



**HAL**  
open science

# Agrégation et rupture de floes sous contraintes turbulentes : dynamique des propriétés morphologiques

Mélody Vlieghe

► **To cite this version:**

Mélody Vlieghe. Agrégation et rupture de floes sous contraintes turbulentes : dynamique des propriétés morphologiques. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2014. Français. NNT : 2014INPT0037 . tel-04256615

**HAL Id: tel-04256615**

**<https://theses.hal.science/tel-04256615>**

Submitted on 24 Oct 2023

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Mme MÉLODY VLIEGHE

le mardi 17 juin 2014

**Titre :**

AGREGATION ET RUPTURE DE FLOCS SOUS CONTRAINTES  
TURBULENTES: DYNAMIQUE DES PROPRIETES MORPHOLOGIQUES

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

**Directeur(s) de Thèse :**

MME CHRISTINE FRANCES

M. ALAIN LINE

**Rapporteurs :**

M. FREDERIC GRUY, ENSM ST ETIENNE

M. SALAHEDDINE SKALI-LAMI, UNIVERSITE DE LORRAINE

**Membre(s) du jury :**

M. ERIC SCHAEER, INP DE NANCY, Président

M. ALAIN LINE, INSA TOULOUSE, Membre

Mme CAROLE SAUDEJAUD, INP TOULOUSE, Membre

Mme CHRISTINE FRANCES, INP TOULOUSE, Membre

M. MOHAMED BIZI, BUREAU RECHERCHES GEOLOGIQUES MINIERES, Membre



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Résumé</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Synthèse Bibliographique</b>	<b>5</b>
1 Phénomènes physiques mis en jeu . . . . .	5
1.1 Notions de physico-chimie des suspensions : interactions surfaciques . . . . .	5
1.1.1 Interactions attractives : forces de Van der Waals . . . . .	5
1.1.2 Interactions répulsives et répartition des charges . . . . .	8
1.1.3 Autres interactions . . . . .	10
1.1.4 Théorie DLVO et rôle du coagulant . . . . .	10
1.2 Notions d'hydrodynamique . . . . .	11
1.2.1 Généralités sur les écoulements turbulents . . . . .	11
1.2.2 Grandeurs caractéristiques de l'hydrodynamique en jar test . . . . .	15
1.2.3 Caractéristiques des écoulements dans le réacteur de Taylor-Couette . . . . .	16
2 Description de la floculation . . . . .	20
2.1 Agrégation . . . . .	20
2.1.1 Mécanismes d'agrégation . . . . .	20
2.1.2 Rencontre entre les particules . . . . .	21
2.1.3 Efficacité d'agrégation . . . . .	24
2.2 Rupture . . . . .	30
2.2.1 Le rapport de forces . . . . .	30
2.2.2 Noyau de rupture . . . . .	32
2.2.3 Distribution de fragmentation . . . . .	33
3 Etat de l'art sur les études expérimentales de la floculation . . . . .	35

---

3.1	Propriétés mesurables des floccs . . . . .	35
3.1.1	Taille . . . . .	35
3.1.2	Structure et forme . . . . .	35
3.1.3	Forces de cohésion, résistance à la rupture . . . . .	38
3.2	Généralités sur les résultats expérimentaux de la littérature . . . . .	39
3.3	Résultats sur le latex . . . . .	40
3.3.1	Floculation simple . . . . .	40
3.3.2	Rupture et refloculation . . . . .	44
3.4	Résultats sur la bentonite . . . . .	44
3.4.1	Floculation simple . . . . .	44
3.4.2	Expériences de rupture et refloculation . . . . .	47
4	Conclusion . . . . .	50
<b>2</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>53</b>
1	Analyse granulométrique en ligne de floccs de latex en Jar-Test . . . . .	53
1.1	Dispositif expérimental . . . . .	54
1.1.1	Microsphères de latex . . . . .	54
1.1.2	Coagulant . . . . .	54
1.1.3	Caractérisation de l'écoulement dans le jar test . . . . .	55
1.1.4	Boucle de mesure . . . . .	58
1.2	Mesures par diffraction laser . . . . .	58
1.2.1	Détermination de la distribution volumique des tailles . . . . .	59
1.2.2	Détermination de la dimension fractale . . . . .	59
1.2.3	Calcul des moments en nombre . . . . .	60
2	Analyse morphologique de floccs de bentonite en réacteur de Taylor-Couette . . . . .	62
2.1	Dispositif expérimental . . . . .	62
2.1.1	Particules de bentonite naturelle . . . . .	62
2.1.2	Coagulant . . . . .	66
2.1.3	Caractérisation de l'écoulement dans le réacteur utilisé . . . . .	68
2.2	Acquisition non intrusive d'images de floccs <i>in situ</i> . . . . .	73
2.2.1	Dispositif d'acquisition d'images . . . . .	73
2.2.2	Traitement des images . . . . .	74
2.3	Quantification de la morphologie des floccs . . . . .	75
2.3.1	Propriétés liées à la taille des floccs . . . . .	75
2.3.2	Paramètres caractérisant la forme des floccs . . . . .	78
2.4	Calcul des distributions expérimentales . . . . .	80
2.4.1	Calcul de la distribution d'une propriété <i>x</i> et des moments associés . . . . .	80
2.4.2	Validation . . . . .	85
2.4.3	Distribution de deux propriétés . . . . .	87
3	Conclusion . . . . .	89

---

<b>3</b>	<b>Floculation sous conditions hydrodynamiques constantes</b>	<b>91</b>
1	Floculation de latex en jar test . . . . .	91
1.1	Présentation des expériences . . . . .	91
1.2	Répétabilité . . . . .	92
1.3	Evolution des distributions volumiques . . . . .	93
1.4	Détermination graphique de $D_f$ et $R_g$ . . . . .	97
1.5	Evolution moyenne des tailles . . . . .	97
1.6	Evolution moyenne de la structure . . . . .	99
1.7	Conclusion . . . . .	100
2	Floculation de bentonite dans un réacteur de Taylor-Couette . . . . .	102
2.1	Presentation of the experiments . . . . .	102
2.2	Repeatability . . . . .	103
2.3	Time evolution of cumulative properties . . . . .	106
2.3.1	Impact of the elimination of floc images smaller than 10 pixels	106
2.3.2	Interpretation of the cumulative properties . . . . .	106
2.4	Change of the mean floc properties during the floculation experiments .	109
2.5	Selection of relevant size and shape properties using PCA . . . . .	114
2.6	Time evolution of $R_g$ and $C_i$ distributions . . . . .	116
2.7	Influence of hydrodynamics . . . . .	128
2.8	Conclusion . . . . .	130
<b>4</b>	<b>Floculation sous conditions hydrodynamiques séquencées</b>	<b>133</b>
1	Présentation des expériences . . . . .	134
2	Répétabilité des résultats . . . . .	135
2.1	Répétabilité en moyenne . . . . .	135
2.2	Répétabilité des distributions obtenues en fin de séquences 1 et 2 . . . .	139
3	Evolution des grandeurs cumulées : nombre, aire et périmètre . . . . .	145
3.1	Effet du filtre . . . . .	145
3.2	Interprétation . . . . .	148
4	Evolution des moyennes en surface du rayon de giration et de la circularité au cours du séquençage . . . . .	150
5	Distributions en surface et en nombre de $R_g$ et $C_i$ . . . . .	156
5.1	Distributions de $R_g$ en fins de séquences . . . . .	156
5.2	Distributions de $C_i$ en fins de séquences . . . . .	162
5.3	Mise en évidence de la formation des flocculi . . . . .	167
5.4	Analyse quantitative des populations au cours du temps : évolution des moments particuliers . . . . .	170
5.4.1	Circularité . . . . .	172
6	Distributions bivariées . . . . .	175
7	Conclusion . . . . .	180

---

<b>5</b>	<b>Bilan de population - Approche fractale</b>	<b>183</b>
1	Méthode de la quadrature des moments pour la résolution d'une équation de bilan de population . . . . .	183
1.1	Formulation de l'équation de bilan de population . . . . .	184
1.1.1	Densité en nombre du volume de particule . . . . .	184
1.1.2	Ecriture du bilan . . . . .	184
1.1.3	EBP en taille . . . . .	185
1.2	Méthode de la quadrature des moments pour la résolution de l'EBP . . . . .	186
1.2.1	Equations d'évolution des moments . . . . .	186
1.2.2	Approximation quadratique des moments, transformation des équations . . . . .	187
1.2.3	Résolution à l'aide de l'algorithme Produit-Différence . . . . .	188
1.3	Illustration sur une distribution gaussienne . . . . .	189
1.4	Validation de la méthode implémentée . . . . .	190
1.4.1	Présentation du cas-test analytique . . . . .	190
1.4.2	Confrontation des résultats numériques à la solution analytique	192
2	Modélisation des expériences de granulométrie en ligne . . . . .	194
2.1	Prise en compte de la dimension fractale dans les équations . . . . .	194
2.1.1	EBP en taille . . . . .	195
2.1.2	Equations d'évolution des moments . . . . .	196
2.1.3	Application de l'approximation de QMOM . . . . .	198
2.2	Modèle utilisé . . . . .	198
2.2.1	Rupture . . . . .	198
2.2.2	Agrégation . . . . .	200
2.3	Simulations . . . . .	202
2.3.1	Evolution des moments . . . . .	202
2.3.2	Evolution des diamètres caractéristiques . . . . .	206
3	Conclusion . . . . .	208
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>209</b>
	<b>A Publication acceptée dans AIChE J</b>	<b>229</b>

# Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier MM. Frédéric Gruy et Salaheddine Skali-Lami pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de rapporter sur ce manuscrit, ainsi que MM. Mohamed Bizi et Eric Schaer qui ont accepté d'examiner la soutenance. Je les remercie tous les quatre pour leurs remarques enrichissantes.

J'exprime une profonde gratitude à mes directeurs de thèse Christine Frances et Alain Liné. En plus d'un encadrement scientifique riche et complémentaire, jamais conflictuel, ils ont su m'encourager et me soutenir.

Carole Saudejaud a très activement participé à l'encadrement de cette thèse. Merci du fond du cœur pour l'accompagnement scientifique solide mais aussi pour ton amitié.

Je souhaite également adresser un grand merci à Marianne Le Bigaut qui a accompagné mes premiers pas en tant qu'expérimentatrice LASER avec beaucoup de patience, ainsi qu'à José Moreau pour ses nombreuses réparations indispensables, sans oublier Bernard Reboul et Christophe Ellero.

Je remercie Nicolas Dietrich et Mélanie Jimenez pour leurs précieux conseils, ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidée et entourée. Merci à Christine Rey-Rouch qui m'a formée et laissée autonome sur le granulomètre, ainsi qu'à Sylvie Schetrite qui a partagé son savoir-faire concernant la morpho-granulométrie.

J'ai eu la chance d'intégrer à la fois l'équipe TIM du LISBP et le département GIMD du LGC ; je remercie tous leurs membres permanents pour leur sympathie et leurs encouragements.

J'adresse toute mon affection et mon amitié à deux rayons de soleil, Nathalie Clergerie et Aurore Didi, ainsi qu'aux autres membres de la team K-fête que je ne saurais lister de manière exhaustive. Sans oublier les compagnons de bureau, ceux qui sont partis et ceux qui sont encore là, pour tous les bons moments partagés.



---

Enfin, je remercie les personnes que j'aime et sans qui je ne serai pas arrivée au bout de cette aventure : mon compagnon Nathan, ma grande sœur Delphine, la famille, la belle-famille, et bien sûr les copains !

# Résumé

L'objectif de la thèse est d'étudier l'évolution de la morphologie de floccs soumis à des conditions hydrodynamiques turbulentes. A cet effet, des expériences de floculation par neutralisation de charge en présence de sels sont mises en œuvre, dans deux géométries de réacteurs, sous différentes conditions hydrodynamiques.

Dans un premier temps, des expériences de floculation sont réalisées sous conditions hydrodynamiques fixées. D'une part, un suivi en ligne de la floculation de microsphères de latex en jar test est effectué par granulométrie à diffraction laser. Plus le taux de cisaillement moyen  $G$  caractéristique de l'hydrodynamique globale du réacteur est élevé, plus la cinétique de floculation est rapide ; la distribution de diamètres équivalents demeure alors monomodale et présente une autosimilarité. L'évolution de la dimension fractale  $D_f$  représentative de l'ensemble de la population montre une compaction des agrégats au cours du temps, d'autant plus marquée que  $G$  est élevé. D'autre part, la caractérisation de nombreuses propriétés morphologiques de floccs de bentonite formés dans un réacteur de Taylor-Couette est effectuée par analyse d'images (méthode in situ non intrusive). Un grand nombre d'images sont acquises, permettant de déterminer avec précision l'évolution temporelle des distributions des propriétés morphologiques ainsi que de leurs moments. Bien que les caractéristiques de taille et de forme soient liées, leur dépendance à l'hydrodynamique n'est pas la même. Des floccs produits dans des conditions hydrodynamiques différentes, et dont les distributions de tailles sont similaires, présentent des formes différentes. Le rayon de giration des floccs est corrélé à la micro-échelle de Kolmogorov tandis que leur circularité semble corrélée à la vitesse de rotation du cylindre interne.

Dans un second temps, un séquençage des conditions hydrodynamiques consistant en deux cycles de rupture-refloculation est effectué après une première étape de floculation dans le réacteur de Taylor-Couette. L'irréversibilité après rupture est montrée. La refloculation produit des floccs de tailles plus réduites et de formes plus régulières et l'état stationnaire est atteint plus rapidement, sans phase de restructuration significative, contrairement à ce qui est observé après la première étape de croissance. Si la contrainte appliquée lors de la rupture est suffisamment élevée, le second cycle a peu d'influence sur la population de floccs. En revanche si la contrainte de rupture est moins importante, chacun des deux cycles forme des floccs plus compacts et plus lisses, mais aussi plus petits. L'étape de rupture produit des floccs qui deviennent alors les briques élémentaires pour l'étape de refloculation suivante. La taille des floccs obtenus lors de ces étapes de refloculation est limitée par l'hydrodynamique, mais leur structure est déterminée par la taille et la structure des floccs.

Enfin, la problématique de la modélisation de la floculation par Bilan de Population (BP) est abordée. Une équation de BP tenant compte de la dimension fractale est formulée pour modéliser les expériences de floculation de latex en jar test. Les seuls paramètres variables du modèle sont les valeurs expérimentales de  $G$  et  $D_f$ . Basée sur la méthode de la quadrature des moments (QMOM), la résolution du BP permet de décrire convenablement l'évolution des six premiers moments de la distribution de tailles expérimentale et de certains diamètres caractéristiques, aux différentes conditions hydrodynamiques mises en œuvre.

# Abstract

The objective of this work is to study the time evolution of floc morphology under turbulent hydrodynamic conditions. For this purpose, flocculation by charge neutralization in the presence of salts is realized within two reactor geometries under various hydrodynamic conditions.

As a first step, flocculation experiments under constant hydrodynamic conditions were realized. On the one hand, a laser light scattering technique is used for an on-line monitoring of latex microsphere flocculation conducted in a jar. The higher the global shear gradient  $G$ , the faster the flocculation kinetics, and thus the equivalent diameter distribution tends to keep monomodal and autosimilar. The time evolution of the fractal dimension  $D_f$ , representative for the whole population, shows that aggregates get more compact with time, and this trend is more pronounced when  $G$  is higher. On the other hand, bentonite flocculation is realized in a Taylor-Couette reactor. Various morphological properties are measured by an in situ non intrusive method of image acquisition and analysis. Each measurement consists of a large number of images, allowing the precise calculation of property distributions and their moments over time. Although size and shape are obviously correlated, their dependency to hydrodynamics is different. Flocs of similar sizes produced under different hydrodynamic conditions exhibit different shapes. The sizes are calibrated by the turbulence as the double radius of gyration is close to Kolmogorov microscale, whereas the circularity seems correlated to the rotation speed.

As a second step, a hydrodynamic sequencing is imposed in the Taylor-Couette reactor, in order to realize two breakup and reflocculation cycles after a first flocculation phase. The irreversibility is shown. Reflocculation after breakup produces smaller sizes, more regular shapes, and the steady state is reached faster since there is no restructuration phase such as the one observed after the initial growth step. When the breakup shear is high enough, the second cycle has very little impact. However, if the breakup shear is lower, each of the two cycles produces more compact and smoother, but also smaller flocs. The breakup step produces flocculi that are the building blocks for the next re-flocculation step. The, floc size is conditioned by hydrodynamics, whereas floc structure is determined by flocculi size and structure.

Finally, the issue of modelling is addressed. A population balance (PB) equation accounting for the fractal dimension is formulated, in order to model the latex flocculation experiments. The only varying model parameters are the experimental values of  $G$  and  $D_f$ . The PB, solved using the quadrature method of moments, allows to adequately describe the temporal evolution of the first six moments of the experimental distribution obtained under three hydrodynamic conditions.



# Nomenclature

## Lettres latines

Notation	Signification	Unité
$a, b$	Paramètres ajustés dans le modèle de rupture	–
$A$	Constante de Hamaker	J
$A$	Aire	m <sup>2</sup>
$A_{CH}$	Aire de l'enveloppe convexe	m <sup>2</sup>
$AR$	Rapport d'aspect	–
$B(l)$	Noyau de rupture : fréquence de rupture associée à la taille $l$	s <sup>-1</sup>
$B'(v)$	Noyau de rupture : fréquence de rupture associée au volume solide $v$	s <sup>-1</sup>
$c_i$	Concentration locale en $i$	mol m <sup>-3</sup>
$c_{i0}$	Concentration à l'infini en $i$	mol m <sup>-3</sup>
$C$	Couple	N m
$Ci$	Circularité	–
$Cv$	Convexité	–
$CED$	<i>Circle equivalent diameter</i>	m
$CCC$	Concentration critique de coagulation	mol m <sup>-3</sup>
$d_a$	Diamètre de l'agitateur	m
$d_{gap}$	Entrefer	m
$d_p$	Diamètre des particules primaires	m
$D$	Distance	m
$D_c$	Diamètre de la cuve	m
$D_i$	Diffusivité	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_{ij}$	Coefficient de diffusion relatif de la particule $i$ vis-à-vis de la particule $j$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$D_f$	Dimension fractale massique	–
$D_{pf}$	Dimension fractale basée sur le périmètre	–
$D_2$	Dimension fractale bidimensionnelle	–

---

$e$	Charge de l'électron	C
$F$	Forces hydrodynamiques exercée sur le floc p30	N
$Fl$	<i>Flow number</i>	–
$Fl_{sp}$	<i>Flow number</i> dans le cas d'une particule solide ( <i>solid particle</i> )	–
$Fl_{if}$	<i>Flow number</i> dans le cas d'une particule poreuse ( <i>impermeable floc</i> )	–
$F_I$	Force exercée sur un floc de taille supérieure à la micro-échelle de Kolmogorov p31	N
$F_V$	Force exercée sur un floc de taille inférieure à la micro-échelle de Kolmogorov p31	N
$F1$	Facteur équivalent à SF, défini pour la circularité	–
$F2$	Facteur équivalent à RF, défini pour la circularité	–
$g$	Accélération de la pesanteur	$m\ s^{-2}$
$G$	Gradient de vitesse, taux de cisaillement	$s^{-1}$
$G_R$	Taux de cisaillement appliqué pour les phases de rupture	$s^{-1}$
$h$	Constante de Planck	J s
$H$	Hauteur du réacteur de Taylor-Couette	m
$I$	Force ionique	$mol\ m^{-3}$
$I(q)$	Intensité diffusée	cd
$J$	Flux de particules	$m^2\ s^{-1}$
$J_c$	Force de cohésion	N
$k$	Energie cinétique turbulente par unité de masse	$m^2\ s^{-2}$
$k_b$	Constante de Boltzmann	$J\ K^{-1}$
$k_g$	Facteur de forme	–
$l$	Petit axe de l'ellipse équivalente	m
$l_0$	Diamètre des particules primaires	m
$L$	Grand axe de l'ellipse équivalente	m
$L_{max}$	Distance maximale entre deux pixels	m
$L_i, L_{i+1}$	Frontières de la classe i	m
$L_i$	Abscisse dans la méthode QMOM	m
$\bar{L}_i$	Taille représentative de la classe i	m
$n_c$	Nombre de classes	–
$n_i$	Probabilité de présence de la particule i	$m^{-3}$
$n(L)$	Densité en nombre de particules de taille L	$m^{-4}$
$n'(v)$	Densité en nombre de particules de volume v	$m^{-6}$
$np_i$	Nombre de particules primaires contenues dans l'agrégat i	–
$N$	Fréquence de rotation	tr/s (rpm)
$N_i$	Effectif dans la classe i par unité de volume de suspension	$m^{-3}$
$N_{ij}$	Effectif dans la classe ij par unité de volume de suspension	$m^{-3}$

---

$N_p$	Nombre de puissance	–
$N_A$	Nombre d'Avogadro	$\text{mol}^{-1}$
$N_R$	Fréquence de rotation appliquée pour les phases de rupture	tr/s (rpm)
$m$	Masse	kg
$m_k$	Moment d'ordre $k$ de la distribution de $x$	$[x]^k$
$m_{kq}$	Moment mixte d'ordre $k$ par rapport à $x$ et $q$ par rapport à $y$	$[x]^k [y]^q$
$m_{C,k}$	Moment centré d'ordre $k$	$[x]^k$
$m_{C,kq}$	Moment mixte centré d'ordre $k$ par rapport à $x$ et $q$ par rapport à $y$	$[x]^k [y]^q$
$m_{CR,k}$	Moment centré réduit d'ordre $k$	–
$m_{CR,kq}$	Moment mixte centré réduit d'ordre $k$ par rapport à $x$ et $q$ par rapport à $y$	–
$m_p$	Masse d'une particule primaire	kg
$p$	Pression	Pa
$P$	Périmètre	m
$P_d$	Puissance dissipée	W
$P_{CH}$	Périmètre de l'enveloppe convexe	m
$q$	Vecteur d'onde	$\text{m}^{-1}$
$Q$	Noyau d'agrégation	$\text{s}^{-1} \text{m}^3$
$Q_{Br}$	Noyau d'agrégation brownien	$\text{s}^{-1} \text{m}^3$
$Q_{SD}$	Noyau d'agrégation pour la sédimentation différentielle	$\text{s}^{-1} \text{m}^3$
$Q_{Ortho}$	Noyau d'agrégation orthocinétique	$\text{s}^{-1} \text{m}^3$
$Q_{turb}$	Noyau d'agrégation en régime turbulent	$\text{s}^{-1} \text{m}^3$
$r$	Distance radiale	m
$r_i$	Rayon de la particule $i$	m
$r_0$	Rayon d'une particule primaire	m
$R$	Rayon	m
$Re$	Nombre de Reynolds	–
$Re_c$	Nombre de Reynolds critique	–
$R_{ij}$	Composante du tenseur de Reynolds	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
$R_1$	Rayon du cylindre interne	m
$R_2$	Rayon du cylindre externe	m
$R_g$	Rayon de giration	m
$RF$	Recovery factor	–
$s$	Coefficient d'asymétrie (skewness)	–
$s_{ij}$	Vitesse de déformation	$\text{s}^{-1}$
$S$	Solidité	–
$SF$	Strength factor, facteur de résistance	–
$t$	Temps	s
$t_0$	Temps de la première mesure	s
$T$	Température	K



---

$Ta$	Nombre de Taylor	–
$Ta_c$	Nombre de Taylor critique	–
$u$	Vitesse	$\text{m s}^{-1}$
$u_b$	Vitesse critique à laquelle la rupture a lieu	$\text{m s}^{-1}$
$U$	Vitesse moyenne	$\text{m s}^{-1}$
$v(\bar{L}_i)$	Volume représentatif de la classe $i$	$\text{m}^3$
$v_0$	Volume d'une particule primaire	$\text{m}^3$
$V$	Volume	$\text{m}^3$
$V_i$	Fraction volumique de la population contenue dans la classe $i$	–
$V_R$	Energie potentielle de répulsion	J
$w_i$	Poids associé à l'abscisse $L_i$ dans la méthode QMOM	$[n(x)]$
$W$	Energie d'interaction de Van der Waals	J
$x, y$	Paramètres ajustés dans le modèle d'efficacité d'agrégation de Selomulya	–
$z_i$	Valence de l'ion $i$	–

---

## Lettres grecques

Notation	Signification	Unité
$\alpha$	Efficacité d'agrégation	–
$\alpha_i$	Polarisabilité de l'espèce i	$\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$
$\alpha_{max}$	Efficacité d'agrégation maximale	–
$\beta(L, \lambda)$	Distribution des produits de rupture, en taille	$\text{m}^{-1}$
$\beta'(u, v)$	Distribution des produits de rupture, en volume	$\text{m}^{-3}$
$\varepsilon$	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
$\varepsilon_{ci}$	$\varepsilon$ critique auquel la rupture a lieu	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$
$\varepsilon_r$	Constante diélectrique du milieu	–
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide	$\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$
$\eta$	Micro-échelle de Kolmogorov	m
$\kappa$	Kurtosis	–
$\kappa_D^{-1}$	Longueur de Debye	m
$\lambda_{ij}$	Rapport des tailles de deux particules ( $\lambda_{ij} \leq 1$ )	–
$\Lambda$	Macro-échelle de Taylor	m
$\mu$	Viscosité dynamique	Pa s
$\mu_i$	Moment dipolaire	C m
$\nu$	Viscosité cinématique du fluide	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_e$	Fréquence électronique d'absorption	Hz
$\rho_i$	Nombre d'atomes par unité de volume	$\text{m}^{-3}$
$\sigma$	Ecart-type de la variable x	[x]
$\sigma_I$	Contrainte locale exercée sur un floc de taille supérieure à $\eta$	Pa
$\sigma_V$	Contrainte locale exercée sur un floc de taille inférieure à $\eta$	Pa
$\tau_{ij}$	Contrainte déviatoire	Pa
$\phi$	Fraction volumique de solide	–
$\Phi$	Facteur de forme des agrégats	–
$\Phi_0$	Facteur de forme des particules primaires	–
$\psi$	Potentiel électrostatique	V
$\psi_\zeta$	Potentiel zeta	V
$\xi$	Micro-échelle de Taylor	m
$\omega$	Fréquence de rotation	$\text{rad s}^{-1}$
$\Omega$	vitesse de rotation du cylindre interne	$\text{rad s}^{-1}$



# Introduction générale

Les suspensions liquide-solide contenant des particules, des agrégats ou des floes sont largement répandues dans les procédés industriels pour des domaines d'application très variés tels que la chimie fine, le traitement des minerais, les opérations de traitement de l'eau, etc. La qualité des produits formulés ou l'efficacité des opérations réalisées dépendent en grande partie de la maîtrise des propriétés morphologiques et structurales des particules en suspension (distribution de taille, de forme, porosité, structure fractale...). Or, l'état de dispersion des entités en suspension dépend des propriétés physicochimiques des phases liquide et solide en présence, mais aussi des conditions hydrodynamiques s'exerçant au sein des contacteurs lors des procédés de précipitation, de broyage en voie humide ou de séparation mis en œuvre.

La population de particules en suspension est généralement décrite par une distribution de tailles (longueur caractéristique, volume, masse ou nombre de particules primaires). La taille des agrégats ou des floes n'est pourtant pas la seule propriété intéressante à maîtriser. Leur forme et leur structure jouent également un rôle important dans leurs propriétés applicatives (propriétés catalytiques, propriétés de mise en forme) et leur comportement hydrodynamique (filtrabilité, sédimentation). C'est pourquoi il est intéressant de caractériser l'influence de l'hydrodynamique sur la morphologie des particules, c'est-à-dire sur l'ensemble de leurs propriétés de taille et de forme, cette dernière pouvant être décrite à différentes échelles, de la plus globale (silhouette, rapport d'aspect ou élongation) à la plus locale (structure, porosité). A ce jour, la structure des agrégats ou des floes est le plus souvent décrite par une dimension fractale, qui n'est pas une caractéristique individuelle de la particule mais une propriété de la population. Ainsi on ne recense dans la littérature que très peu d'études expérimentales concernant la diversité morphologique des agrégats et des floes.

L'évolution des propriétés d'une dispersion liquide-solide peut être modélisée par une équation de bilan de population. Le bilan de population est un outil dont le champ d'application est très vaste : il couvre tous les systèmes faisant intervenir une population d'inclusions (particules, gouttes, bulles, microorganismes, etc.). La population d'inclusions est décrite par la distribution d'une ou plusieurs propriétés. L'équation de bilan de population décrit l'évolution au cours du temps de cette distribution par une somme de termes dont chacun correspond aux différents phénomènes en jeu. On se limitera ici à la description des processus d'agrégation et de rupture, sans modification de la quantité de matière en suspension (les phénomènes de

nucléation, de croissance ou de dissolution ne seront pas considérés). Les modèles d'agrégation et de rupture décrivent alors les probabilités que des particules possédant certaines propriétés s'agrègent ou se rompent (et quels sont les produits de rupture), en tenant compte des conditions hydrodynamiques et/ou physico-chimiques. La résolution numérique du bilan de population peut être effectuée par différentes méthodes. La plus ancienne et la plus intuitive est la discrétisation de l'espace des propriétés en classes, associée à la résolution d'une équation par classe. Cette méthode est d'autant plus précise que les classes sont nombreuses, elle peut donc être très coûteuse en temps de calcul. Une autre approche pour la résolution est proposée par les méthodes des moments. Plutôt qu'un suivi de la distribution, c'est un suivi de ses premiers moments qui est effectué, le nombre d'équations à résoudre est alors significativement réduit. La résolution du bilan de population peut alors être couplée à des simulations de mécanique des fluides numérique pour un coût de calcul raisonnable. Ce couplage permet de prendre en considération l'influence de l'hydrodynamique locale sur la ou les propriété(s) étudiée(s).

La floculation, mise en œuvre dans les procédés de traitement des eaux, constitue un bon exemple d'opération mettant en œuvre des suspensions liquide-solide. Dans ces opérations, la floculation est l'étape au cours de laquelle les plus fines particules en suspension sont agrégées en floccs afin de rendre possible leur séparation. L'agrégation est permise par l'ajout d'un coagulant, dont le rôle est de neutraliser les charges de surfaces responsables de forces répulsives entre les particules. Puis c'est l'agitation qui favorise la rencontre des particules et la formation de floccs. La taille des floccs, mais également leur morphologie, ont une influence sur leur comportement hydrodynamique et donc sur leur filtrabilité, généralement réalisée par décantation.

L'agrégation, ou la floculation, est donc effectuée sous contraintes hydrodynamiques, généralement en régime turbulent, afin de favoriser le mélange. Dans ces procédés, l'influence de l'hydrodynamique est multiple. Elle favorise la rencontre et donc la formation des agrégats ou des floccs, mais les contraintes hydrodynamiques sont également responsables de phénomènes de rupture qui limitent la croissance et éventuellement de phénomènes de restructuration. L'évolution du système résulte ainsi d'une compétition entre les phénomènes d'agrégation et de rupture, qui dépendent tous deux des conditions physico-chimiques, des conditions hydrodynamiques, et des propriétés morphologiques des entités en suspension. Dans le cadre de ce travail les conditions physico-chimiques seront fixées. On s'intéressera par contre aux relations entre l'hydrodynamique et les propriétés des agrégats. En raison de leur taille (de quelques microns à quelques centaines de microns) et de leur faible compacité, et par référence aux opérations relatives au traitement des eaux, on utilisera le plus souvent la terminologie de « floccs ». Un des axes d'étude est donc l'identification des propriétés (de l'hydrodynamique et des floccs) qui jouent un rôle lors des événements d'agrégation et de rupture.

C'est dans cette optique que se place ce travail de thèse. Majoritairement expérimentale, l'étude présentée dans ce manuscrit a pour but d'étudier les propriétés morphologiques de floccs soumis à des conditions hydrodynamiques turbulentes, et de caractériser leurs évolutions

---

lors des phénomènes d'agrégation et de rupture en vue de les modéliser dans un bilan de population. Les questions qui motivent ce travail sont les suivantes : Quelles sont les propriétés morphologiques pertinentes pour décrire une population de floccs, pour comprendre l'interaction des floccs avec l'hydrodynamique ? Comment évolue la forme des floccs avec leur taille et avec l'hydrodynamique ? Faut-il prendre en compte une diversité de formes ?

Cette thèse, soutenue par l'Université de Toulouse, a été réalisée dans le cadre d'un projet mené en collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503 CNRS/INPT/UPS) et le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et Procédés (UMR 5504 INSA/CNRS et UMR 792 INSA/INRA). Elle s'inscrit dans la continuité de travaux qui ont été effectués précédemment au sein des deux unités, en particulier, les thèses de Bouyer [2002] et Coufort [2004] au LISBP et celle de Tourbin [2006] au LGC.

Ce mémoire est articulé en cinq chapitres.

Le chapitre 1 constitue une synthèse bibliographique organisée en trois parties. Dans une première partie sont présentés les phénomènes physiques qui interviennent en floculation. D'une part les notions de physico-chimie qui permettent de comprendre la déstabilisation des suspensions sont expliquées. D'autre part, les grandeurs caractéristiques de l'hydrodynamique en régime turbulent sont introduites et les propriétés des écoulements dans les réacteurs utilisés au cours de ce travail de thèse sont présentées. La seconde partie du chapitre 1 s'attache à la description physique des phénomènes d'agrégation et de rupture, et au formalisme mathématique associé, à travers les noyaux d'agrégation et de rupture qui composent les termes du modèle de bilan de population. Enfin, la troisième partie présente une synthèse de résultats expérimentaux sur la floculation en régime turbulent, en particulier ceux concernant les matériaux utilisés au cours de ce travail.

Le chapitre 2 présente ensuite les matériels et méthodes expérimentales utilisés au cours de ce travail. Deux dispositifs expérimentaux sont présentés :

- des expériences de floculation de particules de latex sont menées en jar test, avec un suivi de la distribution des diamètres équivalents ainsi que de la dimension fractale représentative de la population effectué par un granulomètre à diffraction laser,
- des expériences de floculation de bentonite sont réalisées en réacteur de Taylor-Couette, pour lesquelles une méthode de mesure in situ non intrusive a été utilisée. L'acquisition d'images dans un plan éclairé par une nappe laser puis l'analyse des images produit un grand nombre de données morphologiques permettant de construire des distributions pour suivre au cours du temps la diversité de tailles et de formes des floccs.

Le chapitre 3 présente les résultats des expériences de floculation menées dans des condi-

tions hydrodynamiques fixes. Dans un premier temps la floculation de microsphères de latex est réalisée dans un jar test. Les mesures par granulométrie à diffraction laser permettent de suivre au cours du temps la distribution du diamètre équivalent et l'évolution de la dimension fractale représentative de la population. Ces résultats constituent une première base de données pour des simulations par bilan de population qui sont présentées au chapitre 5.

Dans un second temps la floculation de bentonite est réalisée dans un réacteur de Taylor Couette. Un grand nombre de caractéristiques morphologiques des floes sont mesurées au cours du temps dans le but de déterminer lesquelles d'entre elles sont les plus pertinentes pour décrire la diversité de tailles et de formes au sein d'une population de floes. L'influence de l'hydrodynamique est évaluée en comparant les résultats obtenus sous différentes conditions hydrodynamiques. Cette partie a fait l'objet d'une publication (Vlieghe et al. [2014]) et est donc rédigée en anglais, sur la base de cet article.

Le chapitre 4 présente les résultats d'expériences de floculation de bentonite en réacteur de Taylor-Couette, au cours desquelles un séquençage des conditions hydrodynamiques est appliqué dans le but d'étudier l'évolution des propriétés morphologiques au cours des cycles de rupture et refloculation. La réversibilité des cycles est étudiée par la mise en place de deux cycles consécutifs. L'influence des conditions hydrodynamiques est étudiée en faisant varier les conditions appliquées pendant les phases de rupture.

Enfin, le chapitre 5 aborde la problématique de la modélisation par bilan de population. Un modèle est proposé qui décrit l'évolution des six premiers moments de la densité en nombre de la taille d'agrégats fractals, permettant de simuler les résultats de la première partie du chapitre 3.

Pour conclure, les perspectives de ce travail, au plan expérimental mais également en terme de modélisation par bilan de population seront dégagées.

# Synthèse Bibliographique

Ce premier chapitre a pour objet de préciser le contexte de la thèse en s'appuyant sur les données de la littérature. L'état de dispersion de particules en suspension dépend des propriétés physico-chimiques du système liquide-solide considéré ainsi que des conditions hydrodynamiques s'exerçant au sein du contacteur. Aussi, les notions essentielles relatives à la physico-chimie des suspensions ainsi que les grandeurs hydrodynamiques majeures seront tout d'abord rappelées dans une première partie. On s'attachera en particulier à définir les grandeurs caractéristiques de l'hydrodynamique relatives aux deux dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés dans ce travail : le jar-test et le réacteur de Taylor-Couette. Les mécanismes d'agrégation et de rupture qui engendrent le phénomène de floculation seront ensuite décrits dans une deuxième partie. Enfin sera proposée une synthèse des études antérieures de la bibliographie qui ont été menées plus particulièrement sur les deux matériaux que nous avons retenus pour cette étude : le latex et la bentonite.

## 1 Phénomènes physiques mis en jeu

Cette première partie a pour objectif de présenter simplement les notions nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans le processus de floculation. D'une part les interactions de surfaces, caractéristiques des systèmes colloïdaux à micrométriques, permettent l'agrégation des particules en suspension et maintiennent la cohésion des floes. D'autre part l'hydrodynamique turbulente est responsable du transport des particules, donc de leur rencontre, mais les soumet également à des contraintes pouvant provoquer leur rupture.

### 1.1 Notions de physico-chimie des suspensions : interactions surfaciques

#### 1.1.1 Interactions attractives : forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives de très faible portée (équation 1.1 : potentiel d'interaction  $\sim \frac{1}{r^6}$ , duquel dérive une force  $\sim \frac{1}{r^7}$ ).

Ce sont des interactions entre dipôles, il en existe trois types :



- (1) les forces d'orientation de Keesom-Van der Waals agissent entre deux dipôles permanents (molécules polaires), la liaison hydrogène en est un cas particulier ;
- (2) les forces d'induction de Debye-Van der Waals agissent entre un dipôle permanent et un dipôle induit ;
- (3) les forces de dispersion de London-Van der Waals agissent entre dipôles instantanés (dans ce cas les moments dipolaires sont induits par la variation quantique de la répartition spatiale des nuages électroniques).

L'énergie d'attraction entre deux atomes séparés par une distance  $r$  correspond à la somme des ces trois interactions :

$$W(r) = -\frac{C_{VdW}}{r^6} = \frac{-1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left[ \underbrace{\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_b T}}_{(1)} + \underbrace{\mu_1^2 \alpha_{02} + \mu_2^2 \alpha_{01}}_{(2)} + \underbrace{\frac{3\alpha_{01} \alpha_{02} h \nu_e}{4}}_{(3)} \right] \quad (1.1)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ),  $k_b$  est la constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $h$  est la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ),  $\nu_e$  est la fréquence électronique d'absorption (Hz)  $T$  est la température (K),  $\mu_i$  est le moment dipolaire de l'atome  $i$  (C m),  $\alpha_i$  est sa polarisabilité ( $\text{C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ )

Ces interactions attractives expliquent l'écart du comportement des gaz à la loi des gaz parfaits. Elles influencent la température d'ébullition des liquides en apportant une cohésion entre les molécules, elles sont également responsables de la tension superficielle. A l'échelle particulière (ou macromoléculaire), elles sont à l'origine d'une énergie potentielle attractive qui assure la structure de certains solides et la cohésion entre particules.

A partir des interactions moléculaires, il est possible d'estimer les interactions résultantes entre deux surfaces [Hamaker, 1937]. Israelachvili [1992] propose des expressions approchées pour différentes géométries présentées sur la figure 1.1. Ces expressions font intervenir la constante de Hamaker  $A$  qui représente les interactions entre les matériaux considérés selon l'expression générale :  $A = \pi^2 C_{VdW} \rho_1 \rho_2$  où  $C_{VdW}$  est issu de l'équation 1.1 exprimant l'énergie d'interaction entre deux atomes, et  $\rho_i$  est le nombre d'atomes par unité de volume du matériau  $i$ .

La détermination précise de la constante de Hamaker et des énergies d'interaction de surface n'étant pas l'objet de ce travail, pour des informations plus détaillées le lecteur est invité à consulter en première approche l'ouvrage d'Israelachvili [1992].

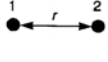

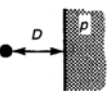
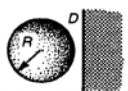
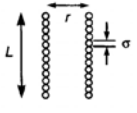
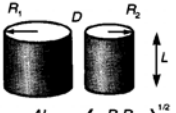

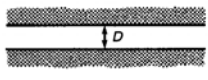
<p>Two atoms</p>  <p><math>w = -C/r^6</math></p>	<p>Two spheres</p>  <p><math>W = \frac{-A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}</math></p>
<p>Atom-surface</p>  <p><math>w = -\pi C_p / 6D^3</math></p>	<p>Sphere-surface</p>  <p><math>W = -AR/6D</math></p>
<p>Two parallel chain molecules</p>  <p><math>W = -3\pi CL/8\sigma^2 r^5</math></p>	<p>Two cylinders</p>  <p><math>W = \frac{AL}{12\sqrt{2} D^{3/2}} \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}</math></p>
<p>Two crossed cylinders</p>  <p><math>W = -A\sqrt{R_1 R_2} / 6D</math></p>	<p>Two surfaces</p>  <p><math>W = -A/12\pi D^2</math> per unit area</p>

FIGURE 1.1: Energies d'interactions de Van der Waals calculées pour différentes géométries sous les hypothèses d'additivité et de non-retardement [Israelachvili, 1992] ( $C = C_{VDW}$ ), cf eq. 1.1.

### 1.1.2 Interactions répulsives et répartition des charges

La plupart des espèces colloïdales possèdent une charge de surface qui, par répulsion électrostatique, assure leur stabilité en suspension. Dans un électrolyte, la charge de surface est compensée par une répartition des ions dans la solution. Le modèle de Stern [1924] propose une répartition en double couche (voir figure 1.2) : au voisinage direct de la surface chargée, une couche dense est caractérisée par une accumulation de contre-ions (ions de charge opposée à celle de la surface) adsorbés, et réciproquement une déplétion de co-ions ; puis entre cette couche et le milieu liquide homogène, la couche diffuse est la zone dans laquelle s'établit un gradient de concentration des contre-ions et des co-ions. Dans la double couche on a donc une forte concentration locale en contre-ions, qui est à l'origine des forces de répulsions entre deux particules de même charge. On considère que la double couche accompagne la particule en mouvement, un plan de cisaillement sépare donc la double couche du reste de la solution. C'est au niveau de ce plan qu'est mesuré le potentiel zêta : plus sa valeur absolue est importante, plus la suspension est stable.

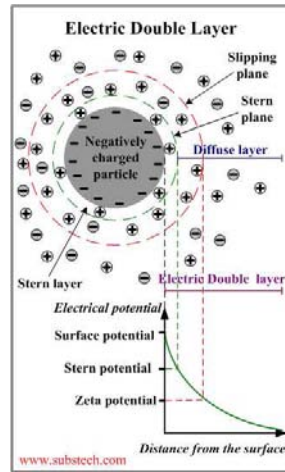


FIGURE 1.2: Schéma de la double couche.

La distribution des ions en fonction du potentiel électrostatique  $\psi$  est donnée par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{c_i}{c_{i0}} = \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_b T}\right) \quad (1.2)$$

où  $c_i$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) est la concentration locale en ions  $i$ ,  $c_{i0}$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) est la concentration à l'infini (où le potentiel est nul),  $z_i$  est la valence de l'ion  $i$ ,  $e$  est la charge de l'électron ( $-1.602 \times 10^{-19}$  C),  $k_b$  est la constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23}$  JK $^{-1}$ ) et  $T$  est la température (K).

