 6.23 | 1.09 | 158.49 | 100.00 | 0.00 |
| 0.398 | 0.00 | 0.00 | 8.58 | 7.67 | 1.44 | 184.79 | 100.00 | 0.00 |
| 0.464 | 0.00 | 0.00 | 10.00 | 9.53 | 1.87 | 215.44 | 100.00 | 0.00 |
| 0.541 | 0.08 | 0.08 | 11.66 | 11.93 | 2.40 | 251.19 | 100.00 | 0.00 |
| 0.631 | 0.24 | 0.16 | 13.59 | 14.97 | 3.04 | 292.87 | 100.00 | 0.00 |
| 0.736 | 0.46 | 0.22 | 15.85 | 18.78 | 3.81 | 341.46 | 100.00 | 0.00 |
| 0.858 | 0.73 | 0.26 | 18.48 | 23.46 | 4.68 | 398.11 | 100.00 | 0.00 |
| 1.00 | 1.02 | 0.29 | 21.54 | 29.09 | 5.64 | 464.16 | 100.00 | 0.00 |
| 1.17 | 1.31 | 0.29 | 25.12 | 35.71 | 6.61 | 541.17 | 100.00 | 0.00 |
| 1.36 | 1.58 | 0.27 | 29.29 | 43.23 | 7.52 | 630.96 | 100.00 | 0.00 |
| 1.58 | 1.83 | 0.25 | 34.15 | 51.47 | 8.24 | 735.64 | 100.00 | 0.00 |
| 1.85 | 2.05 | 0.22 | 39.81 | 60.13 | 8.66 | 857.70 | 100.00 | 0.00 |
| 2.15 | 2.25 | 0.20 | 46.42 | 68.80 | 8.67 | 1000.00 | 100.00 | 0.00 |

TABLE 4.3 – Distribution volumique en taille des particules dans la suspension étudiée (valeurs détaillées

Le tableau ci-après regroupe les valeurs caractéristiques de la distribution :

| d_{10} | 11,7 μm |
|------------------------------|-----------------|
| d_{50} | $_{39,0~\mu m}$ |
| d_{90} | $86,1 \ \mu m$ |
| Moyenne $D_{dist} = d_{4/3}$ | $48,2 \ \mu m$ |
| Ecart-type σ | $31,72~\mu m$ |
| Coefficient de Variation | 66 % |

TABLE 4.4 – Tailles caractéristiques et écart-type de la distribution des particules dans la suspension étudiée

Les caractéristiques des particules sont entièrement connues. Il faut maintenant décrire celles du filtrat et du gâteau.

4.1.3 Caractéristiques du filtrat

Le filtrat est composé d'acide oxalique et d'acide nitrique concentré. Le filtrat est considéré comme une solution acide nitrique seul dans de l'eau avec les caractéristiques suivantes :

| Viscosité (mPa.s) à 20° C | 1,1 |
|------------------------------------|------|
| Masse volumique $(kg.m^{-3})$ | 1100 |
| Masse molaire $(g.mol^{-1})$ | 20,5 |

TABLE 4.5 – Propriétés physiques du filtrat

4.1.4 Caractéristiques du lit solide

Les caractéristiques du lit solide en termes de porosité et de masse volumique on été déterminées expérimentalement en utilisant le protocole défini pour le carbonate de calcium. Un bilan sur le liquide permet la mesure de la porosité et une pesée donne accès à la masse volumique.

| Masse volumique vraie $(kg.m^{-3})$ | 4000 |
|---|------|
| Porosité à 1 bar | 0,71 |
| Masse volumique apparente $(kg.m^{-3})$ | 1160 |

TABLE 4.6 – Propriétés physiques du lit solide composé de deux oxalates d'actinides de morphologies contrôlées

L'ensemble des données définies ici permet de réaliser les travaux de simulation qui feront l'objet du prochain paragraphe.

4.2 Etape de filtration

4.2.1 Mise en place de la simulation

L'étape de filtration est simulée grâce à tous les développements présentés dans le chapitre 2.

Les valeurs du tableau 4.3 sont utilisées pour calculer la résistance spécifique du gâteau d'après les relations 2.1. et 2.2.

La répartition en population dans chaque classe granulométrique est utilisée pour calculer le diamètre moyen D_{dist} et l'écart-type σ pour la distribution. Les faciès des deux populations de particules étant très proches de celui du cube, il a été choisi de retenir les coefficients β et γ obtenus pour le faciès cubique pour réaliser le calcul de la compressibilité. Notons que ces coefficients ont été obtenus pour des distributions volumiques de particules de $CaCO_3$ en exprimant le diamètre au moyen du diamètre équivalent circulaire (ECD). Dans ce cas industriel, c'est toujours une distribution volumique qui est calculée, mais c'est un diamètre équivalent volumique qui est utilisé par la technique de diffraction laser. Le tableau 4.7 rappelle les valeurs numériques des coefficients de la loi de compressibilité qui seront utilisés :

| Facteur de forme | 0,81 |
|------------------|-----------|
| eta | 0,408 |
| γ | $0,\!616$ |

TABLE 4.7 – Facteur de forme considéré et paramètres de compressibilité retenus pour la suspension étudiée

Le coefficient de compressibilité sera calculé à partir des valeurs de β et γ (Table 4.7), des paramètres de taille D_{dist} et σ (Table 4.4) et de la porosité mesurée (Table 4.6).

4.2.2 Comparaison expérience-simulation

La pression maximale de 4 bar est imposée par les contraintes expérimentales de l'installation nucléaire. Les résultats de simulation et les mesures expérimentales sont reprises dans le tableau suivant. Les mesures ont été effectuées dans une cellule de 3 cm de diamètre.

| Pression de filtration | Expérience $(10^8 \text{ m.}kg^{-1})$ | Simulation $(10^8 \text{ m.}kg^{-1})$ | Ecart relatif (%) |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| α à 1 bar | 4,9 | 4,7 | 4,1 |
| α à 3 bar | 5,4 | 19,8 | 72,7 |
| α à 4 bar | 29,0 | 28,7 | 1,0 |
| Compressibilité | 1,31 | 1,30 | 0,8 |

TABLE 4.8 – Comparaison simulation-expérience des mesures de résistance à l'écoulement pour la suspension étudiée

Une réserve doit être posée concernant la valeur à 3 bar. En effet, lors des expériences, le gâteau apparaissait très compressible. La valeur mesurée à 3 bar est alors anormalement faible par rapport au retour d'expérience sur ce type de produit. Elle doit être confirmée par de nouvelles mesures. Dans ces conditions, la compressibilité expérimentale a dû être calculée sur les 2 points extrêmes, à 1 et 4 bar.

Le modèle mathématique proposé au chapitre 2 s'ajuste convenablement pour la prévision de la résistance à l'écoulement et la compressibilité de ce mélange de composés à risques difficilement manipulables. Notons que les valeurs de β et γ avaient été déterminées sur des populations de cubes de $10\mu m$ de diamètre moyen et présentant un coefficient de variation resserré (environ 17 %). La population des deux d'oxalates a une taille moyenne et un coefficient de variation plus élevés. Néanmoins, la prédiction sur la valeur de la compressibilité reste cohérente.

Le prochain paragraphe traitera de la simulation de l'étape de drainage du gâteau d'oxalates, à temps fixé et à humidité ciblée.

4.3 Etape de drainage

Le drainage du gâteau de mélange d'oxalates est simulé en utilisant le travail de modélisation développé au chapitre 3. Seul le fluide de la suspension change. Une cellule de 3 cm de diamètre a été utilisée. Ici, l'éthanol est remplacé par une solution aqueuse d'acide nitrique 3M. Ainsi, pour la prise en compte de l'évaporation, la tension de vapeur saturante considérée est celle de l'eau à 298K, soit 3170 Pa.

Les résultats expérimentaux disponibles concernent les essais de drainage à 5 bar pendant 10 minutes pour plusieurs pressions de filtration. Le tableau 4.9 indique qu'expérimentalement, la pression de filtration n'a pas une influence notable sur le taux de solvant résiduel en fin de drainage. La Figure 4.5 présente la simulation du taux de solvant résiduel après 10 minutes de drainage dans le gâteau d'oxalates.



FIGURE 4.5 – Taux de solvant résiduel simulé dans le gâteau d'oxalates après 10 minutes de drainage

| Pression de filtration | Expérience (%) | Simulation (%) | Ecart relatif |
|------------------------|----------------|----------------|---------------|
| 1 bar | 13 | 12,5 | 3,8 |
| 3 bar | 10 | 14,1 | 29,1 |
| 4 bar | 11 | 14,7 | 25,2 |

La simulation donne les résultats suivants pour les taux de solvant résiduels :

TABLE 4.9 – Comparaison simulation-expérience des taux de solvant résiduel après 10 minutes de drainage à 5 bar des oxalates

Les simulations menées avec le modèle de drainage montrent une dégradation partielle du taux de solvant résiduel avec l'accroissement de la pression de filtration (Figure 4.5 et Table 4.9). Les forts écarts expérience-simulation à haute pression de filtration peuvent s'expliquer par la faible précision de la mesure expérimentale. En effet, les mesures ont été effectuées par un bilan massique à la thermobalance et les pertes de liquide liées à l'environnement boîte à gants ne sont pas à négliger dans ce cas.

Le prochain paragraphe va coupler les opérations de filtration et de drainage pour dégager un temps de cycle optimum en fonction de l'épaisseur du gâteau voulue, du taux de solvant résiduel souhaité et du temps de drainage appliqué.

4.4 Etude globale du cycle filtration + drainage

Pour réaliser une étude complète de l'optimisation de l'opération de filtration-drainage, il faut faire varier deux paramètres : le taux de solvant résiduel cible et la hauteur du gâteau souhaitée.

4.4.1 Mise en place d'une stratégie d'optimisation

L'objectif est de calculer les pressions de filtration et de drainage permettant d'avoir la meilleure productivité possible (exprimée en masse de gâteau sec par seconde et par surface de filtration) en prenant en compte le taux de solvant résiduel cible et la hauteur de gâteau.

La productivité est définie par la relation suivante en considérant que la masse volumique apparente du gâteau ρ_{Sapp} est constante dans le domaine considéré des pressions de filtration et de drainage.

$$\operatorname{Prod} (kg.s^{-1}.m^{-2}) = \frac{\operatorname{masse de g \hat{a}teau sec produite}}{\operatorname{temps de cycle x surface}} = \frac{\rho_{Sapp}.h.S}{t_{cycle}S} = \frac{\rho_{Sapp}.h}{t_{cycle}}$$
(4.1)

Les valeurs de taux de solvant résiduel minimal et maximal sont respectivement imposées par la saturation irréductible et par la transférabilité du gâteau après drainage. Les valeurs de hauteur de gâteau seront comprises dans un domaine permettant de mettre en évidence une variation significative de la productivité du cycle filtration-drainage. La simulation ira explorer des hauteurs de gâteau extrêmement basses, qui ne sont pas réalistes industriellement. Soulignons que la valeur minimale de 0,05 cm est seulement théorique car elle correspond à une couche contenant un empilement de quelques dizaines de cristaux. La plage de variation des pressions de filtration et de drainage est limitée par les tests expérimentaux, impossibles à réaliser en boîte à gants pour une pression supérieure à 5 bar. Les valeurs du domaine de simulation sont regroupées dans le tableau 4.10.

| Grandeur | Valeur minimale | Valeur maximale |
|--------------------------|--------------------|-----------------|
| Taux de solvant résiduel | 0,08 | 0,16 |
| Hauteur du gâteau | $0,05~\mathrm{cm}$ | 30 cm |
| Pression de filtration | 1 bar | 5 bar |
| Pression de drainage | 1 bar | 5 bar |

TABLE 4.10 – Valeurs limites définissant le domaine de simulation

Le calcul est lancé selon la procédure suivante. Une valeur de taux de solvant résiduel est fixée. Pour une valeur définie de hauteur de gâteau, le programme filtration-drainage calcule le temps de cycle pour les différentes pressions de filtration et de drainage considérées puis détermine le couple de valeurs de pression de filtration et de drainage pour lequel le temps de cycle est minimal. Il est alors possible de calculer la productivité maximale atteignable pour les conditions fixées de taux de solvant résiduel et de hauteur de gâteau. Le calcul est alors relancé pour une autre hauteur de gâteau. Lorsque le domaine de hauteur de gâteau est exploré, la procédure est répétée pour un taux différent de solvant résiduel. En pratique le calcul sera mené pour 10 valeurs de hauteur de gâteau et 3 valeurs de taux de solvant résiduels. Il sera ensuite possible de tracer l'évolution de la productivité maximale selon la hauteur de gâteau et le taux de solvant résiduel fixé pour déterminer les conditions de pressions optimales à appliquer.

Le paragraphe suivant présente une simulation pour un taux de solvant résiduel cible de 0,12 et pour un gâteau de 1cm, représentant les conditions industrielles. Puis, le paragraphe 4.4.3. regroupera les résultats sur l'ensemble du domaine.

4.4.2 Simulation à taux de solvant résiduel cible de 0,12 et à hauteur de gâteau de 1cm

La faible hauteur de gâteau et le faible taux de solvant résiduel cible sont deux critères à atteindre. Le taux de solvant résiduel faible est, dans cette configuration, particulièrement contraignant. L'étape de drainage risque d'être la plus longue. Ce cas est le fonctionnement souhaité dans l'application industrielle. En effet, dans le procédé de retraitement étudié, le gâteau, pour des raisons de criticité, doit être de faible épaisseur. Le taux de solvant résiduel cible est bas car il permet de se trouver en dessous du taux de solvant résiduel correspondant à la transition solide granulaire-pâteux (H=0,16) dans le cas du mélange d'oxalates et de faciliter la transférabilité du solide dans l'usine. Les figures suivantes modélisent les temps de filtration, de drainage et de cycle en fonction des pressions de filtration et de drainage.



FIGURE 4.6 – Temps de filtration pour un gâteau de 1 cm en fonction de la pression de filtration



FIGURE 4.7 – Temps de drainage pour un taux de solvant résiduel cible de 0,12



FIGURE 4.8 – Temps de cycle nécessaire pour obtenir un gâteau de 1 cm à un taux de solvant résiduel de $0,\!12$

D'après la Figure 4.6, l'évolution constatée montre qu'une augmentation de pression de filtration est de moins en moins efficace pour diminuer le temps de filtration. Le temps de filtration minimal, de l'ordre de 40 secondes, est à pression de filtration maximale. D'après la Figure 4.7, le temps de drainage augmente grandement lorsque la pression de drainage diminue et que la pression de filtration augmente. Il est à noter que pour le point $P_F = 5bar, P_D = 1bar$, le taux de solvant résiduel cible ne peut être atteint.

Enfin, la Figure 4.8 correspondant au temps de cycle fait apparaître une valeur minimale de temps de cycle pour atteindre le taux de solvant résiduel de 0,12. Elle est de 51 secondes et correspond à une pression de filtration calculée de 2,9 bar et une pression de drainage maximale de 5 bar (voir la flèche noire sur la figure 4.8). Cette opération sera répétée sur le domaine présenté au paragraphe 4.4.1.

4.4.3 Détermination de l'optimum de productivité à taux de solvant résiduel cible fixé

Dans un objectif d'optimisation en vue d'une application industrielle, un calcul de productivité optimale avec les conditions de pression de filtration et drainage associées est visé. Les modèles proposés aux chapitres 2 et 3 sont appliqués à plusieurs hauteurs de gâteau comprises entre 0,01 et 30cm. Les bornes gauche et droite de l'intervalle d'étude ne sont pas représentatives de la réalité industrielle dans l'énergie nucléaire mais sont nécessaires pour la bonne visualisation de l'optimum. Des hauteurs de gâteau inférieures à 0,1cm ne sont que très peu intéressantes pour ce qui concerne la productivité.

Les taux de solvant résiduel cibles présentés représentent trois points de fonctionnement. Le premier, de 0,08, représente le taux de solvant résiduel limite atteignable dans les conditions opératoires étudiées. Le second, de 0,12, correspond à un gâteau dont la transférabilité demeure convenable. Le troisième, de 0,16, correspond à une transférabilité dégradée. Le tableau 4.11 présente les résultats des simulations pour les 3 taux de solvant résiduel proposés :