Le potentiel électrostatique  $\psi$  (V ou J C $^{-1}$ ) dépend de la densité de charge  $\sum_i N_A c_i z_i e$  selon une équation de Poisson :

$$\Delta\psi = \frac{\sum_i N_A c_i z_i e}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.3)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ),  $\varepsilon_r (-)$  est la constante diélectrique du milieu et  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$ )

Par combinaison de ces deux équations, on peut écrire l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\psi = -\frac{e}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sum_i N_A c_i z_i \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

Dans le cas général il n'y a pas de résolution analytique de l'équation 1.4. L'approximation de Debye-Huckel considère que l'énergie électrique est petite devant l'énergie thermique :  $z_i e\psi \ll k_B T$ , elle est donc vraie pour des faibles potentiels ( $\psi < 25.7 \text{ mV}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). On obtient :

– pour une surface plane ( $x = 0$  à la surface) :

$$\psi(x) = \psi_\zeta \exp(-x\kappa_D) \quad (1.5)$$

– pour une sphère ( $r = R$  à la surface) :

$$\psi(r) = \psi_\zeta \frac{R}{r} \exp((R-r)\kappa_D) \quad (1.6)$$

où  $\psi_\zeta$  est le potentiel zêta et  $\kappa_D^{-1}$  est la longueur de Debye, qui caractérise l'épaisseur de la double couche électrique.

La longueur de Debye peut être calculée par :

$$\kappa_D^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T}{\sum N_A c_i z_i^2 e^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T}{2I e^2 N_A}} \quad (1.7)$$

où  $I = 1/2 \sum_i c_i z_i^2$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) est la force ionique de la solution.

Avec ces estimations du potentiel au voisinage d'une surface, on peut estimer l'interaction entre deux surfaces par un bilan des forces opposant la force liée à la pression osmotique et les forces dérivant des potentiels électriques. On obtient alors l'expression de l'énergie potentielle de répulsion :

– entre deux plaques séparées d'une distance  $D$  :

$$V_R = \frac{64n_0 k_B T}{\kappa_D} \left[ \tanh\left(\frac{z\psi_\zeta e}{4k_B T}\right) \right]^2 \exp(-D\kappa_D) \quad (1.8)$$

– entre deux sphères de rayon  $R$  séparées d'une distance  $D$  :

$$V_R = \frac{64\pi R n_0 k_B T}{\kappa_D^2} \left[ \tanh\left(\frac{z\psi_\zeta e}{4k_B T}\right) \right]^2 \exp(-D\kappa_D) \quad (1.9)$$

### 1.1.3 Autres interactions

Les interactions attractives et répulsives présentées sont les principales interactions qui permettent de comprendre les phénomènes d'agrégation dont il est question dans ce travail. Cependant il existe d'autres interactions, notamment les forces de solvation qui sont dues à la présence des molécules de solvants qui séparent les deux surfaces solides lors de leur rapprochement. Elles sont de faible portée (quelques diamètres de molécule de solvant) et peuvent être attractives, répulsives ou oscillantes. Citons également la répulsion de Born qui est une interaction de très faible portée (de l'ordre de l'Å) traduisant la non-interpénétration des nuages électroniques.

### 1.1.4 Théorie DLVO et rôle du coagulant

La théorie DLVO [Derjaguin and Landau, 1941, Verwey and Overbeek, 1948] permet d'évaluer la stabilité d'une suspension en déterminant l'énergie potentielle totale entre deux particules comme la somme des énergies attractive (résultant des forces de Van der Waals) et répulsive (résultant de la répulsion électrostatique). Le profil d'énergie potentielle ainsi obtenu entre les deux particules est représenté schématiquement sur la figure 1.3. Un minimum secondaire permet un rapprochement limité des deux particules. La présence d'un maximum positif caractérise la stabilité de la suspension. On parle d'une barrière d'énergie : à partir d'un certain rapprochement, il existe une énergie répulsive entre les deux surfaces, qui s'oppose à un rapprochement supplémentaire (graphe haut-droite de la figure 1.3).

Afin d'abaisser cette barrière d'énergie, il est possible de réduire l'intensité des forces répulsives par l'ajout de sel (coagulant) dans la solution. L'ajout de sel augmente la force ionique de la solution, ce qui permet de réduire la longueur de Debye, c'est-à-dire de compresser la double couche et donc de permettre le rapprochement des particules.

La figure 1.3 représente (graphe bas-droite) la décroissance du potentiel total (selon la théorie DLVO) avec l'ajout de sel. La concentration en sel permettant, selon la théorie DLVO, d'annuler le maximum (courbe d) est appelée la concentration critique de coagulation (CCC).

En réalité la théorie DLVO a une applicabilité restreinte du fait de la difficulté à estimer les énergies répulsives et attractives pour la plupart des systèmes qui, en pratique, ont des compositions, des géométries et des états de surface (rugosité, adsorption de molécules, hétérogénéité) complexes et variés.

Néanmoins, l'approche DLVO permet d'appréhender, au moins qualitativement, les principaux phénomènes liés à la stabilité et à la déstabilisation des suspensions.

Cette première partie a consisté en une description des interactions de surfaces intervenant lors de la floculation. L'ajout d'un sel permet de neutraliser les charges répulsives et rend possible l'agrégation des particules. Mais pour que l'agrégation ait lieu, encore faut-il que les particules se rencontrent. Les conditions hydrodynamiques sont donc un autre aspect déterminant en floculation, qui non seulement permet la rencontre des particules mais qui

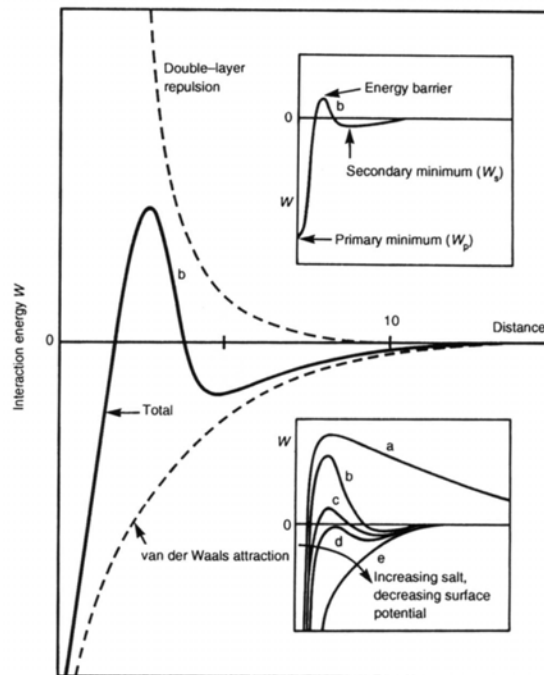


FIGURE 1.3: Energie potentielle selon la théorie DLVO.

interagit également avec les floccs.

## 1.2 Notions d'hydrodynamique

L'objectif de cette partie est de présenter les propriétés hydrodynamiques qui seront impliquées dans la caractérisation de la floculation en écoulement turbulent.

### 1.2.1 Généralités sur les écoulements turbulents

#### *Le régime turbulent*

Comme le rappellent Tennekes et Lumley dans l'introduction de leur ouvrage *A first course in turbulence* [Tennekes and Lumley, 1972], en mécanique des fluides, le régime laminaire est l'exception et non la règle puisqu'il nécessite de petites dimensions et des viscosités élevées. En effet la turbulence est présente dans la plupart des écoulements naturels (rivières courants océaniques et atmosphériques) et industriels (cuves agitées, colonnes à bulles, oléoducs, etc).

La caractérisation du régime d'écoulement se fait généralement par le nombre de Reynolds  $Re$  qui permet de comparer les effets inertiels (transfert convectif de la quantité de mouvement) aux effets visqueux (transfert diffusif de la quantité de mouvement). Il se calcule de la manière

s suivante :

$$Re = \frac{UL}{\nu} \quad (1.10)$$

où  $U$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) est la vitesse moyenne,  $L$  (m) une longueur caractéristique de la géométrie du système et  $\nu$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) la viscosité cinématique du fluide.

Lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à une valeur critique ( $\approx 2300$  en conduite, variable selon le type de géométrie) l'écoulement est laminaire : on peut le décrire comme des couches de fluides qui glissent les unes sur les autres sans se mélanger. En régime laminaire stationnaire, la vitesse locale instantanée ne varie pas.

Lorsque le nombre de Reynolds est supérieur à la valeur critique, des instabilités apparaissent, parfois de manière intermittente. Le régime est transitoire, la turbulence n'est pas pleinement établie.

Enfin, pour des nombres de Reynolds suffisamment grands, le régime est pleinement turbulent. L'écoulement est irrégulier, tridimensionnel et rotationnel. Les vitesses locales présentent des fluctuations aléatoires, pour cela la turbulence peut être étudiée du point de vue de la physique statistique.

Un écoulement turbulent est caractérisé par des structures tourbillonnaires d'échelles spatiales (et temporelles) variées. Les plus grandes échelles correspondent aux gros tourbillons porteurs d'énergie. Cette énergie est transférée aux plus petites échelles suivant la cascade d'énergie de Kolmogorov. Les plus petits tourbillons dissipent l'énergie.

### ***Le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente***

Les équations de Navier Stokes écrivent la conservation de la masse et de la quantité de mouvement :

$$\sum_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (1.12)$$

où  $i = 1, 2, 3$  et  $j = 1, 2, 3$  désignent les trois directions de l'espace,  $x$  (m) la coordonnée d'espace,  $t$  (s) le temps,  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) la vitesse,  $g$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) l'accélération de la pesanteur,  $p$  (Pa) la pression,  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) la masse volumique,  $\mu$  (Pa s) la viscosité dynamique, et  $\tau$  est le tenseur des contraintes déviatoires, qui traduit l'écart à la pression isotrope, défini par :

$$\tau_{ij} = 2\mu s_{ij} \quad (1.13)$$

où  $s$  est la partie symétrique du gradient de vitesse, qui représente les vitesses de déformation :

$$s_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.14)$$

La décomposition de Reynolds permet de distinguer le mouvement moyen des fluctuations aléatoires. Elle s'écrit, pour le champ de vitesse :

$$u(t) = \bar{u} + u'(t) \quad (1.15)$$

où  $u(t)$  est une vitesse locale,  $\bar{u}$  est sa moyenne temporelle et  $u'(t)$  la fluctuation. On décompose de la même manière toutes les propriétés de l'écoulement (pression, concentration, etc).

On peut alors écrire les équations du mouvement moyen :

$$\frac{\partial(\rho\bar{u}_i)}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial(\rho\bar{u}_i\bar{u}_j)}{\partial x_j} = \rho g_i - \frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\tau}_{ij} + R_{ij}) \quad (1.16)$$

où l'agitation turbulente apparaît à travers le tenseur de Reynolds  $R_{ij} = -\rho\overline{u'_i u'_j}$ .

L'énergie cinétique turbulente par unité de masse,  $k$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-2}$ ), est définie par

$$k = \sum_i \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i} \quad (1.17)$$

Le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente,  $\varepsilon$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-3}$ ), est défini par

$$\varepsilon = 2\mu \sum_i \sum_j \overline{s'_{ij} s'_{ij}} \quad (1.18)$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide, et  $s'_{ij}$  est la partie symétrique du tenseur gradient de vitesse fluctuante :

$$s'_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.19)$$

### ***Les échelles de la turbulence***

A chaque échelle de structure tourbillonnaire  $\lambda_t$  est associée un nombre de Reynolds turbulent :

$$Re_{\lambda_t} = \frac{u'(\lambda_t)\lambda_t}{\nu} \quad (1.20)$$

où  $u'(\lambda_t)$  est la fluctuation de vitesse au sein du tourbillon.

Le long de la cascade d'énergie de Kolmogorov, le nombre de Reynolds turbulent est de plus en plus petit.

Les trois principales échelles qui caractérisent un écoulement turbulent sont les suivantes.



- La macro-échelle de Taylor  $\Lambda$  représente la taille moyenne des structures les plus énergétiques présentes dans l'écoulement. C'est à cette échelle que l'énergie cinétique turbulente est produite, transférée par le champ moyen aux gros tourbillons. C'est l'échelle caractéristique du macro-mélange. Elle est définie comme la distance sur laquelle la vitesse se trouve corrélée avec elle-même. Elle se calcule comme :

$$\Lambda = \frac{k^{3/2}}{\varepsilon} \quad (1.21)$$

Elle est limitée par la géométrie du système et la distance à la paroi.

Il existe une échelle temporelle équivalente mesurée comme le temps au-delà duquel, en un point de mesure, la vitesse est de nouveau corrélée avec elle-même.

- La micro-échelle de Taylor  $\xi$  caractérise les plus petits tourbillons qui contribuent significativement à l'énergie cinétique. En turbulence homogène isotrope, elle est définie par la relation suivante :

$$\xi = \sqrt{\frac{15\nu\overline{u'^2}}{\varepsilon}} \quad (1.22)$$

- La micro-échelle de Kolmogorov  $\eta$  caractérise les plus petits tourbillons existants. Elle est définie comme la taille de tourbillon pour laquelle le nombre de Reynolds turbulent vaut 1. C'est donc l'échelle à laquelle on se rapproche de conditions laminares : l'énergie est dissipée sous forme de frottement visqueux. Il n'existe pas de tourbillon plus petit que l'échelle de Kolmogorov.

Grâce à une analyse dimensionnelle, il est possible de montrer que la fluctuation de vitesse à l'échelle de Kolmogorov est donnée par la relation suivante :

$$u'(\eta) = (\nu\varepsilon)^{1/4} \quad (1.23)$$

On y associe une échelle de fréquence :

$$\frac{u'(\eta)}{\eta} = \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \quad (1.24)$$

Ainsi, dans le cas de la turbulence isotrope, on peut estimer la micro-échelle de Kolmogorov selon :

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} \quad (1.25)$$

La micro-échelle de Kolmogorov  $\eta$  est une échelle importante en floculation car dans certains cas, comme on le verra par la suite, elle limite les dimensions des floes.

$\eta$ , tout comme  $\varepsilon$ , est une propriété locale (et instantanée) de l'écoulement.

### ***Le taux de cisaillement moyen***

Le taux de cisaillement moyen, ou gradient de vitesse moyen,  $\langle G \rangle$  ( $\text{s}^{-1}$ ), est la grandeur globale la plus couramment utilisée pour caractériser l'hydrodynamique dans les procédés de floculation. En cuve agitée, on le détermine en le reliant à la puissance dissipée  $P$  (W) selon :

$$\langle G \rangle = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (1.26)$$

où  $V$  ( $\text{m}^3$ ) est le volume de la cuve.

Par ailleurs, la puissance dissipée est reliée au taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique turbulente  $\langle \varepsilon \rangle$  (moyenne spatiale) :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{P}{\rho V} \quad (1.27)$$

On peut donc exprimer le taux de cisaillement moyen  $\langle G \rangle$  à partir du taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique turbulente :

$$\langle G \rangle = \sqrt{\frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu}} \quad (1.28)$$

### **1.2.2 Grandeurs caractéristiques de l'hydrodynamique en jar test**

Le jar test est utilisé couramment en traitement des eaux pour comparer les efficacités de floculation de différentes conditions expérimentales. Il s'agit d'une batterie de petites cuves agitées de géométrie simple représentée sur la figure 1.4. Il s'agit d'une cuve de 1 L, le mobile d'agitation est une pale rectangulaire.

Ce mobile d'agitation est caractérisé par un débit radial : au niveau de l'axe, le fluide est aspiré verticalement par le haut et par le bas, et refoulé horizontalement. L'hétérogénéité de l'écoulement est donc caractérisée par la présence d'un jet horizontal, initié par le passage du mobile, et projeté contre la paroi de la cuve.

Le nombre de Reynolds dans une cuve agitée s'exprime par :

$$Re = \frac{N d_a^2}{\nu} \quad (1.29)$$

où  $N$  (tr/s) est la fréquence de rotation de l'agitateur,  $d_a$  (m) est son diamètre, et  $\nu$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) la viscosité cinématique du fluide.

Dans une cuve standard (diamètre de la cuve =  $D_c$  = hauteur de liquide, diamètre du mobile =  $d_a = D_c/3$  = position du mobile), pour un mobile à débit radial, le régime turbulent est caractérisé par  $Re > 10^4$  [Roustan et al., 1999].

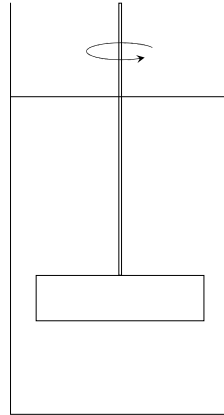


FIGURE 1.4: Schéma du jar test.

Le nombre de puissance  $Np$ , analogue à un coefficient de traînée, caractérise le système d'agitation :

$$Np = \frac{P_d}{\rho N^3 d_a^5} \quad (1.30)$$

où  $P_d$  (W) est la puissance dissipée définie par  $P = C\omega$  où  $C$  (N m) est le couple induit sur l'arbre d'agitation et  $\omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) la fréquence de rotation de l'agitateur. Dans le cas du jar test, le volume à agiter est réduit et le couple est trop faible pour être mesuré précisément. L'abaque de Nagata [1975] qui donne nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds pour différentes géométries d'agitateur permet d'estimer correctement le nombre de puissance dans le jar test [Bouyer, 2002]. Il est alors possible d'estimer la puissance dissipée puis les grandeurs globales : taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique turbulente  $\langle \varepsilon \rangle$  (équation 1.27), taux de cisaillement moyen  $\langle G \rangle$  (équation 1.28) et micro-échelle de Kolmogorov moyenne  $\langle \eta \rangle$  (équation 1.25).

La caractérisation de l'hydrodynamique du jar test employé dans ce travail sera présentée dans le chapitre 2.

### 1.2.3 Caractéristiques des écoulements dans le réacteur de Taylor-Couette

Le réacteur de Taylor-Couette est constitué de deux cylindres concentriques entre lesquels se situe le fluide. Dans le cadre de ce travail, le cylindre interne est en rotation et un cylindre externe est fixe (cf. les détails du dispositif présentés au chapitre 2).

Dans cette géométrie particulière, le nombre adimensionnel qui caractérise le régime d'écoulement est le nombre de Taylor, qui compare les effets des forces centrifuges aux effets visqueux.

$$Ta = \frac{R_1 \Omega^2 (d_{gap})^3}{\nu^2} \quad (1.31)$$

avec  $\Omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) la vitesse de rotation du cylindre interne,  $R_1$  (m) le rayon du cylindre interne,  $d_{gap} = R_2 - R_1$  (m) l'entrefer (où  $R_2$  (m) est le rayon du cylindre externe).

Le nombre de Reynolds, quant à lui, se définit par :

$$Re = \frac{R_1 \Omega d_{gap}}{\nu} = \left( Ta \frac{R_1}{d_{gap}} \right)^{1/2} \quad (1.32)$$

L'écoulement dans un réacteur de Taylor-Couette connaît plusieurs transitions entre le régime laminaire et le régime turbulent pleinement établi. Ces transitions sont associées à des nombres de Taylor et de Reynolds critiques dont les valeurs dépendent des dimensions du système. L'étude des transitions fait l'objet d'une riche bibliographie (on peut se référer à la synthèse effectuée par Kataoka [1986]) et les régimes à nombre de Taylor élevé font encore aujourd'hui l'objet d'études [Nemri et al., 2013, Huisman et al., 2013].

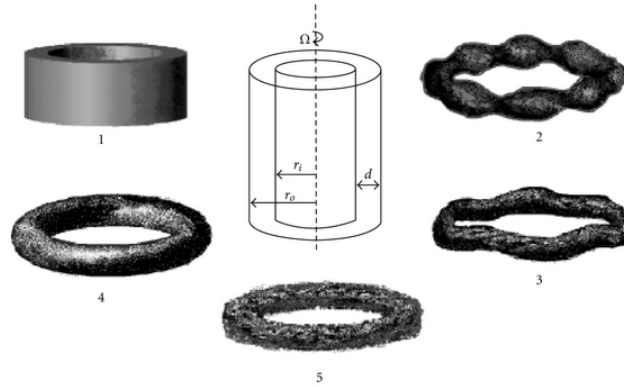


FIGURE 1.5: Représentation des différents régimes : (1) couette flow, (2) wavy vortex flow, (3) chaotic vortex flow, (4) Taylor vortex flow, (5) turbulent Taylor vortex flow [Vedantam et al., 2012].

### *L'écoulement de Couette*

Pour de faibles vitesses de rotation, le fluide est animé d'un mouvement dans la direction tangentielle (notée  $\theta$  dans un repère polaire  $(r, \theta)$ ). L'écoulement est stable et axisymétrique. Il est possible de déterminer la solution analytique d'un tel écoulement :

$$\overrightarrow{V}_\theta(r) = \left( -\frac{R_1^2 \Omega}{R_2^2 - R_1^2} r + \frac{R_1^2 R_2^2 \Omega}{R_2^2 - R_1^2} \frac{1}{r} \right) \vec{e}_\theta \quad (1.33)$$

### *L'écoulement de Taylor tourbillonnaire*

La première instabilité est due aux forces centrifuges, plus importantes sur le cylindre interne que sur le cylindre externe. Lorsque la vitesse est suffisamment faible, les forces visqueuses sont plus importantes que les forces centrifuges et l'écoulement de Couette est stable. L'instabilité, caractérisée par un nombre de Taylor critique  $Ta_c$  donné par la corrélation 1.34 proposée par Taylor [1923], provoque l'apparition de vortex toroïdaux, les tourbillons de Taylor. Ils se forment tout d'abord aux extrémités du système puis emplissent l'entrefer. Leur empilement est constitué de paires de vortex contrarotatifs préservant l'axisymétrie de l'écoulement.

$$Ta_c = \frac{\pi^4(1 + d_{gap}/2R_1)}{0.0571(1 - 0.652d_{gap}/R_1) + 0.00056(1 - 0.652d_{gap}/R_1)^{-1}} \quad (1.34)$$

Le Reynolds critique  $Re_c$  correspondant vaut donc :

$$Re_c = \left( Ta_c \frac{R_1}{d_{gap}} \right)^{1/2} \quad (1.35)$$

L'analyse de Taylor ne permet pas de prédire les transitions supérieures. Elles ont été étudiées par de nombreux auteurs. Le tableau 1.1 donne les estimations de Fenstermacher et al. [1979] portant sur les nombres de Reynolds, et calculées pour la géométrie utilisée dans ce travail.

TABLE 1.1: Transitions dans l'écoulement de Taylor-Couette

Transition	$Re$	$Ta$	$N$ (rpm)
Couette-Taylor : $Ta_c, Re_c$	116	2008	0.737
Taylor-SPWF : $Re = 1.2Re_c$	139	$2.9 \times 10^3$	0.884
SPWF-DPWF : $Re = 10Re_c$	$1.2 \times 10^3$	$2.0 \times 10^5$	7.37
DPWF-TVF : $Re = 22Re_c$	$2.5 \times 10^3$	$9.7 \times 10^5$	16.2
TVF - TF : $Re = 700Re_c$	$8.1 \times 10^4$	$9.8 \times 10^8$	516

### *L'écoulement tourbillonnaire ondulant (SPWF et DPWF)*

La seconde instabilité provoque un mouvement ondulatoire des tourbillons. Elle intervient pour un nombre de Reynolds valant  $1.2Re_c$  [Fenstermacher et al., 1979]. L'ensemble des vortex ondule suivant la direction axiale avec une phase identique. Cet écoulement périodique ne comportant qu'une fréquence fondamentale est nommé *Singly Periodic Wavy Vortex Flow* (SPWVF). Cette instabilité a été étudiée théoriquement [Davey, 1962] et expérimentalement [Coles, 1965]. Le nombre de vagues  $m$  compté dans la direction azimutale est variable, il existe un nombre de Taylor critique pour chaque écoulement comportant  $m$  vagues.

Lorsque la vitesse de rotation du cylindre interne est augmentée et que le nombre de Reynolds atteint  $10Re_c$ , l'écoulement devient plus complexe et l'amplitude des vagues varie

périodiquement. Cet écoulement ondulatoire est appelé *Doubly Periodic Wavy Vortex Flow* (DPWVF).

Pour des nombres de Reynolds encore plus importants, cet écoulement se transforme en un écoulement tourbillonnaire ondulatoire faiblement turbulent. Cet écoulement correspond à une modulation de l'écoulement WVF qui devient alors quasi-périodique [Nemri et al., 2013].

#### ***Écoulement de Taylor turbulent (TVF)***

Lorsque  $Re = 22Re_c$  Fenstermacher et al. [1979], les vagues disparaissent mais les tourbillons toroïdaux sont conservés. Cet écoulement est appelé « écoulement de Taylor turbulent » ou *Turbulent Vortex Flow* (TVF).

#### ***Écoulement turbulent (TF)***

Lorsque  $Re = 700Re_c$ , un écoulement axisymétrique commence à s'établir et les cellules présentes aux extrémités du réacteur rétrécissent [Burkhalter and Koschmieder, 1973, Koschmieder, 1979]. Au-delà, les structures tourbillonnaires s'évanouissent, l'écoulement est alors pleinement turbulent et purement tangentiel (Turbulent Flow). Il est caractérisé par un profil logarithmique de la vitesse tangentielle en proche paroi [Huisman et al., 2013].

La caractérisation du réacteur de Taylor-Couette utilisé dans ce travail sera présentée au chapitre 2.

## 2 Description de la floculation

On s'intéresse ici à la floculation définie comme l'ensemble des phénomènes d'agrégation et de rupture qui mènent à la formation d'une population de flocs [Mietta et al., 2009]. Les briques élémentaires peuvent être des particules primaires (cas des latex) ou des agrégats primaires issus de la coagulation irréversible des particules primaires (cas des argiles).

### 2.1 Agrégation

#### 2.1.1 Mécanismes d'agrégation

Il existe trois mécanismes permettant la formation de flocs (voir figure 1.6) :

- la neutralisation de charges : l'agrégation des particules est induite par la déstabilisation de la suspension grâce aux contre-ions apportés par le coagulant.
- la floculation par balayage (*sweep flocculation*) : selon le dosage et le pH, le sel utilisé comme coagulant peut former un précipité hydroxyde amorphe, qui incorpore les particules rencontrées.
- la floculation par pontage : lorsque le coagulant est un polymère plutôt qu'un sel, ce sont les segments de polymère adsorbés à la surface des particules qui les lient.
- la floculation par déplétion : l'ajout de polymère libre (non adsorbé) en concentration suffisante peut conduire à la floculation par déplétion du milieu.

Parfois le premier mécanisme est appelé coagulation et le terme de floculation est réservé aux deux autres mécanismes. Comme vu précédemment, le mécanisme mis en œuvre dans ce travail sera la neutralisation de charge et on parlera de floculation, le terme coagulation désignant plutôt la formation, souvent décrite comme irréversible, des plus petits agrégats.

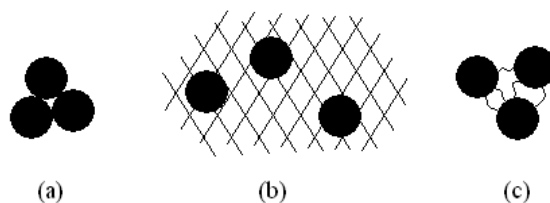


FIGURE 1.6: Représentation schématique des mécanismes d'agrégation : (a) neutralisation de charges, (b) balayage, (c) pontage.

### 2.1.2 Rencontre entre les particules

Plusieurs régimes d'agrégation existent selon les processus qui permettent la collision, c'est à dire la rencontre des particules, puis leur adhésion pour former des agrégats. Pour que deux particules s'approchent l'une de l'autre leurs vitesses doivent être différentes. La différence de vitesse peut être apportée par le mouvement brownien (diffusion), la sédimentation différentielle ou la convection par le fluide. On modélise alors la probabilité de collision entre deux particules  $i$  et  $j$  selon diverses considérations physiques, pour formuler une fonction appelée le noyau d'agrégation,  $Q(i, j)$ , utilisé dans les modèles de bilan de population.

#### *Noyau d'agrégation péricinétique*

Le terme péricinétique désigne les processus au cours desquels le mouvement brownien est le mécanisme permettant l'approche des particules. On distingue alors, le régime où l'agrégation est limitée par la diffusion, si toute collision est efficace, c'est-à-dire mène à l'agrégation, et le régime limité par la réaction, si les interactions de surface limitent l'adsorption [Weitz et al., 1985, Tang et al., 2000].

Le mouvement brownien est lié à l'agitation moléculaire et caractérise le mouvement des colloïdes. La diffusivité  $D_i$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) due à l'agitation thermique est

$$D_i = \frac{k_b T}{6\pi\mu r_i} \quad (1.36)$$

où  $k_b$  est la constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  (K) est la température,  $\mu$  (Pa s) est la viscosité dynamique du fluide et  $r_i$  le rayon de la particule qui diffuse.

Pour estimer la fréquence de collision entre les particules  $i$  et  $j$ , on calcule alors le flux  $J$  de particules  $j$  traversant la sphère de collision de taille  $r_i + r_j$  centrée sur une particule  $i$ . Celui-ci est obtenu par la loi de diffusion de Fick :

$$J = 4\pi D_{ij}(r_i + r_j)n_j \quad (1.37)$$

où  $D_{ij}$  est le coefficient de diffusion relatif de la particule  $i$  vis-à-vis de la particule  $j$ . Dans le cas d'un mouvement brownien au sein d'un milieu suffisamment dilué, on peut considérer l'additivité des coefficients de diffusion :  $D_{ij} = D_i + D_j$ . On a alors :

$$J = \frac{2k_b T}{3\mu}(r_i + r_j) \left( \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) n_j \quad (1.38)$$

Le nombre de collisions est obtenu en multipliant ce flux  $J$  par la probabilité de présence de particules  $i$ ,  $n_i$ . On a donc :

$$Q_{Br}(i, j)n_i n_j = \frac{2k_b T}{3\mu}(r_i + r_j) \left( \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) n_i n_j \quad (1.39)$$

où  $Q_{Br}$  est le noyau d'agrégation brownien. Dès que la taille des particules atteint quelques microns, le mouvement brownien est négligeable.



### *Noyau d'agrégation dans le cas de la sédimentation différentielle*

On peut exprimer le noyau d'agrégation dû à la sédimentation différentielle en considérant la vitesse de décantation des particules en régime de Stokes (écoulement rampant,  $Re < 1$ ) :

$$u_i = \frac{\Delta\rho g d_i^2}{18\mu} \quad (1.40)$$

où  $\Delta\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) est la différence des masses volumiques de la particule et du fluide,  $g$  ( $\text{m s}^{-2}$ ) est l'accélération de la pesanteur,  $\mu$  ( $\text{Pa s}$ ) est la viscosité dynamique du fluide, et  $d_i$  le diamètre de la particule  $i$ .

Le noyau d'agrégation correspondant est alors

$$Q_{SD}(i, j) = \pi(r_i + r_j)|u_i - u_j| \quad (1.41)$$

Enfin, en régime turbulent, la rencontre des particules de tailles supérieures au micron est principalement due à l'agitation du fluide.

### *Noyau d'agrégation orthocinétique*

Le terme orthocinétique est employé lorsque c'est le mouvement du fluide porteur qui permet la rencontre des particules. Le terme *shear-induced flocculation* est souvent employé car c'est le cisaillement qui provoque une différence de vitesse entre deux particules appartenant à des couches de fluide voisines, la différence de vitesse permettant la rencontre.

L'expression du noyau d'agrégation communément employée dans le cas de l'agrégation orthocinétique est due à Smoluchowski [1917]. On considère deux particules sphériques dans un écoulement laminaire. On se place dans le référentiel de la particule  $i$  et on considère l'approche de la particule  $j$ . La probabilité de rencontre des deux particules  $i$  et  $j$  est liée à la probabilité que la particule  $j$  soit amenée dans la sphère de collision, centrée sur  $i$  et de rayon  $r_{ij} = r_i + r_j$ . L'approche de Smoluchowski est simplement de considérer la trajectoire de la particule  $j$  en l'absence de la particule  $i$ . L'influence mutuelle des particules sur leurs trajectoires est ignorée. Il s'agit de l'approche rectilinéaire [Ven and Hunter, 1977]. Dans le cas d'un cisaillement simple, caractérisé par un gradient de vitesse local  $G$ , on considère alors le cylindre de rayon  $r_{ij}$  axé selon la direction des vitesses, selon le schéma 1.7. La direction radiale est notée  $z$ . La particule  $j$  s'approche à une vitesse  $u_j = zG$ .

Le noyau d'agrégation orthocinétique est alors assimilé au débit entrant dans le cylindre, qui s'écrit :

$$Q_{ortho}(i, j) = \int_0^{r_{ij}} 2\sqrt{r_{ij}^2 - z^2} dz (zG) = \frac{4}{3}G(r_i + r_j)^3 \quad (1.42)$$

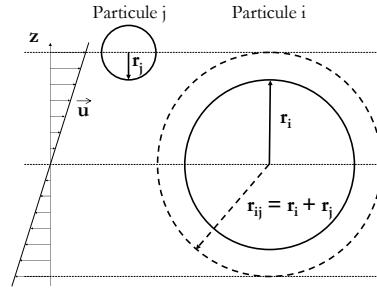


FIGURE 1.7: Particules entrant en collision par cisaillement

Par la suite, Camp and Stein [1943] ont proposé, dans le cas de l'agrégation en écoulement turbulent, de remplacer le gradient de vitesse laminaire  $G = \frac{du}{dz}$  par le gradient de vitesse moyen, estimé en régime turbulent par  $\langle G \rangle = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$

$$Q_{ortho}(i, j) = \frac{4}{3} \langle G \rangle (r_i + r_j)^3 = \frac{\langle G \rangle}{6} (d_i + d_j)^3 \quad (1.43)$$

avec  $d_i$  et  $d_j$  les diamètres.

Puis, d'autres études ont reformulé le noyau orthocinétique en modifiant l'estimation du gradient de vitesse en écoulement turbulent. L'analyse de Saffman and Turner [1956], reprise par Baldyga and Bourne [1999] se place en coordonnées sphériques et concerne des particules de taille inférieure à la micro-échelle de Kolmogorov. Le flux de particules entrant dans la sphère de collision s'écrit

$$Q = 2\pi(r_i + r_j)^2 |w_x| \quad (1.44)$$

où  $|w_x|$  est la composante radiale de la vitesse relative :

$$|w_x| = (r_i + r_j) |\overline{G}| \quad (1.45)$$

Le gradient de vitesse relative  $|\overline{G}|$  est exprimé selon la théorie de la turbulence homogène isotrope de Taylor [Taylor, 1935] :

$$|\overline{G}| = \sqrt{\frac{2\langle \varepsilon \rangle}{15\pi\nu}} \quad (1.46)$$

Finalement le noyau d'agrégation en régime turbulent peut donc s'écrire en fonction de  $\langle G \rangle = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$  :

$$Q_{turb1}(i, j) = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \langle G \rangle (r_i + r_j)^3 \quad (1.47)$$

Une expression de la même forme est donnée par Levich [1962] :

$$Q_{turb2}(i, j) = 12\pi \langle G \rangle (r_i + r_j)^3 \quad (1.48)$$

Enfin, l'analyse de Delichatsios and Probstein [1975] donne, dans le cas où les particules sont de taille inférieure à la micro-échelle de Kolmogorov :

$$Q_{turb3a}(i, j) = \pi \sqrt{\frac{1}{15}} \langle G \rangle (r_i + r_j)^3 \quad (1.49)$$

et dans le cas où les particules sont de taille supérieure à la micro-échelle de Kolmogorov :

$$Q_{turb3b}(i, j) = 1.37\pi \langle \varepsilon \rangle^{1/3} (r_i + r_j)^{2/3} \quad (1.50)$$

Ainsi, dans le cas où les particules sont de taille inférieure à la micro-échelle de Kolmogorov (ce qui est généralement le cas), les différents auteurs s'accordent sur un noyau d'agrégation de la forme

$$Q_{turb}(i, j) = Q_0 \langle G \rangle (r_i + r_j)^3 \quad (1.51)$$

avec  $\langle G \rangle = \sqrt{\frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu}}$  et  $Q_0$  une constante.

### 2.1.3 Efficacité d'agrégation

Ces modèles de fréquence de collision permettent d'estimer la probabilité que deux particules s'approchent assez pour s'agréger. L'efficacité d'agrégation, notée  $\alpha(i, j)$ , est un facteur de correction compris entre 0 et 1 permettant de rendre compte du fait que la fréquence d'agrégation est en pratique plus faible que la fréquence de collision estimée [Adachi et al., 1994]. Ainsi  $\alpha_a$  permet de modéliser quelle proportion des collisions sont efficaces, c'est-à-dire mènent à l'agrégation.

L'efficacité d'agrégation est parfois considérée comme un paramètre ajustable du modèle [Soos et al., 2006], prenant alors une valeur constante, mais de nombreuses études ont cherché à modéliser cette efficacité d'agrégation.

Des interactions hydrodynamiques interviennent lors de la rencontre des particules, qui modifient leurs trajectoires. Elles sont influencées en particulier par les tailles des particules, leur forme, leur porosité. La prise en compte de ces interactions est appelée l'approche curvilinéaire [Han and Lawler, 1992], par opposition à l'approche dite rectilinéaire qui considère la trajectoire qu'aurait une particule *si l'autre particule était absente* jusqu'à la collision [Adachi et al., 1994], et mène au calcul des noyaux d'agrégation précédemment présentés.

### *Homocoagulation*

Un certain nombre de travaux se sont intéressés aux études des trajectoires de deux particules qui se rapprochent. En particulier, on peut citer les travaux de Ven and Hunter [1977] qui ont étudié la rencontre de sphères solides de tailles identiques. Ils comparent les forces

attractives de Van der Waals (favorables à l'agrégation) aux interactions hydrodynamiques (défavorables) selon le rapport suivant :

$$C_A = \frac{A}{36\pi\mu Gr_0^3} \quad (1.52)$$

où  $A$  est la constante de Hamaker,  $\mu$  la viscosité dynamique,  $G$  le gradient de vitesse,  $r_0$  le rayon des sphères. Ven and Hunter [1977] montrent alors que l'efficacité d'agrégation entre deux sphères de tailles identiques est proportionnelle à  $C_A^{0.18}$ , le coefficient de proportionnalité étant lié aux forces répulsives entre les particules.

Ainsi, en l'absence de forces répulsives, Adachi et al. [1994] proposent d'exprimer l'efficacité d'agrégation entre deux particules primaires (sphères identiques) en estimant le gradient de vitesse selon la théorie de la turbulence homogène isotrope de Taylor (équation 1.46) :

$$\alpha_a(r_0, r_0) = \left( \frac{A}{36\pi\mu r_0^3 \sqrt{\frac{2\varepsilon}{15\nu}}} \right)^{0.18} \quad (1.53)$$

### ***Hétérocoagulation***

Adler [1981a,b] a calculé des trajectoires de sphères solides imperméables de tailles différentes ainsi que de sphères poreuses perméables, et a montré que, de manière générale, l'homocoagulation est favorisée par rapport à l'hétérocoagulation, c'est-à-dire que plus les particules qui se rencontrent sont de tailles différentes, moins la collision sera efficace.

L'étude menée par Han and Lawler [1992] mène au calcul d'efficacités de collision dans les cas où la rencontre des particules est liée au mouvement brownien, à la sédimentation différentielle et au cisaillement. Ils appellent alors *approche curvilinéaire* la prise en compte des interactions hydrodynamiques (ainsi que des interactions de surface) et qui modifient les trajectoires des particules lorsqu'elles se rapprochent, et qui ne sont pas prise en compte dans l'approche de Smoluchowski [1917].

L'objectif de l'approche curvilinéaire est le calcul de la section au loin à travers laquelle une particule  $j$  doit passer pour parvenir au contact de la particule  $i$ . L'efficacité est alors le rapport entre cette section et celle de rayon  $r_i + r_j$  (rayon de la sphère de collision). Dans le cas où l'approche des particules est liée au cisaillement, les calculs de trajectoires sont basés sur les travaux d'Adler [1981a] dans le cas de sphères imperméables de tailles différentes. L'efficacité de collision est alors exprimée par

$$\alpha_{sh} = \frac{8}{(1 + \lambda_{ij})^3} 10^{(a+b\lambda_{ij}+c\lambda_{ij}^2+d\lambda_{ij}^3)} \quad (1.54)$$

où  $\lambda_{ij}$  est le rapport du diamètre de la plus petite des deux particules sur le diamètre de la plus grosse.

Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  sont donnés pour des valeurs particulières d'un nombre adimensionnel  $H_A$  :

$$H_A = \frac{A}{18\pi\mu d_i^3 \langle G \rangle} \quad (1.55)$$

où  $A$  est la constante de Hamaker (qui représente les forces d'attraction de Van der Waals),  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide,  $d_i$  le diamètre de la plus grosse des deux particules, et  $\langle G \rangle = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$  le gradient de vitesse ou taux de cisaillement moyen.

Han and Lawler [1992] donnent dans un tableau présenté sur la figure 1.8 les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  calculés pour certaines valeurs de  $\ln(H_A)$ , puis l'évolution des efficacités d'agrégation correspondantes sur un graphe présenté sur la figure 1.9. Les différentes courbes représentent l'évolution de l'efficacité d'agrégation en fonction du rapport des tailles, pour différentes valeurs de  $\ln(H_A)$ , c'est-à-dire, toutes choses égales par ailleurs, pour différents diamètres  $d_i$ . De haut en bas, les valeurs prises par  $\ln(H_A)$  décroissent, donc  $d_i$  croît. En considérant nos expériences, on peut évaluer  $H_A$  en prenant la valeur de la constante de Hamaker  $A = 1.23 \times 10^{-21} \text{ J K}^{-1}$  [Sato et al., 2004]. La variation de  $\ln(H_A)$  correspond alors approximativement à une variation de  $d_i$  de 2 à 35  $\mu\text{m}$ . On voit bien sur la figure 1.9 que ce modèle permet de mettre en évidence d'une part la forte décroissance de l'efficacité d'agrégation avec la taille des particules, d'autre part la préférence pour l'homocoagulation devant l'hétérocoagulation.

Les auteurs ne fournissent les paramètres de calculs que pour certaines valeurs entières de  $\ln(H_A)$  (voir figure 1.8), l'applicabilité du modèle est donc limitée. De plus l'évaluation de la constante de Hamaker n'est pas triviale [Sato et al., 2004] et son influence est significative sur le résultat. Au cours de ce travail de thèse ce modèle d'efficacité d'agrégation a été testé en utilisant des valeurs arrondies à l'entier le plus proche de  $\ln(H_A)$  mais les résultats n'ont pas été concluants. Néanmoins, l'approche de Han et Lawler permet de montrer qu'une très grande variabilité de l'efficacité d'agrégation peut exister : les valeurs montrées sur la figure 1.9 varient de  $1 \times 10^{-5}$  à presque 1.

### ***Prise en compte de la porosité***

Torres et al. [1991] puis Kusters et al. [1997] ont proposé de prendre en compte l'éventuelle porosité des floes. Le calcul de l'efficacité d'agrégation se base sur le *Flow number*  $Fl$  qui compare les effets des forces hydrodynamiques de cisaillement aux forces attractives de Van der Waals.

Kusters et al. proposent deux approches :

- Pour des floes imperméables, le calcul de l'efficacité d'agrégation se base sur le *Flow number*  $Fl$  qui compare les effets des forces hydrodynamiques de cisaillement aux forces attractives de Van der Waals. Ce nombre  $Fl$  est défini pour des particules non poreuses

2.1 Agrégation

Collision efficiency factor for fluid shear ( $\alpha_{Sh}$ )

$$\alpha_{Sh} = \frac{8}{(1+\lambda)^3} 10^{(a+b\lambda+c\lambda^2+d\lambda^3)}$$

$$H_A = \frac{A}{18\pi\mu d_l^3 G}$$

$\log H_A$	$a$	$b$	$c$	$d$
1	-1.128	2.498	-2.042	0.671
0	-1.228	2.498	-2.042	0.671
-1	-1.482	3.189	-3.468	1.581
-2	-1.704	3.116	-2.881	1.121
-3	-2.523	5.550	-6.098	2.553
-4	-3.723	10.039	-12.569	5.557
-5	-5.775	18.267	-24.344	10.992
-6	-7.037	20.829	-25.589	10.755
-7	-8.733	25.663	-30.703	12.555
-8	-9.733	30.663	-35.703	14.555

\* $\lambda$  = size ratio ( $0 < \lambda \leq 1$ ),  $A$  = Hamaker constant ( $\text{g cm}^2/\text{s}^2$ ),  $\mu$  = viscosity ( $\text{g/cm-s}$ ),  $G$  = velocity gradient ( $1/\text{s}$ ), and  $d_l$  = diameter of large particle ( $\text{cm}$ )

FIGURE 1.8: Paramètres de calcul de l'efficacité selon le modèle de Han and Lawler [1992].

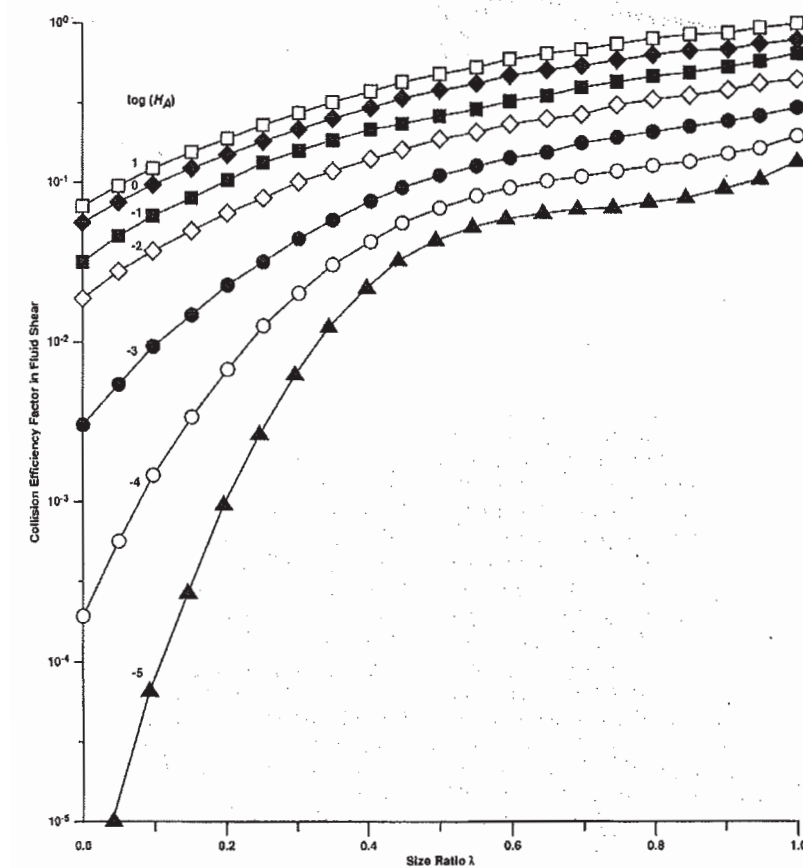


FIGURE 1.9: Efficacité d'agrégation de Han et Lawler [Han and Lawler, 1992] en fonction du rapport des tailles, pour différentes valeurs de  $\ln(H_A)$ .

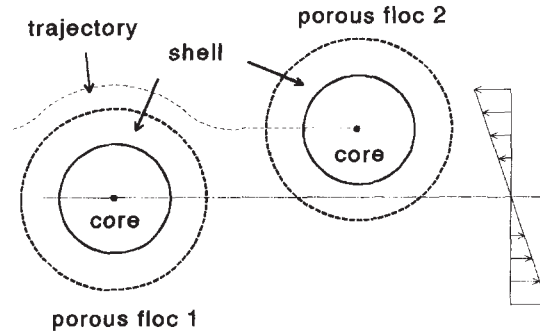


FIGURE 1.10: Modèle shell-core de Kusters et al. [Kusters et al., 1997].

[Adler, 1981a, Higashitani et al., 1982] par :

$$Fl_{sp} = \frac{6\pi\mu(r_i + r_j)^3 \langle G \rangle}{8A} \quad (1.56)$$

où l'indice *sp* signifie *solid particle*. Lorsque les flocs sont poreux (mais imperméables), les forces attractives sont moins importantes, le *Flow number* doit être corrigé :

$$Fl_{if} = Fl_{sp} \times \frac{2\lambda_{ij}r_i}{a(1 + \lambda_{ij})} \quad (1.57)$$

où l'indice *if* signifie *impermeable floc*, et *a* est le rayon des particules primaires.

- Pour des flocs poreux perméables, la pénétration de l'écoulement à travers les flocs permet de réduire les effets négatifs de l'hydrodynamique sur l'efficacité d'agrégation. Adler [1981b] a calculé les lignes de courant autour et pénétrant des flocs poreux, qui peuvent être assimilées à des trajectoires d'une particule suffisamment petite s'approchant d'un floc. Dans le cas où les tailles sont proches ( $\lambda_{ij} > 0.1$ ) les lignes de courants ne peuvent plus être assimilées à des trajectoires. Kusters et al. [1997] proposent alors de décrire les flocs poreux perméables comme un noyau solide non perméable enveloppé d'une couche perméable. C'est le modèle shell-core (voir figure 1.10). Ainsi le rayon hydrodynamique du floc, utilisé pour le calcul de sa trajectoire, est celui du noyau, tandis que le rayon externe (noyau + enveloppe) détermine le point de contact lors de la rencontre.

Finalement Kusters et al. [1997] proposent de calculer les efficacités d'agrégation selon les différents cas et de choisir la valeur la plus importante. La manière de calculer l'efficacité dans chaque cas n'est pas précisément montrée. La figure 1.11 est donnée [Kusters et al., 1997] pour comparer les valeurs obtenues (particules solides, flocs poreux imperméables, flocs poreux perméables) dans le cas le plus favorable de l'homocoagulation ( $\lambda_{ij} = 1$ ). Le modèle shell-core permet de prendre en compte le fait que la porosité des flocs améliore significativement leur efficacité d'agrégation.

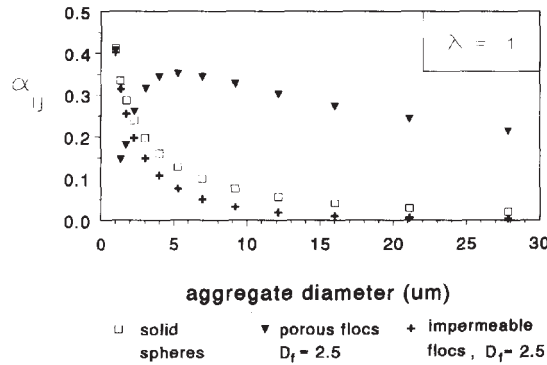


FIGURE 1.11: Efficacité d'agrégation selon Kusters et al. [Kusters et al., 1997] dans le cas de l'homocoagulation.

### Modèle simplifié de Selomulya et al.

Selomulya et al. [2003] ont proposé une expression plus simple de l'efficacité de collision, permettant de reproduire les tendances montrées par le modèle de Kusters. Ce modèle semi-empirique s'est montré efficace pour la modélisation de la floculation de latex [Selomulya et al., 2003, Bonanomi et al., 2004, Soos et al., 2007]. L'efficacité est calculée selon l'équation :

$$\alpha_a(L, \lambda_{ij}) = \alpha_{max} \times \frac{\exp\left(-x \left(1 - \frac{np_i}{np_j}\right)^2\right)}{(np_i \times np_j)^y} \quad (1.58)$$

où  $np_i$  (resp.  $np_j$ ) est le nombre de particules primaires contenues dans le plus petit (resp. le plus gros) des deux agrégats.

Le comportement du modèle est régi par trois paramètres :

- L'efficacité est d'autant plus importante que les agrégats sont petits. Cet effet est pondéré par le paramètre  $y$ .
- L'efficacité est d'autant plus importante que les agrégats sont de tailles semblables. Cet effet est pondéré par le paramètre  $x$ .
- L'efficacité maximale  $\alpha_{max}$  est atteinte uniquement lors de l'agrégation de deux particules primaires ( $np_i = np_j = 1$ ).

La sensibilité du modèle d'efficacité d'agrégation de Selomulya et al. [2003] aux paramètres  $x$  et  $y$  est présentée dans le tableau 1.2. La valeur de  $\frac{\alpha}{\alpha_{max}}$  a été calculée sur une plage (arbitraire) de tailles (une taille équivaut à un nombre de particules primaires selon l'approche fractale présentée dans la suite de ce chapitre, ici appliquée avec une valeur arbitraire de dimension fractale  $D_f = 2$ ). Les lignes représentées sont des isovaleurs de  $\frac{\alpha}{\alpha_{max}}$ . Les valeurs les plus importantes sont obtenues lorsque les tailles des deux particules sont proches, d'où une forme



des contours allongée et alignée autour de la bissectrice. Lorsque  $x$  est grand par rapport à  $y$ , l'homocoagulation est d'autant plus favorisée et les formes sont très allongées (graphes (b) et (e) du tableau 1.2). Lorsque  $x$  est petit par rapport à  $y$ , l'homocoagulation est moins importante et les isovaleurs deviennent, sur une certaine largeur autour de la bissectrice, perpendiculaire à celle-ci : sur cette plage de valeurs le rapport des tailles n'a pas d'effet sur l'efficacité d'agrégation (graphes (c) et (d) du tableau 1.2). Enfin, la valeur du paramètre  $y$  détermine la décroissance de l'efficacité d'agrégation avec les tailles de particules, ainsi  $\frac{\alpha}{\alpha_{max}}$  peut varier plus ou moins significativement.

Ce modèle d'efficacité d'agrégation est à la fois très facile d'utilisation et très flexible pour représenter des phénomènes qui ont été démontrés par les précédents auteurs mais qui sont très complexes à modéliser de manière réaliste.

Comme le modèle est écrit en fonction du nombre de particules primaires et non de la taille des floes, leur structure influence également la valeur de l'efficacité d'agrégation calculée. Cette influence sera montrée lors de la présentation du modèle utilisé au cours de ce travail (chapitre 5).

## 2.2 Rupture

Au cours de la floculation, la croissance des floes résulte de la compétition entre des phénomènes d'agrégation et des phénomènes de rupture [Parker et al., 1972, François, 1987, Spicer and Pratsinis, 1996a, Ducoste and Clark, 1998, Biggs and Lant, 2000, Jarvis et al., 2005]. Une synthèse des différents travaux concernant la force des floes et l'étude de la rupture a été effectuée par Jarvis et al. [2005].

### 2.2.1 Le rapport de forces

La rupture d'un floe se produit s'il subit des forces extérieures plus importantes que les forces qui maintiennent sa cohésion [Thomas, 1964, Parker et al., 1972, Boller and Blaser, 1998, Coufort et al., 2005, Soos et al., 2010], c'est-à-dire si le rapport suivant est supérieur à 1 :

$$\frac{\text{Forces hydrodynamiques}}{\text{Force de cohésion}} = \frac{F}{J_c} \quad (1.59)$$

avec  $F$  de la forme :

$$F \propto \sigma d^2 \quad (1.60)$$

où  $\sigma$  est la contrainte hydrodynamique exercée sur le floe, et  $d^2$  représente son aire projetée.

Les contraintes hydrodynamiques responsables de la rupture sont liées au gradient de vitesse local, qui n'est pas le même selon que le floe évolue dans le domaine visqueux ou dans le domaine inertiel.

$$- d < \eta$$

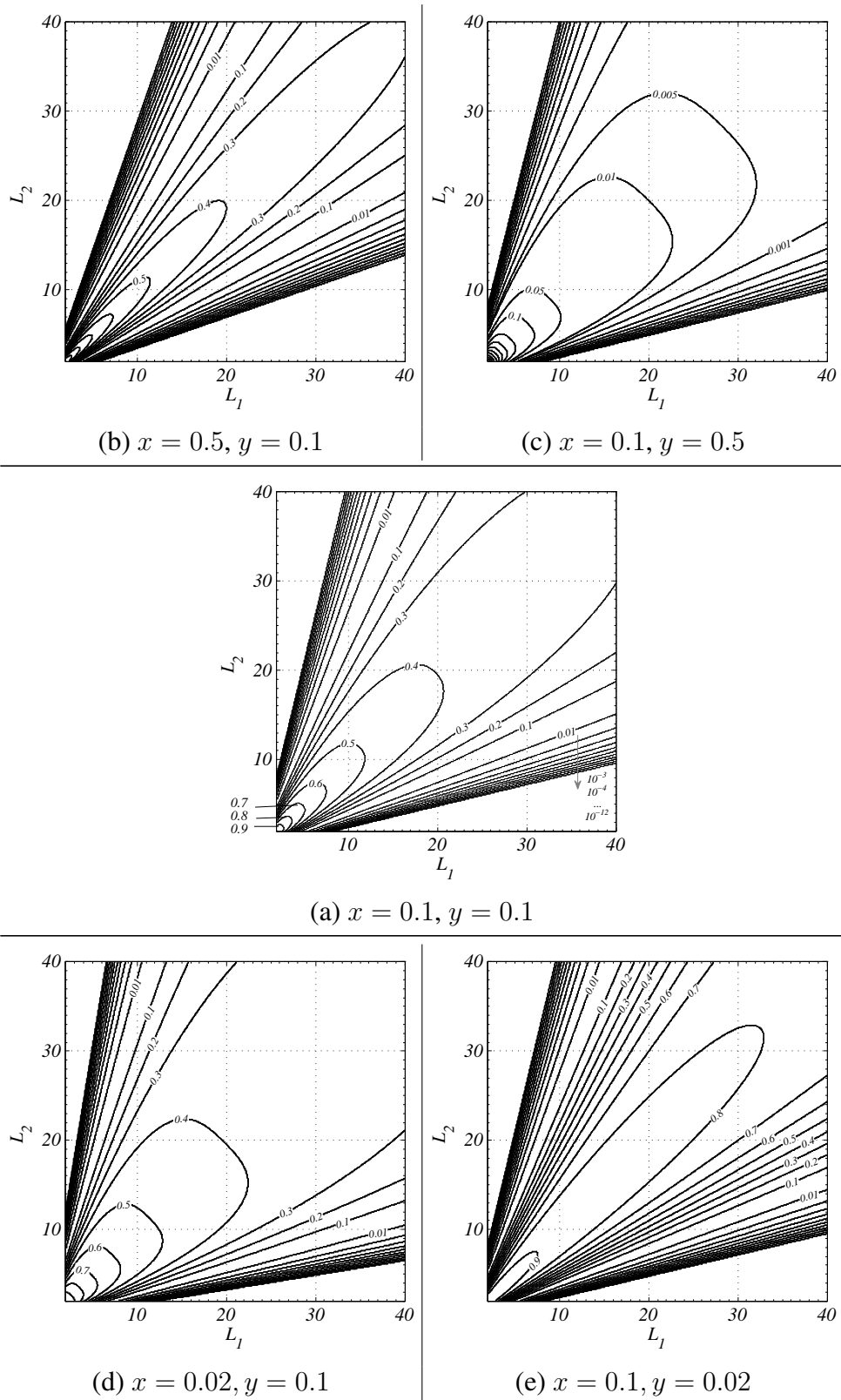


TABLE 1.2: Sensibilité de  $\frac{\alpha_a}{\alpha_{max}}$  aux paramètres du modèle  $x$  et  $y$ . (a) figure centrale : valeurs de référence [Selomulya et al., 2003] ; ligne supérieure : (b)  $x$  est multiplié par 5 ; (c)  $y$  est multiplié par 5 ; ligne inférieure : (d)  $x$  est divisé par 5 ; (e)  $y$  est divisé par 5.

Si le floc est plus petit que la micro-échelle de Kolmogorov, il évolue dans le domaine visqueux et la contrainte locale est estimée par

$$\sigma_V = \mu \left( \frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} = \mu \langle G \rangle \quad (1.61)$$

La force exercée sur le floc est alors estimée par

$$F_V = C_1 \mu \langle G \rangle d^2 \quad (1.62)$$

avec  $C_1 = \frac{5\pi}{8}$  [Coufort et al., 2005].

–  $d > \eta$

Si le floc est plus grand que la micro-échelle de Kolmogorov, il évolue dans le domaine inertiel et la contrainte locale est estimée par

$$\sigma_I = \rho \overline{u'^2} \quad (1.63)$$

avec

$$\overline{u'^2} = C_2 (\varepsilon d)^{2/3} \quad (1.64)$$

avec  $C_2 = 0.7$  [Coufort et al., 2005].

La force exercée sur le floc est alors estimée par

$$F_I = \rho C_2 \varepsilon^{2/3} d^{8/3} \quad (1.65)$$

La rupture peut se produire sous forme d'érosion ou de fragmentation ; à l'échelle du floc on peut associer l'érosion à une rupture par des contraintes plutôt tangentielles, de cisaillement, et la fragmentation à des contraintes normales [Jarvis et al., 2005]. D'après François [1987] les flocs qui évoluent dans le domaine visqueux subissent de l'érosion et les flocs plus grands de la fragmentation.

Dans les modèles de bilan de population, la rupture est représentée par une fonction exprimant la probabilité qu'une particule  $i$  casse : le noyau de rupture, et une fonction de distribution exprimant la probabilité qu'une particule  $j$  naisse de la rupture d'une particule  $i$ .

### 2.2.2 Noyau de rupture

Le noyau de rupture est la fréquence  $B(i)$  à laquelle une particule  $i$  va se rompre. On retrouve principalement dans la littérature deux formes de noyau de rupture : le noyau exponentiel et le noyau en loi de puissance.

**Noyau exponentiel**

Le noyau exponentiel décrit la fréquence de rupture en fonction de l'hydrodynamique turbulente. Il a été proposée par Delichatsios and Probstein [1976] sous la forme :

$$B(i) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\Delta u}{d_i} \exp\left(-\frac{\Delta u_b^2}{\Delta u^2}\right) \quad (1.66)$$

où  $d_i$  est le diamètre de l'agrégat  $i$ ,  $\Delta u$  est la moyenne quadratique du gradient de vitesse le long de la distance  $d_i$ , et  $\Delta u_b$  est le gradient de vitesse critique auquel la rupture a lieu.

Puis l'expression a été simplifiée par Kusters [1991] :

$$B(i) = \left(\frac{4}{15\pi}\right)^{1/2} \langle G \rangle \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{\varepsilon}\right) \quad (1.67)$$

où  $\varepsilon_{ci}$  est le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente critique auquel la rupture a lieu, dont la valeur est inversement proportionnelle au rayon de l'agrégat relié à sa masse  $m_i$  par la relation fractale  $r_0 m_i^{1/D_f}$  [Flesch et al., 1999, Selomulya et al., 2003, Wang et al., 2005, Marchisio et al., 2006, Sang and Englezos, 2012].

D'autres expressions de la même forme ont été proposées [Ayazi Shamlou et al., 1994, Marchisio et al., 2003b, Wang et al., 2005]. Toutes font intervenir une valeur critique d'une grandeur caractérisant la turbulence (l'énergie cinétique turbulente, son taux de dissipation, ou bien le taux de cisaillement moyen  $\langle G \rangle = \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}$ ), dont l'estimation n'est pas triviale et nécessite généralement au moins un paramètre ajustable.

**Noyau en loi de puissance**

Une autre forme de noyau de rupture, plus simple, est la loi de puissance [Valentas et al., 1966, Ramkrishna, 1974, Pandya and Spielman, 1983] de forme :

$$B(i) = C_1 L_i^{C_2} \quad (1.68)$$

où  $L_i$  est une taille,  $C_1$  et  $C_2$  des constantes avec  $C_1 \propto \langle G \rangle^{C_3}$  [Wang et al., 2005, Marchisio et al., 2006, Soos et al., 2007] ou  $C_1 \propto \varepsilon^{C_4} \nu^{C_5}$  [Kramer and Clark, 1999, Marchisio et al., 2003b]

**2.2.3 Distribution de fragmentation**

De manière générale, on considère que la rupture d'un agrégat de volume  $v$  produit deux fragments dont la somme des volumes égale  $v$  (conservation de la masse). Les formes les plus communément utilisées pour la distribution des produits de rupture sont :

- l'érosion : une particule primaire est arrachée, les deux fragments sont de volumes  $v_0$  et  $v - v_0$ , d'où :

$$\beta'(u, v) = \delta(u - v_0) + \delta(u - (v - v_0)) \quad (1.69)$$

où  $\delta$  représente la distribution de Dirac ;

- la fragmentation avec un rapport de masse fixé : les deux fragments sont de volumes  $\frac{v}{p}$  et  $\frac{(p-1)v}{p}$ , d'où :

$$\beta'(u, v) = \delta\left(u - \frac{v}{p}\right) + \delta\left(u - \frac{(p-1)v}{p}\right) \quad (1.70)$$

en particulier, la fragmentation symétrique (fragments égaux) donne :

$$\beta'(u, v) = 2\delta\left(u - \frac{v}{2}\right) \quad (1.71)$$

- une distribution uniforme : toutes les possibilités ont une probabilité équivalente (en vision linéaire, la rupture d'une chaîne peut être effectuée en tout point), on a alors [Kumar and Ramkrishna, 1996] :

$$\beta'(u, v) = \frac{2}{v}, \quad u < v \quad (1.72)$$

*Remarque sur les notations* : Dans la suite de ce manuscrit on ne considèrera pas de gradient de vitesse local mais uniquement le taux de cisaillement (ou gradient de vitesse) moyen. On emploiera les termes "taux de cisaillement" et "gradient de vitesse", et la notation  $G$ , pour évoquer  $\langle G \rangle$ .

## 3 Etat de l'art sur les études expérimentales de la floculation

### 3.1 Propriétés mesurables des floes

#### 3.1.1 Taille

En premier lieu, on peut bien sûr caractériser les floes par leur taille. La définition de la taille dépend généralement de la méthode de mesure employée. Parmi les méthodes les plus répandues se trouve la granulométrie par diffraction laser, qui permet d'estimer une distribution volumique du diamètre équivalent ou *CED* (*circle equivalent diameter*), défini dans ce cadre comme le diamètre de la sphère qui produirait la même image de diffraction [Spicer et al., 1998, Sorensen, 2001]. La granulométrie par diffraction permet également de déterminer un rayon de giration moyen [Sorensen, 2001, Soos et al., 2006] (le rayon de giration  $R_g$  est la moyenne quadratique des distances des constituants de l'objet au barycentre).

Les mesures basées sur l'analyse d'images permettent d'accéder à une plus grande diversité de propriétés, à commencer par l'aire  $A$  et le périmètre  $P$  de chaque image d'agrégat. Dans ce cadre le *CED* est défini comme le diamètre du disque de même aire que l'image de l'objet. La taille peut aussi être caractérisée par le rayon de giration  $R_g$  ou la plus longue dimension  $L_{max}$  (la distance maximale entre deux pixels appartenant à l'image de l'objet). Les différentes tailles considérées au cours de ce travail seront présentées dans le chapitre 2.

#### 3.1.2 Structure et forme

Par définition, un floe n'est pas une sphère pleine mais un assemblage de particules primaires (ou d'agrégats primaires). D'après Gorczyca and Ganczarczyk [1999], les floes se forment par l'assemblage de particules primaires en floeculi, qui s'assemblent en microfloes, et les floes sont finalement des agrégats de microfloes.

La nature des particules primaires, leur forme (sphères, plaquettes, agrégats) et leur agencement au sein du floe détermine sa structure interne, sa forme globale, et donc ses propriétés physiques (densité apparente, porosité, surface spécifique, etc.) qui sont déterminantes pour les procédés de séparation qui suivent généralement l'étape de floculation.

#### *Description fractale*

Depuis de nombreuses années, la structure des floes est couramment caractérisée par une dimension fractale. La notion de fractale [Mandelbrot et al., 1984], basée sur l'invariance par changement d'échelle (répétition d'un motif), est un modèle qui permet de prendre en compte l'agencement des particules primaires au sein du floe. Le schéma 1.12 présente la construction itérative d'un agrégat fractal (bidimensionnel) selon le principe suivant : les particules primaires s'agrègent ensemble selon un motif défini (ici une croix), puis les agrégats ainsi formés s'agrègent selon le même motif, et ainsi de suite. L'indice  $n$  est le nombre d'itérations,

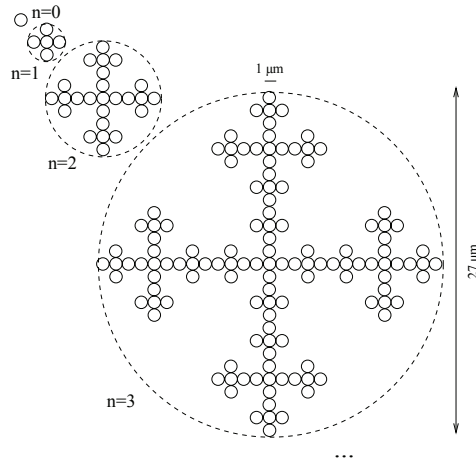


FIGURE 1.12: Construction itérative d'un agrégat fractal. [Thill, 1999]

indiquant le niveau d'agrégation ( $n = 0$  pour une particule primaire,  $n = 1$  pour un assemblage de particules primaires, etc.).

La dimension fractale  $D_f$  peut alors être définie comme l'exposant qui relie la masse du floc à son diamètre apparent. Soient  $m_p$  et  $d_p$  la masse et le diamètre des particules primaires. L'agrégat d'indice  $n = 1$  a un diamètre apparent adimensionnel  $\frac{d}{d_p} = 3$  et une masse  $\frac{m}{m_p} = 5$ , l'agrégat d'indice  $n$  a un diamètre apparent adimensionnel  $\frac{d}{d_p} = 3^n$  et une masse  $\frac{m}{m_p} = 5^n$ . La relation entre la masse et le diamètre est donc  $\frac{m}{m_p} = \left(\frac{d}{d_p}\right)^{\frac{\ln 5}{\ln 3}}$ . Ainsi pour le motif choisi (la croix) la dimension fractale vaut  $\frac{\ln 5}{\ln 3} = 1.46$ .

Plus généralement, on définit souvent la dimension fractale massique  $D_f$  selon l'équation [Bushell et al., 2002] :

$$np = k_g \left(\frac{Rg}{r_0}\right)^{D_f} \quad (1.73)$$

où  $np$  est le nombre de particules primaires contenues dans l'agrégat (assimilable à la masse de l'agrégat adimensionnalisée par celle d'une particule primaire),  $Rg$  est le rayon de giration de l'agrégat,  $r_0$  est le rayon des particules primaires,  $k_g$  est un facteur de forme (qui dépend du choix de la taille utilisée pour définir la dimension fractale) de l'ordre de l'unité.

La dimension fractale varie entre 1 (celle d'un assemblage linéaire de particules primaires) et 3 (celle d'une sphère). Les valeurs élevées indiquent des agrégats denses et compacts tandis que des valeurs plus faibles indiquent des formes plus ouvertes. Quelle que soit la réalité physique du caractère fractal d'un agrégat, l'introduction d'une dimension fractale dans la relation entre la taille et la masse (équation 1.73) permet de remplacer l'hypothèse de sphéricité ( $D_f = 3$ ) par une hypothèse plus réaliste.

Les mesures de granulométrie à diffraction laser permettent de déterminer une dimension fractale  $D_f$  [Sorensen, 2001, Berka and Rice, 2005]. Typiquement des structures plutôt ouvertes (telles qu'obtenues en régime d'agrégation limitée par la diffusion) seront caractérisées par  $D_f = 1.75$  à  $1.8$ , et des structures plus compactes (telles qu'obtenues en régime limité par la réaction) par  $D_f = 2.1$  à  $2.2$  [Tang et al., 2000, Sorensen, 2001].

Les méthodes basées sur l'analyse d'images permettent également de définir des dimensions fractales diverses qui relient l'aire à une taille ( $D_2$ ), le périmètre à une taille, ou encore l'aire au périmètre ( $D_{pf}$ ) [Chakraborti et al., 2000, Rahmani et al., 2005].

La dimension fractale bidimensionnelle  $D_2$  est définie par :

$$A \propto Rg^{D_2} \quad (1.74)$$

avec le rayon de giration choisi comme taille caractéristique mais un diamètre équivalent ou une longueur maximale peuvent aussi être choisis.  $D_2$  est l'équivalent en deux dimensions de la dimension fractale massique. Elle varie entre 2 (celle d'un disque) et 1 (celle d'un assemblage linéaire).

La dimension fractale basée sur le périmètre  $D_{pf}$  est définie par :

$$A \propto P^{2/D_{pf}} \quad (1.75)$$

Elle caractérise la régularité du contour de l'image, c'est-à-dire l'aspect de surface de l'objet.  $D_{pf}$  vaut 1 si le contour de l'objet est lisse, c'est par exemple le cas d'un cercle ou d'un carré. Une valeur  $D_{pf} > 1$  caractérise un contour irrégulier, une rugosité de surface.

### ***Autres propriétés de forme***

Bien d'autres caractéristiques morphologiques peuvent être définies, en particulier grâce à l'analyse d'images. Elles permettent de décrire la forme de l'objet à différentes échelles, de la forme globale à l'aspect de surface.

Le rapport d'aspect  $AR$  (*Aspect Ratio*) est défini par

$$AR = \frac{l}{L} \quad (1.76)$$

où  $l$  et  $L$  sont respectivement le petit axe et le grand axe de l'ellipse équivalente [Ehrl et al., 2008, Soos et al., 2008, Frappier et al., 2010].  $AR$  caractérise à une échelle très globale la forme plus ou moins allongée de l'objet. On peut également définir l'élongation, qui est l'inverse [Chakraborti et al., 2000] du rapport d'aspect, ou l'excentricité, calculée à partir de l'aire de l'objet et des moments d'ordre 2 [Amaral and Ferreira, 2005], qui caractérise aussi le caractère allongé (échelle globale).



La solidité  $S$ , calculée comme le rapport des aires de l'objet et de son enveloppe convexe, caractérise "la capacité des agrégats à occuper le moins de place possible" [Amaral and Ferreira, 2005, Mesquita et al., 2009], elle est sensible à la présence de concavités (échelle intermédiaire).

La convexité  $C_v$ , calculée comme le rapport des périmètres de l'objet et de son enveloppe convexe [Amaral and Ferreira, 2005, De Temmerman et al., 2012], caractérise la rugosité de surface (échelle locale).

Un facteur de forme défini par  $4\pi A/P^2$  [Allen, 1981, Gorczyca and Ganczarczyk, 1996], correspond au carré de la circularité  $C_i$  considérée dans les chapitres suivants de ce manuscrit. Il compare le carré du périmètre de l'image de l'objet à celui du disque de même aire. Il caractérise donc à la fois l'échelle intermédiaire et l'échelle locale.

Enfin, la porosité des floccs, bien que très intéressante car elle est déterminante dans les interactions hydrodynamiques, est difficile à caractériser. Elle peut l'être par des mesures de vitesse de sédimentation, ou bien par des méthodes optiques destructives Gorczyca and Ganczarczyk [1999].

### 3.1.3 Forces de cohésion, résistance à la rupture

La cohésion d'un flocc résulte du nombre et de la force des liens entre les particules qui le composent [Parker et al., 1972, Bache et al., 1997]. La taille et la forme des particules primaires influencent donc la cohésion des floccs [Leentvaar and Rebhun, 1983]. Ainsi, la compacité favorise la résistance à la rupture en augmentant le nombre de liens internes.

Il existe des expériences de micromécanique permettant de mesurer la force à appliquer sur un flocc pour le rompre [Jarvis et al., 2005], mais en général on cherche plutôt à caractériser le comportement des floccs de manière macroscopique, en étudiant leur comportement dans un système de flocculation au cours d'expériences de rupture qui consistent à imposer à une population de floccs des contraintes hydrodynamiques importantes (généralement caractérisées par le taux de cisaillement moyen  $G$ ).

Une méthode couramment employée est la mesure d'un facteur de résistance  $SF$  (*strength factor*) défini comme le rapport des tailles obtenues après et avant rupture notées  $D_2$  et  $D_1$  [François, 1987] :

$$SF = \frac{D_2}{D_1} \quad (1.77)$$

Ce facteur de résistance permet de comparer des populations de floccs produites au sein d'un même système, qui subissent les mêmes conditions de rupture, mais pas de comparer des systèmes différents.

Une autre méthode de caractérisation de la force des floccs est de considérer la relation suivante entre le taux de cisaillement  $G$  et la taille des floccs à l'état stationnaire  $d$  [Parker et al.,

1972] :

$$d = CG^{-\gamma} \quad (1.78)$$

Les valeurs de  $C$  et  $\gamma$  sont obtenues par un tracé de  $\log(d)$  en fonction de  $\log(G)$ . Le choix de  $d$  peut être une taille maximale [Bache et al., 1999, Biggs and Lant, 2000] ou une taille moyenne [François, 1987, Wang et al., 2009].

La valeur de l'exposant  $\gamma$  indique l'intensité de la réduction de taille induite par une augmentation de  $G$ . Donc, plus  $\gamma$  est faible, plus les floccs résistent à la rupture,  $\gamma$  est donc un indicateur de la force des floccs. Des considérations analytiques permettent d'interpréter la valeur de  $\gamma$  en termes de mécanismes de rupture : dans le domaine visqueux ( $d < \eta$ ), la fragmentation correspondrait à  $\gamma = 0.5$  et l'érosion à  $\gamma = 1$ , tandis que dans le domaine intertiel ( $d > \eta$ ) la fragmentation correspondrait à  $\gamma = 0.5$  et l'érosion à  $\gamma = 2$  [Parker et al., 1972]. Les nombreuses valeurs expérimentales de  $\gamma$  recensées par Jarvis et al. [Jarvis et al., 2005] sont majoritairement proches de 0.5, indiquant qu'en général, le mécanisme prépondérant est la fragmentation.

Les valeurs du coefficient  $C$  sont comparables uniquement si elles sont obtenues dans des conditions identiques (même système et même  $G$ ). Dans ce cas la valeur de  $C$  permet de comparer différentes populations de floccs : plus la force est importante, plus  $C$  est élevé [Bache, 2004].

## 3.2 Généralités sur les résultats expérimentaux de la littérature

Les expériences de floculation en régime turbulent peuvent être effectuées dans des dispositifs variés (cuve agitée avec différents agitateurs possibles, jar test, réacteur de Taylor-Couette) avec des matériaux variés. On s'intéresse ici au latex, matériau synthétique permettant des suspensions de microsphères calibrées, et à la bentonite, matériau naturel dont les particules primaires sont de tailles plus diverses et souvent déjà agrégées en agrégats primaires (voir chapitre 2). De plus on s'intéresse en particulier au mécanisme d'agrégation par neutralisation de charges. Les expériences sont toujours précédées par une phase de mise en contact avec le coagulant utilisé durant laquelle une agitation rapide est réalisée pendant un temps court (inférieur à 5 minutes). Puis les conditions hydrodynamiques souhaitées sont mises en place pour la floculation.

Dans les premiers temps du processus de floculation, les tailles de floccs augmentent rapidement. Puis des phénomènes de rupture entrent en jeu qui contrebalancent l'agrégation, et un état stationnaire est atteint [Spicer et al., 1996b, Biggs and Lant, 2000, Serra and Casamitjana, 1998].

Les tailles obtenues à l'état stationnaire sont fortement liées aux conditions hydrodynamiques, généralement représentées par le taux de cisaillement (ou gradient de vitesse) moyen  $G$ . Plus  $G$  est élevé, plus les tailles obtenues sont petites. Plusieurs études expérimentales ont montré une proportionnalité des tailles à l'état stationnaires avec  $G^{-1/2} \sim \eta$  la micro-échelle de Kolmogorov [Biggs and Lant, 2000, Coufort et al., 2005, Bouyer et al., 2005a, Ehrl et al., 2008].

Parfois une phase de décroissance des tailles est observée avant l'atteinte d'un état stationnaire [Spicer et al., 1998, Bouyer et al., 2001, Selomulya et al., 2001, Hopkins and Ducoste, 2003, Bubakova et al., 2013], suggérant des phénomènes de rupture mais aussi de restructuration.

### 3.3 Résultats sur le latex

Dans un premier temps est présentée une synthèse des résultats bibliographiques concernant la floculation de microsphères de latex (population initiale monodisperse) en conditions turbulentes.

#### 3.3.1 Floculation simple

##### *Taille moyenne*

Beaucoup d'études donnent les résultats sur les tailles uniquement en suivant une taille moyenne. L'évolution au cours du temps présente une forme générale en deux phases, une phase de croissance rapide au cours de laquelle le taux d'agrégation est beaucoup plus important que le taux de rupture, puis un plateau indiquant un état stationnaire qui résulte de l'équilibre entre l'agrégation et la rupture.

Plus  $G$  est important, plus la croissance est rapide et plus les tailles à l'état stationnaire sont petites [Oles, 1992, Serra et al., 1997]. Oles [1992] (voir tableau 1.3) obtient des tailles moyennes à l'état stationnaire variant de  $40\ \mu\text{m}$  à  $12\ \mu\text{m}$  pour  $G$  variant de  $25\ \text{s}^{-1}$  à  $150\ \text{s}^{-1}$  et des particules primaires de  $2\ \mu\text{m}$ .

Selon les études, la taille des particules primaires peut influencer la taille des agrégats à l'état stationnaire. Serra et al. [1997] travaillent avec des particules primaires de tailles supérieures au micromètre et n'observent pas d'influence. En régime turbulent, les tailles à l'état stationnaire sont alors contrôlées par la micro-échelle de Kolmogorov [Oles, 1992, Serra et al., 1997]. En revanche, Selomulya et al. [2002] travaillent avec des particules primaires de tailles inférieures au micromètre et observent que les tailles à l'état stationnaire sont plus grandes lorsque les particules primaires sont plus petites, de plus une phase intermédiaire de décroissance est observée avant l'atteinte de l'état stationnaire.

L'augmentation de la fraction volumique de solide, c'est-à-dire du nombre initial de particules primaires, permet d'atteindre des tailles plus grandes à l'état stationnaire [Oles, 1992, Serra et al., 1997, Frappier et al., 2010].

##### *Distributions de tailles*

Parmi les études concernant la floculation de latex, seulement une minorité présente l'évolution au cours du temps des distributions de taille. Deux comportements peuvent exister. Lorsque la distribution reste monomodale, les distributions de tailles à l'état stationnaires obtenues pour différents  $G$  sont auto-similaires, c'est-à-dire que les distributions des tailles adimensionnalisées par la taille moyenne se superposent [Spicer and Pratsinis, 1996b]. En revanche la distribution peut aussi être bimodale, avec un mode secondaire traduisant la présence de petites tailles issues

de la rupture (ou particules primaires). Dans ce cas, la position du mode principal dépend de  $G$  et il en résulte que la distribution est plus étroite lorsque  $G$  est plus important [Spicer and Pratsinis, 1996b, Frappier et al., 2010]. Le caractère bimodal peut être transitoire et mener à une distribution monomodale à l'état stationnaire [Spicer et al., 1998].

### **Structure**

Le tableau 1.3 recense des résultats concernant la structure d'agrégats de latex.

Les dimensions fractales  $D_f$  sont issues de mesures par diffraction laser (voir chapitre 2). Le facteur noté  $SE$  (*scattering exponent*) est déterminé par la même méthode, mais dans des conditions où l'interprétation du signal ne donne pas rigoureusement  $D_f$  ( $SE$  caractérise uniquement les plus larges agrégats). Il est interprété de la même manière que  $D_f$ .

Les dimensions fractales basées sur le périmètre  $D_{pf}$  sont issues d'analyses d'images. Les conditions expérimentales de chaque étude sont précisées : diamètre des particules primaires  $d_0$  ( $\mu\text{m}$ ), flocculant utilisé et mécanisme d'agrégation mis en oeuvre : neutralisation de charges ou balayage (*sweep flocculation*), type de réacteur : Taylor-Couette ou cuve agitée avec agitateur à flux radial ou axial, taux de cisaillement  $G$  ( $\text{s}^{-1}$ ), propriété mesurée ( $D_f$  ou  $D_{pf}$ ) et enfin les résultats.

Oles [1992] et Spicer et al. [1998] (deux premières lignes du tableau) distinguent au sein d'une même population deux dimensions fractales caractérisant les petits et les gros agrégats, ces derniers sont alors plus compacts. L'interprétation fournie est que les gros agrégats ont acquis une structure compacte au cours de la floculation.

Les résultats de Selomulya et al. [2001] et de Soos et al. [2007] (lignes 3 et 4 du tableau) mesurent en effet une compaction au cours du temps, avec des particules primaires de tailles très différentes.

D'après Oles [1992], la rupture sépare préférentiellement les parties les plus poreuses des agrégats car elles sont plus fragiles, ainsi les événements de rupture qui se produisent au cours du processus de floculation entraînent une densification. En outre, des phénomènes de restructuration sans rupture peuvent se produire. Dans l'étude de Selomulya et al. [2002] la fragmentation suivie de réagrégation est le principal mécanisme de structuration des agrégats lorsque les particules primaires sont de taille proche du micromètre, tandis que pour des particules primaires plus petites (quelques dizaines de nanomètres) une restructuration des agrégats se produit. En effet, d'après Frappier et al. [2010], le comportement des floes en réaction aux contraintes hydrodynamiques dépend de la taille des particules primaires. Plus elles sont grosses, plus les forces qui les lient sont importantes, ce qui leur confère une certaine rigidité mais aussi une certaine fragilité : si les liens ne résistent pas aux contraintes hydrodynamiques, la rupture se produit. A l'inverse, les liens entre de plus petites particules sont plus faibles donc moins rigides, et permettent la restructuration sous l'effet des contraintes hydrodynamiques.

Les résultats reportés dans les trois dernières lignes du tableau concernent des mesures effectuées par analyse d'images, les dimensions fractales obtenues ne sont donc pas les

mêmes :  $D_{pf}$  caractérise plutôt l'aspect de surface tandis que  $Df$  caractérise la répartition volumique. Les résultats montrent l'obtention de formes de plus en plus irrégulières au cours de la floculation, contrairement aux résultats précédents obtenus par diffraction. Ces résultats sont obtenus pour des tailles de particules primaires, des mécanismes d'agrégation, et des conditions hydrodynamiques aussi variés que le groupe de résultats précédent. Les mesures de Spicer et al. [1996a] (dernière ligne du tableau) permettent d'observer la restructuration dans le cas où  $G$  est le plus important, ce qui montre que les deux groupes de résultats ne sont pas contradictoires.

Ces deux groupes de résultats mettent donc en évidence deux aspects différents. D'une part les contraintes hydrodynamiques provoquent une restructuration des floes au cours du temps, soit par rupture et réagrégation, soit par restructuration interne. D'autre part la croissance des floes au cours du temps, c'est-à-dire l'augmentation des tailles, est accompagnée d'une augmentation des irrégularités de leur surface.

Concernant l'influence de l'hydrodynamique (en régime turbulent), on a vu que les contraintes hydrodynamiques provoquent la restructuration au cours du temps. De plus, certains résultats montrent que plus le gradient de vitesse moyen  $G$ , appliqué de manière constante, est important, plus les floes sont compacts [Selomulya et al., 2001, 2002, Soos et al., 2007]. De plus, l'expérience de réduction progressive de  $G$  de Spicer et al. [1998] (deuxième ligne) permet la croissance de floes présentant des structures de plus en plus ouvertes.

TABLE 1.3: Données bibliographiques sur la structure d'agrégats de latex. (N : neutralisation de charges, B : balayage, TC : Taylor-Couette, CA : cuve agitée, SE : scattering exponent, interprété comme  $D_f$ )

référence	$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Phi$ (-)	floculant (méca- nisme)	réacteur (agita- teur)	G ( $\text{s}^{-1}$ )	mesure	résultat
Oles [1992]	2.17	$1 \times 10^{-6}$ , $5 \times 10^{-6}$	NaCl (N)	TC	25 à 150	$D_f$	gros floes plus compacts ( $D_f = 2.5$ ) que petits ( $D_f = 2.1$ )
Spicer et al. [1998]	0.87	$1.4 \times 10^{-5}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , CA pH=7.2 (B)	(ra- dial)	50 à 500	$D_f$	gros floes plus compacts ( $D_f = 2.5$ ) que petits ( $D_f = 2.1$ ); réduction progressive de G : structure de plus en plus ouverte ( $D_f = 2.65$ à 2.4)
Selomulya et al. [2001]	0.38	$3.8 \times 10^{-5}$	$\text{KNO}_3$ , pH=6 (N)	CA (axial)	16 à 100	SE	au cours du temps : compaction ; influence de G : compaction ( $D_f = 1.7$ à 2.2)
Selomulya et al. [2002]	0.06, 0.38, 0.81	$3.83 \times 10^{-6}$ , $3.74 \times 10^{-5}$ , $3.76 \times 10^{-5}$	$\text{MgCl}_2$ , pH=9.15 (N)	TC	32 à 330	SE	au cours du temps : compaction ; influence de G : compaction, sauf avec $d_0 = 60$ nm
Soos et al. [2007]	9.6	$3.75 \times 10^{-4}$	NaCl (N)	TC	34.96, 71.69	$D_{pf}$	au cours du temps : augmentation de l'irrégularité ( $D_{pf} = 1.3$ à 1.15) ; influence de G : effet précédent réduit
Spicer et Pratsinis [Spicer and Prati- sinis, 1996b]	0.87	$2.1 \times 10^{-5}$ , $8.3 \times 10^{-5}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , CA pH=7.2 (N)	(ra- dial)	63, 95, 129	$D_{pf}$	au cours du temps : augmentation de l'irrégularité
Spicer et al. [1996a]	0.87	$1.4 \times 10^{-5}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , CA pH=7.2 (B)	(1 radial, 2 axiaux)	15, 25, 50	$D_{pf}$	au cours du temps : augmentation de l'irrégularité ( $D_{pf} = 1.1$ à 1.3), puis réduction légère uniquement à G=50 ; influence de G : pas significative

### 3.3.2 Rupture et refloculation

Des expériences de séquençage des conditions hydrodynamiques permettent la floculation de particules dans des conditions douces, puis la rupture des floes formés en augmentant brutalement les contraintes hydrodynamiques, et enfin la refloculation aux conditions de départ. On parle alors de réversibilité si la population après refloculation est identique à la population de floes avant la rupture.