| h (cm) | P_{Fopt} (bar) | P_{Dopt} (bar) | t_f (s) | t_d (s) | t_{cycle} (s) | $\frac{t_f}{t_d}$ | $\frac{m_s}{S.t_{cycle}}(g.s^{-1}.m^{-2})$ |
|----------|------------------|------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|--|
| | 3,2 | 5 | 2 | $2,37.10^{-2}$ | 2,02 | 8,43 | 259 |
| $0,\!05$ | 3, 2 | 5 | 2 | $1,86.10^{-2}$ | 2,02 | 107,53 | 287 |
| | 3,2 | 5 | 2 | $7,90.10^{-3}$ | 2,01 | 253, 16 | 289 |
| | 3,4 | 5 | 4 | $2,34.10^{-1}$ | $4,\!23$ | $17,\!11$ | 274 |
| 0,1 | 3,4 | 5 | 3 | $8, 19.10^{-2}$ | 3,08 | 36, 63 | 376 |
| | 3,4 | 5 | 3 | $3,44.10^{-2}$ | 3,03 | 87,21 | 382 |
| | 2 | 5 | 8 | $2,\!41$ | $10,\!41$ | 3,32 | 222 |
| 0,2 | 3,8 | 5 | 5 | 0,39 | 5,39 | 12,80 | 430 |
| | 3,8 | 5 | 5 | 0,16 | 5,16 | $30,\!90$ | 449 |
| | $1,\!4$ | 5 | 27 | $11,\!55$ | 38,55 | 2,34 | 150 |
| $0,\!5$ | 4,2 | 5 | 14 | 2,96 | 16,96 | 4,73 | 342 |
| | 4,2 | 5 | 14 | 1,18 | 15,18 | 11,82 | 382 |
| | 1 | 5 | 75 | 33,98 | 108,98 | 2,21 | 106 |
| 1 | 3,4 | 5 | 41 | 9,35 | 50,35 | 4,38 | 230 |
| | 4,4 | 5 | 39 | 5,21 | 44,21 | 7,49 | 262 |
| | 1 | 5 | 181 | $252,\!18$ | $433,\!18$ | 0,72 | $53,\!6$ |
| 2 | 2, 2 | 5 | 134 | 21,53 | 155, 53 | 6, 22 | 149 |
| | 2,6 | 5 | 132 | 8,51 | 140,55 | 15,50 | 165 |
| | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. |
| 5 | 1, 2 | 5 | 661 | 62,11 | 723,11 | 10,64 | 80, 2 |
| | $1,\!6$ | 5 | 638 | 35,56 | 673,56 | 17,94 | 86,1 |
| | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. |
| 10 | 1 | 5 | 2163 | 208,8 | 2371,8 | 10,36 | 48,9 |
| | 1 | 5 | 2163 | 77,6 | 2240,6 | 27,87 | $51,\!8$ |
| 20 | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. |
| | 1 | 5 | 7486 | 961,90 | 8447,90 | 7,78 | 27,4 |
| | 1 | 5 | 7486 | 329 | 7815 | 22,75 | 29,7 |
| | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. | N.A. |
| 30 | 1 | 5 | 15971 | 2447 | 18418 | 6,53 | 18,9 |
| | 1 | 5 | 15971 | 776 | 16747 | 20,58 | 20,8 |

TABLE 4.11 – Résultats des simulations pour différents taux de solvant résiduel : **0,08** (gras), 0,12 (italique) et 0,16. N.A. signifie Non Atteignable

Les résultats montrent qu'il est impossible d'atteindre la cible de 0,08 pour des gâteaux dont l'épaisseur est supérieure à 2cm. En effet, dans ce cas, la saturation irréductible est trop élevée et le taux de solvant résiduel cible ne peut être atteint sans assistance thermique.

Pour les gâteaux de très faible épaisseur (h < 0,1 cm), le temps calculé de drainage est négligeable et le temps de filtration très faible, de l'ordre de 2 secondes.

Pour toutes les conditions étudiées, la valeur optimale de la pression de drainage est de 5 bar. Ceci est en adéquation avec les constatations du chapitre 3, paragraphe 3.4.4. : une augmentation de la pression de drainage permet d'atteindre un taux cible de solvant résiduel plus rapidement.

La Figure 4.9 présente l'évolution de la valeur optimisée de pression de filtration selon la hauteur de gâteau pour les trois valeurs de taux de solvant résiduel. A taux de solvant résiduel fixé, la courbe présente un maximum. Une augmentation de pression permet un écoulement plus rapide du liquide dans le gâteau mais aussi accroît la résistance spécifique en raison de sa compressibilité. Dans ce cas industriel, la compressibilité est élevée (n > 1). Ainsi l'augmentation du débit de filtrat avec la pression va être rapidement contrebalancée par l'accroissement de la résistance du gâteau. Par conséquent il y a une valeur intermédiaire de pression de filtration dans le domaine d'étude qui permet d'obtenir le meilleur compromis.



FIGURE 4.9 – Pression de filtration optimale en fonction de la hauteur du gâteau pour trois valeurs cibles de taux de solvant résiduel

Ce maximum de pression de filtration optimale est décalé lorsque la teneur cible de taux de solvant résiduel est accrue. En effet, plus la résistance à l'écoulement est grande, plus la saturation irréductible est élevée. La pression de filtration optimale sera d'autant plus basse que la différence entre le taux de solvant résiduel cible et le taux de solvant irréductible sera proche de zéro.

L'évolution du rapport entre le temps de filtration et le temps de drainage en fonction de la hauteur du gâteau est représentée dans la Figure suivante 4.10 :



FIGURE 4.10 – Rapport $\frac{t_f}{t_d}$ en fonction de la hauteur de gâteau pour trois valeurs cibles de taux de solvant résiduel

A l'exception de la condition taux de solvant résiduel = 0,08 et hauteur de gâteau = 2 cm, le temps de filtration est supérieur au temps de drainage. Le rapport $\frac{t_f}{t_d}$ est alors supérieur à 1. Pour des hauteurs de gâteaux supérieures à 1 cm, ce rapport est constant. L'augmentation du temps de filtration avec la hauteur est compensée par un accroissement de la durée de drainage.

L'évolution de la productivité maximale en fonction de la hauteur du gâteau est représentée dans la Figure suivante 4.11 :



FIGURE 4.11 – Productivité maximale en fonction de la hauteur du gâteau pour trois valeurs cibles de taux de solvant résiduel

Les valeurs de productivité calculée s'échelonnent environ de 20 à 450 $g.s^{-1}.m^{-2}$. Elles sont d'autant plus faibles que la teneur cible en solvant résiduel est réduite, en raison de l'accroissement de la durée du drainage. Les valeurs maximales de productivité sont obtenues pour des hauteurs de gâteau très faibles, de 0,1 cm pour une valeur de H de 0,08, de 0,2cm pour des valeurs de H de 0,12 et 0,16. Le temps de cycle calculé correspondant à ces fortes productivités est très court, de 4 à 5 secondes. Cette situation n'est pas réaliste industriellement car il serait nécessaire de retirer sans cesse le gâteau et le retrait de cette très faible épaisseur de gâteau peut poser des problèmes d'usure et de rupture du média filtrant. Pour des valeurs de hauteur de gâteau égale ou supérieures à 1 cm, la productivité décroit avec la hauteur de gâteau. Les temps de cycle vont de quelques dizaines de secondes à quelques heures. Un temps de cycle court est compatible avec un fonctionnement discontinu. Dans le cas présenté, un gâteau d'un centimètre permet d'avoir une production de 230 $g.s^{-1}.m^{-2}$ pour H = 0,12, alors qu'une hauteur de 30 cm conduit à une productivité 12 fois plus faible.

Par conséquent l'appareil de filtration préconisé s'orienterait vers un appareil possédant une grande surface filtrante en mode de fonctionnement continu, car cela permet de renouveler fréquemment la surface de filtration tout en maintenant une hauteur réduite de gâteau.

4.5 Conclusions : filtration optimisée d'une suspension polymorphique de deux oxalates d'actinides

L'optimisation de la filtration des deux oxalates d'actinides prend en compte les propriétés de filtrabilité du matériau. De plus, ce mélange particulaire possède spécifiquement une compressibilité élevée liée à une large distribution granulométrique. Les réarrangements dûs à une augmentation de pression sont nombreux. La compressibilité atteint alors une valeur de 1,30.

Le diamètre moyen volumique des particules est de l'ordre de 48 μm . Les particules ont un faciès quasiment cubique. La résistance à l'écoulement est alors faible, de l'ordre de $5.10^8 m.kg^{-1}$. La filtration se fait donc assez aisément.

Dans ces conditions, la définition de conditions optimales de filtration et de drainage doit permettre d'assurer la transférabilité du solide. Le caractère rhéologique est directement dépendant du taux de solvant résiduel dont il suffit de déterminer la valeur cible adaptée à ce critère.

Les simulations montrent qu'un taux de solvant résiduel de l'ordre de 0,12 est atteignable pour la quasi-totalité du domaine de pression étudié. Il n'y a qu'aux fortes pressions de filtration et faibles pressions de drainage que la cible ne peut être atteinte.

La surface représentant le temps de cycle en fonction de la pression de filtration et de la pression de drainage fait apparaître un optimum de temps de drainage pour atteindre le taux de solvant résiduel fixé. Dans notre cas d'étude, l'optimum se trouve à une pression de filtration de 2,9 bar et à une pression de drainage de 5 bar.

L'optimum de productivité maximale est atteint pour des très faibles hauteurs de gâteau (< 1 cm) selon le taux cible de solvant résiduel. Ces épaisseurs n'étant pas réalistes en pratique, il faut viser une hauteur de gâteau la plus faible possible selon la technologie choisie. Dans notre cas d'étude, une filtration en couche mince (épaisseur d'environ 1 cm) pour un temps de cycle de quelques dizaines de secondes est possible. La préconisation se porterait sur un filtre à couche mince.

Conclusion générale et perspectives

La compréhension des phénomènes guidant la séparation solide-liquide requiert divers outils : (i) des méthodes d'analyse poussées, (ii) des modèles mathématiques et physiques, (iii) des outils de simulation. Combiner ces trois disciplines permet une meilleure appréhension et intégration de la séparation dans le procédé.

La modélisation de l'étape de filtration utilisée dans cette étude repose principalement sur les travaux de Kozeny-Carman. Une étude préliminaire de modèles plus poussés montre que dans les gammes de porosité étudiées (0,3-0,8), les résultats entre ces modèles et celui de Kozeny-Carman sont similaires. Néanmoins, ces travaux ne prennent cependant pas en compte le faciès de la particule ainsi que la polydispersité de la distribution. Pour ce faire, il a été nécessaire d'établir deux hypothèses majeures. La première concerne le comportement du gâteau lorsqu'une pression lui est appliquée. Ce paramètre, retranscrit au travers du coefficient de compressibilité, nécessite un modèle phénoménologique qu'il a fallu construire à l'aide d'un plan d'expérience et d'une analyse dimensionnelle. La seconde hypothèse majeure concerne la prise en compte de la polydispersité. En effet, le modèle de Kozeny-Carman ne permet le calcul d'une résistance à l'écoulement qu'à un seul diamètre. Or, les gâteaux étudiés présentent une granulométrie complexe. Pour la prendre en compte, il a été choisi de calculer la résistance globale du gâteau comme la somme des résistances induites par chaque diamètre pondérées par la probabilité de présence de ce diamètre dans la distribution. Cette dernière hypothèse a tout d'abord été vérifiée sur des sphères calibrées de 20 et 50 μm . Une fois cette hypothèse validée, une étude sur des particules de carbonate de calcium de faciès différents a été menée pour déterminer les paramètres de la loi de compressibilité proposée en fonction des faciès. Ces deux travaux ont permis la construction d'une simulation permettant de prévoir la résistance à l'écoulement et la compressibilité d'un gâteau de filtration en ne connaissant que sa porosité, le faciès et la distribution granulométrique des particules et les caractéristiques du filtrat et du support. Le comportement de cette simulation a été vérifié et validé sur des particules d'oxalate d'uranium VI.

La partie drainage s'appuie sur les travaux de Tarleton et Wakeman [2007], qui ont établi une modèle pour déterminer le taux de solvant résiduel d'un gâteau drainé durant un temps fixé ou le temps nécessaire pour atteindre, si possible, un taux cible de solvant résiduel. Ce modèle se base sur les travaux de Darcy et une étude expérimentale adimensionnelle. Une fois le modèle intégré dans un logiciel de calcul (MatLAB), il est apparu que les résultats expérimentaux et simulés étaient assez éloignés. Deux raisons expliquent ce constat. Les manipulations ont été réalisées tout d'abord dans des cellules de diamètre trop faible, créant ainsi des effets de paroi qui augmentent le taux de solvant résiduel mesuré. L'évaporation du filtrat qui se produit inévitablement durant le drainage n'était pas non plus quantifiée. La méthode de Tarleton et Wakeman [2007] a alors été complétée en prenant en compte ces deux composantes. Nous avons d'une part réalisé des essais dans une cellule de filtration de plus grand diamètre et d'autre part ajouté un modèle d'évaporation du solvant. Les résultats des simulations sur des sphères de carbonate de calcium ont été conformes aux mesures expérimentales.

La combinaison des deux étapes permet la simulation complète du processus de séparation solide-liquide et par exemple de prédire par le calcul le comportement à la séparation d'une suspension polymorphique. Dans nos étude de cas d'optimisation, soit un gâteau de faible épaisseur et un taux de solvant résiduel cible assez faible pour permettre la transférabilité du solide, il apparaît un optimum de conditions de pression de filtration et de drainage afin d'atteindre le plus rapidement possible le taux de solvant résiduel cible. Cet optimum varie selon les conditions souhaitées à l'usine en épaisseur de gâteau. Pour un gâteau de 1 cm et dans le domaine de pression étudié, la pression de filtration optimale est de 2,9 bar la pression de drainage optimale de 5 bar.

Cette thèse a permis la mise en place d'un outil de calcul performant permettant de prédire assez fidèlement le comportement à la séparation solide-liquide d'une suspension. L'outil permettra notamment de proposer en soutien à l'usine les conditions nécessaires de travail sur une suspension donnée. Les conditions opératoires permettront de choisir le meilleur appareil de séparation répondant aux besoins industriels.

Des limitations technologiques en analyse physique n'ont cependant pas permis d'étudier la structure locale du gâteau au niveau microscopique. En effet, l'utilisation d'une technique non destructive permettant de visualiser la structure du milieu poreux (volume cylindrique d'au moins un centimètre de diamètre) était souhaitée pour les études de filtration et de drainage. Elle aurait permis d'approfondir l'étude de la porosité du matériau en fonction des pressions de filtration et de drainage. Aujourd'hui, une technique comme la microtomographie X est prometteuse à condition que les rayons X soient assez puissants pour pénétrer le gâteau, ce qui n'était pas le cas des essais effectués. Une compréhension des phénomènes de réarrangement au niveau microscopique serait alors un plus pour la caractérisation des phénomènes de résistance à l'écoulement et de compressibilité.

Bibliographie

- [Abboud and Corapcioglu, 1993] Abboud, N.-M. and Corapcioglu, M.-Y. (1993). Numerical solution and sensitivity analysis of filter cake permeability and resistance to model parameters. *Transport in porous media*, 10 (3) :235–255.
- [Ancey, 2001] Ancey, C. (2001). Role of lubricated contacts in concentrated polydisperse suspensions. J. Rheol., 45 (6) :1421–1439.
- [Ancey et al., 1999] Ancey, C., Coussot, P., and Evesque, P. (1999). A theoretical framework for granular suspensions in a steady simple shear flow. J. Rheol., 43 (6) :1673-1699.
- [Anlauf, 2012] Anlauf, H. (2012). Evolution in separation technical development by mutation and selection. In 11th World Filtration Congress Proceedings, Graz, Austria.
- [Antelmi, 2001] Antelmi, D. (2001). Cake collapse in pressure filtration. Langmuir, 17 (22):7137-7144.
- [Arab-Chapelet et al., 2007] Arab-Chapelet, B., Grandjean, S., Nowogrocki, G., and Abraham, F. (2007). Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 444 :387–390.
- [Baluais, 1987] Baluais, G. (1987). Ecoulements dans les milieux déformables : déshydratation des gâteaux de filtration par drainage forcé à l'air et par compression mécanique. *INPL*. Document Technique.
- [Baluais, 1991] Baluais, G. (1991). Post-traitements à la filtration. Techniques de l'ingénieur. J3502.
- [Baluais et al., 1983] Baluais, G., Dodds, J., and Tondeur, D. (1983). Un modèle de désaturation des milieux poreux appliqué aux gâteaux de filtration. *Entropie*, 112 :36– 45.
- [Banda and Forssberg, 1988] Banda, S.-M.-H. and Forssberg, K.-S.-E. (1988). Variation of filter cake permeability with mean pore diameter of the cake. *Scandinavian Journal* of Metallurgy, 17 (2):67–72.
- [Barnes, 1989] Barnes, H.-A. (1989). Shear-thickening ("dilatancy") in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in newtonian liquids. J. Rheol., 33 (2):329-366.

- [Beck and Andreassen, 2012] Beck, R. and Andreassen, J.-P. (2012). Influence of crystallization conditions on crystal morphology and size of caco3 and their effect on pressure filtration. AIChE Journal, 58 (1):107–121.
- [Bodziony and Litwiniszyn, 1961] Bodziony, J. and Litwiniszyn, J. (1961). A mathematical model of the colmatage phenomenon of the n-fractional suspension of particles. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 185 (2) :144–151.
- [Borda et al., 2011] Borda, G., Brackx, E., Boisset, L., Duhamet, J., and Ode, D. (2011). Use of a pulsed column contactor as a continuous oxalate precipitation reactor. *Nuclear Engineering and Design*, 241 (3) :809–814.
- [Borda et al., 2006] Borda, G., Duhamet, J., Gandi, F., and Lanoe, J.-Y. (2006). Procédé et dispositif de précipitation d'un soluté. *Patent FR2905283*.
- [Bray, 1997] Bray, Y. L. (1997). Contributions à l'étude du changement de phase liquidevapeur en milieu poreux. simulations numériques sur réseaux de pores. *INP Toulouse*. Document technique.
- [Brenner et al., 1992] Brenner, G., Kordulla, W., Riedelbauch, S., and Prinz, U. (1992). Hypersonic viscous-flow simulations. *Fluid dynamics research*, 1-2 :585–587.
- [Brinkman, 1947] Brinkman, H. (1947). A calculation of the viscosity and the sedimentation constant for solutions of large chain molecules taking into account the hampered flow of the solvent through these molecules. *Physica*, 13 (8) :447–448.
- [Brownell and al., 1949] Brownell, L.-E. and al. (1949). Blower requirements of rotary drum vacuum filters. *Chemical engineering*, 56 (9) :112–115.
- [Bunde and S.Halvin, 1994] Bunde, A. and S.Halvin (1994). Fractals in science. Springer Verlag. Book.
- [Cabane et al., 2002] Cabane, B., Meireles, M., and Aimar, P. (2002). Cake collapse in frontal filtration of colloidal aggregates : mechanisms and consequences. *Desalination*, 146 (1-3) :155–161.
- [Carman, 1937] Carman, P.-C. (1937). Fluid flow through granular beds. *IChem*, 75) :32–48.
- [Carman, 1938] Carman, P.-C. (1938). Fundamental principles of industrial filtration (a critical review of present knowledge). Transaction-Institution for chemical engineers, 16 :168–188.
- [Chatzis and Morrow, 1984] Chatzis, I. and Morrow, N.-R. (1984). Correlation of capillary number relationships for sandstone. Society of petroleum engineers journal, 24 (5):555-562.
- [Chen and Kim, 2008] Chen, Y. and Kim, H. (2008). Monte carlo simulation of pore blocking and cake formation by interfacial interactions during membrane filtration. *Desalination*, 233 (1-3) :258-266.