Ce type d'expérience, a été effectué par Kusters [1991], dans le cas de particules de latex agrégées par un mécanisme de neutralisation de charges. Ses résultats montrent que les tailles obtenues en fonction de  $G$  sont les mêmes lorsque  $G$  est appliqué tout au long de la floculation, ou lorsque  $G$  est appliqué pour la rupture de floes formés préalablement sous des contraintes hydrodynamiques plus douces. En effet, d'après Spicer et al. [1998], une réversibilité des tailles doit être obtenue si le mécanisme d'agrégation est la neutralisation de charges, parce que les forces de liaison (de Van der Waals) entre les particules primaires sont inchangées par la rupture. En revanche, dans le cas où le mécanisme est le balayage (*sweep flocculation*), on observe une irréversibilité : le séquençage produit des floes plus petits et plus denses [Spicer et al., 1998, Clark and Flora, 1991].

## 3.4 Résultats sur la bentonite

Nous allons maintenant nous intéresser aux résultats bibliographiques concernant la floculation de bentonite, en particulier sur la base des travaux réalisés par Coufort [2004] et Bouyer [2002] qui se sont intéressés aux interactions entre l'hydrodynamique et la floculation de bentonite. Comme les données de la littérature concernant la floculation de bentonite sont peu nombreuses, elles seront complétées par des données sur la floculation de kaolin, une argile non gonflante, et de quelques autres minéraux.

### 3.4.1 Floculation simple

#### *Taille*

Qualitativement, l'évolution des tailles au cours de la floculation, décrite plus haut dans le cas du latex, est la même quel que soit le matériau : une première phase de croissance relativement rapide, liée à la prépondérance des phénomènes d'agrégation, est suivie d'un ralentissement sous l'effet des phénomènes de rupture, et l'état stationnaire résulte de l'équilibre entre l'agrégation et la rupture. Une phase de décroissance des tailles, interprétée comme une période de restructuration, précède parfois l'état stationnaire [Bouyer et al., 2001, Barbot et al., 2010, Bubakova et al., 2013].

Les tailles caractéristiques des floes de bentonite formés par neutralisation de charge dans une hydrodynamique turbulente sont de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Coufort et al. [2005], en analysant des distributions de diamètre équivalent, ont montré que l'utilisation de grandeurs moyennes pour représenter les tailles et l'hydrodynamique sont relativement peu pertinentes. En effet, l'hétérogénéité de l'hydrodynamique et celle de la population de floes sont

telles que les grandeurs moyennes et les modes ont des valeurs significativement différentes. Les modes sont plus représentatifs et la comparaison du diamètre modal  $d_{mode}$  et du mode des distributions de la micro-échelle de Kolmogorov  $\eta_{mode}$  permet de regrouper les données issues de différents réacteurs (différentes hétérogénéités). Le diamètre modal évolue alors entre  $\eta_{mode}$  et  $2\eta_{mode}$ .

### ***Distribution de taille***

Les distributions initiales des tailles peuvent être larges du fait de la présence d'agrégats primaires [Barbot et al., 2010]. Au cours de la floculation la distribution se décale vers les tailles plus importantes, la trace des agrégats primaires est marquée par une asymétrie vers les petites tailles [Barbot et al., 2010] ou par un pic aux petites tailles [Coufort et al., 2008] qui peut disparaître au cours du procédé [Bouyer et al., 2001]. Lorsque les tailles maximales sont atteintes, le mode de la distribution n'évolue plus mais la distribution devient plus étroite [Barbot et al., 2010].

### ***Structure***

Barbot et al. [2010] ont extrait la dimension fractale de floccs de bentonite analysés par diffraction laser. Les floccs formés par neutralisation de charge sont caractérisés par des dimensions fractales relativement faibles ( $D_f = 2.23$  en jar test à  $G = 30 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_f = 1.76$  en Taylor-Couette à  $G = 250 \text{ s}^{-1}$ ) indiquant des structures relativement ouvertes, moins compactes que celle des agrégats de latex, et que des floccs de bentonite formés avec des polymères ( $D_f > 2.6$ ).

He et al. [2012] observent une augmentation de  $D_{pf}$  lors de la floculation de kaolin, indiquant la formation de structures plus ouvertes et irrégulières au cours de la croissance. Bubakova et al. [2013] observent également une augmentation de  $D_{pf}$  ainsi qu'une diminution de  $D_2$  lors de la phase de croissance de floccs formés à partir d'une eau de source contenant des impuretés ( $22.6 \text{ mg L}^{-1}$  de solides en suspensions) et d'un précipité de sulfate de fer (floculation par balayage).

Gorczyca and Ganczarczyk [1996] ont étudié les distributions de diverses propriétés de floccs minéraux : aire  $A$ , périmètre  $P$ , plus longue dimension  $L_{max}$ , ainsi qu'un facteur de forme  $4\pi A/P^2$  défini d'après Allen [1981], qui correspond au carré de la circularité  $C_i$  considérée dans les chapitres suivants de ce manuscrit. Les distributions de ce facteur de formes, proches de lois lognormales, présentent de larges écarts-types, indiquant une diversité de formes. Dans une autre étude, ils se sont intéressés à la porosité de floccs de kaolin [Gorczyca and Ganczarczyk, 1999] formés en jar test avec du sulfate d'aluminium. Ils observent une décroissance de la porosité lorsque le taux de cisaillement moyen augmente.

### ***Phénomènes de rupture et restructuration***

De nombreuses études montrent l'existence d'une phase dite de restructuration des floccs caractérisée par une décroissance des tailles avant l'état stationnaire. Il est difficile de distinguer restructuration et rupture puisque les produits de rupture sont souvent plus compacts. La restructuration peut être vue comme un réarrangement du flocc, ou bien comme un enchaînement



d'évènements de rupture aux points faibles et de réagrégation dans une configuration plus forte.

Récemment, Bubakova et al. [2013] ont recensé un grand nombre d'expériences de floculation présentant ce phénomène de restructuration, caractérisé par la présence d'un maximum sur la courbe d'évolution de la taille (moyenne) au cours du temps. Certains auteurs n'observent la présence du maximum que pour des valeurs élevées du cisaillement global  $\langle G \rangle$ , mais l'évolution du système étant plus lente aux  $\langle G \rangle$  plus faibles, il se pourrait que le maximum n'apparaissent pas à cause d'un temps d'expérience trop court [Prat and Ducoste, 2006, Bubakova et al., 2013]. Bubakova et al. [2013] ont eux-même proposé une étude expérimentale, basée sur l'analyse d'images de floes in situ, avec un suivi à la fois de la taille, de deux dimensions fractales, et du nombre d'agrégats. L'analyse comparée de ces quatre propriétés de la population leur a permis de distinguer des mécanismes d'érosion, de fragmentation et de restructuration. En effet, l'évolution du nombre de floes est un bon indicateur de la rupture.

Les deux dimensions fractales étudiées par ces auteurs sont celle reliant l'aire à la taille des floes, notée  $D_2$ , et la dimension fractale basée sur le périmètre notée  $D_{pf}$ . Ils montrent (voir schéma 1.13) que la fragmentation provoque une évolution des deux dimensions fractales tandis que l'érosion influence  $D_{pf}$  mais pas  $D_2$ , puisque l'érosion modifie beaucoup plus l'aspect de surface (donc le périmètre des images de floes) que la taille. Ainsi, trois tendances sont observées durant cette phase de décroissance :

- pour de faibles taux de cisaillement ( $\langle G \rangle = 20$  et  $40 \text{ s}^{-1}$ ) : le nombre évolue peu, il se produit donc peu de rupture. En revanche la taille diminue significativement et l'évolution des deux dimensions fractales indique une compaction. L'interprétation est donc qu'il se produit peu de rupture (de type fragmentation) et que la restructuration est importante.
- pour des taux de cisaillement intermédiaires ( $\langle G \rangle = 60$  et  $80 \text{ s}^{-1}$ ), la taille, les dimensions fractales et le nombre évoluent significativement. Il se produit donc de la rupture de type fragmentation.
- pour des taux de cisaillement plus élevés ( $\langle G \rangle = 100$  et  $150 \text{ s}^{-1}$ ), la taille et le nombre sont encore plus impactés : la rupture est très importante. La dimension fractale basée sur le périmètre  $D_{pf}$  évolue, indiquant une compaction, mais celle basée sur la taille n'évolue quasiment pas. Les auteurs en déduisent que l'érosion est majoritaire.
- enfin, aux plus forts taux de cisaillement ( $\langle G \rangle \geq 200 \text{ s}^{-1}$ ), cette phase de restructuration n'a pas lieu. Les agrégats formés pendant la phase de croissance ont déjà une structure compacte.

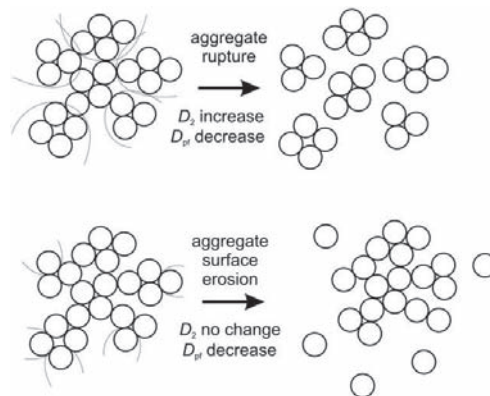


FIGURE 1.13: Mécanismes de rupture et évolution des dimensions fractales  $D_2$  et  $D_{pf}$  d'après Bubakova et al. [2013].

### 3.4.2 Expériences de rupture et refloculation

#### *Facteurs de résistance à la rupture*

Une autre approche pour la caractérisation des floes est de s'intéresser à leur résistance à la rupture. Elle est liée à leur nature et à leur structure. En particulier les différents mécanismes d'agrégation forment des floes de résistances différentes, selon la hiérarchie suivante : pontage > neutralisation de charges > balayage ([Li et al., 2006]).

Barbot et al. [2010] ont étudié le facteur de résistance défini plus haut (équation 1.77) qui compare les tailles après rupture aux tailles des floes qui ont subi la rupture. Dans un jar test, des floes formés à  $G = 30 \text{ s}^{-1}$  sont rompus à  $G = 260 \text{ s}^{-1}$ . Le facteur de résistance après une minute de rupture vaut 34% (après rupture la taille moyenne vaut 34% de la taille moyenne avant rupture) dans le cas où le mécanisme est la neutralisation de charges. Le facteur de résistance vaut environ 60% dans le cas de la floculation avec des polymères. La neutralisation de charge forme donc des floes plus fragiles. De plus une décroissance du facteur de résistance est observée lorsque le taux de cisaillement moyen appliqué pour la rupture augmente.

Fitzpatrick et al. [2003] ont observé, sur des floes de kaolin et de sulfate d'aluminium, une tendance générale de décroissance de la résistance des floes avec l'augmentation de leur taille. La même tendance avait été observée par Bache et al. [1999]. En effet, cette tendance peut s'expliquer en partie par le fait que si la rupture se produit aux points les plus faibles, alors les petits floes qui sont produits par la rupture tendent à avoir une résistance plus importante que les gros floes [Jarvis et al., 2005]. Cette explication rejoint celle de Oles [1992] vue précédemment dans le cas des floes de latex.

#### *Évolution de la population au cours du séquençage*

Les expériences de séquençage des conditions hydrodynamiques permettent de mettre en oeuvre la floculation de particules, puis la rupture des floes formés, et enfin la refloculation.

Plusieurs cycles de rupture-refloculation peuvent être réalisés. Ce type d'expérience permet de caractériser les influences de l'hydrodynamique et de l'histoire des floes.

François [1987] met en oeuvre un cycle floculation-rupture-refloculation de particules de kaolin. Il montre alors le caractère irréversible de ce type d'expérience : les tailles après refloculation sont plus petites que les tailles initiales. De plus les tailles formées par la phase de rupture sont d'autant plus petites que le taux de cisaillement appliqué est important. Il explique ces résultats par la structuration du floe à plusieurs niveaux d'agrégation : particules primaires, flocculi, agrégats, floes. La rupture du floe libère et compacte les niveaux inférieurs, de sorte que la refloculation forme des floes plus petits et plus denses. Depuis, un certain nombre d'études ont aussi montré cette irréversibilité sur des floes de bentonite [Bouyer et al., 2005b, Coufort et al., 2008, Barbot et al., 2010], de kaolin [Li et al., 2007], ou encore d'acide humique [Wang et al., 2009, Xiao et al., 2011].

En particulier, plusieurs cycles ont été mis en oeuvre lors des travaux de thèses de Bouyer [2002] et Coufort [2004]. Les principaux résultats sont les suivants.

- Après la première phase de floculation, les tailles obtenues sont supérieures aux micro-échelles de Kolmogorov  $\eta$  présentes dans l'écoulement. En revanche, après refloculation, les tailles obtenues sont très proches de  $\eta$ . Les modes des tailles sont fortement corrélés aux modes de  $\eta$  quel que soit le réacteur utilisé.
- Les floes issus de la refloculation sont par ailleurs plus denses. Cette propriété a pu être déduite de l'évolution de la surface totale occupée par les floes sur les images.
- Les phases d'agitation rapide sont des phases de fort stress hydrodynamique qui calibrent la distribution en taille des agrégats mais aussi leur structure en créant des flocculi. La taille des flocculi est alors intimement liée à la micro-échelle de Kolmogorov  $\eta$  : les distributions des tailles et de  $\eta$  sont proches, et les modes se recouvrent. Les phénomènes de rupture et refloculation sont par la suite reproductibles si les conditions hydrodynamiques sont reproduites, comme schématisé sur la figure 1.14. L'état stationnaire après une phase sous hydrodynamique constante dépend donc non seulement de l'hydrodynamique mais aussi des conditions initiales, c'est-à-dire des propriétés de la population au début de cette phase.
- Les flocculi sont calibrés par les plus fortes contraintes hydrodynamiques rencontrées. Une phase de rupture mettant en oeuvre des contraintes moins importantes permettra de retrouver les flocculi calibrés par une phase antérieure au cours de laquelle les contraintes étaient plus importantes. Les conditions initiales évoquées ci-dessus sont donc non seulement les tailles des floes mais aussi leur structure, déterminée par leur histoire.
- Les agrégats issus de la refloculation sont dotés d'une structure multi-échelle (agrégats d'agrégats). La distribution obtenue lors des phases de refloculation est constituée

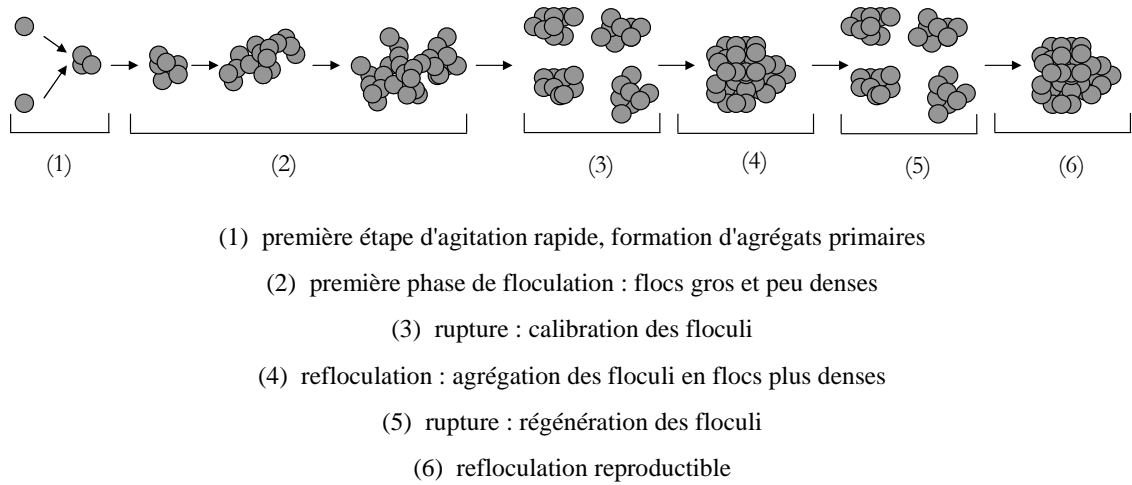


FIGURE 1.14: Evolution de la structure des floccs au cours du séquençage (les étapes de rupture (3) et (5) ont lieu au même  $\langle G \rangle$ ), d'après la thèse de Coufort [2004].

de deux populations distinctes : les flocculi, calibrés par une période de rupture, sont d'autant plus petits que les contraintes hydrodynamiques sont importantes ; les gros floccs, formés pendant la refloculation, sont d'autant plus gros que les flocculi sont petits. Les distributions bimodales peuvent être modélisées par la combinaison de deux distributions représentant les flocculi et les floccs.

- Des distributions bimodales à l'état stationnaire sont obtenues en réacteur de Taylor-Couette, en jar test et en cuve agitée par un agitateur de type A310, tandis que des distributions monomodales sont obtenues avec un agitateur de type Rushton. Les distributions bimodales indiquent la quantité importante de flocculi et caractérisent une limitation de leur probabilité de rencontre. C'est ici l'efficacité de mélange qui doit être considérée. Elle peut être caractérisée par un temps d'étirement tourbillonnaire  $\tau = \frac{k}{\varepsilon}$  qui représente le temps nécessaire à un gros tourbillon pour s'étirer jusqu'à atteindre la micro-échelle de Kolmogorov, à laquelle interviennent les gradients de vitesse locaux responsables des collisions entre particules. La cuve agitée par une turbine de Rushton est caractérisée par un temps d'étirement tourbillonnaire plus court, l'énergie cinétique turbulente est donc transférée plus rapidement, mais aussi plus fréquemment, vers les petites structures.

## 4 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de préciser quelques notions fondamentales sur lesquelles se fondent ce travail de thèse et de réaliser une synthèse des travaux antérieurs réalisés en particulier sur la floculation du latex et de la bentonite.

La stabilité d'un milieu dispersé solide-liquide dépend en particulier de la nature et de l'intensité des forces s'exerçant entre les particules. Bien que limitée dans son application, la théorie DLVO, tenant compte des interactions attractives de Van der Waals et des forces répulsives électrostatiques, permet une représentation simple des interactions surfaciques conduisant à la stabilité ou l'instabilité d'un milieu dispersé. La stabilité d'une suspension est également fortement influencée par l'hydrodynamique du réacteur opérant dans la grande majorité des procédés en régime turbulent. La caractérisation du régime d'écoulement se fait généralement par le nombre de Reynolds et le taux de cisaillement est la grandeur globale la plus couramment utilisée pour caractériser l'hydrodynamique des réacteurs. Les écoulements turbulents sont caractérisés par trois échelles principales : la macro et la micro échelle de Taylor et la micro-échelle de Kolmogorov. L'écoulement en jar-test est généralement décrit au travers de grandeurs moyennées sur l'espace. Dans le cas du réacteur de Taylor-Couette, plusieurs régimes d'écoulement sont définis entre le régime laminaire et le régime turbulent pleinement établi ; les transitions étant délimitées par des nombres de Taylor (et de Reynolds) critiques fonction de la géométrie du dispositif utilisé. Les grandeurs correspondant au dispositif utilisé dans ce travail ont été estimées sur la base des données de la littérature.

L'examen de la littérature concernant la floculation nous a ensuite conduits à définir les principaux mécanismes de floculation, couplant les processus d'agrégation et de rupture. Dans l'optique d'aider à la modélisation des procédés de floculation par bilan de population, l'accent a été mis en particulier sur la recherche des expressions utilisées dans la bibliographie pour décrire les noyaux d'agrégation (combinant probabilité de collision entre particules et efficacité de collision) et de rupture, ainsi que la distribution des produits rupture. Une attention particulière a été portée sur l'expression de l'efficacité d'agrégation.

Enfin, nous avons essayé de présenter une synthèse des travaux réalisés dans la littérature sur la floculation du latex d'une part et la floculation de la bentonite d'autre part. Concernant le latex, beaucoup de travaux présentent des résultats montrant l'influence du taux de cisaillement moyen sur la taille moyenne des agrégats. Peu de travaux se sont intéressés à la caractérisation de la distribution de taille complète. Quant à la morphologie des agrégats de latex, elle est généralement exprimée au travers d'une dimension fractale dont la signification diffère selon les auteurs. L'influence des conditions hydrodynamiques est alors analysée par son impact sur la compacité ou l'aspect de la surface des agrégats.

Aussi, bien que relativement fournie, la littérature relative à la floculation du latex présente néanmoins des manques sur la caractérisation des distributions des propriétés des floes et leur évolution en fonction des contraintes hydrodynamiques imposées au cours de procédés de

floculation.

En ce qui concerne la bentonite, certains auteurs ont également cherché à déterminer des dimensions fractales. Dans le cas de floccs obtenus par neutralisation de charge, des valeurs assez faibles ont été observées suggérant des structures relativement ouvertes, moins compactes que les agrégats de latex. Plusieurs études mentionnent également des phénomènes de restructuration sous contrainte, accompagnés ou non de processus de rupture. La réalisation d'expériences de floculation séquencées, effectuées en imposant des niveaux de contraintes hydrodynamiques différents, semble tout à fait pertinente pour analyser l'effet des conditions hydrodynamiques sur la taille et la structure des floccs. Ainsi les agrégats de bentonite issus de la refloculation sont dotés d'une structure multi-échelle (les floccs sont formés par des agrégats de flocculi). Les flocculi sont calibrés par les phases de rupture à fort cisaillement, et leur taille est corrélée à la micro-échelle de Kolmogorov. Les floccs s'agrègent ensuite lors des phases de refloculation avec des densités variables fonction de la taille des flocculi.

Du fait de la complexité structurale des floccs de bentonite, et de leur évolution en fonction des conditions hydrodynamiques et en fonction de leur histoire propre, l'analyse simultanée de la taille et de la forme des floccs pourrait permettre de mieux comprendre les phénomènes de structuration/restructuration sous contraintes hydrodynamiques et de proposer des formulations plus adaptées pour la modélisation de ces processus par les bilans de population.



# Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les matériels et méthodes expérimentales qui ont été développées pour l'étude de la floculation du latex et de la bentonite.

L'influence des conditions hydrodynamiques sur la structuration du latex a été analysée à l'aide d'un jar-test associant une technique d'analyse granulométrique en ligne. Le dispositif expérimental est décrit dans une première partie de ce chapitre. Ce type de dispositif a déjà fait l'objet de travaux antérieurs au LISBP (thèse de Bouyer [2002]) et nous rappelons ici les principales caractéristiques de l'écoulement au sein du réacteur. Les méthodologies utilisées pour déterminer les distributions de taille des agrégats de latex (en volume et en nombre) au cours du temps, ainsi que pour caractériser la dimension fractale des floes sont ensuite présentées.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse de la morphologie de floes de bentonite en réacteur de Taylor-Couette. Les propriétés de la bentonite et du coagulant utilisé, ainsi que le dispositif expérimental sont d'abord présentés. Comme précédemment, ce réacteur, ayant fait l'objet de travaux antérieurs (thèse de Coufort [2004]), les principaux résultats concernant la caractérisation de l'hydrodynamique du réacteur de Taylor-Couette utilisé sont rappelés. Nous présentons ensuite le dispositif d'acquisition et la méthode de traitement des images. Les grandeurs utilisées pour quantifier la morphologie des floes et la méthodologie appliquée pour déterminer les distributions de ces propriétés à partir des données expérimentales sont enfin discutées.

## **1 Analyse granulométrique en ligne de floes de latex en Jar-Test**

Cette section présente le dispositif et la méthodologie dont sont issus les résultats présentés dans la première partie du chapitre 3.



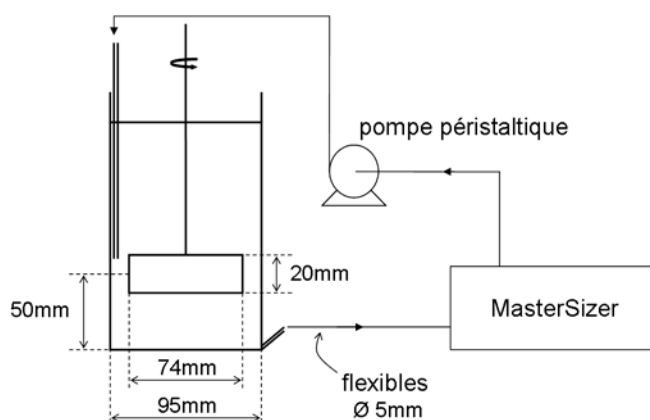


FIGURE 2.1: Jar test et boucle de mesure

## 1.1 Dispositif expérimental

### 1.1.1 Microsphères de latex

Les expériences mettent en oeuvre la floculation de particules primaires synthétiques, sphériques, dont la distribution initiale est connue et étroite.

Les microsphères de latex de marque IDC<sup>TM</sup> fournies par Life Technologies<sup>TM</sup> 1 sont des particules sphériques de polystyrène stabilisées par des groupes sulfate en surface. Elles sont hydrophobes et chargées négativement. Leur masse volumique est de  $1055 \text{ kg m}^{-3}$ . La concentration critique de coagulation (CCC) donnée par le fournisseur est de  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de cation monovalent. La suspension initiale, de fraction volumique 8%, est diluée pour obtenir une suspension de fraction volumique  $\varphi = 3.5 \times 10^{-5}$ .

La granulométrie de la suspension de microsphères de latex a été mesurée par diffraction laser. La distribution volumique du CED est donnée sur la figure 2.2. Le diamètre équivalent moyen en volume vaut  $2.25 \mu\text{m}$  et la médiane vaut  $2.15 \mu\text{m}$ .

### 1.1.2 Coagulant

Le coagulant utilisé est le chlorure de sodium ( $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ ) à une concentration de  $1.3 \text{ mol L}^{-1}$ , elle est donc bien supérieure à la CCC ( $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ). La concentration a été choisie pour que la masse volumique de la phase liquide soit égale à celle de la phase solide afin d'empêcher la sédimentation des particules. La viscosité de la solution a été mesurée : elle vaut  $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$  à  $25^\circ\text{C}$ , on peut donc assimiler son comportement hydrodynamique à celui de l'eau.

L'eau utilisée pour les expériences est de l'eau déminéralisée puisée en grande quantité (10 L) et stockée au laboratoire afin de permettre un dégazage. Le dégazage de la solution salée

1. <http://www.lifetechnologies.com/order/catalog/product/S37500>

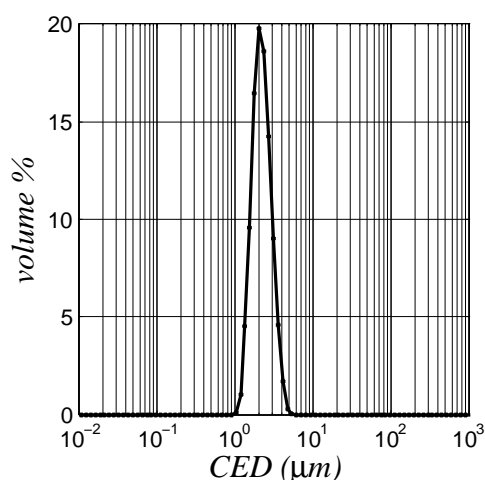


FIGURE 2.2: Granulométrie initiale des microsphères de latex

est ensuite assuré par une agitation rapide pendant plusieurs heures afin de prévenir la formation de bulles pouvant interférer avec les mesures.

Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante, maintenue entre 20 et 25 °C.

### 1.1.3 Caractérisation de l'écoulement dans le jar test

Le jar test est une petite cuve agitée (cylindrique, sans chicanes) de volume égal à 1 litre. Il est généralement utilisé pour réaliser des batteries de tests permettant d'optimiser la dose de coagulant à injecter dans les grands bacs de floculation, dans les usines de production d'eau potable. Le mobile d'agitation est une pale droite mise en rotation par un moteur. Les dimensions du jar test sont données sur le schéma 2.1.

L'écoulement dans ce réacteur a été caractérisé par PIV (*particle image velocimetry*) au cours de la thèse de D. Bouyer [Bouyer, 2002]. La suspension étant assez diluée et les densités des deux phases fluide et solide étant identiques, le comportement de la suspension peut être assimilé à celui de l'eau utilisée lors de la caractérisation.

L'écoulement est axisymétrique. La vitesse principale est tangentielle mais les écoulements secondaires caractéristiques de l'agitateur à flux radial sont importants. A titre d'illustration, un champ de vitesse (vertical radial) dans la zone de l'agitateur est présenté sur la figure 2.3.

Les profils radiaux des composantes radiale  $U_r$  et tangentielle  $U_\theta$  de la vitesse moyenne à différentes vitesses d'agitation sont présentés sur la figure 2.4. Les profils adimensionnalisés par la vitesse en bout de pale  $U_{tip}$  sont superposés. C'est également le cas des vitesses fluctuantes. Ainsi l'hydrodynamique hétérogène du jar test est la même à toutes les vitesses d'agitation.

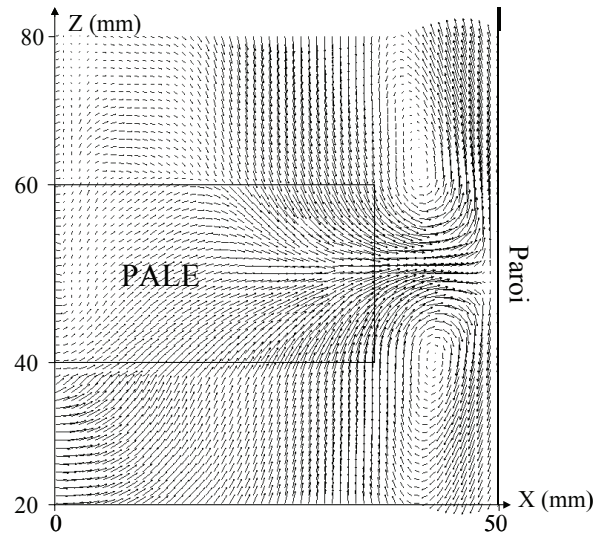


FIGURE 2.3: Allure du champ de vitesse vertical dans la zone de l'agitateur [Bouyer, 2002].

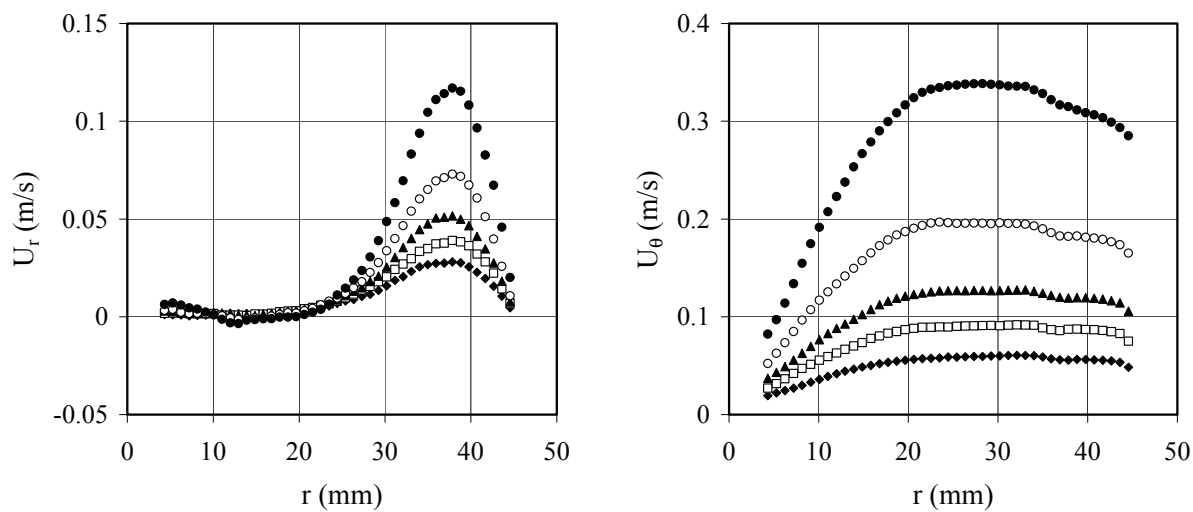
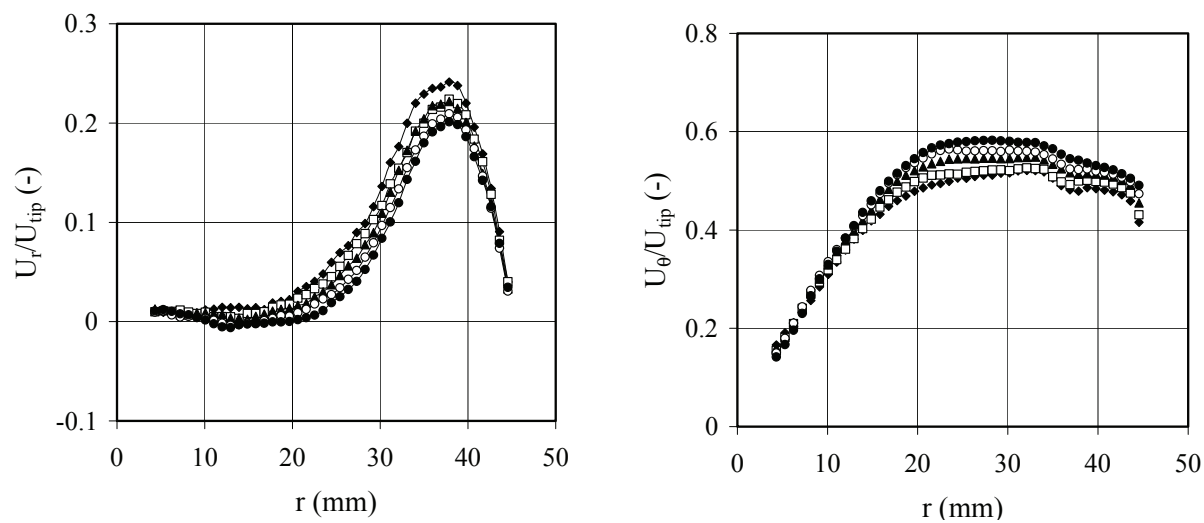
La structure de l'écoulement est caractérisée par la présence d'un jet impactant sur la paroi. C'est au niveau de ce jet, dans la zone située entre l'agitateur et la paroi, que les fluctuations de vitesse sont les plus importantes. Dans cette zone le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente  $\varepsilon$  est maximal et la micro-échelle de Kolmogorov  $\eta$  est minimale. Les distributions de  $\eta$  présentées sur la figure 2.5 présentent deux pics. Celui aux plus petites tailles correspond à la zone de l'agitateur tandis que l'autre (le mode principal) est représentatif du reste du volume.

Les grandeurs caractéristiques de l'écoulement aux vitesses mises en œuvre dans la présente étude sont regroupées dans le tableau 2.1. Les grandeurs globales ont été déterminées d'après l'abaque de Nagata selon les équations 1.27, 1.28 et 1.25 du chapitre 1.

TABLE 2.1: Grandeurs globales caractéristiques de l'écoulement dans le jar test

$N$ (rpm)	60	90	150
$Re$ (-)	$5.8 \times 10^3$	$8.7 \times 10^3$	$1.4 \times 10^4$
$\langle G \rangle$ ( $s^{-1}$ )	34	65	133
$\langle \varepsilon \rangle$ ( $m^2 s^{-3}$ )	$1.22 \times 10^{-3}$	$3.74 \times 10^{-3}$	$15.6 \times 10^{-3}$
$\langle \eta \rangle$ ( $\mu m$ )	170	130	90
$\eta_{mode}$ ( $\mu m$ )	273		137

## 1.1 Dispositif expérimental

(a) Profils de  $U_r$  et  $U_\theta$ .(b) Profils  $U_r$  et  $U_\theta$  adimensionnalisées par la vitesse en bout de pale.

◆ : 30 trs/min ; □ : 45 trs/min ;

▲ : 60 trs/min ; ○ : 90 trs/min ;

● : 150 trs/min

FIGURE 2.4: Profils radiaux de  $U_r$  et  $U_\theta$  dans le jar test.

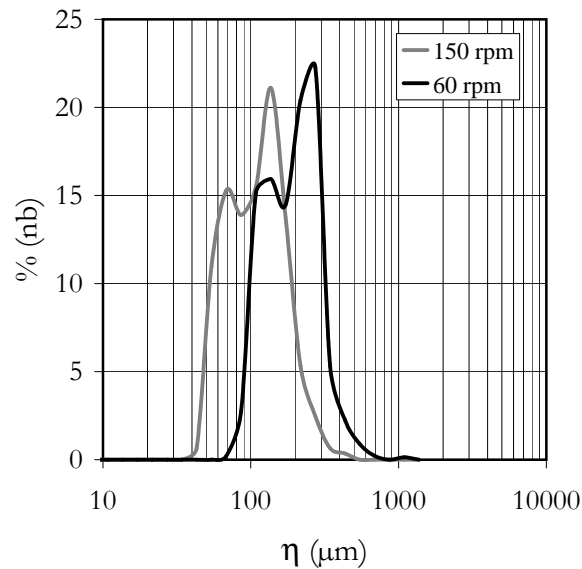


FIGURE 2.5: Distributions de la micro-échelle de Kolmogorov dans le jar test.

#### 1.1.4 Boucle de mesure

Les mesures de granulométrie par diffraction laser nécessitent le prélèvement d'un certain volume de la suspension. Afin de pouvoir effectuer un suivi sans réduire le volume dans la cuve, un recyclage est effectué. La cuve du jar test est percée d'une sortie basale reliée par un tube flexible de 5 mm de diamètre au granulomètre. En aval de la mesure, une pompe péristaltique redirige la suspension vers la cuve, où une reverse rigide permet de réinjecter la suspension au niveau de l'agitateur. La présence du soutirage et de la reverse modifie l'écoulement par rapport à celui caractérisé précédemment, mais sans conséquence majeure par rapport aux objectifs de cette étude. Le débit de la pompe est réglé de sorte que le taux de cisaillement moyen dans les tubes flexibles soit équivalent au taux de cisaillement global moyen dans la cuve. Les flexibles sont raccourcis tant que possible afin de minimiser le temps de séjour hors de la cuve. La perte de volume liée à la boucle de mesure est inférieure à 5%.

## 1.2 Mesures par diffraction laser

Les mesures sont effectuées par un granulomètre à diffraction laser MasterSizer2000 de Malvern Instruments Ltd. La suspension passe dans une cellule d'environ 2 mm d'épaisseur traversée par un laser (rouge de longueur d'onde 633 nm puis bleu de longueur d'onde 476 nm). L'intensité du rayon diffusé est mesurée par des détecteurs positionnés à différents angles.

L'interprétation du signal diffracté effectuée (par le logiciel associé au granulomètre) dans le cadre de la théorie de la diffusion simple de la lumière. Pour une description détaillée le lecteur est invité à consulter la thèse de Tourbin [2006].

### 1.2.1 Détermination de la distribution volumique des tailles

La théorie de la diffusion de la lumière de Mie permet de décrire la variation angulaire de l'intensité diffusée lorsqu'un rayon lumineux traverse une suspension diluée de particules sphériques. Ainsi la granulométrie par diffraction laser utilise la théorie de Mie pour déduire de l'intensité mesurée par les détecteurs placés aux différents angles, la distribution volumique des diamètres de la population de particules sphériques qui produirait la même distribution angulaire d'intensité diffusée. La distribution de tailles mesurée est un histogramme représentant des fractions volumiques de diamètres équivalents. L'histogramme est construit (par défaut) sur 100 classes réparties géométriquement (pour une représentation en échelle logarithmique) entre 0.01 et 2000  $\mu\text{m}$ . Dans chaque classe  $i$ , la fraction volumique  $V_i$  est attribuée à l'abscisse  $\bar{L}_i = \sqrt{L_i \times L_{i+1}}$  qui est la moyenne géométrique des frontières de la classe.

### 1.2.2 Détermination de la dimension fractale

Une information sur la structure des agrégats peut être obtenue en considérant la relation entre l'intensité diffusée  $I(q)$  et l'angle de diffusion  $\theta$ . Le module du vecteur d'onde de la lumière diffusée,  $q$  ( $\text{m}^{-1}$ ), est donné par :

$$q = 4\pi n / \lambda \sin(\theta/2) \quad (2.1)$$

où  $n$  (-) est l'indice de réfraction du solide et  $\lambda$  (m) la longueur d'onde du rayon.

L'intensité diffusée est fonction du facteur de forme  $P(q)$  qui représente l'intensité diffusée par une particule primaire sphérique, et du facteur de structure  $S(q)$ , selon la relation générale :

$$I(q) \propto S(q)P(q) \quad (2.2)$$

Cette relation prend différentes formes selon la valeur de  $q$  par rapport au rayon de giration  $Rg$  caractéristique de la suspension. Différents régimes sont définis [Sorensen et al., 1995] :

- $q < Rg^{-1}$ , régime de Guinier :  $I(q) \propto S(q) \propto (1 - \frac{1}{3}(qRg)^2)$
- $Rg^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$ , régime fractal : l'intensité diffusée varie selon une loi de puissance  $I(q) \propto S(q) \propto q^{-D_f}$  où  $D_f$  est la dimension fractale de la particule.
- $q > r_0^{-1}$ , régime de Porod :  $S(q) \propto q^{-4}$

Ainsi, le tracé de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(q)$ , schématisé sur la figure 2.6, permet de distinguer ces régimes et de déterminer une dimension fractale apparente  $D_f$  caractérisant l'ensemble de la population, la pente dans le régime fractal étant égale à  $-D_f$ .

Ces régimes sont définis selon l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye, valable pour des particules primaires de taille inférieure à la longueur d'onde mise en jeu. En toute rigueur ce n'est donc pas directement la dimension fractale des agrégats que l'on détermine mais un facteur d'échelle, caractéristique de la structure et de la forme de la distribution de taille [Tourbin, 2006], qui peut être interprété de la même manière [Soos et al., 2008].

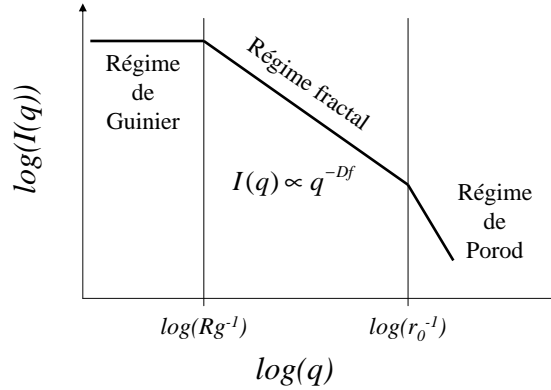


FIGURE 2.6: Différents régimes de diffusion de la lumière par des agrégats fractals

### 1.2.3 Calcul des moments en nombre

La modélisation par bilan de population présentée au chapitre 5 est effectuée sur les moments de la distribution en nombre. La conversion des fractions volumiques  $V_i$  (-) en densité en nombre  $n(\bar{L}_i)$  ( $m^{-3}$ ) est faite de la manière suivante.

La densité en nombre expérimentale  $n(\bar{L}_i)$  est estimée par le rapport du nombre d'agrégats dans la classe  $i$  par unité de volume de suspension, noté  $N_i$ , sur la largeur de la classe :

$$n(\bar{L}_i) = \frac{N_i}{L_{i+1} - L_i} \quad (2.3)$$

$N_i$ , est égal au rapport du volume occupé par l'ensemble des particules de cette classe sur le volume d'une seule particule :

$$N_i = \frac{V_i \times \varphi}{v(\bar{L}_i)} \quad (2.4)$$

où  $V_i$  est la fraction volumique dans la classe  $i$ ,  $\varphi$  est la fraction volumique de solide en suspension, et  $v(\bar{L}_i)$  est le volume représentatif de la classe  $i$ .

Le volume  $v(\bar{L}_i)$  est estimé selon la relation fractale :

$$\frac{v(\bar{L}_i)}{v_0} = \left(\frac{\bar{L}_i}{l_0}\right)^{D_f} \quad (2.5)$$

où  $l_0$  est le diamètre des particules primaires,  $v_0 = \phi_0 l_0^3$  est leur volume ( $\phi_0 = \frac{\pi}{6}$  pour des particules primaires sphériques). La dimension fractale  $D_f$  est déterminée expérimentalement.