- [Chen and Hsiau, 2009] Chen, Y.-S. and Hsiau, S.-S. (2009). Influence of filtration superficial velocity on cake compression ad cake formation. *Chemical engineering and processing : process intensification*, 48 (5) :988–996.
- [Chesnais, 1994] Chesnais, A. (1994). Les medias filtrants, choix et performances. Technical report, Rhone-Poulenc. Document technique.
- [Citeau et al., 2012] Citeau, M., Larue, O., and Vorobiev, E. (2012). Electrodewatering of sewage sludge in a two-sided drainage filter cell. 11th world filtration congress Proceedings, Graz.
- [Cottin, 2010] Cottin, C. (2010). Drainage dans des micromodèles de milieux poreux application à la récupération assistée du pétrole. *PhD Thesis Université Bordeaux 1*.
- [Cournil, 1991] Cournil, D. (1991). Définition d'un rayon moyen adapté à la description d'une phase solide divisée. Ann. Chim. Fr. Book.
- [Coussot et al., 2002] Coussot, P., Nguyen, Q.-D., Huynh, H.-T., and Bonn, D. (2002). Viscosity bifurcation in thixotropic yielding fluids. J. Rheol., 46 (3) :573-589.
- [Cox and Macosko, 1974] Cox, H.-W. and Macosko, C.-W. (1974). Viscous dissipation in die flows. AlChE, 20 (4) :785–795.
- [Cruz et al., 2002] Cruz, F. D., Chevoir, F., Bonn, D., and Coussot, P. (2002). Viscosity bifurcation in granular materials, foams and emulsions. *Phys. Rev. E 66 (5)*.
- [Daïan, 2007] Daïan, J.-F. (2007). Porométrie au mercure : Le modèle xdq. *PhD Thesis Université Joseph Fourier*.
- [Darcy, 1856] Darcy, H.-P.-G. (1856). Les fontaines publiques de la ville de dijon. *Dalmont.*
- [Davies et al., 1952] Davies, R.-E., Wyatt, P.-A.-H., Szabo, Z.-G., and Csanyi, L. (1952). Ion exchange and permeability. *Experientia*, 8 (5) :200.
- [Deloye, 1988] Deloye, F.-X. (1988). Tentative de quantification de la forme des particules. Granulométrie. Document technique.
- [Drobowski and Brownell, 1954] Drobowski, H.-S. and Brownell, L.-E. (1954). Residual equilibrium saturation of porous media. *Industrial and engineering chemistry*, pages 1207–1218.
- [Dullien, 1992] Dullien, F. (1992). Porous media : fluid transport and pore structure. Academic press. Book.
- [Elfil and Roques, 2004] Elfil, H. and Roques, H. (2004). Prediction of the limit of the metastable zone in the « caco3-co2-h2o » system. *AIChE Journal*, 50 :1908–1916.
- [Ergun, 1952] Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. Chemical engineering progress, 48 (2) :89-94.

- [Ergun and Orning, 1952] Ergun, S. and Orning, A.-A. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical engineering progress*, 48 (2) :89–94.
- [Espinasse, 2003] Espinasse, B. (2003). Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- [Feraud et al., 2013] Feraud, J.-P., Bourcier, D., Ode, D., and Puel, F. (2013). New filterability and compressibility test cell. Nuclear Engineering and Design, 265 :288-293.
- [Gabrielli et al., 1999] Gabrielli, C., Maurin, G., Poindessous, G., and Rosset, R. (1999).
 Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process.
 Journal of Crystal Growth, 200 (1-2) :236-250.
- [Gal et al., 1996] Gal, J.-Y., Bollinger, J.-C., Tolosa, H., and Gache, N. (1996). Calcium carbonate solubility : a reappraisal for scale formation and inhibition. *Talanta*, 43 (9) :1497–1509.
- [Garside et al., 1997] Garside, J., Mersmann, A., and Nyvlt, J. (1997). Measurement of crystal growth and nucleation rates : second edition. •. Book.
- [Gilliland and Sherwood, 1934] Gilliland, E. and Sherwood, T. (1934). Diffusion of vapors into air streams. *Industrial and Enginnering Chemistry*.
- [Guyon et al., 2001] Guyon, E., Hulin, J.-P., and Petit, L. (2001). Hydrodynamique physique. *Elsevier*. Book.
- [Happel, 1958] Happel, J. (1958). Viscous flow in multiparticle systems slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *AiChe Journal*, 4 (2) :197–201.
- [Harvey, 2010] Harvey, R. (2010). Energy and the new reality 2 : Carbon-free energy supply. *Earthscan.* Book.
- [Herzig and LeGoff, 1971] Herzig, J.-P. and LeGoff, P. (1971). Filtration dans les lits epais, resultats experimentaux sur le colmatage et le decolmatage. *Powder technologies*, 5 (3) :195-201.
- [Hinch, 1977] Hinch, E.-J. (1977). Averaged-equation approach to particle interactions in a fluid suspension. *Journal of Fluid Mechanics*, 83 (Dec) :695-720.
- [Howells, 1974] Howells, D.-A. (1974). Time for a significant change of pore pressure. Engineering Geology, 8 (1-2):135-138.
- [Huang, 2006] Huang, N. (2006). Rhéologie des pâtes granulaires. PhD Thesis.
- [Hwang and Lu, 1993] Hwang, K.-J. and Lu, W.-M. (1993). Mechanism of cake formation in constant pressure filtrations. *Separation Technologies*, 3 (3) :122–132.
- [Hwang et al., 2009] Hwang, K.-J., Wang, Y.-T., Iritani, E., and Katagiri, N. (2009). Effects of porous gel particle compression properties on microfiltration characteristics. *Journal of membrane science*, 341 (1-2) :286-293.

- [Jackson and James, 1986] Jackson, G.-W. and James, D.-F. (1986). The permeability of fibrous porous-media. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64 (3) :364–374.
- [Jaffel, 2006] Jaffel, H. (2006). Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre. *PhD Thesis Ecole Polytechnique*.
- [Kaye and Saunders, 1964] Kaye, A. and Saunders, D.-W. (1964). A concentric cylinder viscometer for the measurement of flow birefringence and viscosity in concentrated polymer solutions. J. Sci. Instrum, 41 (3) :139–154.
- [Kim and Stolzenbach, 2002] Kim, A.-S. and Stolzenbach, K.-D. (2002). Modeling of porous-media by renormalization of the stokes equations. *Journal of colloids and interface science*, 253 (2) :315–328.
- [Kim and Russel, 1985] Kim, S. and Russel, W.-B. (1985). Modeling of porous-media by renormalization of the stokes equations. *Journal of Fluid Mechanics*, 154 (May) :269– 286.
- [Kitaruma et al., 2002] Kitaruma, M., Konno, H., Yasui, A., and Masuoka, H. (2002). Controlling factors and mechanism ot reactive crystallisation of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions. *Journal of Crystal Growth*, 236:323–332.
- [Koenders and Wakeman, 1997] Koenders, M.-A. and Wakeman, R.-J. (1997). Filter cake formation from structured suspensions. *IChem*, 75 (A3) :309–320.
- [Kurgaev and Shapiro, 1986] Kurgaev, E.-F. and Shapiro, M.-S. (1986). The deryaginlandau-verwey-overbeek theory of stability and problems of the filtration of lowconcentration suspensions on fast filters. *Kolloidnyi Zhurnal*, 38 (5) :890–892.
- [Lenormand, 1990] Lenormand, R. (1990). Liquids in porous media. Journal of Physics Condensed Matter, 2 :SA 79.
- [Levine, 2001] Levine, J. (2001). Physical chemistry (5th ed.). McGraw-Hill. Book.
- [Léger, 2008] Léger, B. (2008). Étude de l'essorage en vue d'assister thermiquement le procédé. *PhD Thesis Université Bordeaux 1*.
- [Lominé, 2007] Lominé, F. (2007). *Ecoulement de particules dans un milieu poreux*. PhD thesis, Université de Rennes 1.
- [Léonard, 2002] Léonard, A. (2002). Etude du séchage convectif de boues d'épuration, suivi de la texture par microtomographie x. *PhD Thesis Université de Liège*.
- [Lévy, 1988] Lévy, M. (1988). Dictionnaire de physique. *PUF*. Book.
- [MEDD, 2012] MEDD, A. (2012). Bilan énergétique de la france 2011. Technical report, Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie. Document technique.
- [Meireles et al., 2004] Meireles, M., Molle, C., Clifton, M.-J., and Aimar, P. (2004). The origin of high hydraulic resistance for filter cake of deformable particles : cell-bed deformation or surface-layer effect? *Chemical Engineering and Science*, 59 (24) :5819–5829.

- [Metha and Hawley, 1969] Metha, D. and Hawley, M.-C. (1969). Wall effect in packed columns. Industrial and engineering chemistry process design and development, 8 (2):280– 291.
- [Middleman, 1998] Middleman, S. (1998). An introduction to fluid dynamics. John Wiley. Book.
- [Moguel, 2009] Moguel, L. F. (2009). Modélisation par CFD de la précipitation du carbonate de Baryum en réacteur lit fluidisé. PhD thesis, Institut National Polytechniques de Nancy.
- [Neale and Nader, 1974] Neale, G. and Nader, W. (1974). Practical significance of brinkmans extension of darcys law - coupled parallel flows within a channel and a bounding porous-medium. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 52 (4):475–478.
- [Nenniger and Storrow, 1958] Nenniger, E. and Storrow, J.-A. (1958). Drainage of packed beds in gravitational and centrifugal-force fields. *AiCHE Journal*, 4 (3) :305–316.
- [Nguyen and Boger, 1992] Nguyen, Q.-D. and Boger, D.-V. (1992). Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 24 :47–88.
- [Notebaert et al., 1975] Notebaert, F.-F., Wilms, D.-A., and van Haute, A.-A. (1975). A new deduction with larger application of the specific resistance to filtration sludges. *Water research*, 9 (7) :667–673.
- [Pentsev et al., 1997] Pentsev, D.-N., Denkov, N.-D., and Kralchevsky, P.-A. (1997). Dlvo and non-dlvo surface forces and interactions in colloidal dispersions. *Journal of disper*sion science and technology, 18 (6-7) :647-659.
- [Peuker and Stahl, 1999] Peuker, U.-A. and Stahl, W. (1999). Scale-up of steam pressure filtration. *Chemical engineering and processing*, 38 (4-6) :611-619.
- [Peuker and Stahl, 2001] Peuker, U.-A. and Stahl, W. (2001). Steam pressure filtration : mechanical-thermal dewatering process. *Drying technology*, 19 (5) :807–848.
- [Picard, 2011] Picard, R. (2011). Contribution à l'étude de la mouillabilité dans une colonne pulsée dédiée à la fabrication d'un précipité. PhD thesis, Ecole Centrale Paris.
- [Ragueh, 2011] Ragueh, D. M. (2011). Filtration de silices précipitées : mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts. PhD thesis, Université de Toulouse.
- [Ravier, 1988] Ravier, J. (1988). Tentative de quantification de la forme des particules : Indice de forme, modèles et degré d'homomorphisme d'une population. Bull, liaison Labo. P. et Ch. Document technique.
- [Rietema, 1982] Rietema, K. (1982). Science and technologies of dispersed two-phase systems. part i and ii. *Chemical engineering and science*, 37 (8) :1125–1150.
- [Rivet, 1985] Rivet, P. (1985). Guide de la séparation solide-liquide. Société française de filtration. Book.

[Ronze, 2008] Ronze, D. (2008). Introduction au génie des procédés. Lavoisier. Book.

- [Rumpf and Gupte, 1971] Rumpf, H. and Gupte, A. (1971). Einflusse der porositat und korngroenverteilung im widerstandsgesezt der proenstromung. *Chemie Ingenieur Technik*, 43 (6) :367–375.
- [Rushton and Arab, 1989] Rushton, A. and Arab, M.-M. (1989). Internal pressure variation during the filtration and dewatering of thick cakes. *Filter separation*, 26 (3):181.
- [Ruth, 1935] Ruth, B.-F. (1935). Derivation of general filtration equations. Industrial engineering chemistry, 27 (6) :708-723.
- [SBF, 1988] SBF, A. (1988). Filtration industrielle des liquides. Société belge de filtration. Document technique.
- [Schäfer et al., 2010] Schäfer, B., Hecht, M., Harting, J., and Nirschl, H. (2010). Agglomeration and filtration of colloidal suspensions with dlvo interactions in simulation and experiment. Journal of colloid and interface science, 349 (1):186-195.
- [Shirato et al., 1970] Shirato, M., Murase, T., Kato, H., and Shigeo, F. (1970). Fundamentals analysis for expression under constant pressure filtration. *Filtration and* separation, 7 (4):408-414.
- [Shirato et al., 1981] Shirato, M., Murase, T., and Mori, H. (1981). Centrifugal drainage of granular beds. *Kagaku kogaku ronbunshu*, 7 (4) :408–414.
- [Silverblatt et al., 1974] Silverblatt, C.-E., Risbud, H., and Tiller, F.-M. (1974). Batch, continuous processes for cake filtration. *Chemical Engineering*.
- [Spielman and Goren, 1968] Spielman, L. and Goren, S.-L. (1968). Model for predicting pressure drop and filtration efficiency in fibrous media. *Environmental Science and Technology*, 2:279–287.
- [Spitzer, 2003] Spitzer, J.-J. (2003). A consistent alternative to the dlvo theory. *The journal of adhesion*, 281 (6) :589-592.
- [Steiner, 2011] Steiner, E. (2011). Relaxomètrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur du milieu poreux. *PhD Thesis Université Nancy I*.
- [Tarleton and Wakeman, 2007a] Tarleton, E.-S. and Wakeman, R.-J. (2007a). Computer software for the simulation of solid/liquid separation equipment. Proceedings of Filtech Conference, Wiesbaden, Germany.
- [Tarleton and Wakeman, 2007b] Tarleton, E.-S. and Wakeman, R.-J. (2007b). Solid/liquid separation - equipment selection and process design. *Elsevier*. Book.
- [Tarleton and Willmer, 1997] Tarleton, E.-S. and Willmer, S.-A. (1997). The effects of scale and process parameters in cake filtration. *Trans. IChemE*, 75 (A5)(●) :497–507.
- [Tavernier, 2012] Tavernier, T. (2012). Introduction à la rhéologie. *TA Instruments*. Book.

[TI, 1987] TI, C. (1987). Stabilité des suspensions. Techniques de l'ingénieur.

- [Tien, 2002] Tien, C. (2002). Cake filtration research a personal view. Powder technology, 127 (1) :1–8.
- [Tien and Ramarao, 2006] Tien, C. and Ramarao, B.-V. (2006). On analysis of cake formation and growth in cake filtration. Journal of Chinese Institute of Chemical engineers, 37 (1):81–94.
- [Tiller, 1953] Tiller, F.-M. (1953). The role of porosity in filtration i : numerical methods. Chemical engineering progress, 49 (9) :467-479.
- [Tiller and Anantharamakrishnan, 1980] Tiller, F.-M. and Anantharamakrishnan, O.-V. (1980). Filtration with variable slurry concentration. *Journal of chemical engineering* of Japan, 13 (5):380-385.
- [Tiller et al., 1977] Tiller, F.-M., Chow, R., Weber, W.-H., and Davies, O. (1977). Filtering coal liquids - clogging phenomena in the filtration of liquefied coal. *Chemical* engineering and Progress, 77 (12) :61-68.
- [Tiller and Cooper, 1962] Tiller, F.-M. and Cooper, H. (1962). The role of porosity in filtration : V. porosity variation in filter cakes. *AIChE Journal*, 8 (4) :445-449.
- [Tiller and Cooper, 1960] Tiller, F.-M. and Cooper, H.-R. (1960). The role of porosity in filtration : 4. constant pressure filtration. *AIChE Journal*.
- [Tiller and Huang, 1961] Tiller, F.-M. and Huang, C.-J. (1961). Filtration equipment theory. *IChem*, 53 (7) :529-537.
- [Tiller and Leu, 1980] Tiller, F.-M. and Leu, W. (1980). Basic data fitting in filtration. Journal of Chinese Institute of Chemical engineers, 11:61-70.
- [Tiller and Li, 2000] Tiller, F.-M. and Li, W. (2000). Explaining the strange behavior of supercompactible filter cakes. *Chemical Processing*, 63 (9) :46-49.
- [Tiller et al., 2001] Tiller, F.-M., Li, W.-P., and Lee, J.-B. (2001). Determination of the critical pressure drop for filtration super-compactible cakes. *Water science and techno*logy, 44 (10) :171–176.
- [Tiller and Lu, 1972] Tiller, F.-M. and Lu, M. (1972). Role of porosity in filtration 7 : effects of side-wall friction in compressibility-permeation cells. AiCHE Journal, 18 (1) :13–19.
- [Tiller and Yeh, 1987] Tiller, F.-M. and Yeh, C.-S. (1987). Compressibility of particulate structures in relation to thickening filtration and expression - a review. Separation science and technology, 22 (2-3) :1037–1063.
- [Tondeur, 1970] Tondeur, D. (1970). Le lavage des gâteaux de filtration. *Chim. Ind. Génie Chimique*. Book.
- [Triolet and Sallé, 2009] Triolet, J. and Sallé, B. (2009). Evaluation de la vitesse d'évaporation d'un composé organique. *Fiche technique INRS*.