Finalement, la densité en nombre expérimentale  $n(\bar{L}_i)$  se calcule selon :

$$n(\bar{L}_i) = \frac{V_i \times \varphi}{\phi \bar{L}_i^3 (L_{i+1} - L_i)} \quad (2.6)$$

où  $\phi = \phi_0 L_0^{3-Df}$ .

Les moments expérimentaux sont ensuite obtenus par intégration selon l'équation 2.7.

$$m_{k,exp} = \sum_i \int_{L_i}^{L_{i+1}} n(L) L^k dL = \sum_i n(\bar{L}_i) \frac{1}{k+1} (L_{i+1}^{k+1} - L_i^{k+1}) \quad (2.7)$$



## 2 Analyse morphologique de floccs de bentonite en réacteur de Taylor-Couette

Cette section présente le dispositif et la méthodologie dont sont issus les expériences de floculation qui seront présentées aux chapitres 3 et 4. Le caractère non idéal de la suspension d'argile modélise de manière satisfaisante les matières en suspension présentes dans les eaux naturelles.

### 2.1 Dispositif expérimental

#### 2.1.1 Particules de bentonite naturelle

##### *Caractéristiques de la bentonite*

Les caractéristiques de la bentonite ont été décrites par Luckham and Rossi [1999]. La bentonite est une argile de type smectite, montmorillonite.

Les particules d'argile sont des plaquettes constituées d'un empilement de feuillets séparés par un espace interfoliaire. Les feuillets sont constitués de deux ou trois couches dont la composition et l'agencement permettent de définir plusieurs familles d'argiles. Dans tous les cas deux structures apparaissent :

- une couche octaédrique formée par deux plans constitués d'oxygènes et d'hydroxyles qui encadrent un métal,
- une ou deux couche(s) tétraédrique(s) formée(s) par des tétraèdres d'oxygènes entourant un métal, agencés en mailles hexagonales.

Dans le cas des montmorillonites, la couche octaédrique contient principalement de l'aluminium. Elle est encadrée par deux couches tétraédriques qui contiennent principalement de la silice. La structure d'un feuillet est représentée sur la figure 2.7.

Les argiles subissent en général des substitutions, les cations sont remplacés par des cations de valence inférieure et il en résulte une charge négative permanente. Ce déficit est compensé par l'incorporation de cations dans l'espace interfoliaire et en surface. Dans le cas des montmorillonites, des ions  $Mg^{2+}$  sont substitués aux ions  $Al^{3+}$  et des ions  $Ca^+$  ou  $Na^+$  sont incorporés. En particulier, la bentonite est une montmorillonite sodique de formule générale  $Na_{1/3} [(Al_{5/3}Mg_{1/3})(O(OH))_2(SiO_2)_4]$ .

L'épaisseur de l'espace interfoliaire résulte de l'équilibre entre les forces répulsives entre les surfaces négatives des feuillets et attractives entre les surfaces et les cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire. En présence d'humidité, des molécules d'eau sont absorbées dans l'espace interfoliaire. Les cations compensateurs sont hydratés, ce qui leur confère une certaine mobilité. Par ailleurs l'épaisseur de l'espace interfoliaire augmente lors de l'hydratation. C'est ainsi que certaines argiles ont la capacité de gonfler. L'intensité du gonflement dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des cations compensateurs, des énergies d'hydratation mises en jeu, de la force ionique du milieu environnant et de la quantité totale d'eau. Les montmorillonites sodiques et lithiques ont la particularité de subir un gonflement en deux étapes : un gonflement cristallin puis un gonflement osmotique. Le gonflement cristallin

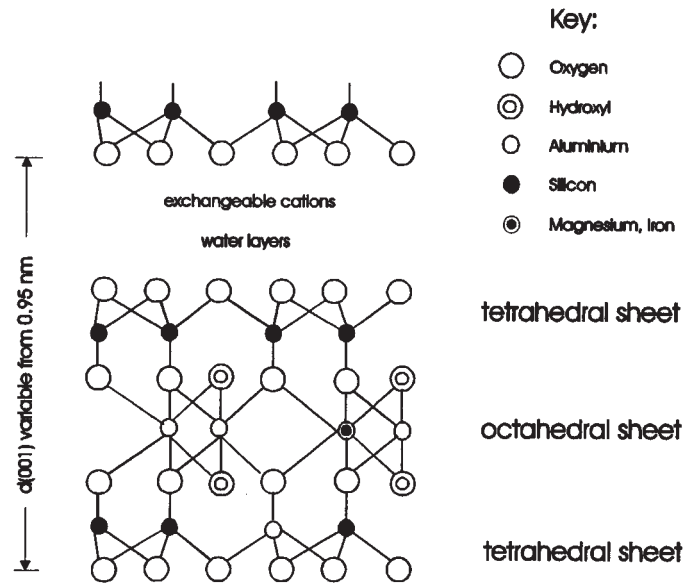


FIGURE 2.7: Structure de la bentonite (montmorillonite). (source : Luckham et Rossi, 1999 Luckham and Rossi [1999])

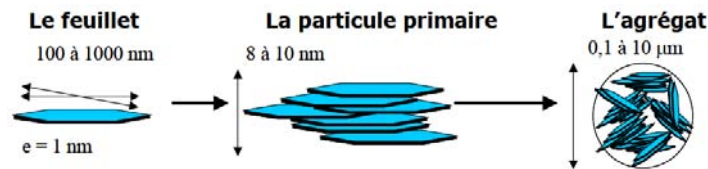


FIGURE 2.8: Structure multi-échelle de la bentonite. D'après Le Pluart [2002]

peut doubler l'épaisseur de l'espace interfoliaire qui passe ainsi de 10 à 20 Å. Le gonflement osmotique peut atteindre des amplitudes plus importantes, il n'est limité que par les interactions attractives de Van der Waals entre les couches structurales.

L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 1 nm. Les feuillets sont empilés en plaquettes elles-mêmes assemblées en agrégats, comme le montre la figure 2.8. Une certaine porosité est formée par l'empilement imparfait et entre les plaquettes agrégées, au sein de laquelle l'eau peut encore s'insérer.

Ainsi les particules primaires de bentonite utilisées dans ce travail sont déjà des agrégats. Leur taille variable est de l'ordre de quelques microns, le mouvement brownien est donc négligeable dans ce travail. Du fait de leur capacité de gonflement et de leur porosité indéterminées, il est difficile de caractériser leur masse volumique en suspension. Pour les expériences de floculation, on ne choisit donc pas la fraction volumique de solide en suspension, comme on le fait pour d'autres matériaux comme les latex, mais on fixe la fraction massique de bentonite sèche.

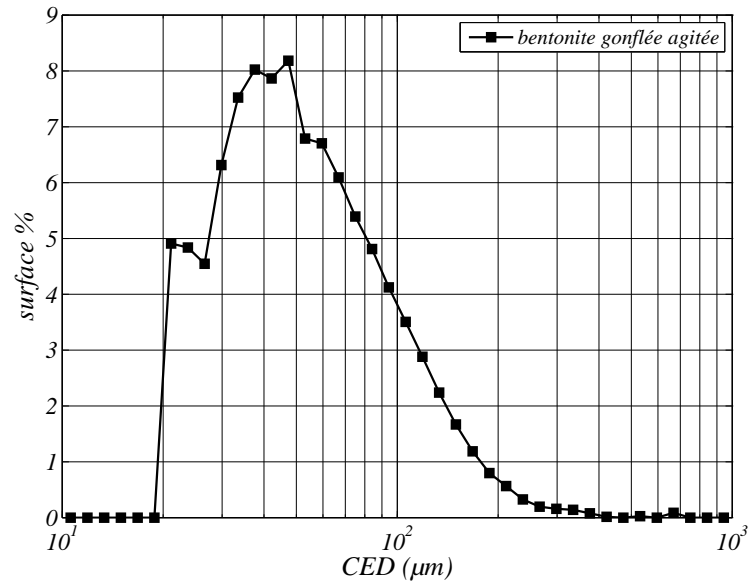
### *Caractérisation de la bentonite utilisée*

Ces expériences mettent en oeuvre la flocculation de bentonite fournie par CECA Chemicals. La concentration massique de la suspension est de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Il s'agit d'une suspension assez diluée pour permettre l'acquisition d'images.

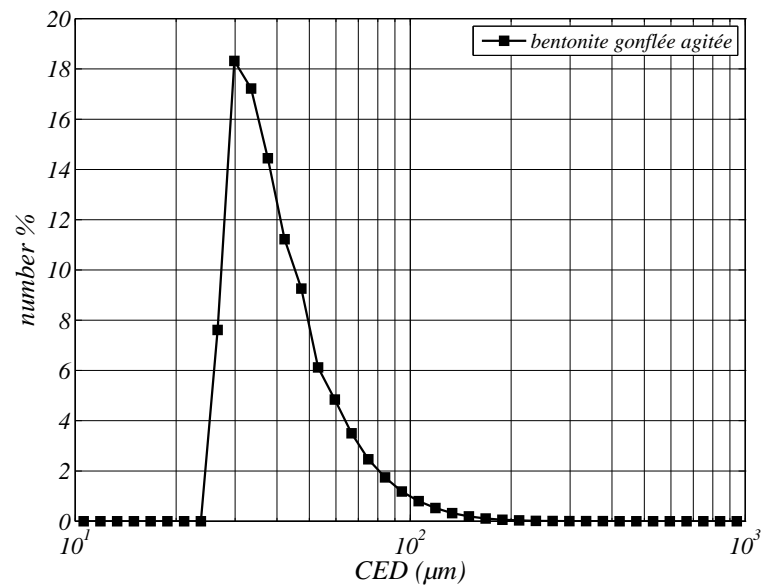
La bentonite a été stockée en grande quantité (plusieurs kg) au laboratoire pendant plusieurs années, durant lesquelles elle a été soumise à des conditions de température et d'humidité variables. L'humidité et le tassement lors du stockage ont favorisé la présence d'agrégats.

Du fait de la capacité à gonfler de la bentonite, ce qui doit être considéré comme la population initiale n'est obtenu qu'après une période de mise en contact avec l'eau. La masse de bentonite nécessaire pour une expérience est mise en suspension au moins 24 h avant l'expérience, dans un bécher de 250 mL. Cette période assure un gonflage complet. Puis, avant d'être introduite dans le réacteur, la suspension subit 45 min d'agitation (barreau aimanté, agitateur magnétique) d'intensité élevée. Cette période permet de briser les gros agrégats formés pendant le stockage et le gonflage, dont la présence nuirait fortement à la reproductibilité des expériences. Suite à cette période d'agitation forte, la suspension est constituée d'agglomérats primaires, c'est à dire de petits agrégats composés de quelques particules primaires.

La figure 2.9 représente les distributions en surface et en nombre du *CED*, diamètre du cercle équivalent (cercle de même aire que l'image de la particule) mesurées par analyse d'images acquises juste avant de débiter une expérience. On peut y voir que la population initiale présente des tailles très variées avec quelques valeurs supérieures à  $200 \mu\text{m}$ . Comme il sera vu par la suite, les plus petites tailles ne sont pas prises en compte, d'où la rupture nette des distributions à gauche. La distribution en nombre permet de voir que seulement quelques valeurs élevées sont à l'origine de la proportion importante de valeurs supérieures à  $100 \mu\text{m}$  qui apparaît sur la distribution en surface. La plupart des agglomérats primaires ont un diamètre équivalent de quelques dizaines de micromètres.



(a) Distribution en surface



(b) Distribution en nombre

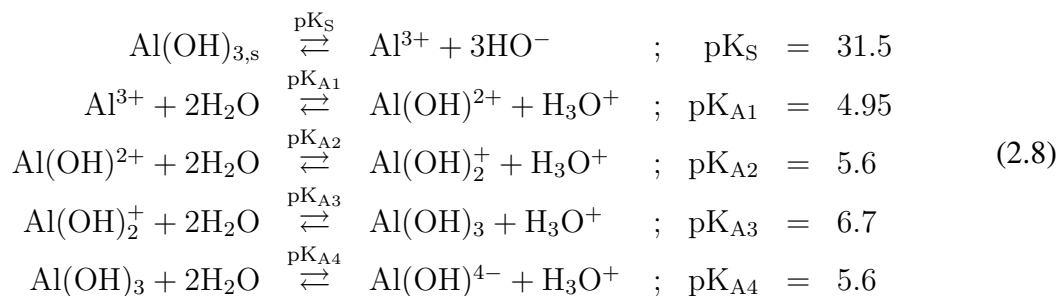
FIGURE 2.9: Distributions du CED de la bentonite gonflée

### 2.1.2 Coagulant

Afin de produire des floes assez fragiles pour interagir avec l'hydrodynamique, le mécanisme d'agrégation choisi est la neutralisation de charges, permise par l'ajout d'un coagulant (plutôt que la floculation par pontage avec un polymère, qui produit des floes plus résistants à la rupture comme vu au chapitre précédent).

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (sous forme de solide hydraté par 14 molécules d'eau par molécule de sulfate d'aluminium), communément utilisé dans les procédés de traitement des eaux. La concentration en sulfate d'aluminium dans le réacteur est  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . C'est la concentration choisie lors des travaux précédents au LISBP (thèses de D. Bouyer et C. Coufort). Le choix de cette concentration a été vérifié lors d'essais en jar test (stage de H. Lemaître).

Le sel en solution est dissocié et l'aluminium peut prendre plusieurs formes selon les équilibres décrits par les équations de réactions (2.8) [Duan and Gregory, 2003].



Ces équilibres permettent de tracer, pour une solution saturée (en équilibre avec le précipité hydroxyde amorphe  $\text{Al}(\text{OH})_{3,s}$ ), le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH de la solution (figure 2.10). Pour le tracé de ce diagramme l'existence d'autres espèces plus complexes (telles que  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  ou  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ) est négligée.

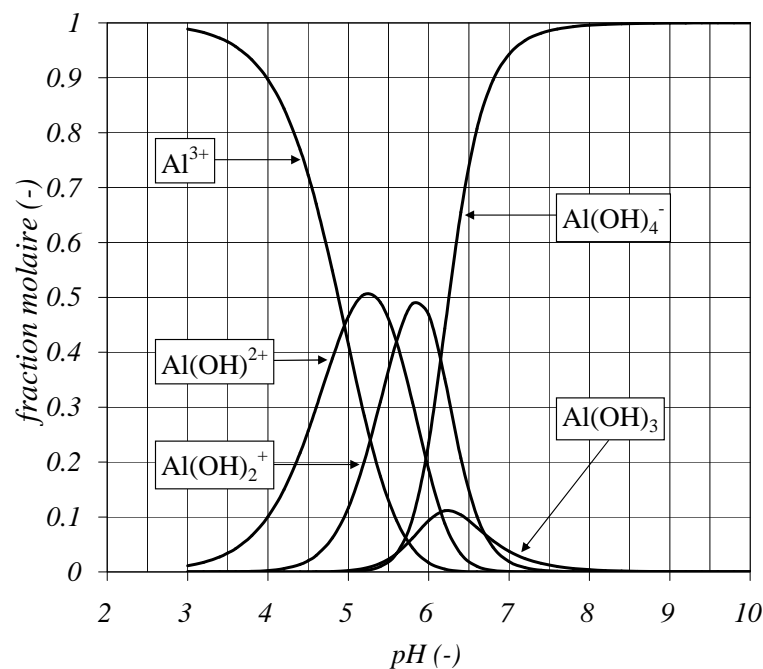


FIGURE 2.10: Diagramme de prédominance des espèces en solution saturée. D'après Duan and Gregory [2003]

Le pH influence beaucoup les proportions des différentes espèces en présence. Pour des pH faibles, la forme dominante de l'aluminium est  $Al^{3+}$ . Ce cation trivalent permet la neutralisation des charges négatives de l'argile et rend possible leur rapprochement. Les autres cations  $Al(OH)^{2+}$  et  $Al(OH)_2^+$  y participent également [Duan and Gregory, 2003]. Aux valeurs de pH plus élevées ( $pH > 5$ ), la forme  $Al^{3+}$  n'est plus majoritaire. De plus, même pour de faibles concentrations, le précipité  $Al(OH)_{3,s}$  se forme. Dans ce cas un autre mécanisme appelé *sweep flocculation* intervient : les particules sont emprisonnées par le précipité.

Dans ce travail, le pH de la suspension après ajout du sulfate d'aluminium est de  $4.5 \pm 0.1$ . D'après les équilibres 2.8 les proportions des espèces sont donc d'environ 72% de  $Al^{3+}$ , 26% de  $Al(OH)^{2+}$  et 2% de  $Al(OH)_2^+$ . Le précipité  $Al(OH)_{3,s}$  est absent. Ainsi le seul mécanisme d'agrégation est la neutralisation de charges.

Afin de s'affranchir des incertitudes importantes liées aux mesures de petites quantités, un large volume de solution concentrée en  $Al_2(SO_4)_3$  a été préparé. Cette solution a été utilisée pour toutes les expériences afin d'assurer une qualité constante. Pour chaque expérience, 5 ml de cette solution sont utilisés, mesurés à l'aide d'une pipette jaugée à deux traits.

L'eau utilisée pour les expériences est de l'eau déminéralisée par des résines échangeuses d'ions, puisée en grande quantité (50 L) en une fois afin d'assurer une qualité constante et stockée au laboratoire afin de permettre le dégazage et d'éviter ainsi la formation de bulles pendant les expériences.

Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante, maintenue entre 20 et 25 °C.

### 2.1.3 Caractérisation de l'écoulement dans le réacteur utilisé

Le réacteur de Taylor-Couette utilisé pour les expériences de floculation, représenté sur la figure 2.16, est constitué d'un cylindre interne de rayon  $R_1 = 10$  cm composé de PVC noir, de vitesse de rotation  $30 < N < 110$  rpm, et d'un cylindre externe fixe, de rayon  $R_2 = 11.5$  cm composé de PMMA (polyméthacrylate de méthyle, ou Plexiglas, transparent), de hauteur  $H = 20$  cm. Le volume dans l'entrefer est de 2L. Le cylindre externe est fixe tandis que le cylindre interne tourne à une vitesse ajustable. Un couvercle en PMMA transparent d'épaisseur 20 mm percé de plusieurs trous permet de fermer le réacteur sans formation de bulles contre la paroi supérieure et laisse la possibilité d'y introduire une sonde de température, ou encore une pipette pour injecter le coagulant ou faire des prélèvements. Un trou de vidange est percé au fond de l'entrefer.

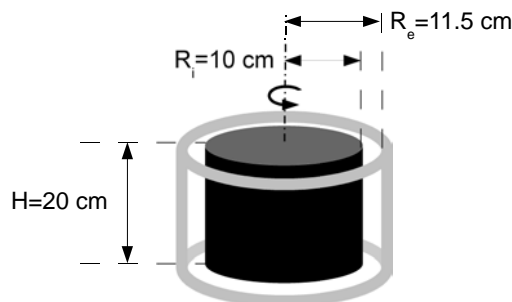


FIGURE 2.11: Schéma du réacteur de Taylor-Couette

Le réacteur utilisé dans le cadre de ce travail est celui utilisé auparavant lors de la thèse de C. Coufort [Coufort, 2004] au cours de laquelle la caractérisation de l'écoulement dans le réacteur a été effectuée par simulations numériques validées par des mesures expérimentales (PIV).

La suspension de bentonite est peu concentrée, de plus les agrégats ont une masse volumique proche de celle de l'eau, du fait de la porosité et du gonflement de la bentonite. Aux vitesses mises en œuvre, on peut donc considérer que l'écoulement obtenu lors des expériences de floculation n'est pas modifié par rapport à celui étudié avec de l'eau. A toutes les vitesses considérées le régime observé est l'écoulement de Taylor turbulent ou *turbulent vortex flow* (voir chapitre 1).

L'écoulement est axisymétrique. La vitesse principale est tangentielle mais les écoulements secondaires liés aux tourbillons de Taylor sont significatifs (vitesse radiale de l'ordre de 10%

de la vitesse tangentielle). Dans un plan radial, l'hydrodynamique est hétérogène.

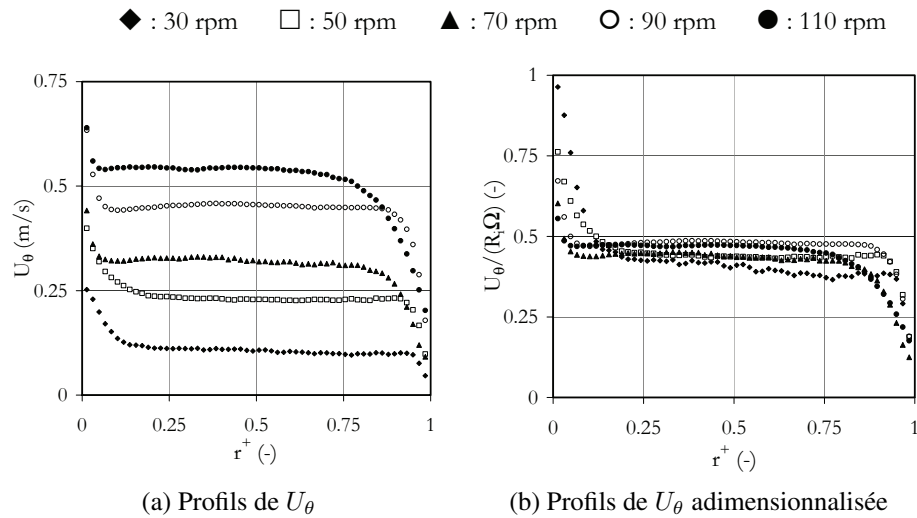


FIGURE 2.12: Profils radiaux de la composante tangentielle de la vitesse moyenne  $U_\theta$  dans le réacteur de Taylor-Couette [Coufort, 2004].

Les profils radiaux de la composante tangentielle de la vitesse moyenne, déterminée expérimentalement par PIV [Coufort, 2004] (dans un plan horizontal à une hauteur fixée) sont représentés sur la figure 2.12 en fonction de la position adimensionnelle dans l'entrefer ( $r^+ = 0$  à la paroi du cylindre interne,  $r^+ = 1$  à la paroi du cylindre externe).

Les zones pariétales présentent les plus forts gradients de vitesses, c'est dans ces zones que l'énergie cinétique turbulente est produite et dissipée. Les profils radiaux du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente, déterminé par CFD, sont représentés sur la figure 2.13. Les profils du graphe (d) correspondent à la zone entre deux vortex toroïdaux.

C'est donc à proximité des parois que l'on trouve les plus faibles valeurs de la micro-échelle de Kolmogorov  $\eta$ . Les zones au centre des tourbillons de Taylor présentent les plus faibles gradients de vitesses et les plus importantes valeurs de  $\eta$ , comme schématisé sur la figure 2.14.

Les distributions des grandeurs caractéristiques sont donc trimodales, comme le montre la figure 2.15 représentant les distributions de la micro-échelle de Kolmogorov  $\eta$ . Les valeurs moyennes sont peu représentatives, en particulier la valeur moyenne de  $\eta$  est plus faible qu'un grand nombre de valeurs locales. Les valeurs des modes sont plus pertinentes pour représenter le comportement global lors de la prise en compte de l'hydrodynamique pour caractériser la floculation.

Par ailleurs, les profils de vitesses, d'énergie cinétique turbulente, de taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente, et de la micro-échelle de Kolmogorov présentent des allures



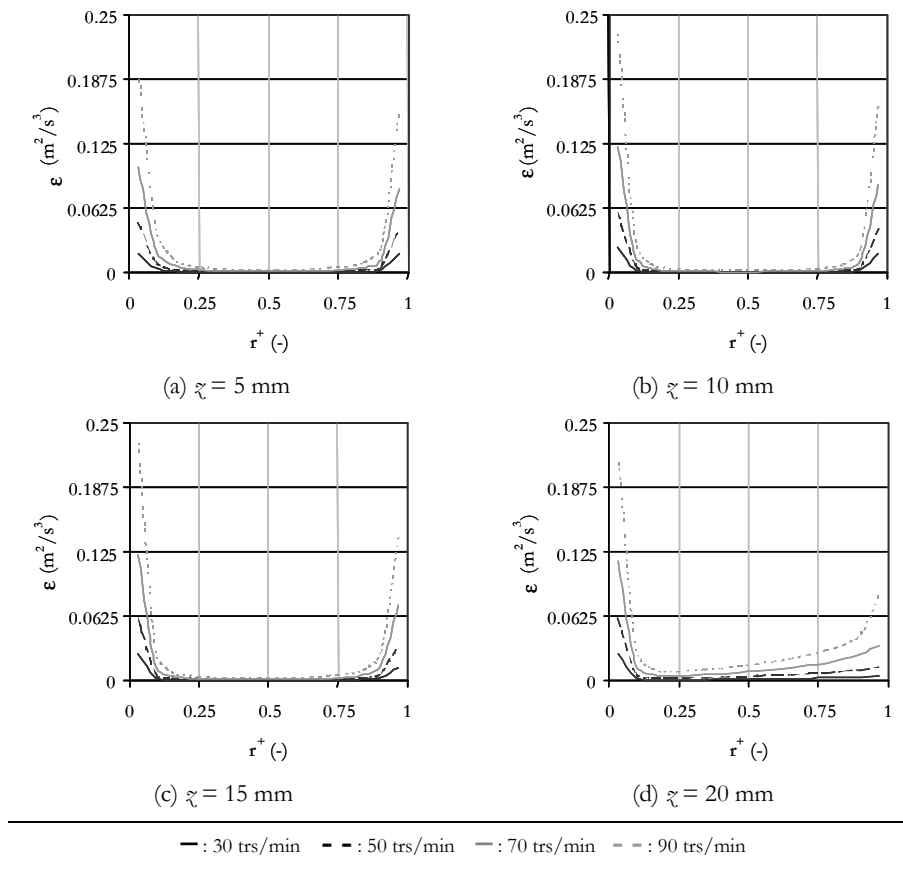


FIGURE 2.13: Profils radiaux de  $\varepsilon$  pour différentes positions verticales [Coufort, 2004].

identiques aux vitesses considérées. Ainsi, chacune de ces grandeurs peut être adimensionnée par un facteur correspondant. Ces facteurs sont récapitulés dans le tableau 2.2. Les profils adimensionnés se superposent [Coufort, 2004], comme illustré sur la figure 2.12. Il en résulte qu'en régime de Taylor turbulent, la détermination de ces profils pour une vitesse de rotation permet de déduire les grandeurs hydrodynamiques pour n'importe quelle autre vitesse, via les facteurs d'adimensionnalisation.

Le tableau 2.3 récapitule les valeurs des grandeurs caractéristiques aux vitesses considérées dans la suite de ce manuscrit.

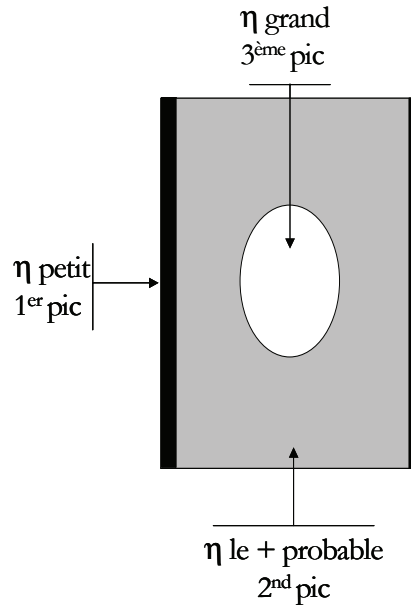
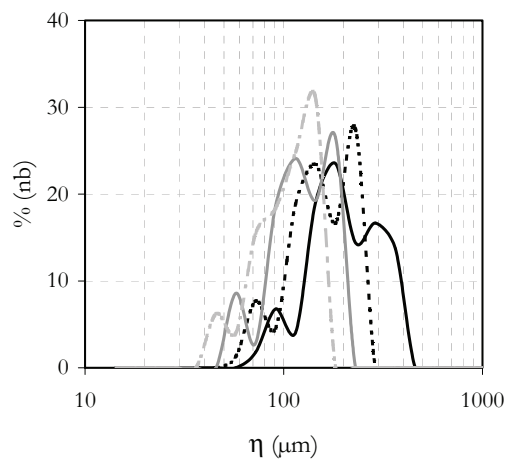


FIGURE 2.14: Répartition schématique de  $\eta$  dans un plan radial (hauteur d'un tourbillon) [Coufort, 2004].



— : 30 trs/min    - - : 50 trs/min    ··· : 70 trs/min    - · : 90 trs/min

FIGURE 2.15: Distributions de la micro-échelle de Kolmogorov  $\eta$  [Coufort, 2004].

TABLE 2.2: Facteurs d'adimensionnalisation des différentes grandeurs hydrodynamiques [Coufort, 2004].

Grandeur hydrodynamique	Dimension	Facteur d'adimensionnalisation
Vitesse	$\text{m s}^{-1}$	$R_i \Omega$
$k$	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$	$R_i^2 \Omega^2$
$\varepsilon$	$\text{m}^2 \text{s}^{-3}$	$R_i^2 \Omega^3$
$\eta$	$\text{m}$	$R_i^{1/2} \left( \frac{\Omega}{\nu} \right)^{3/4}$

TABLE 2.3: Grandeurs globales caractéristiques de l'écoulement dans le réacteur de Taylor-Couette

$N$ (rpm)	30	50	70	90	100
$Ta$ (-)	$3.3 \times 10^6$	$9.3 \times 10^6$	$1.8 \times 10^7$	$3.0 \times 10^7$	$3.7 \times 10^7$
$Re$ (-)	$4.7 \times 10^3$	$7.9 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$
$\langle G \rangle$ ( $\text{s}^{-1}$ )	75	130	190	280	325
$\langle \varepsilon \rangle$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-3}$ )	$5.4 \times 10^{-3}$	$17 \times 10^{-3}$	$37 \times 10^{-3}$	$77 \times 10^{-3}$	$106 \times 10^{-3}$
$\varepsilon_{\text{mode}}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-3}$ )	$0.14 \times 10^{-3}$	$0.36 \times 10^{-3}$	$0.95 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
$\langle \eta \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )	116	88	72	60	55
$\eta_{\text{mode}}$ ( $\mu\text{m}$ )	290	230	180	145	135

## 2.2 Acquisition non intrusive d'images de floccs *in situ*

### 2.2.1 Dispositif d'acquisition d'images

#### Matériel

Durant les expériences, des photographies de floccs sont prises dans un plan éclairé par une nappe laser d'épaisseur environ 1 mm. Le laser, de type Nd :Yag 532 nm, 30 mJ, est synchronisé à une caméra par un logiciel spécialisé (Flow Manager, Dantec Dynamics). Son utilisation nécessite des conditions particulières de sécurité.

La caméra utilisée (FlowSense EO 16M) permet l'acquisition d'images de haute résolution ( $4872 \times 3248$  pixels) à une fréquence de 4 Hz (fréquence maximale contrainte par le temps de transfert des données entre chaque prise d'image). Elle est munie d'un objectif de 50 mm.

#### Disposition

Le schéma 2.16 représente les positions relatives du réacteur, du laser et de la caméra. La disposition du matériel pour atteindre l'alignement de la nappe laser et du plan focal tout en conservant la perpendicularité de l'axe optique aux parois est une tâche très délicate.

La nappe est placée dans un plan vertical, situé au milieu de l'entrefer. Ainsi la taille de l'image n'est pas limitée par celle de l'entrefer. L'image verticale est assez grande pour couvrir la hauteur de plus d'un rouleau de Taylor, tandis qu'un plan horizontal aurait nécessairement une position particulière par rapport aux rouleaux.

Afin de minimiser les effets de courbure dus à la paroi cylindrique, qui seraient très importants si l'on plaçait l'image dans un plan radial, la nappe verticale est placée dans l'entrefer dans la direction tangentielle. Le boîtier produisant le laser est alors positionné avec un angle incident assez important afin que la nappe se place dans un plan tangent après avoir traversé le cylindre externe.

Néanmoins, les deux parois (interne et externe) du cylindre externe constituent des prismes courbés qui séparent des milieux d'indices différents. Le tableau 2.4 répertorie les indices de

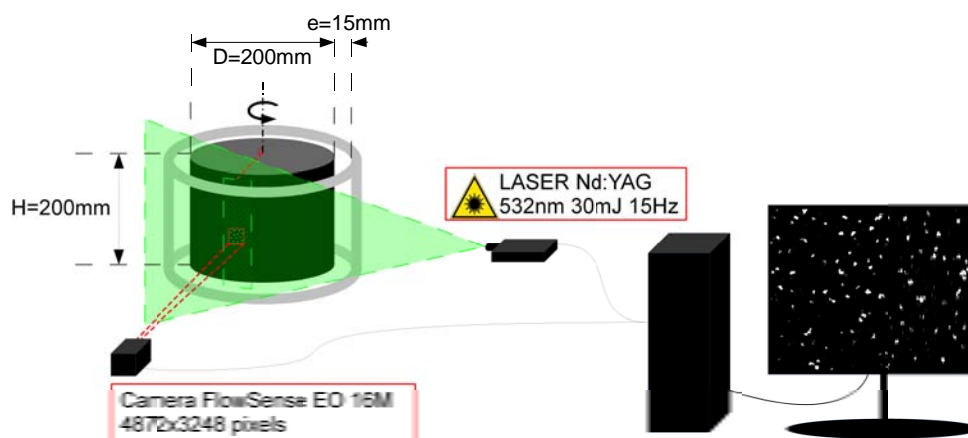


FIGURE 2.16: Schéma des expériences d'acquisition d'images de floccs

réfraction des milieux considérés<sup>2</sup>. Pour minimiser la réfraction, le réacteur est placé dans une boîte de section carrée en PMMA transparent. L'espace entre le réacteur et la boîte est rempli de glycérol pur. Le glycérol est un produit non toxique, peu onéreux, dont l'indice de réfraction est proche de celui du PMMA. Ainsi les prismes courbes sont constitués par les changements de milieux eau/PMMA et PMMA/glycérol plutôt que PMMA/air. Ce dernier est déporté à la paroi externe de la boîte, qui est perpendiculaire à l'axe optique et qui produit donc une réfraction nulle. De la même manière la déviation de la nappe laser est réduite.

La caméra est placée à mi-hauteur du réacteur. Enfin, la caméra est pivotée à 90° (autour de l'axe optique) de sorte que la longueur de l'image soit verticale, et la largeur horizontale (ainsi la courbure intervient sur la petite dimension, les angles de réfraction aux bords sont alors réduits par rapport au cas inverse).

TABLE 2.4: Indices de réfraction

milieu	indice de réfraction à 532 nm	référence
air	1.00	Ciddor [1996]
eau	1.34	Daimon and Masumura [2007]
PMMA	1.49	Kasarova et al. [2007]
glycérol	1.47	Birkhoff et al. [1978]

### *Taille des images et résolution*

La présence de la boîte contenant le glycérol fixe une distance minimale entre la caméra et le plan de mesure. Une mire placée dans le plan focal permet d'effectuer la calibration des images. La mire est une règle métallique très fine et plate. Elle permet également de vérifier l'alignement du plan focal dans la nappe laser. La résolution est de  $7.3 \times 7.3 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$ . L'image couvre donc une zone de  $35.6 \times 23.7 \text{ mm}^2$  (la hauteur d'un rouleau de Taylor est d'environ 20 mm et varie peu avec la vitesse sur la plage considérée). D'une expérience à l'autre il est parfois nécessaire de refaire l'alignement du matériel. La résolution des images peut donc varier (jusqu'à  $8 \times 8 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$ ) et la calibration est propre à chaque expérience.

### **2.2.2 Traitement des images**

Le soin apporté à l'acquisition des images permet de réduire au minimum le besoin en traitement. Néanmoins, la composition hétérogène de la bentonite fait que l'image d'un flocc peut être constituée de pixels d'intensités très variables. L'analyse des images brutes mène à interpréter les nombreuses tâches comme des frontières. Afin de réduire cet effet un lissage des images est effectué. Un filtre circulaire (sans direction préférentielle) de rayon 1 (aussi fin que possible) est utilisé. De cette manière l'intensité d'un pixel est pondérée par celle de ses voisins directs, les nuances de gris sont localement homogénéisées, les frontières artificielles sont donc

2. source : <http://refractiveindex.info>

réduites. Le lissage produit également un effet sur les frontières réelles des floccs en réduisant les irrégularités artificielles liées à la pixelisation.

Les images lissées sont ensuite binarisées afin de séparer les images de floccs du fond noir. La binarisation s'effectue généralement par l'application d'un seuil de niveau de gris, de part et d'autre duquel seront définies les régions d'intérêt et le fond. Le choix d'un seuil peut se faire par différentes méthodes. La méthode d'Otsu [1979], directement disponible dans le logiciel Matlab, a été utilisée ici. Cette méthode est basée sur la recherche du seuil qui permet de minimiser la variance intra-classe, c'est-à-dire au sein de chacune des deux distributions de niveaux de gris de part et d'autre du seuil, ce qui revient à maximiser la variance entre ces deux classes. La méthode d'Otsu a été appliquée sur chaque image. La variabilité de la luminosité d'une image à une autre (due notamment aux légères instabilités du laser), et d'une expérience à une autre (due à la luminosité ambiante) est donc prise en compte. Sur chaque image, un seuil est ainsi défini, qui permet la binarisation de l'image pour faire apparaître des régions blanches sur un fond noir.

Pour finir, les régions en contact avec les bords de l'image sont éliminées (fonction `imclearborder`), et les trous qui peuvent exister au sein de régions sont remplis (fonction `imfill`) (par exemple une couronne est transformée en disque). Ce choix est motivé par l'apparition possible de trous lors de la binarisation, là où des zones sombres sur les images brutes de floccs sont plus probablement des tâches (des variations de couleurs réelles) que des trous (bien qu'il en existe peut-être). Enfin, on élimine aussi les images composées de moins de 10 pixels. En effet, la caractérisation de la forme d'une image n'a de sens que lorsque le nombre de pixels est suffisant pour représenter une forme. De plus, le filtrage des images inférieures à 10 pixels permet d'éliminer du bruit.

La figure 2.17 illustre ces différentes étapes sur une portion d'image (270 × 180 pixels).

## 2.3 Quantification de la morphologie des floccs

La fonction `bwlabel` de Matlab permet de détecter et répertorier les régions (images de floccs) présentes sur l'image binarisée. Puis la fonction `regionprops` analyse ces régions. Les pixels appartenant à la région, identifiés par les coordonnées de leurs centres, sont listés, classés selon qu'ils appartiennent ou non au bord de la région, etc. Un certain nombre de propriétés morphologiques sont ainsi obtenues automatiquement, à partir desquelles d'autres propriétés intéressantes peuvent être calculées.

On considère que la morphologie est l'ensemble des caractéristiques liées à la taille et à la forme [Allen, 1997], en distinguant les propriétés de taille mesurables en unité de longueur (ou unités dérivées telles que de surface) et les propriétés de forme, généralement sans dimension, qui peuvent caractériser la complexité géométrique des objets à des échelles variées.

### 2.3.1 Propriétés liées à la taille des floccs

Le tableau 2.7 recense les propriétés liées à la taille des floccs qui ont été utilisées dans ce travail.

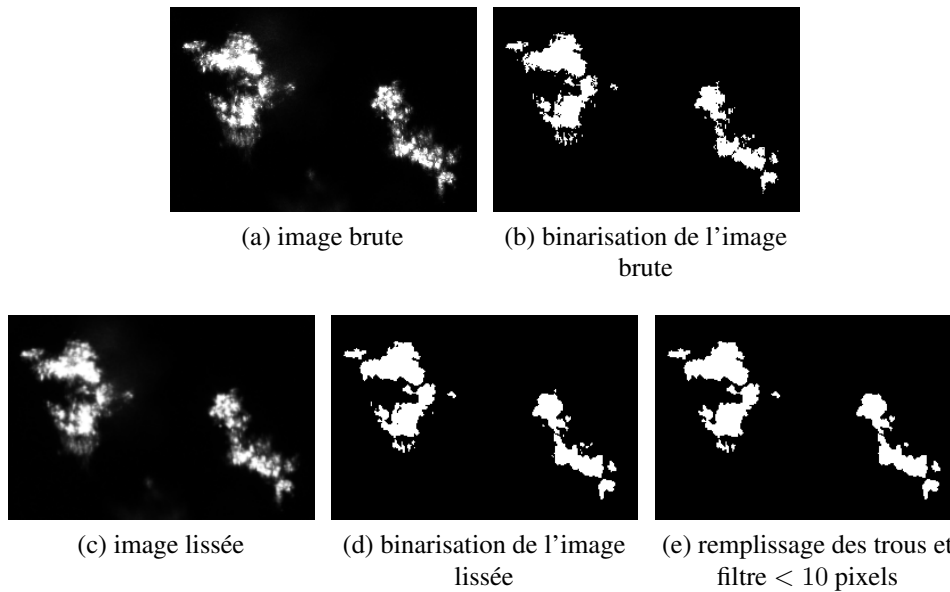


FIGURE 2.17: Traitement d'image

### ***Aire et diamètre équivalent***

L'aire  $A$  est obtenue automatiquement par un simple décompte des pixels appartenant à l'image du floc et conversion en  $\mu\text{m}$ . Une taille caractéristique est directement déduite de l'aire : ce diamètre équivalent,  $CED$  (Circle Equivalent Diameter) est le diamètre du cercle d'aire  $A$  (voir tableau 2.7).

### ***Grand et petit axes***

A partir des positions relatives des pixels, la fonction `regionprops` fournit les longueurs du grand axe  $L$  et du petit axe  $l$  de l'ellipse d'inertie équivalente (de même moments centrés réduits du second ordre).

### ***Enveloppe convexe***

L'enveloppe convexe (*convex hull*) est le plus petit polygone entourant l'image du floc. Elle est illustrée sur le schéma 2.18. Elle est caractérisée par son aire  $A_{CH}$  et son périmètre  $P_{CH}$  qui permettent de définir la solidité et la convexité de la forme, par comparaison à l'aire  $A$  et au périmètre  $P$ .

### ***Périmètre***

L'estimation du périmètre d'une région n'est pas triviale lorsque l'on dispose uniquement de la liste des pixels qui la constituent et de leurs coordonnées. Bien entendu, le *vrai* périmètre d'une région serait la longueur du contour constitué par les côtés des pixels qui sont en contact avec l'extérieur de la région. Cependant la comptabilisation de ces côtés est complexe. Pour



FIGURE 2.18: Aire  $A_{CH}$  et périmètre  $P_{CH}$  de l'enveloppe convexe d'une forme d'aire  $A$  et de périmètre  $P$

simplifier le problème, la fonction `regionprops` calcule la somme des distances entre les centres des pixels du bord de la région. Les pixels du bord appartiennent à la région, leurs centres ne sont donc pas situés directement sur le bord. Cette méthode sous-estime donc le périmètre de la région. L'estimation est assez précise si la région est suffisamment grande, mais l'erreur n'est pas négligeable pour les régions composées de seulement quelques dizaines de pixels. Par exemple, prenons une forme simple de carré de côté  $x$ . Son aire vaut  $x^2$ , son périmètre vaut  $4x$  mais il sera estimé à  $4(x - 1)$ . Ainsi, le périmètre d'un carré de  $10 \times 10$  pixels<sup>2</sup> est estimé à 36 pixels au lieu de 40, soit une erreur de 10%.

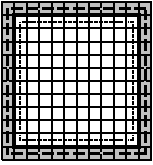
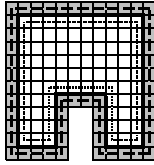
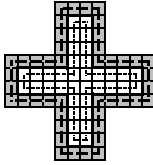
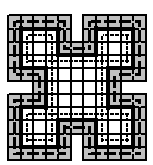
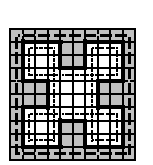
Afin de réduire l'erreur commise sur l'estimation du périmètre, l'approche suivante a été mise en oeuvre. La démarche est illustrée dans le tableau 2.5 pour quelques formes créées pour l'exemple. Sur les schémas, des objets sont représentés en blanc, leur périmètre ( $P_{vrai}$ ) est tracé en noir. Dans un premier temps, la fonction `regionprops` est appliquée à l'image du flocc pour obtenir une valeur sous-estimée du périmètre, représenté en pointillés fins ( $P_1$ ). Dans un second temps, une région élargie est construite en ajoutant une couche de pixels sur le contour de l'image du flocc, représentée par des pixels gris sur les schémas. La fonction `regionprops` est alors appliquée sur cette région élargie pour obtenir une valeur (généralement) surestimée du périmètre, représenté en pointillés épais sur les schémas ( $P_2$ ). Finalement, la valeur conservée du périmètre,  $P$ , est la moyenne des deux valeurs obtenues. Dans certains cas la région élargie possède un périmètre calculé plus petit que le périmètre calculé de la région initiale (exemple (e)). Dans ce cas la correction n'est pas apportée, la valeur du périmètre initialement calculé par matlab,  $P_1$ , est conservée. Comme le montrent les différents exemples du tableau 2.5, cette stratégie permet de corriger des erreurs relativement importantes sur les agrégats de tailles modérées, et ainsi de caractériser leur forme avec une meilleure estimation de la circularité (définie plus bas). Pour les plus gros agrégats, l'erreur initiale sera moins importante et la correction également.

### **Rayon de giration**

Le rayon de giration  $R_g$  est une taille caractéristique qui prend en compte les positions relatives des pixels. En mécanique le rayon de giration est défini comme la distance à un axe à laquelle la masse de l'objet concentrée en un point posséderait le même moment d'inertie. Sur une image (projection en deux dimensions),  $R_g$  est calculé comme la moyenne quadratique des



TABLE 2.5: Périmètre et circularité associée

(a)			(b)			(c)			(d)			(e)		
														
$A$	100	$C_i$	$A$	84	$C_i$	$A$	36	$C_i$	$A$	48	$C_i$	$A$	48	$C_i$
$P_{vrai}$	40	0.888	$P_{vrai}$	48	0.677	$P_{vrai}$	40	0.532	$P_{vrai}$	52	0.472	$P_{vrai}$	48	0.512
$P_1$	36	0.985	$P_1$	44	0.738	$P_1$	36	0.591	$P_1$	48	0.512	$P_1$	44	0.558
$P_2$	44		$P_2$	52		$P_2$	44		$P_2$	56		$P_2$	36	
$P$	40	0.886	$P$	48	0.677	$P$	40	0.532	$P$	52	0.472	$P$	44	0.558

distances des pixels au barycentre.

$$R_g^2 = \frac{1}{A_p} \sum_{i=1}^{A_p} [(x_i - x_c)^2 + (y_i - y_c)^2] \quad (2.9)$$

où  $A_p$  désigne le nombre de pixels sur l'image de l'agrégat (l'aire en pixels),  $(x_i, y_i)$  sont les coordonnées du pixel  $i$ , et  $(x_c, y_c)$  sont les coordonnées du barycentre.

### ***CED, L, l, Rg : différentes longueurs caractéristiques***

Le tableau 2.6 donne les valeurs des longueurs caractéristiques  $CED$ ,  $L$ ,  $l$  et  $Rg$  de quelques objets simples, construits pour avoir des aires égales. Leurs  $CED$  sont donc égaux mais les autres longueurs diffèrent.





	$CED$	$L$	$l$	$Rg$
	49.6	50.0	49.1	17.5
	49.6	50.8	50.8	18.0
	49.6	79.8	78.5	28.0
	49.6	203.2	12.7	50.9

TABLE 2.6: Longueurs caractéristiques de quelques objets simples

### **2.3.2 Paramètres caractérisant la forme des floes**

Les propriétés de forme ont été choisies telles qu'elles prennent la valeur 1 lorsque la forme est un disque. Le tableau 2.8 les recense.

### ***Solidité et rapport d'aspect***

Les deux seuls paramètres de formes fournis par la fonction `regionprops` de Matlab sont la solidité et l'excentricité de l'ellipse équivalente. La solidité  $S$  compare l'aire du floe  $A$  à l'aire convexe  $A_{CH}$  selon l'équation 2.10. Si  $A = A_{CH}$  la solidité vaut 1. Elle est inférieure à 1 en présence de concavités dans la forme.

$$S = \frac{A}{A_{CH}} \quad (2.10)$$

L'excentricité de l'ellipse équivalente est le rapport de la distance entre les foyers de l'ellipse sur la longueur du grand axe. Elle est donnée par la relation  $\sqrt{1 - (L/l)^2}$  qui vaut 0 pour un cercle. Cette propriété n'a pas été utilisée ; le rapport d'aspect  $AR$  (*Aspect Ratio*) lui a été préféré. Il s'agit simplement du rapport des longueurs du petit axe et du grand axe de l'ellipse équivalente (équation 2.11). Il vaut 1 si l'ellipse équivalente est un cercle, et donc il est inférieur à 1 pour une forme allongée.

$$AR = \frac{l}{L} \quad (2.11)$$

### ***Circularité et convexité***

La forme d'un floe peut être caractérisée à différentes échelles pour décrire sa forme globale, la présence de concavités ou encore la rugosité de surface. Le périmètre peut être largement affecté par les irrégularités de petite échelle sans que l'aire ne le soit. Pour cette raison les paramètres de forme qui sont calculés à partir du périmètre caractérisent de plus petites échelles que les paramètres basés sur l'aire. Deux paramètres prenant en compte le périmètre du floe ont été calculés, la convexité et la circularité. Ces deux propriétés sont comprises entre 0 et 1, 1 étant la valeur caractérisant un cercle.

La convexité  $Cv$  est définie comme le rapport du périmètre convexe  $P_{CH}$  (voir tableau 2.8) et du périmètre réel (estimé)  $P$  (équation 2.12). Comme son nom l'indique, cette propriété mesure le caractère convexe de l'image, *i.e.* elle quantifie les défauts de convexité causés par la présence de concavités et de rugosités. La convexité d'un cercle, tout comme celle d'un carré, vaut 1. Comparée à la solidité  $S$ , définie comme le rapport des aires, la convexité s'intéresse plutôt à l'aspect de surface (à moyenne et petite échelle) qu'à la distribution spatiale de la masse (la forme globale).

$$Cv = \frac{P_{CH}}{P} \quad (2.12)$$

La circularité  $Ci$  est définie par le rapport du périmètre du cercle équivalent (de même aire) et du périmètre réel (équation 2.13).

$$Ci = \frac{\sqrt{4\pi A}}{P} \quad (2.13)$$

Cette propriété mesure donc la ressemblance au cercle, à toutes les échelles. La circularité d'un cercle vaut bien entendu 1, celle d'un carré vaut 0.886. Ainsi la circularité discrimine le carré par rapport au cercle, contrairement à la convexité. La circularité est sensible à des complexités géométriques plus diverses.

TABLE 2.7: Propriétés liées à la taille

Propriété	Notation	Définition
Aire	$A$ ( $\mu\text{m}^2$ )	nombre de pixels dans la région ( $\times [\mu\text{m}^2/\text{pixel}]$ )
Périmètre	$P$ ( $\mu\text{m}$ )	donné comme la distance cumulée entre les pixels du bord, recalculé pour une meilleure estimation (voir paragraphe dédié)
Aire de l'enveloppe convexe	$A_{CH}$ ( $\mu\text{m}^2$ )	l'enveloppe convexe est le plus petit polygone qui entoure la région
Périmètre de l'enveloppe convexe	$P_{CH}$ ( $\mu\text{m}$ )	
Diamètre du cercle équivalent	$CED$ ( $\mu\text{m}$ )	diamètre du cercle d'aire $A$ : $CED = \sqrt{4A/\pi}$
Longueurs des grand et petit axes	$L, l$ ( $\mu\text{m}$ )	axes de l'ellipse d'inertie équivalente (de même moments centrés réduits du second ordre)
Rayon de giration	$Rg$ ( $\mu\text{m}$ )	distance moyenne des pixels au barycentre

TABLE 2.8: Propriétés de forme

Propriété	Définition	Interprétation
Rapport d'aspect	$AR = l/L$ (-)	allongement de la forme globale
Solidité	$S = A/A_{CH}$ (-)	concavités
Convexité	$Cv = P_{CH}/P$ (-)	irrégularités de surface
Circularité	$Ci = \sqrt{4\pi A}/P$ (-)	forme globale, concavités et irrégularités

## 2.4 Calcul des distributions expérimentales

Sur une série d'images correspondant à une mesure, les propriétés de chaque floc sont déterminées. On rappelle que seules les images de flocs composées de 10 pixels ou plus sont considérées. L'effet de ce filtre sera considéré aux chapitres 3 et 4.

### 2.4.1 Calcul de la distribution d'une propriété $x$ et des moments associés

Le calcul de la distribution d'une propriété  $x$  se fait sur une plage discrète  $X$  prenant  $n_c + 1$  valeurs définissant  $n_c$  classes. Pour les propriétés de forme la plage  $[X_1, X_{n_c+1}] = [0, 1]$  est divisée en  $n_c = 20$  classes réparties linéairement entre les frontières  $X_i$ .

$$X_{i,\text{linéaire}} = X_1 + (i - 1) \times (X_{n_c+1} - X_1)/n_c \quad (2.14)$$

$$X_{i,\text{géométrique}} = X_1 \times \left( \exp \left( \ln \left( \frac{X_{n_c+1}}{X_1} \right) / n_c \right) \right)^{i-1} \quad (2.15)$$

Pour les propriétés de taille, les valeurs possibles couvrent plusieurs ordres de grandeurs. Les classes suivent donc une progression géométrique sur une plage adaptée à chaque propriété, avec un nombre de classes suffisant pour représenter finement la plage (la raison géométrique est alors adaptée au nombre de classes souhaité). L'abscisse représentative de chaque classe,  $\bar{X}_i$ , est la moyenne arithmétique dans le cas d'une répartition linéaire et la moyenne géométrique dans le cas d'une progression géométrique.

Les distributions sont calculées en comptant les effectifs (proportion de la population) dans chaque classe,  $N_i$ , qui seront attribués aux abscisses  $\bar{X}_i$  pour le tracé des distributions. Les effectifs sont calculés selon :

$$N_i = \frac{\sum_{j=1}^{N_F} Q(j)}{\sum_{j=1}^{N_F} Z(j)}, \quad Q(j) = \begin{cases} Z(j) & \text{si } x(j) \in [X_i; X_{i+1}[ \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.16)$$

où  $N_F$  est le nombre total de floes considérés pour une mesure. Pour une distribution en nombre, on prend  $Z(j) = 1$  et  $N_i$  est la fraction en nombre de floes appartenant à la classe. Pour une distribution en surface, on prend  $Z(j) = A(j)$  et  $N_i$  est la fraction en surface occupée par les floes de la classe  $i$ . Par définition, une distribution en surface accorde une moindre importance aux petits floes, qui représentent peu de surface (et par extension peu de masse) et qui sont donc sous-représentés par le calcul de la distribution. Une distribution en surface est donc plutôt représentative du comportement majoritaire en masse, tandis qu'une distribution en nombre accorde autant d'importance à un petit qu'à un gros floe.

Les moments des distributions sont calculés selon l'équation 2.18, où  $m_k$  est le moment d'ordre  $k$ ,  $[X_i, X_{i+1}]$  est la  $i^{\text{ème}}$  classe, et  $n(x)$  est la densité (en nombre ou en surface) de particules de propriété  $x$ , qui a l'unité d'un nombre (ou d'une surface) par unité de  $x$ . On considère que  $n(x)$  est constant sur une classe :

$$n(x) = \frac{N_i}{(X_{i+1} - X_i)} \quad \forall x \in [X_i, X_{i+1}] \quad (2.17)$$

On peut alors calculer les moments comme suit :

$$\begin{aligned}
m_k &= \int_0^{\infty} n(x)x^k dx \\
&= \sum_i \int_{X_i}^{X_{i+1}} n(x)x^k dx \\
&\approx \sum_i \frac{N_i}{(X_{i+1} - X_i)(k+1)} \int_{X_i}^{X_{i+1}} x^k dx \\
&\approx \sum_i \frac{N_i (X_{i+1}^{k+1} - X_i^{k+1})}{(X_{i+1} - X_i)(k+1)} \tag{2.18}
\end{aligned}$$

Les moments centrés  $m_C$  sont les moments de la distribution de la variable centrée  $x_C = x - m_1$  où  $m_1$  est la moyenne. Les moments centrés réduits  $m_{CR}$  sont les moments de la distribution de la variable centrée réduite  $x_{CR} = \frac{x - m_1}{\sigma}$  où l'écart-type  $\sigma$  est la racine carrée du moment centré d'ordre 2,  $\sigma = m_{C2}^{1/2}$ . En utilisant la conservation du nombre  $n(x_C)dx_C = n(x_{CR})dx_{CR} = n(x)dx$ , le calcul des moments centrés s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
m_{C,k} &= \int_0^{\infty} n(x_C)x_C^k dx_C \\
&= \int_0^{\infty} n(x)x_C^k dx \\
&= \sum_i \frac{N_i}{(X_{i+1} - X_i)} \int_{X_i}^{X_{i+1}} (x - m_1)^k dx \\
&\approx \sum_i \frac{N_i (X_{C,i+1}^{k+1} - X_{C,i}^{k+1})}{(X_{i+1} - X_i)(k+1)} \tag{2.19}
\end{aligned}$$

De la même manière on a :

$$\begin{aligned}
 m_{CR,k} &= \int_0^{\infty} n(x_{CR}) x_{CR}^k dx_{CR} \\
 &= \int_0^{\infty} n(x) x_{CR}^k dx \\
 &= \sum_i \frac{N_i}{(X_{i+1} - X_i)} \int_{X_i}^{X_{i+1}} \left( \frac{x - m_1}{\sigma} \right)^k dx \\
 &\approx \sum_i \frac{N_i}{(X_{i+1} - X_i)} \frac{\sigma (X_{CR,i+1}^{k+1} - X_{CR,i}^{k+1})}{(k+1)} \\
 &\approx \sum_i \frac{N_i}{(X_{i+1} - X_i)} \frac{(X_{C,i+1}^{k+1} - X_{C,i}^{k+1})}{\sigma^k (k+1)} \\
 &= \frac{m_{C,k}}{\sigma^k}
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Les moments d'une distribution permettent de la caractériser. Les moments remarquables sont calculés par combinaison des moments ordinaires comme le montre l'équation 2.21.

$$\begin{aligned}
 \sigma &= m_{C,2} = (m_2 - m_1^2)^{1/2} \\
 s = m_{CR,3} &= \frac{m_{C,3}}{m_{C,2}^{3/2}} = \frac{m_3 - 3m_2m_1 + 2m_1^3}{(m_2 - m_1^2)^{3/2}} \\
 \kappa = m_{CR,4} &= \frac{m_{C,4}}{m_{C,2}^2} = \frac{m_4 - 4m_3m_1 + 6m_2m_1^2 - 3m_1^4}{(m_2 - m_1^2)^2}
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

On les interprète de la manière suivante :

- Le moment d'ordre 1 ,  $m_1$ , est la moyenne.
- Le moment centré d'ordre 2 est la variance, sa racine carrée est l'écart-type  $\sigma$ , on s'intéresse souvent à sa valeur normalisée  $\sigma/m_1$ .
- Le coefficient d'asymétrie  $s$  (*skewness*) est le moment centré réduit d'ordre 3. Sa valeur est positive si la queue de la distribution est étalée vers la droite, négative si l'étalement est vers la gauche, et nulle pour une distribution symétrique (par exemple une loi normale). La signification du coefficient d'asymétrie en termes de forme de la distribution est schématisée sur la figure 2.19.
- Le kurtosis  $\kappa$  est le moment centré réduit d'ordre 4. Il caractérise l'aplatissement de la distribution. Pour une distribution normale,  $\kappa$  vaut 3. On s'intéresse donc généralement

au kurtosis normalisé ou excès d'aplatissement (*excess kurtosis*),  $\kappa - 3$ . Pour une distribution symétrique unimodale,  $\kappa - 3$  est positif si le pic est plus haut et les queues plus épaisses (valeurs extrêmes plus représentées) que pour une distribution normale. La signification du kurtosis normalisé est schématisée sur la figure 2.20. Une valeur négative indique au contraire un pic très large et des queues réduites. La signification du kurtosis normalisé en termes de forme de la distribution est schématisée sur la figure 2.19. L'interprétation de la valeur de  $\kappa - 3$  pour une distribution non symétrique est moins certaine, toutefois elle permet d'effectuer des comparaisons quantitatives entre différentes formes de distributions.

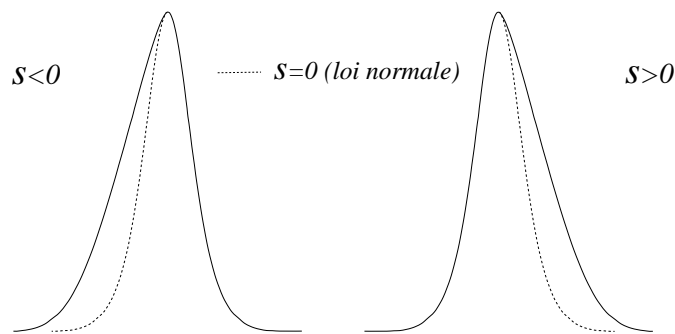


FIGURE 2.19: Illustration du coefficient d'asymétrie  $s$ .

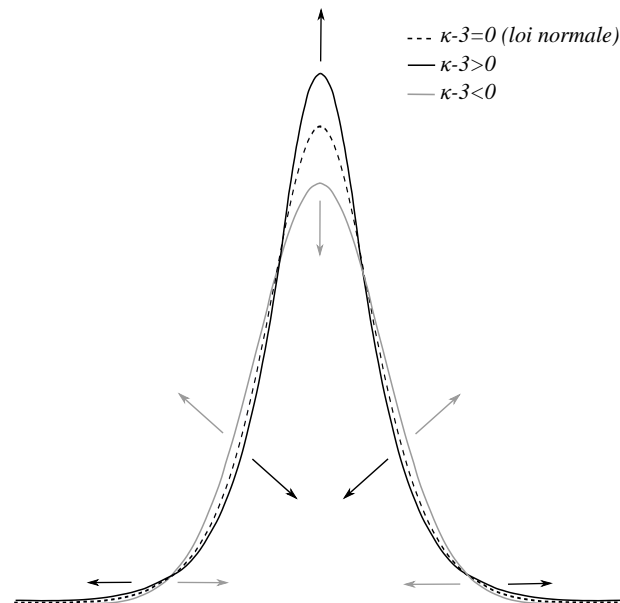


FIGURE 2.20: Illustration du kurtosis normalisé  $\kappa - 3$ .

### 2.4.2 Validation

La validation du calcul des distributions est effectuée sur les deux propriétés principales que sont l'aire et le périmètre, à partir desquelles d'autres paramètres sont calculés.

#### *Convergence et choix du nombre d'images par mesure*

Dans un premier temps il est nécessaire de vérifier que les échantillons utilisés pour calculer les distributions sont représentatifs. Pour cela, des distributions sont calculées en considérant de plus en plus d'images d'un même échantillon. Lorsque le nombre d'images analysées est suffisant, les caractéristiques de la distribution deviennent indépendantes du nombre d'images, la convergence est atteinte.

En pratique, le nombre d'images acquises pour chaque mesure est limité par le temps d'acquisition. La fréquence d'acquisition maximale est déterminée par le temps nécessaire au transfert des données depuis la caméra vers le disque dur tampon. La haute résolution des images ( $4872 \times 3248$  pixels<sup>2</sup>) limite la fréquence d'acquisition à 4 Hz. Ainsi un compromis est nécessaire entre la précision des distributions, accrue par le nombre d'images, et la précision en temps, réduite par le nombre d'images, puisque la distribution donne une information moyennée en temps sur la durée d'une acquisition d'images.

La figure 2.21 représente la convergence sur les premiers moments de la distribution en surface de l'aire des floes, ainsi que le nombre de floes analysés, en fonction du nombre d'images traitées, pour une mesure lors d'une expérience de floculation à 90 rpm (voir chapitre 3). Pour des raisons d'échelle le moment d'ordre  $k$  est adimensionnalisé par la puissance  $k^{\text{ième}}$  du moment d'ordre 1 au même instant. Un bon compromis entre précision et temps de mesure est atteint avec 70 images (i.e.  $1.5 \times 10^5$  floes à une vitesse d'agitation de 90 rpm), soit un temps d'acquisition de 18 s.

#### *Répétabilité*

Afin de vérifier la répétabilité des résultats, chacune des expériences présentées aux chapitres 3 et 4 a été effectuée deux fois. Les résultats de répétabilité sont présentés dans les chapitres concernés.



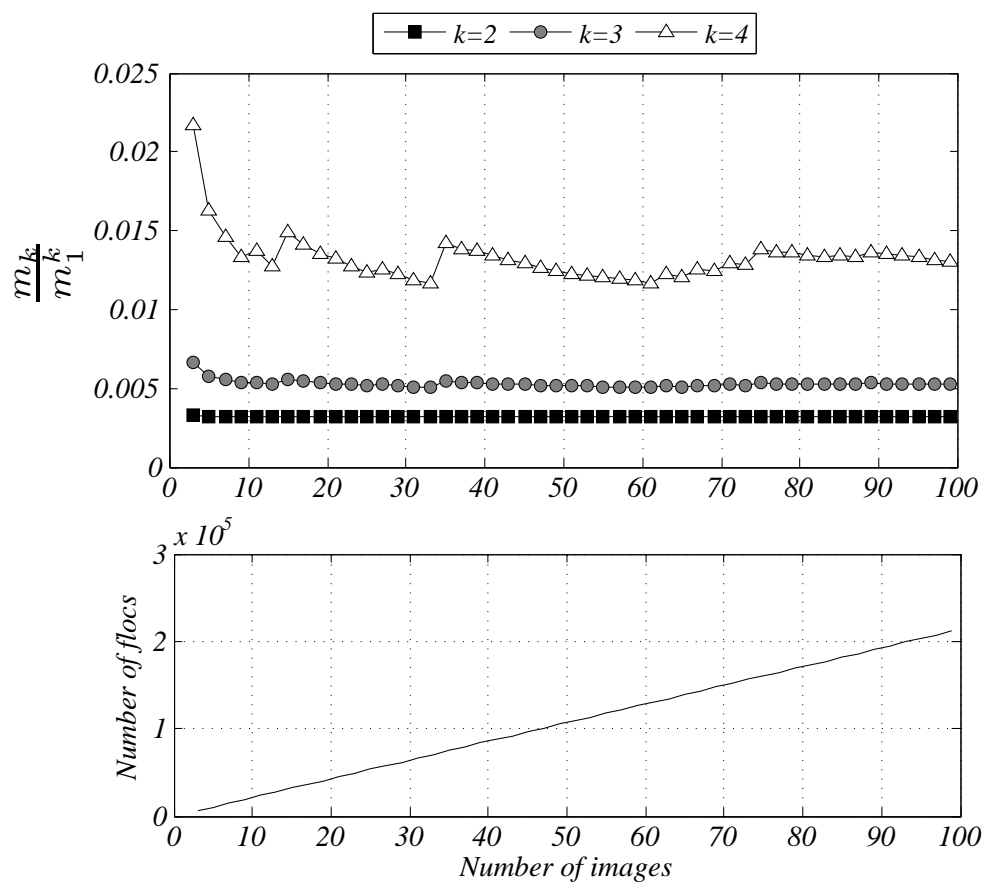


FIGURE 2.21: Convergence des moments et nombre de floes en fonction du nombre d'images

### 2.4.3 Distribution de deux propriétés

Alors qu'une distribution monovariante s'intéresse à l'état  $x$ , une distribution bivariable s'intéresse à l'état  $(x, y)$ . Les classes dans lesquelles les effectifs sont recensées sont désormais définies par  $[X_i; X_{i+1}[ \times [Y_j; Y_{j+1}[$ . L'effectif  $N_{ij}$  contenu dans la classe  $ij$  est alors donné par :

$$N_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^{N_F} Q(k)}{\sum_{k=1}^{N_F} Z(k)}, \quad Q(k) = \begin{cases} Z(k) & \text{si } \{x(k), y(k)\} \in [X_i; X_{i+1}[ \times [Y_j; Y_{j+1}[ \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.22)$$

Les moments des distributions bivariantes sont calculés selon l'équation 2.24, où  $m_{kq}$  est le moment d'ordre  $k$  par rapport à  $x$  et  $q$  par rapport à  $y$ ,  $n(x, y)$  est la densité (en nombre ou en surface) de particules d'état  $(x, y)$ , qui a l'unité d'un nombre (ou d'une surface) par unité de  $x$  et par unité de  $y$ . On considère que  $n(x, y)$  est constant sur une classe :

$$n(x, y) = \frac{N_{ij}}{(X_{i+1} - X_i)(Y_{j+1} - Y_j)} \quad \forall (x, y) \in [X_i, X_{i+1}] \times [Y_j, Y_{j+1}] \quad (2.23)$$

D'où le calcul des moments bivariants (considérant  $x$  et  $y$  indépendantes) :

$$\begin{aligned} m_{kq} &= \int_0^\infty \int_0^\infty n(x, y) x^k y^q dx dy \\ &= \sum_i \sum_j \int_{X_i}^{X_{i+1}} \int_{Y_j}^{Y_{j+1}} n(x, y) x^k y^q dx dy \\ &\approx \sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{(X_{i+1} - X_i)(Y_{j+1} - Y_j)} \int_{X_i}^{X_{i+1}} x^k dx \int_{Y_j}^{Y_{j+1}} y^q dy \\ &\approx \sum_i \sum_j \frac{N_{ij} (X_{i+1}^{k+1} - X_i^{k+1}) (Y_{j+1}^{q+1} - Y_j^{q+1})}{(X_{i+1} - X_i)(Y_{j+1} - Y_j) (k+1)(q+1)} \end{aligned} \quad (2.24)$$

De la même manière qu'en monovariante, on peut calculer les moments centrés (réduits) des variables centrées (réduites) en utilisant la conservation du nombre de particules d'état  $(x, y)$   $n(x, y) dx dy = n(x_C, y_C) dx_C dy_C = n(x_{CR}, y_{CR}) dx_{CR} dy_{CR}$ .

$$m_{C,kq} \approx \sum_i \sum_j \frac{N_{ij} (X_{C,i+1}^{k+1} - X_{C,i}^{k+1}) (Y_{C,j+1}^{q+1} - Y_{C,j}^{q+1})}{(X_{i+1} - X_i)(Y_{j+1} - Y_j) (k+1)(q+1)} \quad (2.25)$$

$$m_{CR,kq} \approx \sum_i \sum_j \frac{N_{ij} \sigma_x (X_{CR,i+1}^{k+1} - X_{CR,i}^{k+1}) \sigma_y (Y_{CR,j+1}^{q+1} - Y_{CR,j}^{q+1})}{(X_{i+1} - X_i) (Y_{j+1} - Y_j) (k+1) (q+1)} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} &\approx \sum_i \sum_j \frac{N_{ij} (X_{C,i+1}^{k+1} - X_{C,i}^{k+1}) (Y_{C,j+1}^{q+1} - Y_{C,j}^{q+1})}{(X_{i+1} - X_i) (Y_{j+1} - Y_j) \sigma_x^k (k+1) \sigma_y^q (q+1)} \\ &= \frac{m_{C,kq}}{\sigma_x^k \sigma_y^q} \end{aligned} \quad (2.27)$$

### 3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les matériaux, ainsi que les dispositifs et méthodologies d'analyse utilisés dans ce travail ont été présentés.

La première partie a concerné l'analyse granulométrique et fractale de floccs de latex en ligne d'un réacteur de type jar-test. Initialement, les particules de latex sont monodisperses avec un diamètre moyen en volume de  $2.25\ \mu\text{m}$ . La déstabilisation des suspensions stables de latex est réalisée par addition de sel avec une concentration choisie de sorte à éviter les problèmes de sédimentation. En se basant sur des travaux antérieurs, les grandeurs caractéristiques de l'écoulement au sein du jar-test aux vitesses mises en œuvre dans ce travail ont été calculées. Il est à noter que dans les conditions expérimentales choisies, la distribution de la micro-échelle de Kolmogorov est bimodale, avec un pic aux plus petites tailles correspondant à la zone proche de l'agitateur et un deuxième pic caractéristique du reste du volume. La technique de granulométrie en ligne utilisée permet de déterminer avec précision l'évolution temporelle des distributions volumiques de taille des floccs et de définir la dimension fractale globale caractéristique de l'ensemble de la population.

La deuxième partie de ce chapitre a porté sur l'analyse de la morphologie de floccs de bentonite en réacteur de Taylor-Couette. La bentonite est un matériau plus complexe que le latex. Elle présente une structure en plaquettes, constituées d'un assemblage de feuillets séparés par un espace interfoliaire qui lui confère des propriétés de gonflement. Le sulfate d'aluminium sera utilisé comme coagulant. Les conditions physico-chimiques, en particulier le pH égal à 4.5, ont été choisies de sorte à favoriser un mécanisme de déstabilisation par neutralisation de charges. Sur la base de travaux antérieurs, les principales caractéristiques de l'écoulement au sein du réacteur de Taylor-Couette ont également été précisées. Pour les conditions de vitesses de rotation du cylindre utilisées dans ce travail, le régime d'écoulement est de type turbulent ou turbulent vortex flow. L'écoulement est axisymétrique, majoritairement tangentiel mais les écoulements secondaires liés aux tourbillons de Taylor sont significatifs. Radialement, les profils sont hétérogènes. La micro-échelle de Kolmogorov est trimodale : les plus faibles valeurs se situent à proximité des parois, les valeurs les plus fortes au centre des tourbillons. et les valeurs intermédiaires dans le reste du volume.

Le dispositif d'acquisition d'images utilisé couplant une nappe laser et une caméra permet d'obtenir des images de haute résolution couvrant une zone de  $35.6 \times 23.7\ \text{mm}^2$  dans un plan vertical au milieu de l'entrefer du réacteur de Taylor-Couette. Un traitement spécifique des images a été réalisé afin d'obtenir des images de floccs aussi précises que possible. La morphologie des floccs, qui recouvre l'ensemble des propriétés de taille et de forme, est déterminée au travers de plusieurs longueurs caractéristiques (le CED ou diamètre de disque équivalent, les longueurs des grand et petit axes, le rayon de giration) et de propriétés caractérisant la forme (solidité, rapport d'aspect, convexité et circularité). Beaucoup de ces propriétés sont calculées à partir de fonctions disponibles dans le logiciel Matlab sur la base de l'aire et du périmètre des floccs, ainsi que de l'aire et du périmètre de leur enveloppe convexe. Une correction par-

ticulière a été apportée pour améliorer la quantification du périmètre. Enfin, la validation du calcul des distributions a été effectuée sur les deux propriétés principales que sont l'aire et le périmètre, afin de déterminer le nombre d'images minimal nécessaire pour avoir une précision correcte des distributions tout en limitant le temps d'acquisition. Un bon compromis est atteint avec 70 images (soit  $1.5 \times 10^5$  floes pour une expérience type réalisée à 90 rpm), soit un temps d'acquisition de 18s.

# Floculation sous conditions hydrodynamiques constantes

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'analyse des résultats d'expériences de floculation réalisées d'une part sur le latex en jar-test et sur la bentonite en réacteur de Taylor-Couette en se plaçant dans des conditions hydrodynamiques constantes au cours du temps pour analyser leur effet sur le processus d'agrégation. Les résultats des expériences effectuées sous différentes conditions hydrodynamiques sont discutées sur la base des distributions complètes de certaines propriétés de floes et sur leurs grandeurs moyennées.

Ce chapitre sera scindé en deux. La deuxième partie, dédiée à la floculation de la bentonite est rédigée en anglais. Elle a fait l'objet d'une publication, parue dans AICHE J (Vlieghe et al. [2014]).

## 1 Floculation de latex en jar test

### 1.1 Présentation des expériences

Les expériences de floculation de microsphères de polystyrène (latex) sont mises en oeuvre dans une cuve agitée de type jar test. Les mesures sont effectuées par un granulomètre à diffraction laser (Malvern MasterSizer2000) avec recyclage, permettant de suivre l'évolution de la distribution volumique du diamètre équivalent  $CED$ , ainsi que de la dimension fractale  $D_f$ , avec une résolution temporelle fine sur de longues durées d'expériences ( $> 9h$ ).

Cette partie présente les résultats obtenus à trois vitesses d'agitation. Les principales grandeurs caractéristiques de l'écoulement correspondant à ces trois vitesses sont rappelées dans le tableau 3.1.

La description du dispositif expérimental, les principales caractéristiques de l'hydrodynamique du jar test ainsi que la méthode de mesure ont été présentées dans le chapitre 2.

TABLE 3.1: Grandeurs globales caractéristiques de l'écoulement dans le jar test

$N$ (rpm)	60	90	150
$Re$ (-)	$5.8 \times 10^3$	$8.7 \times 10^3$	$1.4 \times 10^4$
$\langle G \rangle$ ( $s^{-1}$ )	34	65	133
$\langle \varepsilon \rangle$ ( $m^2 s^{-3}$ )	$1.22 \times 10^{-3}$	$3.74 \times 10^{-3}$	$15.6 \times 10^{-3}$
$\langle \eta \rangle$ ( $\mu m$ )	170	130	90
$\eta_{mode}$ ( $\mu m$ )	273		137

## 1.2 Répétabilité

La répétabilité des expériences est d'abord vérifiée. La figure 3.1 présente les distributions volumiques du  $CED$  obtenues après 4h lors de deux expériences similaires (notées a et b) à la vitesse la plus élevée (figure 3.1a) et à la vitesse la plus faible (figure 3.1b). Les distributions sont superposées, ce qui valide la répétabilité de ces mesures.

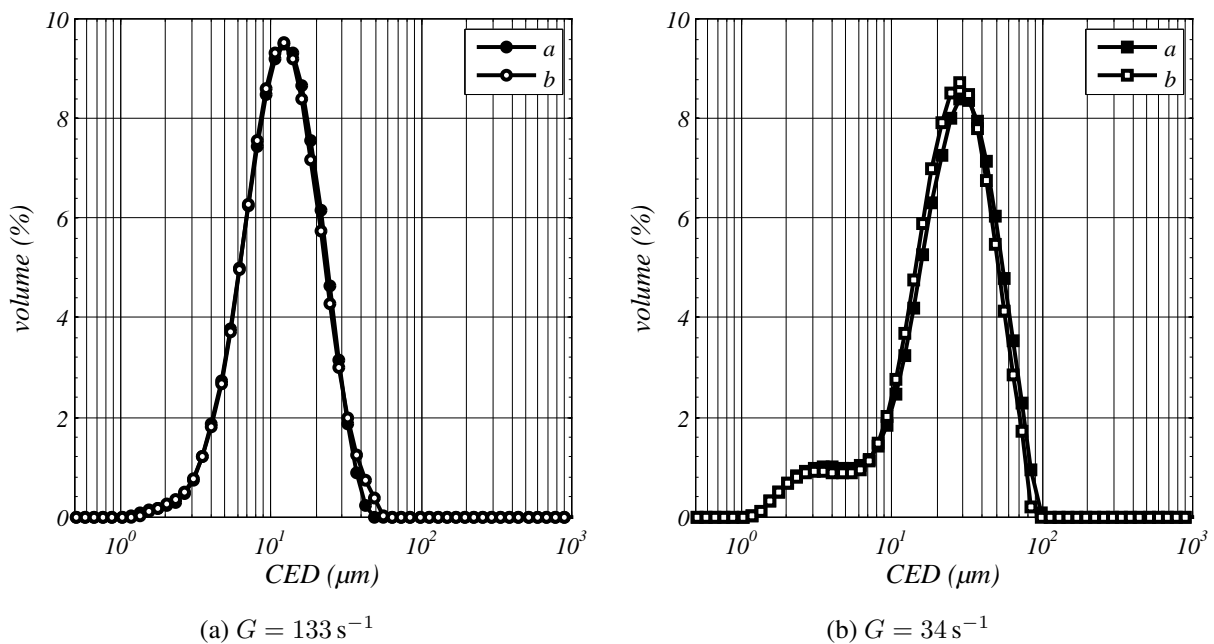


FIGURE 3.1: Répétabilité des expériences en jar test : distributions après 4h.

Afin de vérifier la répétabilité au cours du temps l'évolution du  $CED$  moyen en volume noté  $CED_{mean}$  au cours des mêmes expériences doublées est représentée sur la figure 3.2. La moyenne est calculée à partir des distributions, qui sont construites sur des classes de tailles en progression géométrique. La largeur de chaque classe donne donc une estimation de

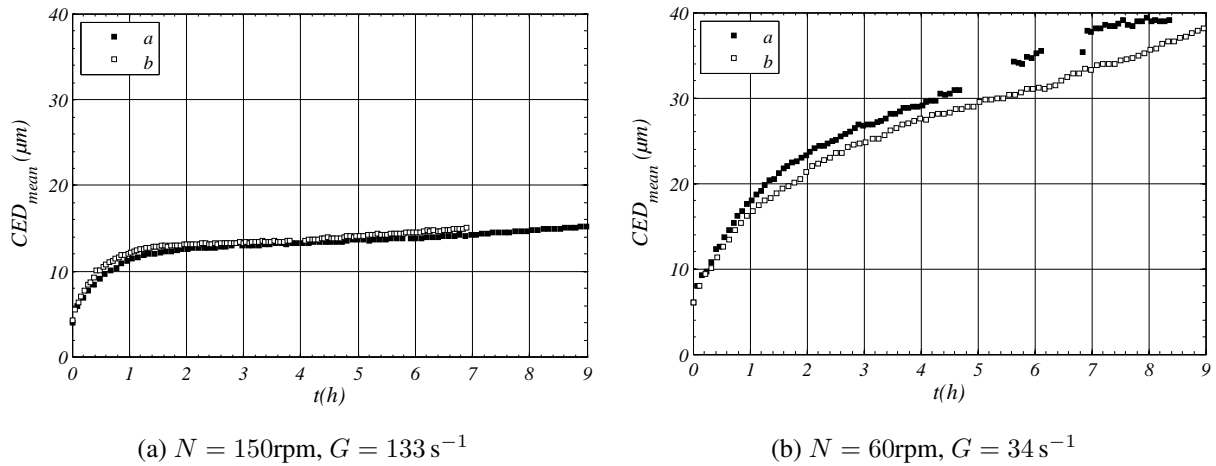


FIGURE 3.2: Répétabilité des expériences en jar test : évolution du  $CED$  moyen en volume.

l'incertitude sur la taille. Or sur les deux graphes de la figure 3.2, et à chaque instant, l'écart entre les deux valeurs moyennes est inférieur à la largeur de la classe correspondante. La répétabilité au cours du temps est donc aussi validée.

### 1.3 Evolution des distributions volumiques

Les évolutions des distributions volumiques du  $CED$  au cours du temps sont présentées sur la figure 3.3. Dans chaque cas l'évolution est lente et la durée de l'expérience, supérieure à 9h, ne permet pas d'observer un état stationnaire. Après 4h les distributions évoluent très peu et on peut parler d'un état pseudo-stationnaire.

Sur chaque graphe, la distribution initiale de la population de microsphères de latex est représentée (en ligne continue) en guise de référence. La distribution marquée par des signes + est celle de la première mesure, qui a lieu quelques secondes après l'injection. Le temps correspondant est noté  $t_0$ .

Dans les trois cas, le mode de la distribution au temps  $t_0$  est égal à  $4\mu\text{m}$ , soit le double du mode initial. La partie gauche des distributions est similaire, avec environ 2% du volume représenté par les particules primaires ( $CED = 2\mu\text{m}$ ). C'est la partie droite des distributions qui les distingue : plus  $G$  est faible, plus il existe de gros agrégats dès la première mesure.

Cette rapide formation de gros agrégats lorsque l'agitation est moins forte peut être liée à une moins bonne dispersion des particules lors de leur injection dans le jar test. Bien que celle-ci soit effectuée dans la zone proche de l'agitateur afin de favoriser une dispersion rapide, à l'instant de l'injection la concentration locale en particules est importante, ce qui augmente le taux de rencontre.



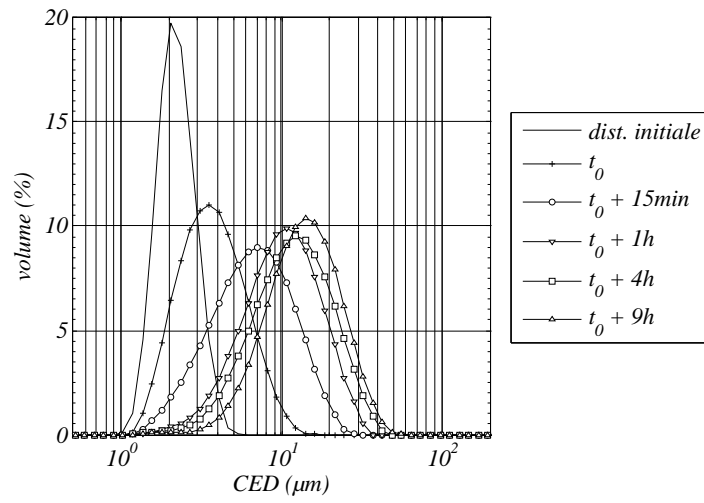
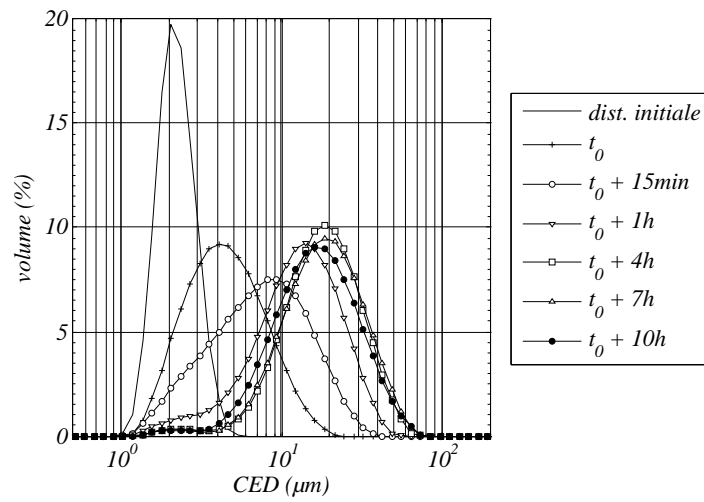
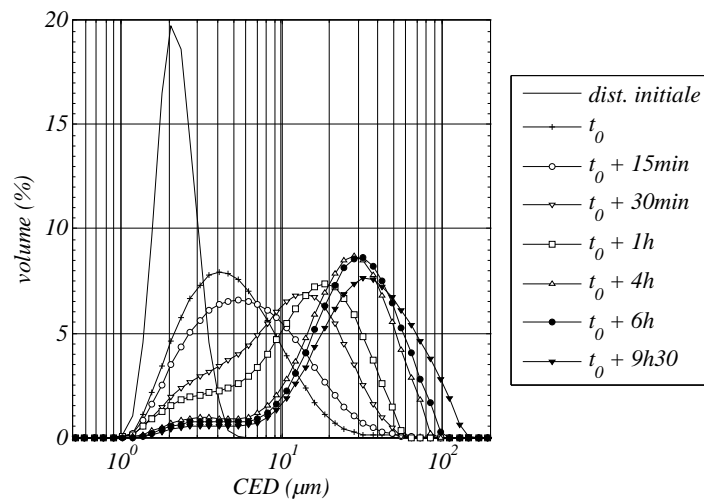
(a)  $G = 133 \text{ s}^{-1}$ (b)  $G = 65 \text{ s}^{-1}$ (c)  $G = 34 \text{ s}^{-1}$ 

FIGURE 3.3: Evolution des distributions volumiques du CED.

Par la suite, l'évolution de la distribution au cours du temps n'a pas la même allure d'une valeur à une autre de  $G$ .

A la plus forte vitesse d'agitation, caractérisée par un gradient de vitesse moyen  $G = 133 \text{ s}^{-1}$  (graphe 3.3a), la croissance des floccs se traduit par un déplacement de la distribution vers la droite, c'est-à-dire vers les tailles plus importantes. L'état stationnaire n'est pas observé dans la durée de l'expérience (9 h) mais l'évolution est de plus en plus lente, suggérant que dans un temps plus long les phénomènes d'agrégation et de rupture auraient fini par s'équilibrer et un état stationnaire aurait été atteint.

Lorsque  $G$  est plus faible (graphes 3.3b et 3.3c), la distribution devient bimodale au cours du temps, suggérant l'assemblage préférentiel des agrégats entre tailles similaires, laissant passive une population de particules primaires et de petits agrégats qui ne se rencontrent pas. Il faut noter que les distributions sont représentées en volume, les plus petites tailles qui sont représentées par quelques % aux temps les plus avancés correspondent donc en fait à un grand nombre d'individus. Cette population résiduelle est plus présente pour  $G = 34 \text{ s}^{-1}$  que pour  $G = 65 \text{ s}^{-1}$ , et absente pour  $G = 133 \text{ s}^{-1}$ . On peut en déduire que c'est le mélange qui favorise ou limite leur rencontre.