- [Tufenkji and Elimelech, 2004] Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2004). Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive dlvo interactions. *Langmuir*, 20 (25) :10818–10828.
- [UVED, 2010] UVED, C. (2010). Uved- dynamique des ressources naturelles. Site français de l'UVED. Document technique.
- [Vanbrakel et al., 1984] Vanbrakel, J., Vanrooijen, P.-H., and Dosoudil, M. (1984). Prediction of the air consumption when dewatering a filter cake obtained by pressure filtration. *Powder technology*, 40 (1-3) :235-246.
- [Veerapaneni and Wiesner, 1996] Veerapaneni, S. and Wiesner, M.-R. (1996). Hydrodynamics of fractal aggregates with radially varying permeability. *Journal of colloids and interface science*, 177:45-75.
- [Ville, 1980] Ville, D. (1980). A revised approach to the theory of cake filtration in fine particle processing. International Symposium Of Liquid-Solid Separation Proceedings.
- [Wairagu, 2012] Wairagu, R.-M. (2012). Numerical investigation of constant pressure filtration. 11th World Filtration Congress Proceedings, Graz, Austria.
- [Wakeman, 1979] Wakeman, R.-J. (1979). Low-pressure dewatering kinetics of incompressible filter cakes, i variable total pressure loss or low-capacity systems. International Journal of Mineral Processing, 5 (4)) :379–393.
- [Wakeman, 1982] Wakeman, R.-J. (1982). An improved analysis for the forced gas deliquoring of filter cakes and porous media. *Journal of separation technologies*, 3:32–38.
- [Wakeman, 1984] Wakeman, R.-J. (1984). Residual saturation and dewatering of fine coals and filter cakes. *Powder Technology*, 40 (1-3):53-63.
- [Wakeman and Vince, 1983] Wakeman, R.-J. and Vince, A. (1983). A premilinary investigation of gravity drainage from particulate beds. *Society of Chemical Industry Proceedings*.
- [Walker, 1937] Walker, T. (1937). Principles of chemical engineering (3rd edition). McGraw-Hill. Book.
- [Wang et al., 1999] Wang, L., Sondi, I., and Matijevic, E. (1999). Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation. Journal of colloid and interface science, 218 :545-553.
- [Weber and Stahl, 2002] Weber, K. and Stahl, W. (2002). Improvement of filtration kinetics by pressure electrofiltration. *Separation and purification technology*, 26 (1):69–80.
- [Weggel and Dortch, 2011] Weggel, J.-R. and Dortch, J. (2011). A model for filter cake formation on geotextiles : Experiments. *Geotextiles and Geomembranes*, 31 :62–68.
- [Weggel and Ward, 2011] Weggel, J.-R. and Ward, N.-D. (2011). A model for filter cake formation on geotextiles : Theory. *Geotextiles and Geomembranes*, 31:51-61.

- [Wentao and Feng, 1997] Wentao, H. and Feng, Q. (1997). A simple method to control the polymorphs of calcium carbonate in co2-diffusion precipitation. Journal of Crystal Growth, 282 :214-219.
- [Willis and Tosun, 1980] Willis, M.-S. and Tosun, I. (1980). A rigorous cake filtration theory. *Chemical Engineering Science*, 35 (12) :2427–2438.
- [Zeitsch, 1978] Zeitsch, K. (1978). Theory of centrifugal drainage. International symposium of Liquid/Solid separation Proceedings.
- [Zhao and Wang, 2003] Zhao, J.-C. and Wang, H. (2003). Cake consolidation in a compression-permeability cell : effect of side-wall friction. *Journal of colloid and interface science*, 262 (1)) :60-72.

Annexe A

Production Scientifique

Articles de revue

- A1: Feraud, J.-P., Bourcier, D., Ode, D., Puel, F., 2013, New filterability and compressibility test cell, Nuclear Engineering and Design, 265; 288-293
- A2: Bourcier, D., Feraud, J.-P., Ode, D., Brackx, E., Colson, D., Puel, F., 2015, Influence of particle size and shape properties on cake resistance and compressibility during pressure filtration, Chemical Engineering Science, Under Review
- A3: Bourcier, D., Kong Y.-S., Feraud, J.-P., Ode, D., Colson, D., Puel, F., 2015, Filtration process optimization : assessment of the rheological behavior of a filter cake at different humidities, Chemical Engineering Technology, Under Review

Communications Orales

- Co1: Feraud, J.-P., Bourcier, D., Ode, D., Puel, F., New filterability and compressibility test cell, FILTECH 2013, Wiesbaden, 2013
- Co2: Bourcier, D., Feraud, J.-P., Ode, D., Brackx, E., Puel, F., Colson, D., Influence of particle size and shape properties on cake resistance and compressibility during pressure filtration, Fluid-Particle Separation, Lyon, 2014
- Co3: Bourcier, D., Feraud, J.-P., Ode, D., Brackx, E., Puel, F., Colson, D., Influence of particle size and shape properties on cake resistance and compressibility during pressure filtration, American Filtration Society Spring Conference, 6-8 mai 2015, Charlotte (NC)
- A4: Bourcier, D., Feraud, J.-P., Ode, D., Colson, D., Puel, F. 2015, Influence of particle size and shape properties on cake deliquoring, ECEE 10, 27 septembre-1 octobre 2015, Nice

Communications Posters

Cp1: Feraud, J.-P., Bourcier, D., Ode, D., Puel, F., New filterability and compressibility test cell, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104-2013, 8-10 octobre 2013, article sfgp2013120429, pages 1-6, ISSN : 1775-335X, ISBN : 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France

Annexe B

Code complet de Calcul MatLAB

```
1 clc
 2 clf
 3 close all
 4 clear all
 5
 6 %Définition des paramètres
 7 ff=0.73; % facteur de forme
 8 DPf=[10^5:2000:5*10^5];
9 DPd=DPf;% Pression en Pascal
10 cs=30; % Concentration solide en kg.m-3
11 Se=8.04*10^-4; % surface cellule m<sup>2</sup>
12 rhoSf=1160; %kg.m-3 masse volumique du solide avec la porosité intergranulaire
13 rhoLf=1650; %kq.m-3 masse volumique du liquide
14 rhoSV=4000; %kg.m-3 masse volumique des grains
15 muLf=1.5*10^-3; %Pa.s viscosité du liquide
16 Sigma=22.3*10^-3; %N.m-1 Tension de surface
17 msuppf=0.16*10^-3; %masse support en kg
18 eps1f=0.71;%Porosité
19 seps=1-eps1f;
20 msuppf=0.16*10^-3; %masse support en kg
21 Tau=3.14/2; %Tortuosité
22 Hcible=0.12; %Taux de solvant résiduel cible
23 Ld=0.01; %m, hauteur du gâteau
24 Beta=0.408;
25 Gamma=0.616;
26
27 %Programmation de la gaussienne
28 [filename, pathname, filterindex] = uigetfile('*.xlsx', 'Choix de la granulo');
29 [num, txt, tab] = xlsread(filename, 'A35:B123');
30 Mu=xlsread(filename,1,'F20');
31 Sig=xlsread(filename,1,'F21');
32 dp=num(:,1);
33 prob=num(:,2);
34 b=length(dp);
35 for i=1:b-1
36
       dist(i)=prob(i+1)-prob(i);
37 end
38 dp=10^-6*dp;
39 dist(b)=0;
40 Max=max(dist);
41 idx=find(dist==Max);
42 Moy=dp(idx);
43 Sum=0;
44 for i=1:b
45
       Sum=Sum+(dist(i)*(dp(i)-Moy).^2);
46 end
47 dp=dp';
48 s=sum(dist);
49 pnorm=dist/s;
50
51 %Calcul du vecteur masse de particule en fonction du diamètre
52 mpart=(rhoSV*3.14*dp.^3)/6;
53 ET=(Sum/s).^0.5;
54
55
56 Rs=1*10^10; %Résistance support en m-1
57 hk=4.5; %contante de Kozeny
58 alphat0=Rs*Se/msuppf;%Résistance à t=0
59
60 %Définition du vecteur de temps
```

```
61 1=1;
 62 tspan=60000;
 63 t=0:1:tspan;
 64
 65 %Initialisation des vecteurs
 66 alpha(1)=alphat0;
 67 Vtot(1,1)=0;
 68 Ql(1,1)=Se*DPf(1)/(muLf*Rs);
 69 dha(1,1)=0;
 70 ha(1,1)=10^-10;
 71 t V(1,1) = Rs*muLf/(DPf(1)*Se);
 72 msol(1, 1) = 0;
 73
 74 %Boucle de calcul d'alpha pour chaque dp
 75 for i=1:length(DPf)
 76
        for j=1:b
 77
 78 n=(eps1f/(seps)).^Gamma*((Sig/Mu)).^Beta; %Calcul de la compressibilité
 79 alpha(1,j)=(180*(1-eps1f)/(eps1f.^3*ff.^2*dp(j).^2*rhoSf))*(DPf(1)*10^-5);
 80 %Calcul des résistances pour la pression de 1bar pour un diamètre
 81 alpha(i,j)=alpha(1,j)*(DPf(i)*10^-5).^n;
 82 %Calcul de la résistance pour toutes pressions pour un diamètre
 83 contalphamoy(1,j)=pnorm(j)*alpha(1,j);
 84
 85
        end
 86 end
 87 contalphamoy=contalphamoy';
 88 for i=1:length(DPf)
 89 %Hypothèse d'additivité
 90 alphamoy(i)=sum(contalphamoy(:,i));
 91
 92
 93 end
 94
 95
 96 %Boucle de modélisation de la filtration
 97 for i=1:length(alphamoy)
 98
       for j=2:length(t)
 99
        Vtota(i,1)=0;
100
        ha(i, 1) = 0;
101 Vtota(i,j)=Se*(((((Rs/(alphamoy(i)*cs))^2)+2*DPf(i)*t(1,j)/(muLf*alphamoy(i)*cs)). ✓
^0.5) - (Rs/(alphamoy(i)*cs)));
102 %Calcul de Vtot récupéré (t)
103 Qla(i,j)=(Vtota(i,j)-Vtota(i,j-1))/(t(j)-t(j-1)); % Calcul du débit
104 dha(i,j)=Qla(i,j)*cs/(rhoSf*Se); % Calcul de dh/dt
105 ha(i,j) = dha(i,j)+ha(i,j-1); %intégration de dh
106 msola(i,j)=cs*Vtota(i,j);
107 t Va(i,j)=t(j)/Vtota(i,j);
108
        end
109 end
110
111 alphamoy=alphamoy';
112
113 %Simulation du drainage
114 for i=1:length(alphamoy)
115 for j=1:u
            Hred=Hcible/(100-Hcible);
116
117 x(i)=13.4*(seps/(eps1f^3*alphamoy(i)*rhoSV)).^0.5;
118 Cap(i,j)=(eps1f^3*x(i)^2*(Ld*rhoLf*9.81+DPd(j)))/(seps^2*Ld*Sigma);
119 %Calcul du nombre capillaire
```

```
120 Sinf(i,j)=0.155*(1+0.031*(Cap(i,j)).^-0.49);
121 %Calcul de la saturation irréductible
122 pb(i,j)=4.6*seps*Sigma/(eps1f*x(i));
123 paei(i,j) = (Patm+DPd(j)) / pb(i);
124 paeo(i,j)=Patm/pb(i,j);
125 pa(i,j)=paei(i,j)-paeo(i,j);
126 kav(i,j)=1/(rhoSV*alphamoy(i)*seps);
127 S=100*(Hred*seps*rhoSV)/(rhoLf*eps1f);
128 Sr(i,j)=(S-Sinf(i,j))/(1-Sinf(i,j)); %Calcul de la saturation réduite
129 F(i,j)=Sr(i,j);
130 if Sr(i,j)<0 %Test pour discriminer les points inatteignables
131
            Sr(i,j) = NaN;
132 end
133 if Sr(i,j)>1
134
        Thetap(i,j)=0;
135 end
136
137 if 1>Sr(i,j)>0.34327972
        Thetap(i, j) = ((1/Sr(i, j) - 1)/1.08)^{(1/0.88)};
138
139 end
140 if 0<Sr(i,j)<0.34327972
141
        Thetap(i,j) = ((1/Sr(i,j)-1)/1.46)^{(1/0.48)};
142 end
143 Theta(i,j)=Thetap(i,j)/pa(i,j);%Calcul du temps adimensionnel
144 %Prise en compte de l'évaporation
145 dcar=10^{(-6)} \times Mu/2;
146 Diff=10^-5;
147 for i=1:u
148 Uair(i)=7.8*DPd(i)/10^5;
149
150 Re(i)=1.3*Uair(i)*dcar/(1.8*10^-5);
151 Sc=1.8*10^-5/(Diff*rhoLf);
152 Sh(i)=0.023*Re(i)^(0.83)*Sc^(0.44);
153 km(i)=Diff*Sh(i)/dcar;
154 Mfil=46*10^-3;
155 Fi=3170;
156 R=8.31;
157 T=298;
158 Ji(i)=km(i)*Mfil*Fi/(R*T);
159 mevap(i)=1000*eps1f*Se*td*Ji(i);
160 msola2=Vtot3*cs/1000;%Calcul de la masse de solvant dans le gâteau
161
162 for i=1:length(Alphad)
        for j=1:u
163
164 methf(i,j)=M3(i,j)*msola2(i,td)/((100-M3(i,j)));
165 methr(i,j)=methf(i,j)-mevap(i);
166 pethr(i,j)=100*methr(i,j)/(msola2(i,tspan)+methr(i,j));
167 %Calcul du taux de solvant résiduel final après prise en compte de
168 %l'évaporation
169
        end
170 end
171 end
172 td(i,j)=(Sr(i,j)/Sr(i,j))*Theta(i,j)*Ld*Ld*(1-Sinf(i,j))*muLf*eps1f/(pb(i,j)*kav(i, 🖌
i));
173 %Calcul du temps de drainage
174 Hredinf(i,j)=Sinf(i,j)*rhoLf*eps1f/(100*seps*rhoSV);
    Hcinf(i,j)=100*Hredinf(i,j)/(1+Hredinf(i,j));
175
176
        end
177 end
178
```

```
179
180 %Tracés de la surface du temps de drainage
181 surf(DPd,DPf,td)
182 shading interp ;
183
        cmin=0;cmax=180;caxis([cmin cmax]),colorbar;
184 set(gca, 'XScale', 'linear', 'YScale', 'linear', 'ZScale', 'linear')
185 set(gca, 'FontSize', 16, 'fontName', 'Arial')
186 grid on
187 title('Drainage')
188 xlabel('Pression de drainage (Pa)')
189 ylabel('Pression de filtration (Pa)')
190 zlabel ('Temps de drainage')
191 grid on
192 figure
193 %Tracé de la surface temps de filtration
194 tf=[];
195 hautvoulue=Ld;
196 for i=1:u %Recherche du temps auquel la hauteur voulue est atteinte
197
           if ha(i,length (t))<hautvoulue
198
                tf=[tf;NaN];
199
            end
200
       tf=[tf;find(ha(i,:)>=hautvoulue,1)];
201 end
202
       tg=tf;
203 for i=1:u-1
204 tf=[tf tq];
205 end
206 surf(DPd,DPf,tf)
207 shading interp ;
208 cmin=0;cmax=180;caxis([cmin cmax]),colorbar;
209 set(gca, 'XScale', 'linear', 'YScale', 'linear', 'ZScale', 'linear')
210 set(gca, 'FontSize', 16, 'fontName', 'Arial')
211 grid on
212 title('Filtration')
213 xlabel('Pression de drainage (Pa)')
214 ylabel('Pression de filtration (Pa)')
215 zlabel('Temps de filtration')
216 grid on
217 %Tracé de la surface de cycle
218 tcycle=tf+td;
219 surf(DPd,DPf,tcycle)
220 shading interp ;
221 cmin=0;cmax=180;caxis([cmin cmax]),colorbar;
222 set(gca, 'XScale', 'linear', 'YScale', 'linear', 'ZScale', 'linear')
223 set(gca, 'FontSize', 16, 'fontName', 'Arial')
224 grid on
225 title('Cycle')
226 xlabel('Pression de drainage (Pa)')
227 ylabel('Pression de filtration (Pa)')
228 zlabel('Temps de cycle')
229 grid on
230 B=isnan(tcycle);
231 if B(1,1)==1;
       disp('Au moins un point ne peut satisfaire les exigences en humidité')
232
233 else ('Tous les points etudies peuvent atteindre l humidite ciblee')
234 end
235 figure
236
```