A  $G = 65 \text{ s}^{-1}$ , un état pseudo-stationnaire est atteint entre 4 h et 7 h mais en prolongeant l'expérience on aperçoit une légère réduction des tailles, suggérant un phénomène de restructuration. Ce phénomène n'est pas observé à  $G = 34 \text{ s}^{-1}$  : dans cette condition l'évolution, toujours lente après 4 h, persiste dans le sens de la croissance des floccs.

En complément, la figure 3.4 représente les distributions volumiques du  $CED$  adimensionnalisé par sa valeur moyenne. On retrouve l'autosimilarité des distributions annoncée par les résultats de la littérature (voir partie 3.3) lorsque la distribution est monomodale (figure 3.4a) ou quasi monomodale (figure 3.4b).

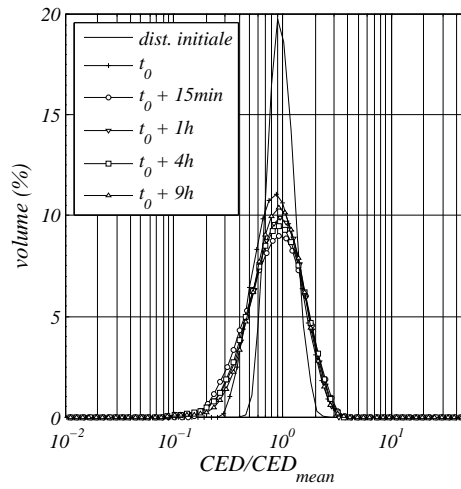
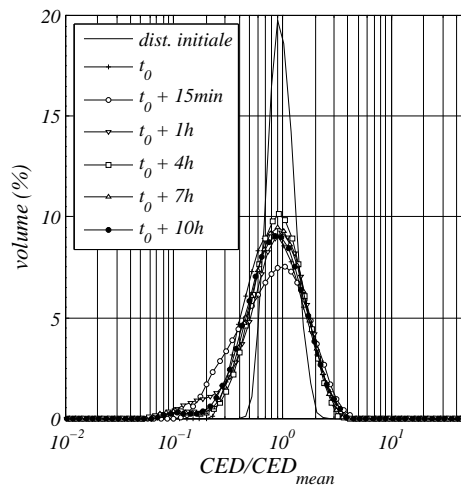
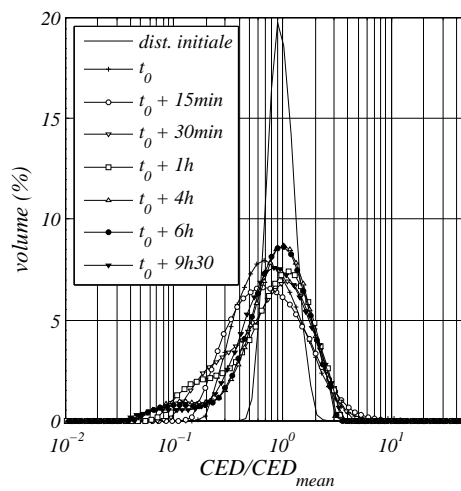
(a)  $G = 133 \text{ s}^{-1}$ (b)  $G = 65 \text{ s}^{-1}$ (c)  $G = 34 \text{ s}^{-1}$ 

FIGURE 3.4: Evolution des distributions volumiques du CED adimensionnalisé.

## 1.4 Détermination graphique de $D_f$ et $R_g$

Les mesures par diffraction laser permettent la détermination graphique d'une dimension fractale et d'un rayon de giration moyen (voir chapitre 2). Un exemple est montré sur la figure 3.5. Durant la première heure le régime fractal n'est pas observé : la courbe de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(q)$  ne présente pas de plage linéaire. En effet dans les premiers temps les agrégats sont composés de peu de particules primaires donc le caractère fractal est lui-même discutable. Par la suite la linéarité est observée (coefficient de régression linéaire  $R^2 > 0.99$  après 1h), la dimension fractale peut donc être déterminée.

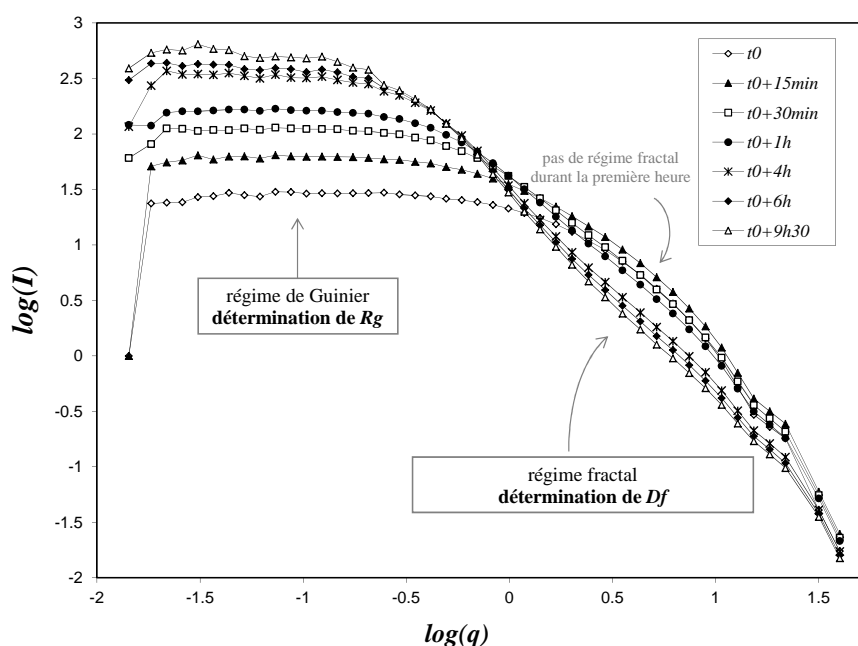


FIGURE 3.5: Détermination graphique de  $R_g$  et  $D_f$  . expérience à  $G = 34 \text{ s}^{-1}$

## 1.5 Evolution moyenne des tailles

L'évolution au cours du temps des diamètres équivalents moyens en volume,  $CED_{mean}$ , issus des distributions précédentes est tracée sur la figure 3.6. Le diamètre moyen en volume mesuré par le granulomètre est égal au diamètre caractéristique  $D_{4,3}$  calculé comme le rapport des moments d'ordre 4 et 3 de la distribution en nombre, obtenue par conversion des distributions en volume en considérant  $D_f = 3$  (voir partie 1.2.3). Les tailles obtenues sont en accord avec les résultats de Oles [Oles, 1992] obtenus avec les mêmes tailles de particules primaires et des fractions volumiques comparables ( $\phi = 1 \times 10^{-5}$  et  $5 \times 10^{-5}$ ). On retrouve une tendance, attendue d'après les résultats de la littérature (voir partie 3.3), à des tailles moins importantes lorsque  $G$  est plus élevé.

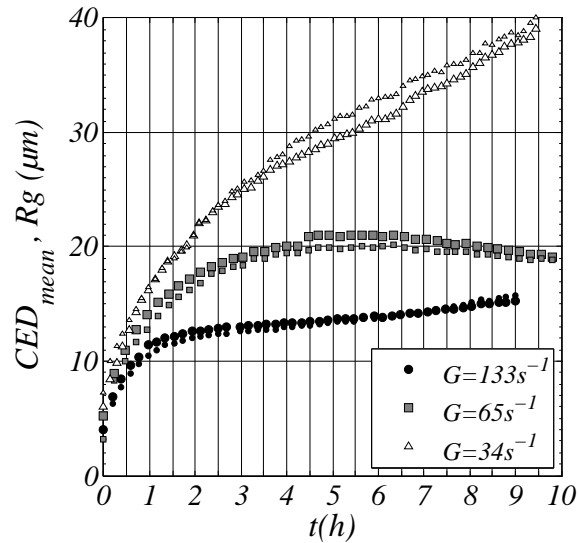


FIGURE 3.6:  $CED$  moyen en volume (gros marqueurs) et  $Rg$  moyen (petits marqueurs)

Les rayons de giration moyens déterminés graphiquement sont reportés sur le même graphe.

On rappelle que le rayon de giration d'un agrégat est la moyenne quadratique des distances au barycentre. Il s'agit bien d'un rayon, on s'attendrait donc à observer un rapport proche de 2 par rapport au diamètre équivalent. Cependant la figure 3.6 montre que le diamètre moyen en volume  $CED_{mean}$  et le rayon de giration moyen  $Rg$  déterminé graphiquement ont des valeurs presque identiques. Se pose donc la question de la signification de ces paramètres. Bien que  $CED_{mean}$  et  $Rg$  soient extraits des mêmes données (la distribution angulaire de l'intensité lumineuse issue de la diffraction), ils sont obtenus par des méthodes et donc des hypothèses différentes, par conséquent les informations qu'ils fournissent sont complémentaires mais pas strictement équivalentes.  $CED_{mean}$  est la moyenne des distributions en volume, qui sont par définition des représentations mettant en valeur les tailles importantes (puisqu'elles correspondent à des volumes importants). Ces distributions représentent une population de sphères ayant le même comportement vis-à-vis de la diffraction. Le rayon de giration, lui, est défini comme une distance moyenne et l'on a vu au chapitre 2 qu'il est très sensible à la forme (dans le cas bidimensionnel correspondant à l'analyse d'image, le rayon de giration d'une forme de bâton est supérieur au double du rayon de giration d'un disque de même aire). D'autre part, ce rayon de giration est déterminé sur une plage restreinte du signal, correspondant aux petits angles et donc aux plus gros agrégats, on peut donc penser qu'il est représentatif des plus gros agrégats.

Ces considérations faites, on peut interpréter la superposition des courbes d'évolution de  $CED_{mean}$   $Rg$  comme une indication de la non sphéricité des agrégats.

Quantitativement, la signification physique des deux valeurs peut être questionnée. Néanmoins, l'information qualitative, fournie en terme d'évolution des tailles, est nette puisque l'évolution des deux grandeurs est en parfait accord. Dans le cas du plus faible gradient de

vitesse moyen  $G = 34 \text{ s}^{-1}$ , il est clair que le système ne cesse d'évoluer tout au long de l'expérience (9h30). Cela peut s'expliquer par la présence de nombreuses particules primaires, comme vu sur les distributions de la figure 3.3c, qui peu à peu s'agrègent et viennent alimenter la population des gros floccs, déplaçant ainsi la moyenne. Les deux autres conditions hydrodynamiques amènent à des pseudo-plateaux. Dans ces conditions l'agitation est plus forte et augmente taux de rencontre des particules primaires. Dans le cas où  $G = 65 \text{ s}^{-1}$  la croissance cesse après 4h, bien que la distribution montre qu'il reste des particules primaires (figure 3.3b) puis les tailles diminuent légèrement, en accord avec le déplacement de la distribution vers la gauche, suggérant une restructuration qui sera confirmée par l'étude de la dimension fractale. Enfin, dans le cas où  $G = 133 \text{ s}^{-1}$  c'est au contraire une légère augmentation des tailles qui est observée aux temps longs, information déjà fournie par la distribution (figure 3.3a).

## 1.6 Evolution moyenne de la structure

L'évolution de la dimension fractale est représentée sur la figure 3.7. Dans les trois cas la dimension fractale croît au cours de la flocculation. La valeur de  $G$  a une influence très marquée sur l'évolution au cours du temps de  $D_f$ .

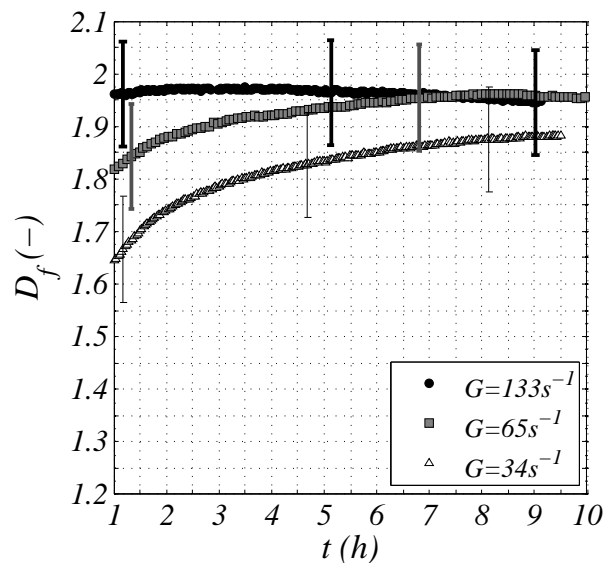


FIGURE 3.7: Evolution de  $D_f$  au cours des trois expériences

A  $G = 133 \text{ s}^{-1}$ , un plateau est très vite atteint (par rapport aux temps d'expérience et en comparaison aux deux autres cas) à 1.97, puis on observe une légère dérive négative. La dimension fractale des agrégats formés à  $G = 34 \text{ s}^{-1}$  et à  $G = 65 \text{ s}^{-1}$  augmente tout au long de l'expérience. On observe une structuration de plus en plus compacte simultanément à la croissance, en accord avec les résultats de la littérature obtenus par la même technique (voir partie 3.3).

Les valeurs finales de  $D_f$  sont sensiblement les mêmes aux deux valeurs les plus élevées de  $G$  ( $D_f = 1.95$ ), tandis que pour le taux de cisaillement le plus faible  $D_f$  est légèrement plus faible ( $D_f = 1.88$ ). Les floccs présentent des structures plus ouvertes. Cependant, ces floccs présentent aussi des tailles beaucoup plus importantes, il se pourrait donc que l'influence de  $G$  sur  $D_f$  soit indirecte. De plus, pour  $G = 34\text{s}^{-1}$ , un plateau semble être atteint mais on ne peut pas l'affirmer, au vu des courbes il se pourrait aussi que les valeurs à l'état stationnaire se rejoignent.

## 1.7 Conclusion

Cette première série d'expériences permet de mettre en évidence l'influence de l'hydrodynamique sur les tailles et la structure des floccs.

En faisant varier la vitesse d'agitation et donc le taux de cisaillement  $G$ , on a pu observer différents comportements des distributions du diamètre équivalent des floccs de latex. Lorsque  $G$  est élevé, la distribution est monomodale et autosimilaire. Lorsque  $G$  est plus faible, la distribution est bimodale avec un mode principal correspondant aux floccs et un mode secondaire correspondant aux particules primaires, indiquant que le taux d'agrégation est plus faible, limité par le mélange, comme l'a montré Bouyer [2002]. Pour cette même raison l'évolution des distributions des tailles et des valeurs moyennes est lente et l'état stationnaire n'a pas été observé en plus de 9h, dans les trois conditions hydrodynamiques appliquées. Une possibilité pour améliorer le taux de rencontre et donc la cinétique de la flocculation serait d'augmenter la fraction volumique de solide.

Concernant la structure des floccs de latex, elle a été suivie par la détermination d'une dimension fractale. Une compaction a été observée au cours du temps. L'influence de  $G$  sur l'évolution de  $D_f$  a été montrée, la compaction est d'autant plus importante que  $G$  est élevé. Pourtant, l'influence de  $G$  sur la valeur finale de  $D_f$  n'est pas montrée.

Les résultats obtenus seront utilisés pour initier la réflexion sur la modélisation, et effectuer des simulations avec un modèle de bilan de population (voir dernier chapitre).

Par ailleurs, les expériences présentées dans cette première partie mettent en évidence certaines limitations.

D'une part, d'un point de vue pratique, l'évolution lente du système ne permet pas de mettre en œuvre des expériences de séquençage. Pour de telles expériences on souhaiterait atteindre un état stationnaire à chaque étape de flocculation et de rupture.

D'autre part, en termes de méthode d'analyse, les mesures par granulométrie à diffraction laser fournissent des distributions en volume. Elles donnent donc une information sur la répartition de la masse de l'échantillon. Cette information est entachée de l'erreur liée à la méthode d'interprétation des données, qui se base sur l'hypothèse de sphéricité des agrégats. Les tailles obtenues sont des diamètres équivalents et non des longueurs caractéristiques des agrégats. De plus l'information sur la structure des agrégats est une dimension fractale caractéristique de l'ensemble de la population qui ne permet pas d'évaluer une diversité de morphologies.

Enfin, malgré le soin apporté à sa mise en œuvre, la mesure *ex situ* modifie l'hydrodynamique à laquelle sont soumis les agrégats.

Les expériences suivantes permettent de résoudre ces limitations par la mise en place d'une méthode de mesure à la fois non intrusive et *in situ*, d'analyse d'images individuelles de floccs, permettant des mesures de la diversité morphologique de la population de floccs.



## 2 Flocculation de bentonite dans un réacteur de Taylor-Couette

Une nouvelle série d'expériences de flocculation simple (sous conditions hydrodynamiques constantes) a été réalisée, il s'agit cette fois de la flocculation de bentonite dans un réacteur de Taylor-Couette. L'hydrodynamique dans ce réacteur a été caractérisée dans le chapitre 2, où ont aussi été présentées les principales caractéristiques de la bentonite. Les mesures sont effectuées par analyse d'images, permettant une caractérisation de très nombreux paramètres morphologiques. Les floccs de bentonite sont plus gros que les floccs de latex, donc plus adaptés à une caractérisation par analyse d'images. De plus, la zone du réacteur couverte par les images est plus large que les structures tourbillonnaires caractéristiques de l'hydrodynamique en réacteur de Taylor-Couette, ainsi les résultats sont indépendants des hétérogénéités hydrodynamiques.

Cette partie est rédigée en anglais sur la base de l'article Vlieghe et al. [2014] présenté en annexe du présent manuscrit.

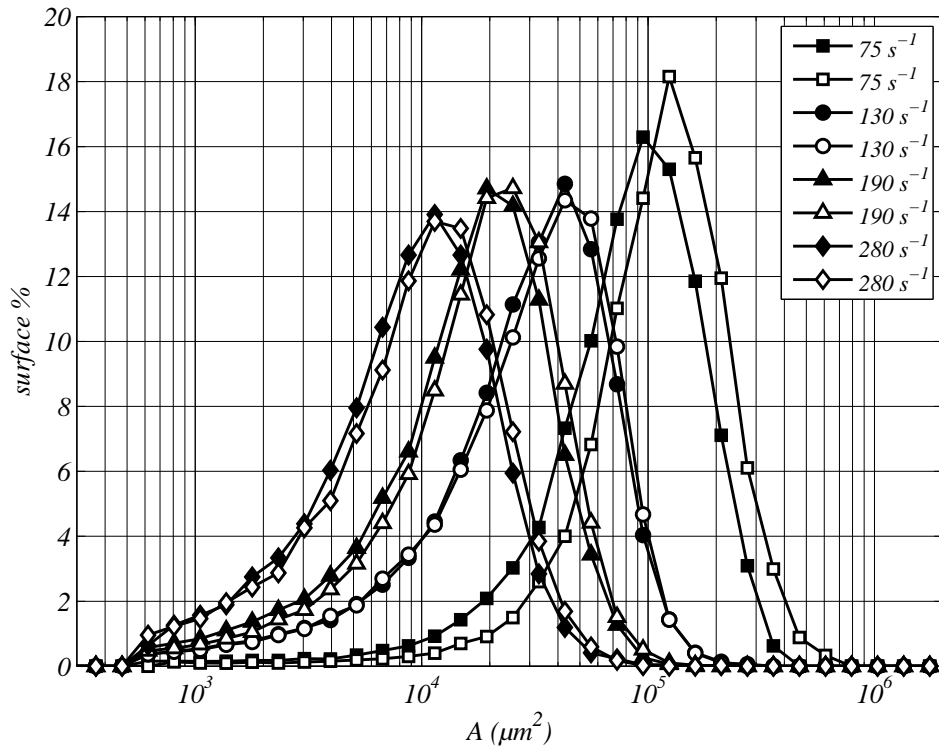
### 2.1 Presentation of the experiments

Experiments of bentonite flocculation ( $30 \text{ mg L}^{-1}$  with aluminium sulphate at a concentration  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) were performed in a Taylor Couette apparatus under four rotation speeds. The device and hydrodynamic characteristics are presented in chapter 2. The protocol for preparing the suspension is also described in chapter 2. Each experiment starts as follows. The reactor is first filled to three quarters of its capacity with demineralized water and switched on with a rotation speed of the inner cylinder  $N = 100 \text{ rpm}$ . Then the suspension is poured, followed by demineralized water until the reactor is almost full. Finally the flocculant is added with a 5 ml calibrated pipette. The injection point is located halfway-up the reactor to enhance a quick mixing. The chronometer is set on when the injection is done. The rotation speed is maintained at 100 rpm during 3 min. This period imitates the coagulation phase that initiates flocculation processes for water treatment. This step produces a population of initial aggregates, which is the initial population considered afterwards. Then the rotation speed is set at the desired value (30, 50, 70 or 90 rpm) for 4 h. 70 photographs are taken every 2 min at the beginning of an experiment, then every 5 min and 10 min. The image acquisition device and image analysis protocol are presented in chapter 2.

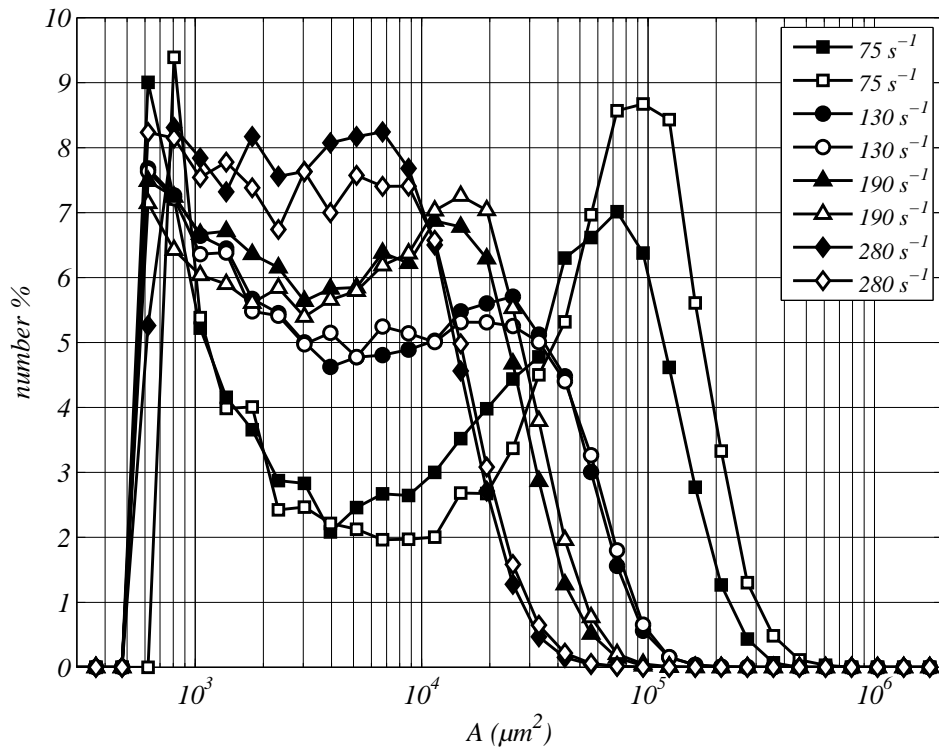
To ensure a relevant morphological characterization, only aggregate images composed of 10 pixels or more were taken into account, thus the smallest aggregates analyzed have a  $CED$  (circle equivalent diameter) of  $26 \mu\text{m}$ , the minimum  $Rg$  (radius of gyration) and  $L$  (major axis length, referring to the inertially equivalent ellipse) detected are respectively  $9 \mu\text{m}$  and  $28 \mu\text{m}$ .

## 2.2 Repeatability

To verify the experimental repeatability, the same experiment was carried out twice at each rotation speed. The area and perimeter distributions obtained after 2 hours are shown respectively on figures 3.8 and 3.9 since these two parameters are the main basic data from which other relevant properties are derived. Surface and number distributions are plotted. One can notice that the results obtained at the lower shear rate are subject to little variations because of fluctuations of the size and quantity of the larger flocs. According to Barbot et al. [2010], the experimental protocol consisting in injecting the coagulant after the suspension setting up could lead to reproducibility issues. Besides, the setting up of the initial condition is a delicate and determining step, which is confirmed by the fact that the slight gap between the distributions obtained at  $75 \text{ s}^{-1}$  actually appeared from the first measurements (so it can be attributed to initial condition fluctuations). However, the repeatability is fully satisfactory on figures 3.8 and 3.9 and also on the time evolution of these distributions, which is not shown on this manuscript for the sake of concision.

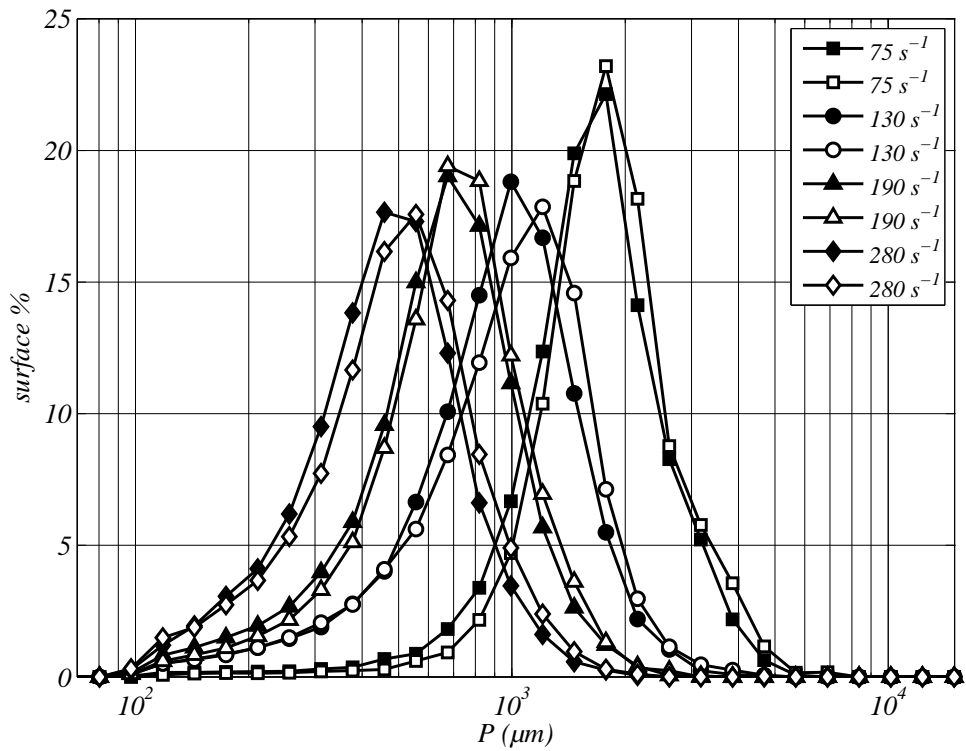


(a)  $A$  surface distributions,  $T = 2$  h

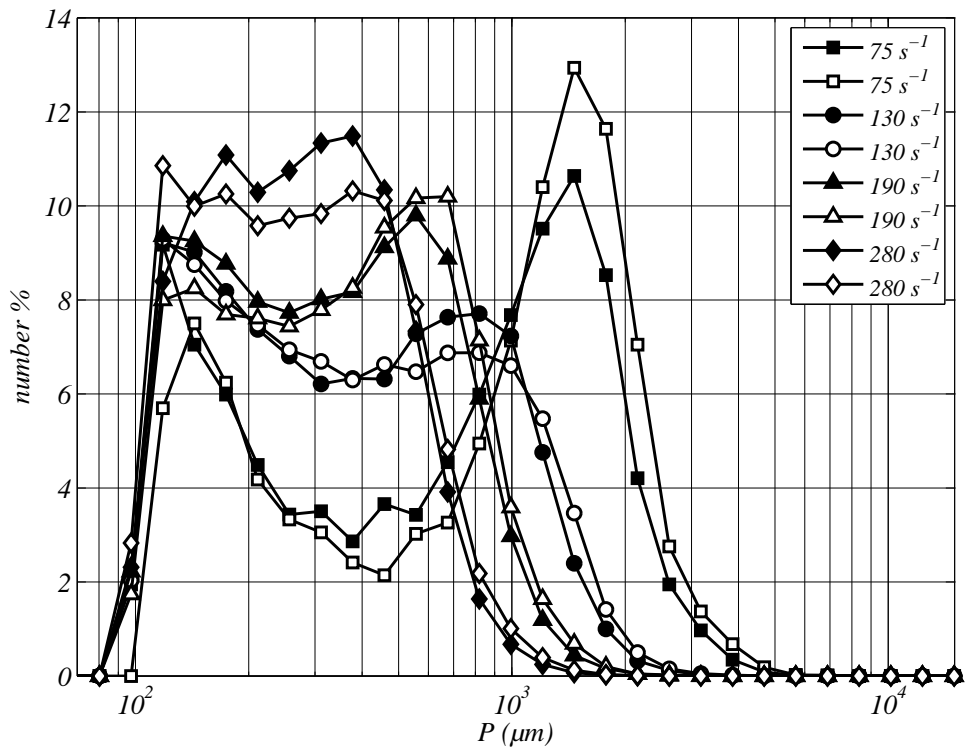


(b)  $A$  number distributions,  $T = 2$  h

FIGURE 3.8: Repeatability : Area distributions after 2 h



(a)  $P$  surface distributions,  $T = 2\text{ h}$



(b)  $P$  number distributions,  $T = 2\text{ h}$

FIGURE 3.9: Repeatability : Perimeter distributions after 2 h

## 2.3 Time evolution of cumulative properties

For each acquisition, the total number of flocs, cumulated area and cumulated perimeter, divided by the number of images, are plotted versus time. A first series of graphs shows their values computed for all the flocs detected on the images. Then a second series shows their values corresponding to the flocs of which images are composed of 10 pixels or more, because only these flocs were further analyzed. Among the images smaller than 10 pixels, not only small flocs are eliminated but also isolated pixels, so this selection provides noise reduction.

### 2.3.1 Impact of the elimination of floc images smaller than 10 pixels

The number is highly affected by the elimination of images smaller than 10 pixels : it is approximately divided by 2 in the case of the highest velocity gradient, and by 4 in the case of the smallest velocity gradient. The selection of floc images greater than 10 pixels influences the total number of flocs to a greater extent when  $G$  is smaller. This is because softer hydrodynamic conditions allow larger flocs, which are less numerous because of mass conservation.

The cumulative perimeter is reduced by about 14%, while the cumulative area is almost preserved because flocs smaller than 10 pixels correspond to a very little fraction of the total area.

More importantly, the elimination of floc images smaller than 10 pixels does not change the trend of the cumulative properties. Consequently, this trend can be physically interpreted.

### 2.3.2 Interpretation of the cumulative properties

Values obtained during the four experiments should not be compared because cumulative properties may vary from case to case depending on external or experimental conditions (surrounding light, focus, destabilization), though the results are not affected, as the repeatability was previously verified.

During an experiment, the time evolution of cumulative properties can be interpreted as follows :

- The number of flocs changes when the balance between breakup and aggregation phenomena is not achieved. The number increases (resp. decreases) when breakup (resp. aggregation) dominates.
- Similarly the cumulative perimeter increases (resp. decreases) when breakup (resp. aggregation) dominates. An decrease of the cumulative perimeter can also result from floc restructuring.
- The cumulative area is a bidimensional equivalent of a total apparent volume. Thus a change of the cumulative area can be interpreted as a change in floc porosity, because of mass conservation.

The first few minutes of the experiments are a period of floc growth, as both number and perimeter decrease. This period does not appear on the results at the highest shear rate, probably

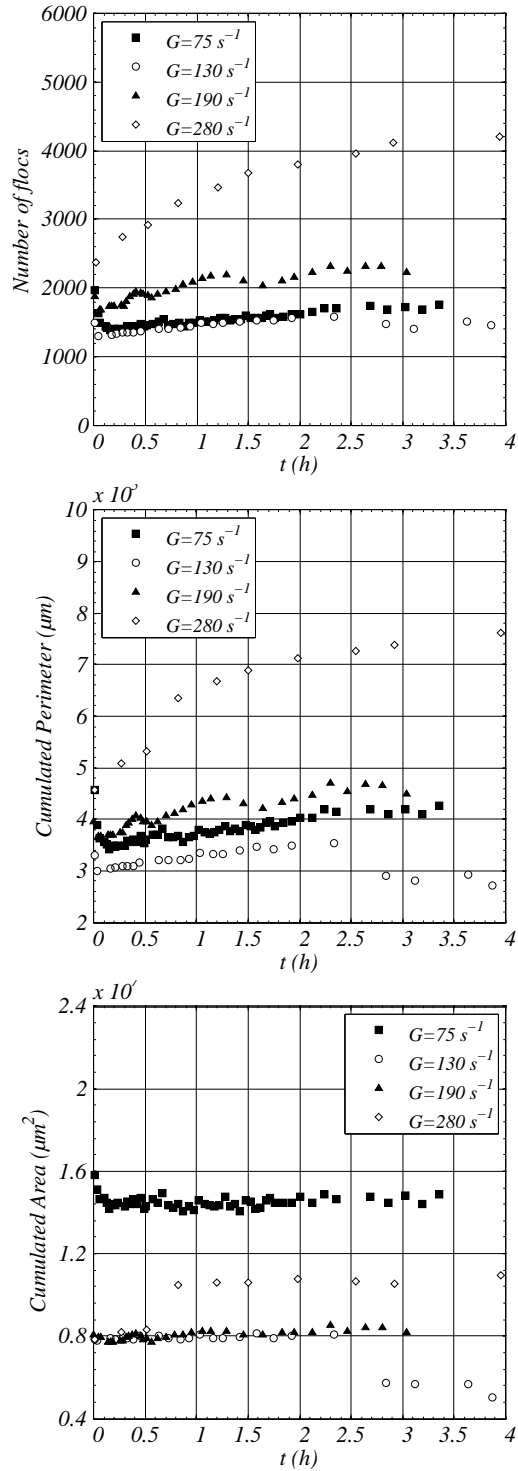


FIGURE 3.10: Cumulative properties of all flocs.

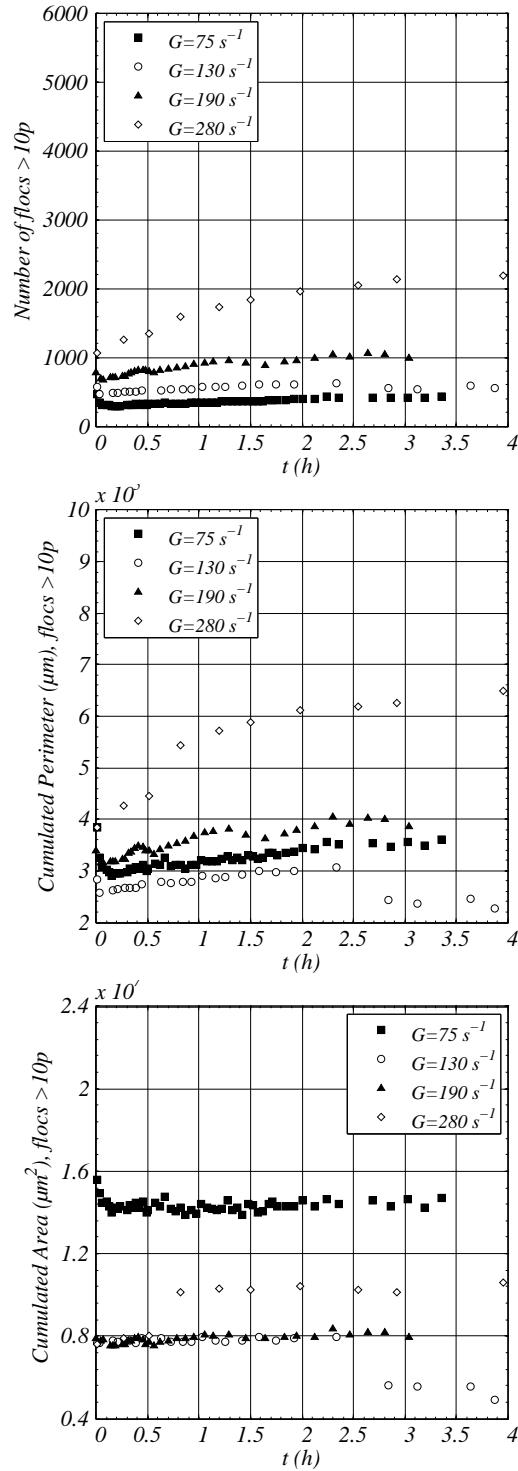


FIGURE 3.11: Cumulative properties of flocs > 10 pixels.

because it is shorter than the time resolution of the measurements. At the smallest shear rate, floc growth is accompanied with a decrease in total area, which may indicate that floc internal structure is getting more compact as flocs are growing.

Then, the next hours are characterized by a restructuring period during which breakup occurs, as both number and cumulative perimeter increase.

## 2.4 Change of the mean floc properties during the flocculation experiments

The results are now presented as means of the surface distributions.

As suggested by figures 3.8a and 3.9a the surface distributions of the floc properties remain monomodal all along the experiments. Therefore the time evolution of the surface-mean values (first-order moments of the surface distributions) of the floc characteristics was first considered. The time reference is the change from 100 rpm to the desired rotation speed. One can distinguish between properties characterizing either size or shape.

### *Size properties*

The changes of the mean values of the circle equivalent diameter  $CED$ , the radius of gyration  $Rg$  and the major axis length  $L$  versus time are reported on figure 3.12. In order to be compared with the other two lengths, twice the radius of gyration is reported (see figure 3.12c).

These characteristic length scales tend to higher values when the shear rate is lower. Moreover they evolve in very similar ways. Whatever the shear rate, the sizes tend to grow during the first minutes and then slowly decrease in time because of breakage and restructuring. After 3 to 4 hours a steady state is reached for all the experiments. At the highest shear rate, one can not distinguish a growth phase but only a decrease, but as indicated previously, this may be due to the limited time resolution of the measurements. The extent of the restructuring phenomenon can be compared by dividing the maximum size measured, defining the point of maximum growth referred to below, by the size reached at the steady state (similarly to what was done by François [1987] concerning floc strength and breakage experiments). The maximum size measured is thus an estimation of the maximum size reached. The ratio of the steady state size over the maximum size (either  $CED$ ,  $Rg$  or  $L$ ) is about 70% and does not depend on the average shear rate.

These three length scales evolve very similarly. Another view of the results is proposed on figure 3.13 where the mean length scales at steady state are plotted versus the corresponding mean perimeters. The various length scales  $P$ ,  $CED$ ,  $L$  and  $Rg$  are obviously related to each other, suggesting that studying only one of them would provide sufficient information about the size evolution. The choice of a relevant size property will be presented below. If the projected images of the aggregates were disks, the following two equations would be verified :  $CED = L$  and  $2Rg = CED/\sqrt{2}$ . Here  $L_{mean}$  is generally much higher than  $CED_{mean}$ , and  $2Rg_{mean}$  is very close to  $CED_{mean}$ . This is a first evidence that the shapes are not circular, thus the aggregates are not spherical.



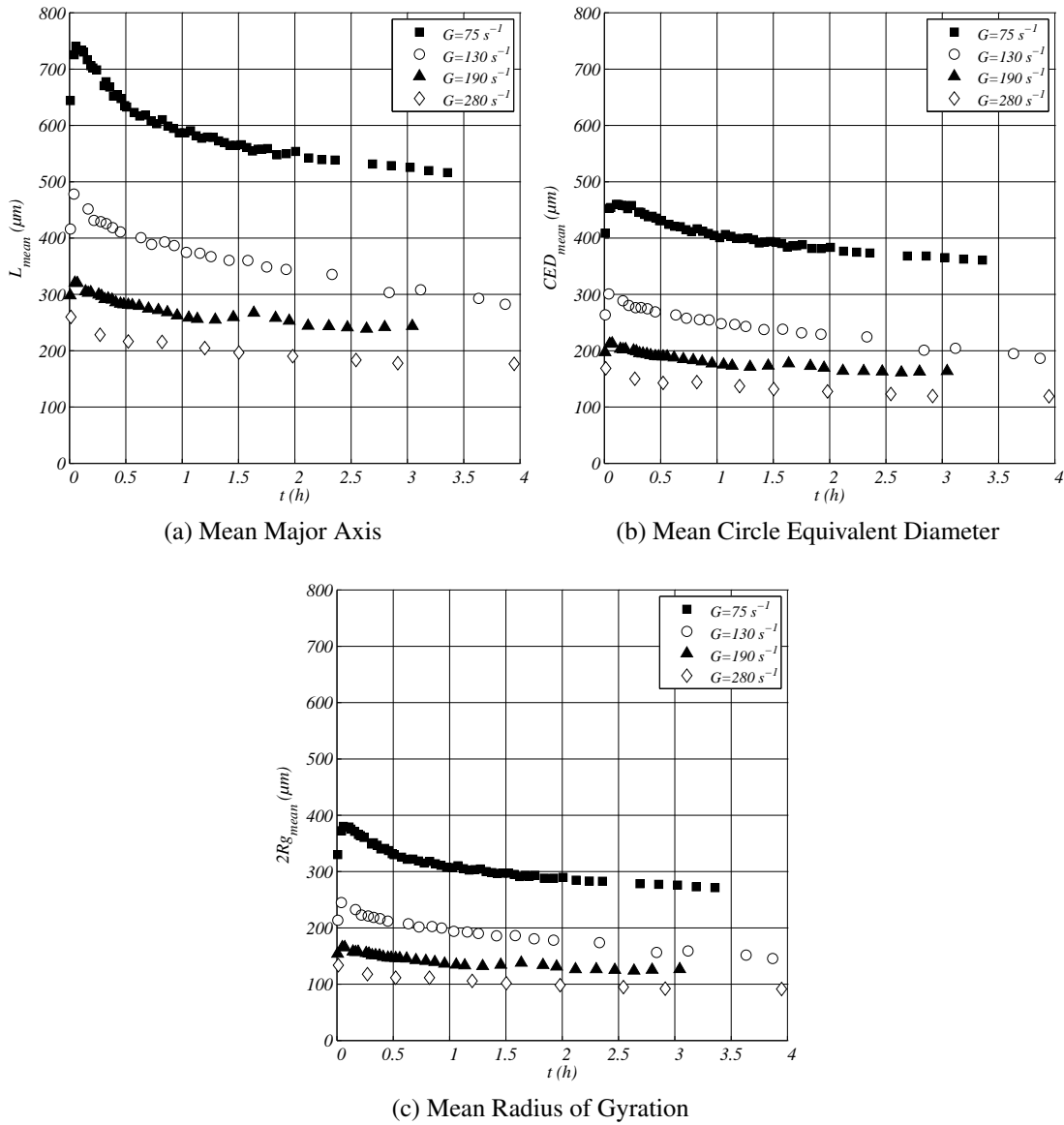


FIGURE 3.12: Mean values of size properties versus time

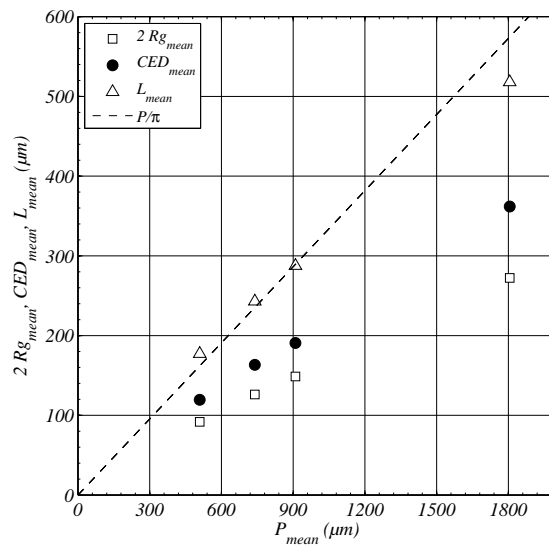


FIGURE 3.13: Comparison of the steady state mean values of size properties obtained under different turbulent conditions.

### *Shape properties*

As mentioned in chapter 1, the floc shape is often characterized by a fractal dimension. The information provided by the image analysis allows calculating a two-dimensional fractal dimension  $D_f$  defined by the relation  $A \propto L^{D_f}$ . This two-dimensional fractal dimension would be equal to 2 in the case of a circle.  $D_f$  is obtained by performing a linear regression on the scatter graph obtained by plotting  $\log(A)$  versus  $\log(L)$ . The result is an average fractal dimension that characterizes the entire floc population and that can be computed at each time.

Note that, contrary to the shape properties defined above which were measured on flocs composed of more than 10 pixels,  $D_f$  was determined on a scatter graph containing the data for all the flocs. Indeed, applying a filter on the size would come down to cutting out a part of the scatter graph following a straight line, thus biasing the result of the linear regression.

The values obtained were all close to  $D_f = 1.8$  and did not vary with time nor with the hydrodynamic conditions. Therefore the information provided by this result is relatively poor.

The change of the mean values of the shape properties Aspect Ratio  $AR$ , Solidity  $S$ , Convexity  $Cv$  and Circularity  $Ci$  versus time are shown on figure 3.14.

The aspect ratio (3.14a) and the solidity (3.14b) do not seem to be correlated with the shear conditions.

The values of  $AR_{mean}$  and  $S_{mean}$  increase at the beginning of the experiments, especially at the lower shear rate, and become constant after 1 h while the sizes are still increasing. The values of  $AR_{mean}$  are all about 0.65. As previously observed by Ehrl et al. [2010] the global shape is not much affected by hydrodynamics and the aspect ratio is probably not relevant enough to discriminate between different morphologies.

One can notice that an ellipse having a ratio of minor axis length over major axis length equal to 0.65 would verify  $2R_g = 0.6L$ , which is consistent with the values of  $R_{g_{mean}}$  and  $L_{mean}$  obtained (figures 3.12c and 3.12a).

The values of  $S_{mean}$  lie between 0.8 and 0.85. The convex area and the actual area are close, indicating the absence of large concavities.

$AR$  and  $S$  both characterize floc shape at large scales. They both increase only at the early stage of floc growth. A possible explanation is that the first flocs, composed of very few primary aggregates, are more likely to present elongated or curved shapes with relatively low  $AR$  and  $S$ . After a short time flocs are composed of higher numbers of primary aggregates that allow less elongated shapes to be formed and large concavities to disappear.

On the opposite, the convexity (3.14c) and the circularity (3.14d) evolve as long as the sizes do. First a decrease occurs, in a period concomitant with the growth phase observed on figure 3.12. Then  $Cv_{mean}$  and  $Ci_{mean}$  increase and eventually stabilize. Their evolution is in concordance with the size evolution, confirming the change of floc structure during the flocculation. First the growth phase produces coarse flocs with irregular shapes, then the restructuring occurs and the shapes become smoother and rounder.

## 2.4 Change of the mean floc properties during the flocculation experiments

At any time,  $Cv_{mean}$  and  $Ci_{mean}$  values are lower at lower shear rates, indicating a strong correlation of the floc shape with hydrodynamics. However, since the floc sizes are also strongly depending on hydrodynamics, the question of size-independent effects of hydrodynamics on the floc shape is still open at this point.

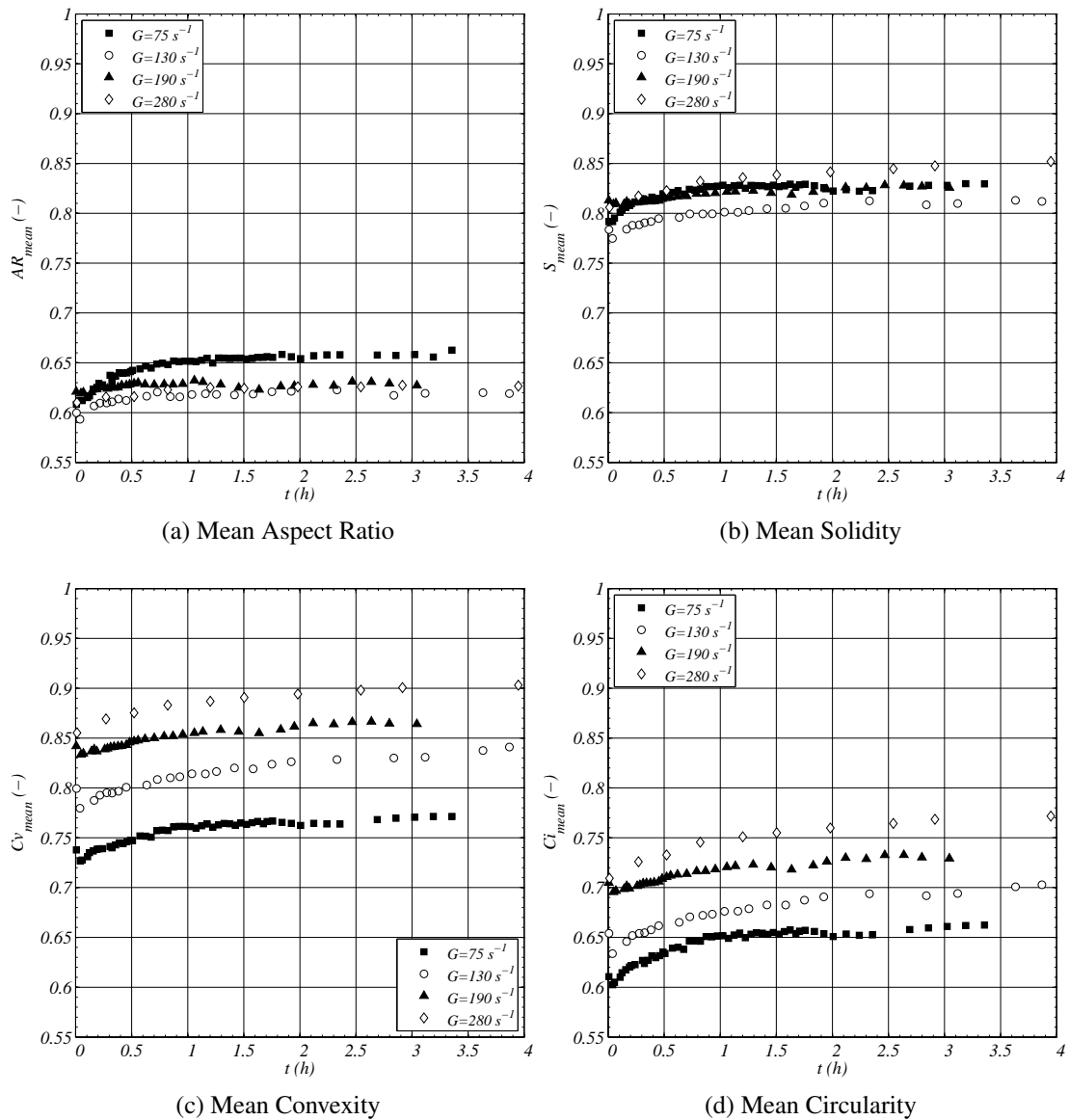


FIGURE 3.14: Mean values of shape properties versus time

On figure 3.15 the mean shape properties at steady state are plotted versus  $\sqrt{4\pi A_{mean}/P_{mean}}$ . As expected from the previous observations, the Aspect Ratio and the Solidity do not vary significantly. On the contrary, it is interesting to see that the convexity and the circularity

follow exactly the same trend. These properties both characterize floc shape at smaller scales (in comparison with  $AR$  and  $S$ ). The convexity compares the convex perimeter to the actual perimeter of the projected floc image, so it characterizes the roughness of the floc surface. The circularity compares the circle equivalent perimeter to the actual perimeter so it characterizes both the overall shape and the surface roughness. Given that the overall shape ( $AR$ ) has been shown not to change significantly, in this case  $Cv$  and  $Ci$  account for similar shape characteristics. Furthermore, the parameter  $\sqrt{4\pi A_{mean}}/P_{mean}$  is expressed as a circularity involving mean area and mean perimeter, hence if all the flocs of a population had the same circularity, the four mean circularity points would line up following the first bisector. It is obviously not the case because various shapes coexist.

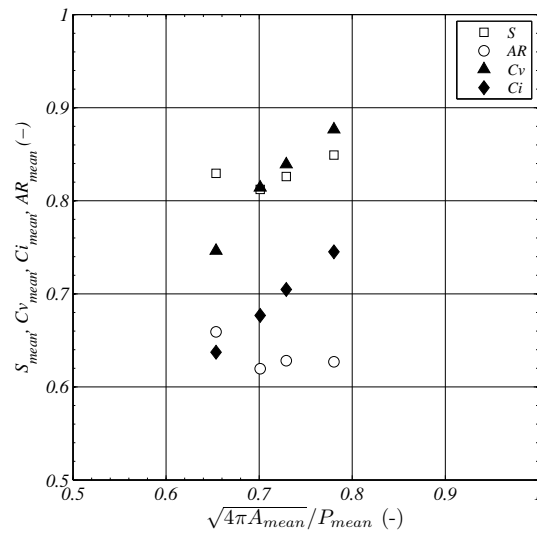


FIGURE 3.15: Comparison of the steady state mean values of shape properties obtained under different turbulent conditions.

## 2.5 Selection of relevant size and shape properties using PCA

Obviously, analysing all the properties that describe aggregate size or shape would lead to redundant information so a comprehensive study of the parameters described above will not be presented. In order to properly choose one size variable and one shape variable to monitor, Principal Component Analysis (PCA) was used. To simply recall its principle, it is a way of organising the information from a set of data composed of many variables (the aggregate properties) and a great number of observations (their values for each aggregate). An orthogonal transformation provides a new set of linearly uncorrelated variables (the principal components, PC, being the eigenvalues of the correlation matrix). The first PC is the one that explains most of the system variance, i.e. the one that contains most of the information. A graphical interpretation of the PC is obtained by plotting the circle of correlation, where the abscissa and ordinate of each point are the correlation coefficients between one aggregate property and, respectively, the

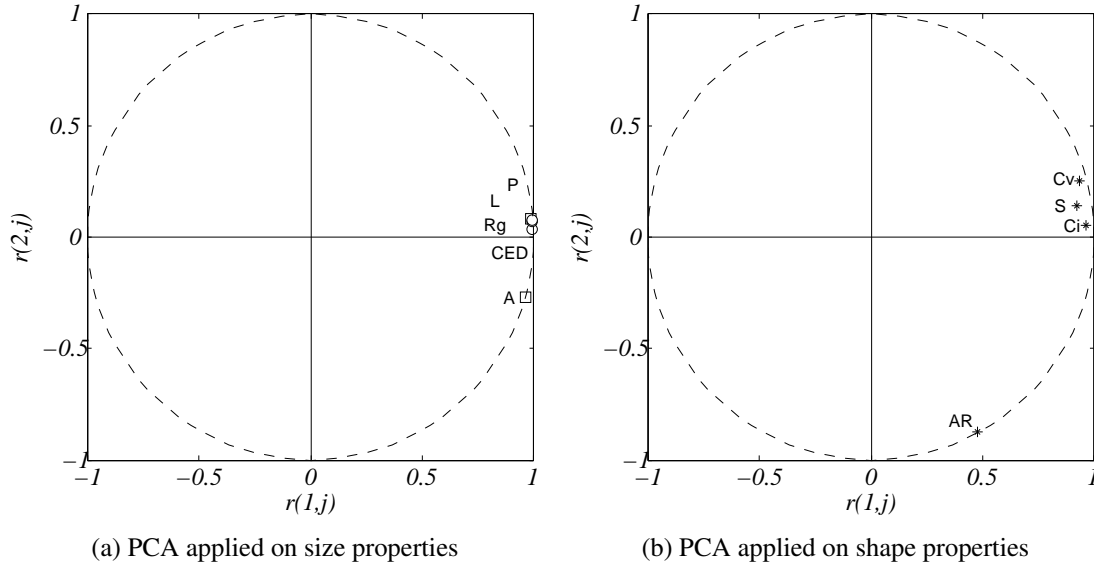


FIGURE 3.16: PCA : circles of correlation.

first and the second PC. The correlation coefficient of the  $i^{th}$  PC and the  $j^{th}$  variable is defined by equation 3.1, where  $V_i$  is the  $i^{th}$  eigenvector.

$$r(PC_i, j) = \sqrt{PC_i} V_i(j) \quad (3.1)$$

The PCA performed over all aggregate properties confirmed that it is relevant to distinguish size properties and shape properties. For this reason PCA was then performed over two groups thus defined. On figure 3.16a, resp. 3.16b, we plotted the circles of correlation between the first two PC and the size properties, resp. the shape properties.

Focusing first on figure 3.16a, the perimeter is, unsurprisingly, the size property the most related to the first PC, i.e. it carries relevant information. However, it is more convenient and usual to work with a characteristic size than with a perimeter. The radius of gyration is, after the perimeter, the second property the most related to the first principal component. We propose to choose this size property as a characteristic length scale. Regarding the PCA results on the shape properties (figure 3.16b), the circularity and the convexity are, in this order, the most related to the first PC. For this reason the circularity was chosen as the shape property to be studied.

Later on we will focus on the results obtained in terms of radius of gyration and circularity which were shown sufficient to describe the system.

## 2.6 Time evolution of $Rg$ and $Ci$ distributions

### *Introduction to the graphs and tables*

The time evolutions of  $Rg$  (resp.  $Ci$ ) distributions obtained under four different turbulent regimes are plotted on figures 3.17, 3.18, 3.19 and 3.20 on pages 117 and following (resp. 3.21, 3.22, 3.23 and 3.24 on pages 122 and following). On each figure, the upper graph shows surface distributions and the lower graph shows number distributions. On each graph, the initial distribution (dotted line) is the one obtained after a period of 3 min during which the rotation speed was equal to 100 rpm and the global shear rate was  $G = 325 \text{ s}^{-1}$ . The second distribution (squares) corresponds to the point of maximum growth (MG) observed on the mean sizes (figure 3.12) and the third one (circles) is the steady state (SS) distribution.

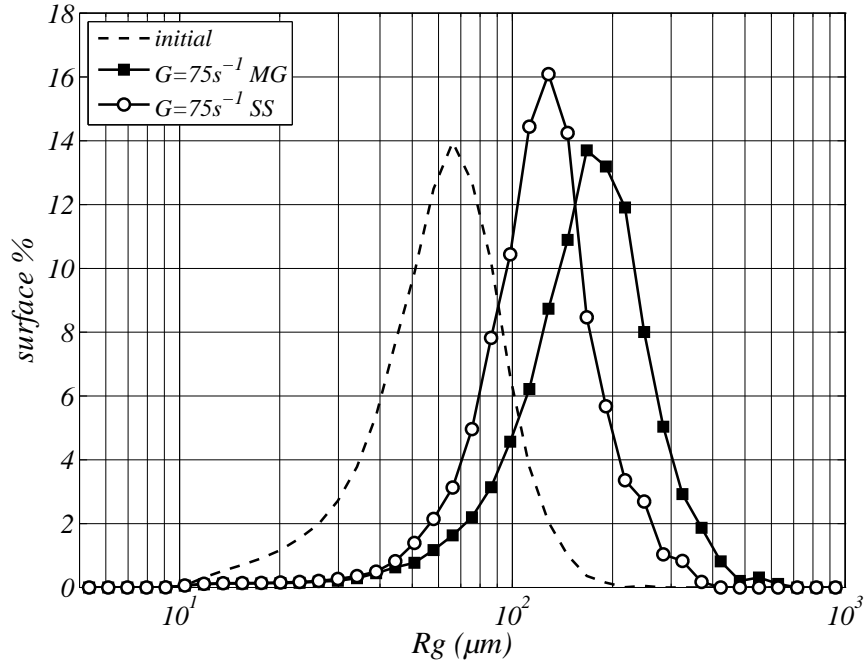
Tables 3.2 on page 116 and 3.3 on page 121 present  $Rg$  and  $Ci$  distribution characteristics at the initial condition and at the two characteristic times of the flocculation experiments for each value of  $G$ . The left side of each column is dedicated to the surface distribution and on the right side to the number distribution.

Interpretation of the skewness and kurtosis is made through a comparison to their values for a normal distribution. However,  $Rg$  number distributions tend to be bimodal so interpreting their skewness and kurtosis might not be relevant. Moreover,  $Rg$  distributions should rather be compared to log-normal distributions (see figure 3.17 and following). The definition of a log-normal distribution is that the distribution of the logarithm of the variable is normal. So, the values of  $s$  and  $k$  characterizing  $Rg$  were computed for the distributions of  $\log(Rg)$  and their values can be interpreted as comparing the distributions to log-normal distributions.

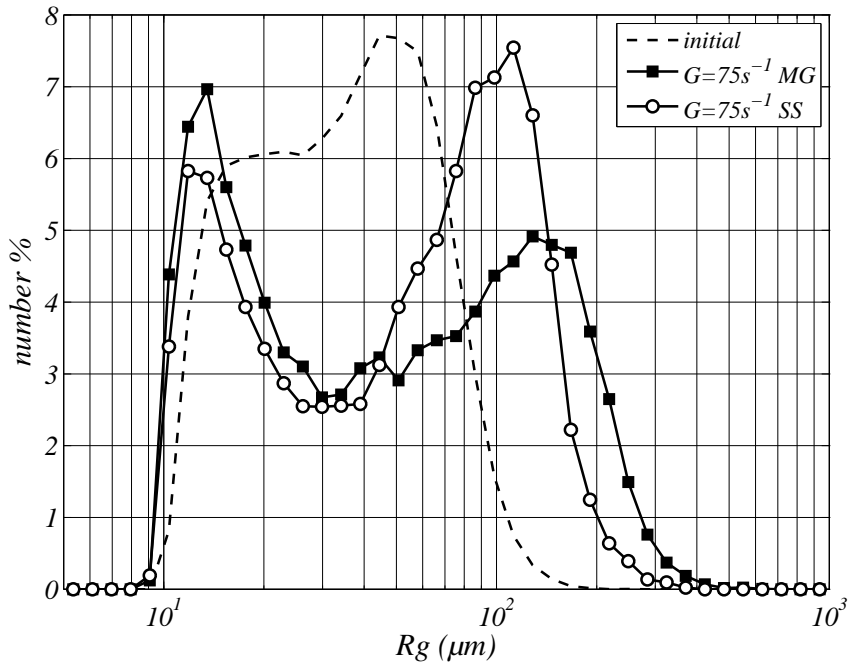
TABLE 3.2:  $Rg$  distribution characteristics

	$Rg$ distributions				$\log(Rg)$ distributions			
	$m_1$ ( $\mu\text{m}$ )		$\sigma/m_1$ (-)		$s$ (-)		$k - 3$ (-)	
	surf.	nb.	surf.	nb.	surf.	nb.	surf.	nb.
initial	69.5	42.3	0.426	0.596	-0.71	-0.02	0.86	-0.95
$G = 75 \text{ s}^{-1}$ MG	190.2	79.1	0.449	0.940	-1.17	0.06	3.35	-1.35
$G = 75 \text{ s}^{-1}$ SS	138.0	72.1	0.408	0.757	-1.04	-0.27	3.53	-1.25
$G = 130 \text{ s}^{-1}$ MG	122.5	48.8	0.494	0.911	-1.04	0.43	1.33	-0.90
$G = 130 \text{ s}^{-1}$ SS	75.8	40.1	0.450	0.693	-0.84	0.18	0.91	-0.99
$G = 190 \text{ s}^{-1}$ MG	82.8	43.7	0.431	0.707	-0.97	0.11	1.31	-1.08
$G = 190 \text{ s}^{-1}$ SS	62.8	37.6	0.432	0.607	-0.73	0.01	1.03	-0.98
$G = 280 \text{ s}^{-1}$ MG	66.8	35.4	0.471	0.687	-0.75	0.33	0.42	-0.91
$G = 280 \text{ s}^{-1}$ SS	46.0	30.0	0.456	0.530	-0.35	0.16	0.25	-0.76

2.6 Time evolution of  $R_g$  and  $C_i$  distributions



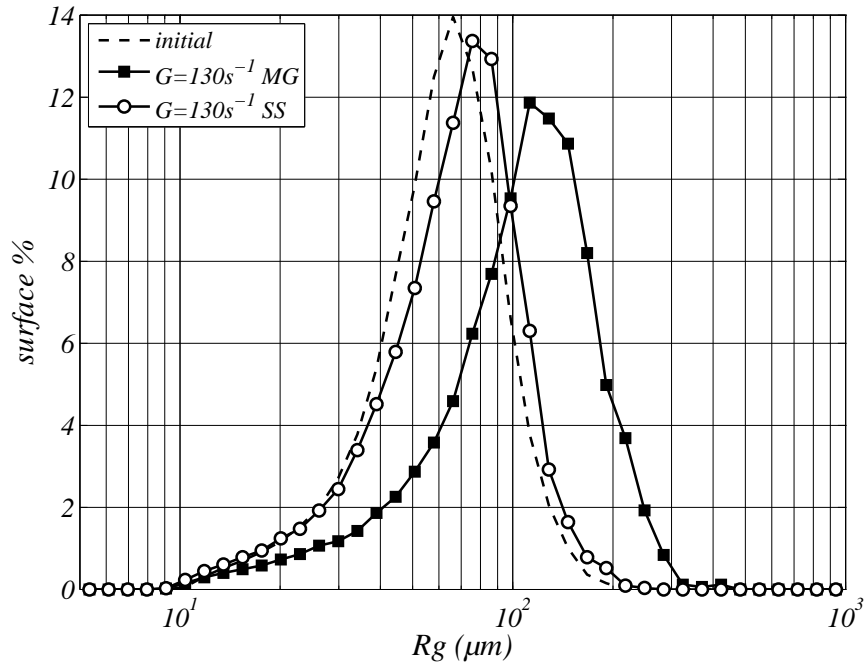
(a)  $R_g$  surface distributions,  $G = 75 \text{ s}^{-1}$



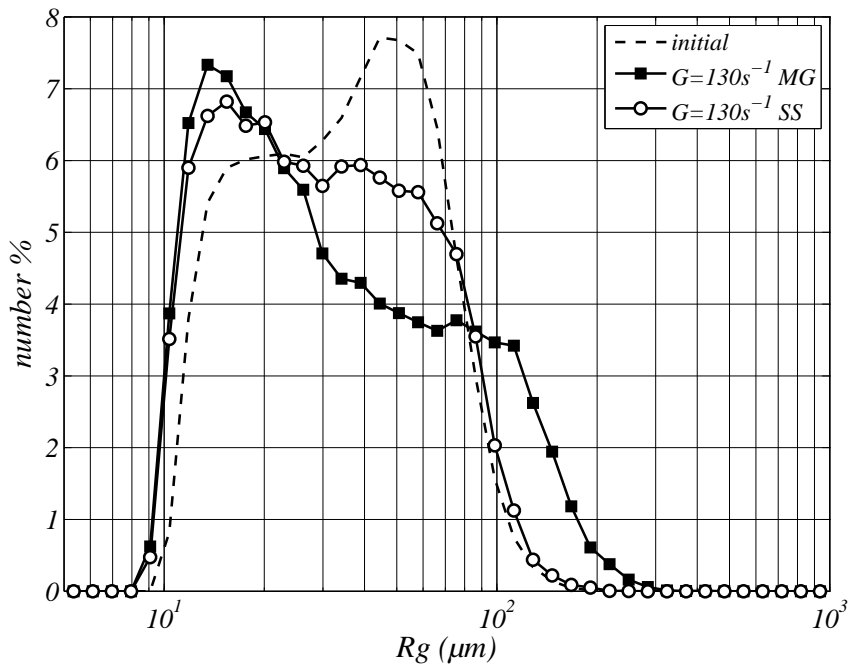
(b)  $R_g$  number distributions,  $G = 75 \text{ s}^{-1}$

FIGURE 3.17: Change of  $R_g$  distributions at  $G = 75 \text{ s}^{-1}$  ( $N = 30\text{rpm}$ ).





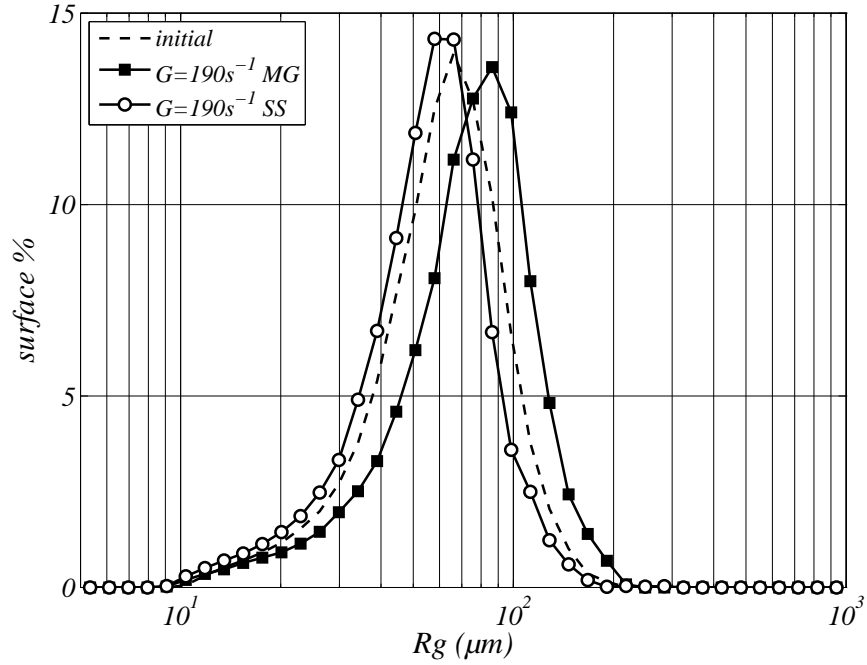
(a)  $R_g$  surface distributions,  $G = 130 \text{ s}^{-1}$



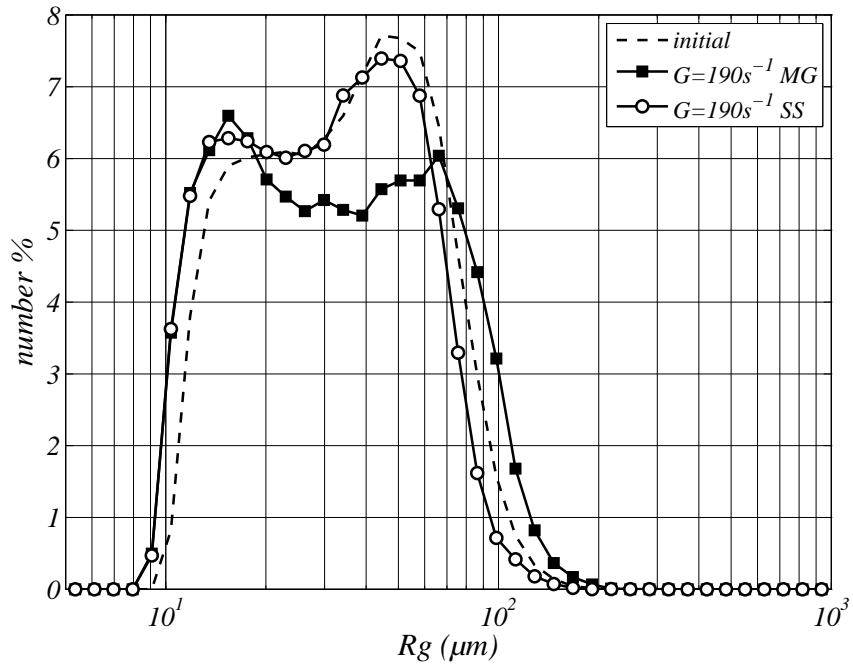
(b)  $R_g$  number distributions,  $G = 130 \text{ s}^{-1}$

FIGURE 3.18: Change of  $R_g$  distributions at  $G = 130 \text{ s}^{-1}$  ( $N = 50\text{rpm}$ ).

2.6 Time evolution of Rg and Ci distributions

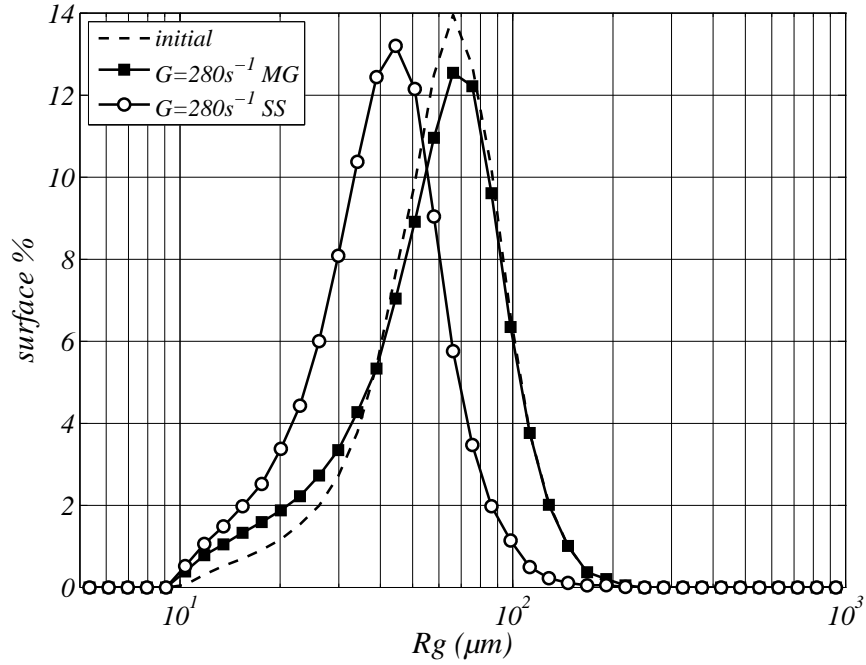


(a)  $R_g$  surface distributions,  $G = 190 \text{ s}^{-1}$

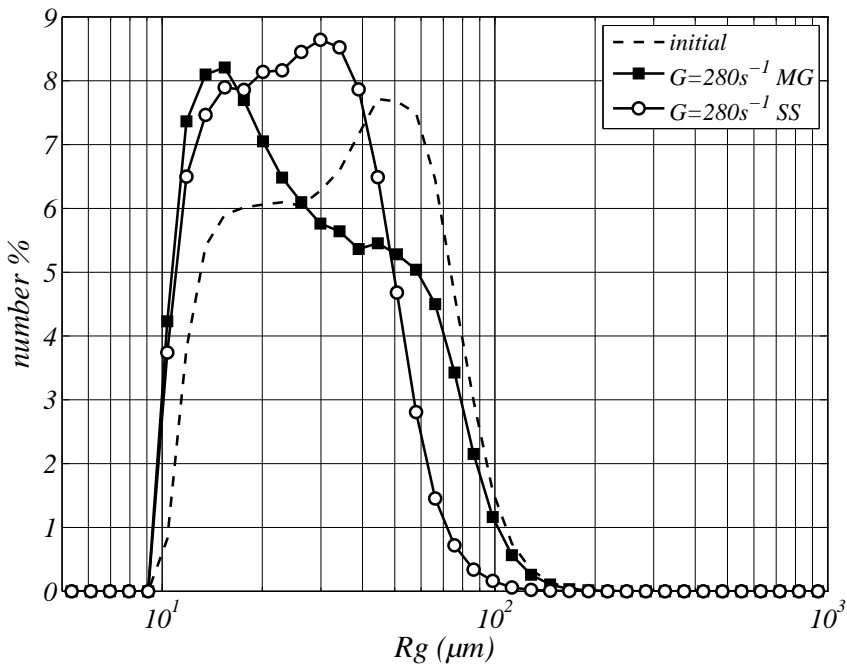


(b)  $R_g$  number distributions,  $G = 190 \text{ s}^{-1}$

FIGURE 3.19: Change of  $R_g$  distributions at  $G = 190 \text{ s}^{-1}$  ( $N = 70\text{rpm}$ ).



(a)  $R_g$  surface distributions,  $G = 280 \text{ s}^{-1}$

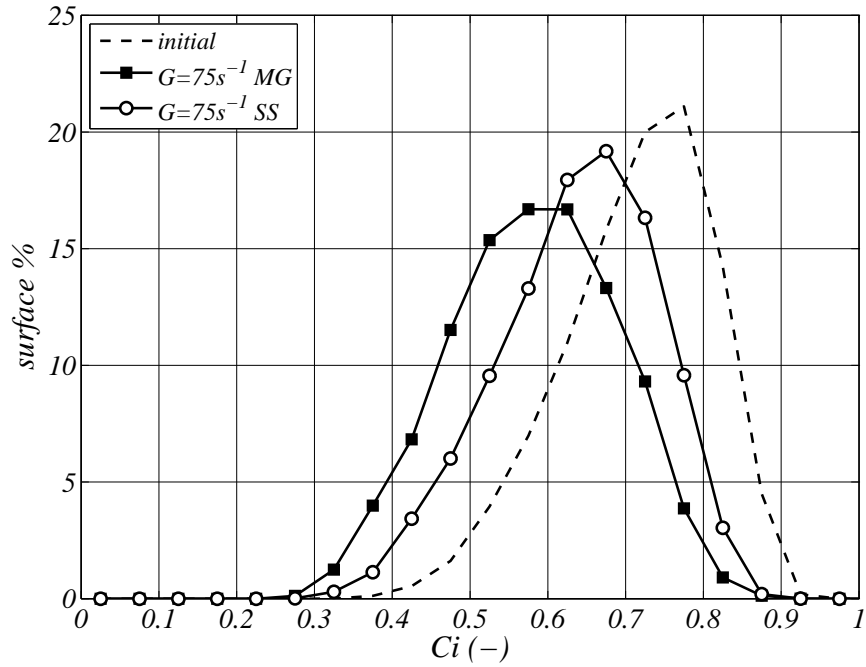


(b)  $R_g$  number distributions,  $G = 280 \text{ s}^{-1}$

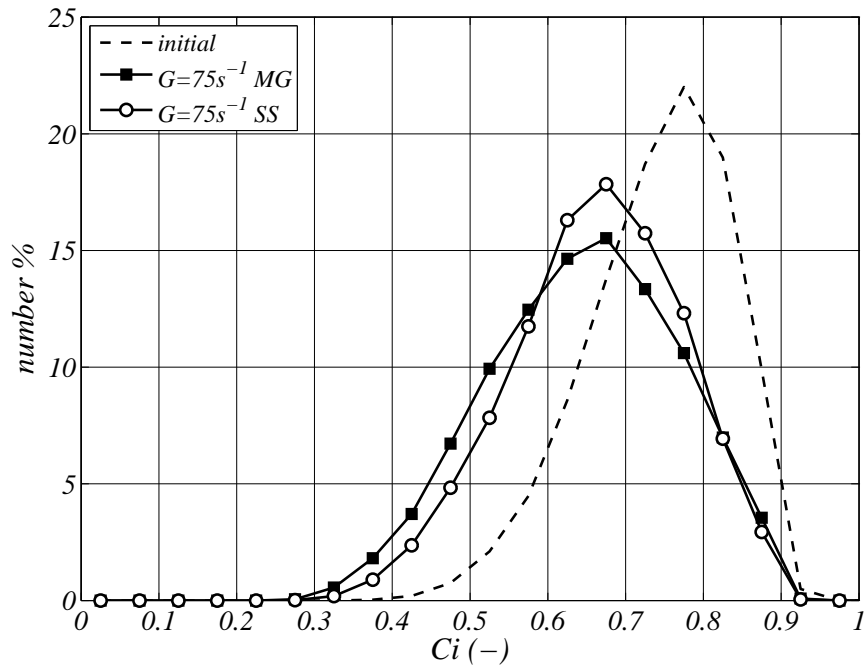
FIGURE 3.20: Change of  $R_g$  distributions at  $G = 280 \text{ s}^{-1}$  ( $N = 90\text{rpm}$ ).

TABLE 3.3:  $C_i$  distribution characteristics

	$m_1$		$\sigma$		$\sigma/m_1$		$s$		$k - 3$	
	surf.	nb.	surf.	nb.	surf.	nb.	surf.	nb.	surf.	nb.
initial	0.77	0.74	0.09	0.10	0.121	0.131	-0.56	-0.53	0.03	-0.06
$G = 75s^{-1}$ MG	0.67	0.61	0.12	0.11	0.183	0.180	-0.19	-0.11	-0.50	-0.46
$G = 75s^{-1}$ SS	0.69	0.66	0.11	0.10	0.161	0.157	-0.27	-0.38	-0.29	-0.27
$G = 130s^{-1}$ MG	0.73	0.63	0.12	0.12	0.163	0.185	-0.49	-0.04	-0.30	-0.51
$G = 130s^{-1}$ SS	0.74	0.70	0.10	0.10	0.135	0.148	-0.48	-0.40	-0.11	-0.28
$G = 190s^{-1}$ MG	0.74	0.70	0.10	0.10	0.138	0.147	-0.46	-0.36	-0.14	-0.30
$G = 190s^{-1}$ SS	0.76	0.73	0.09	0.10	0.123	0.132	-0.51	-0.53	-0.03	-0.06
$G = 280s^{-1}$ MG	0.76	0.71	0.10	0.11	0.132	0.151	-0.57	-0.32	-0.09	-0.32
$G = 280s^{-1}$ SS	0.79	0.77	0.08	0.09	0.107	0.120	-0.66	-0.63	0.17	0.11



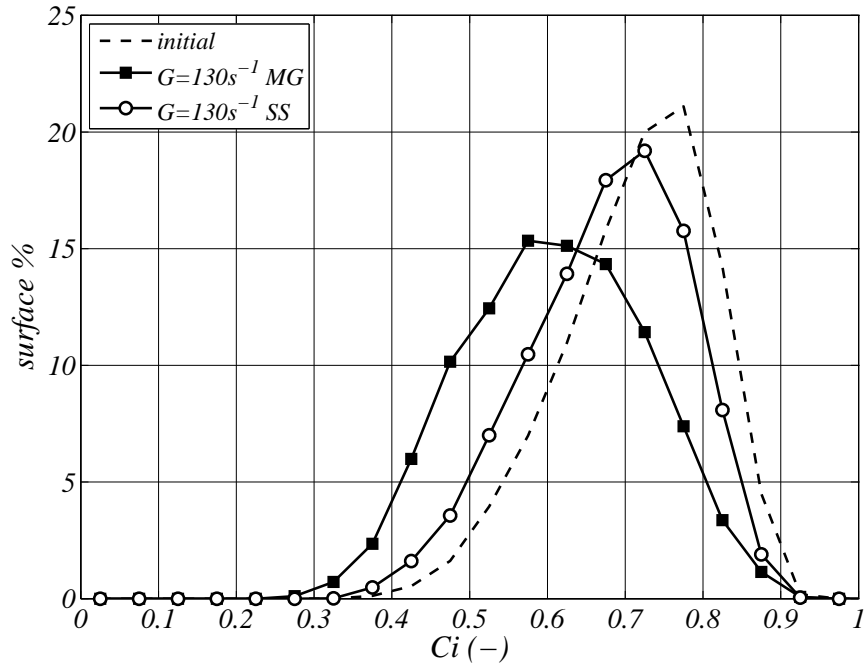
(a)  $C_i$  surface distributions,  $G = 75 s^{-1}$



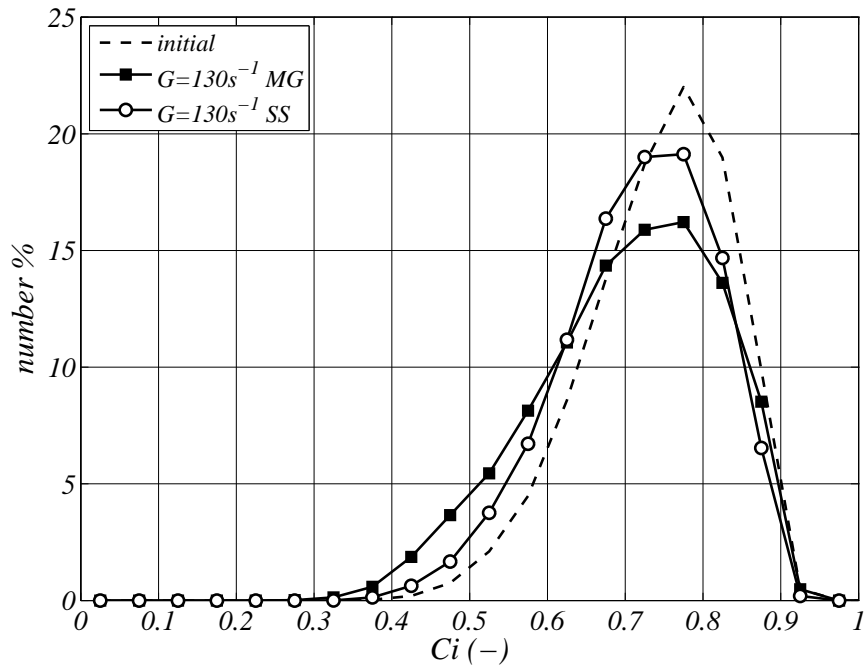
(b)  $C_i$  number distributions,  $G = 75 s^{-1}$

FIGURE 3.21: Change of  $C_i$  distributions at  $G = 75 s^{-1}$  ( $N = 30rpm$ ).

2.6 Time evolution of Rg and Ci distributions

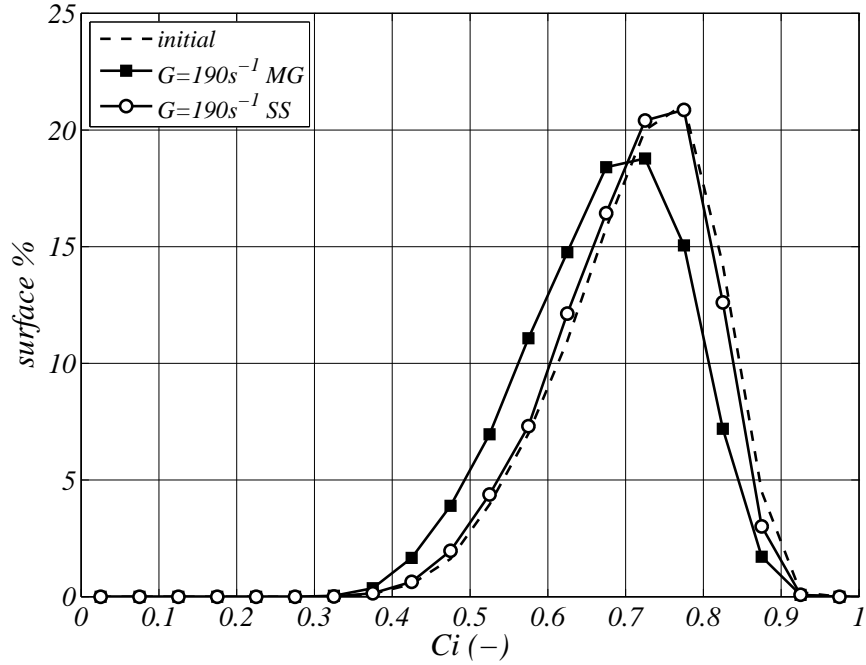


(a)  $C_i$  surface distributions,  $G = 130 s^{-1}$

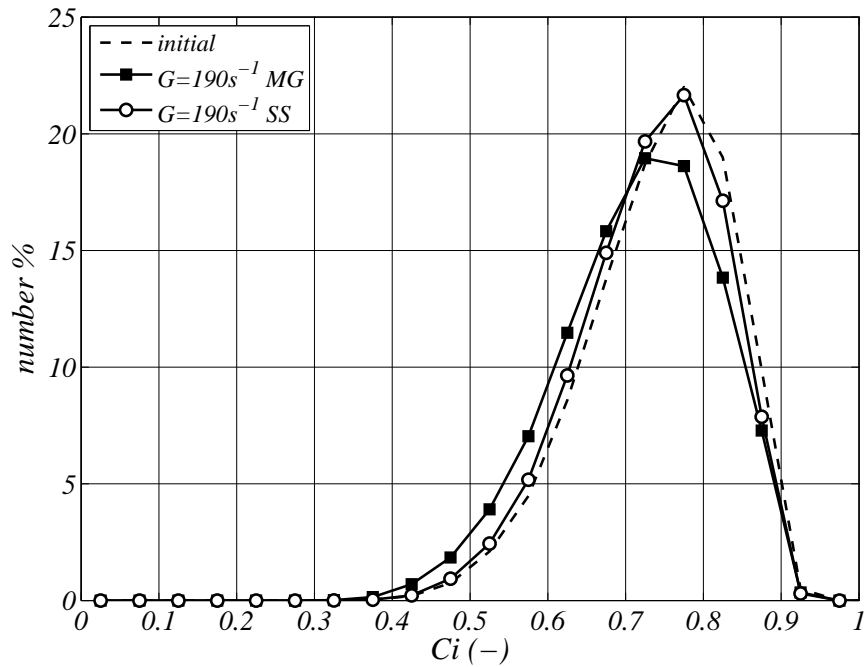


(b)  $C_i$  number distributions,  $G = 130 s^{-1}$

FIGURE 3.22: Change of  $C_i$  distributions at  $G = 130 s^{-1}$  ( $N = 50rpm$ ).

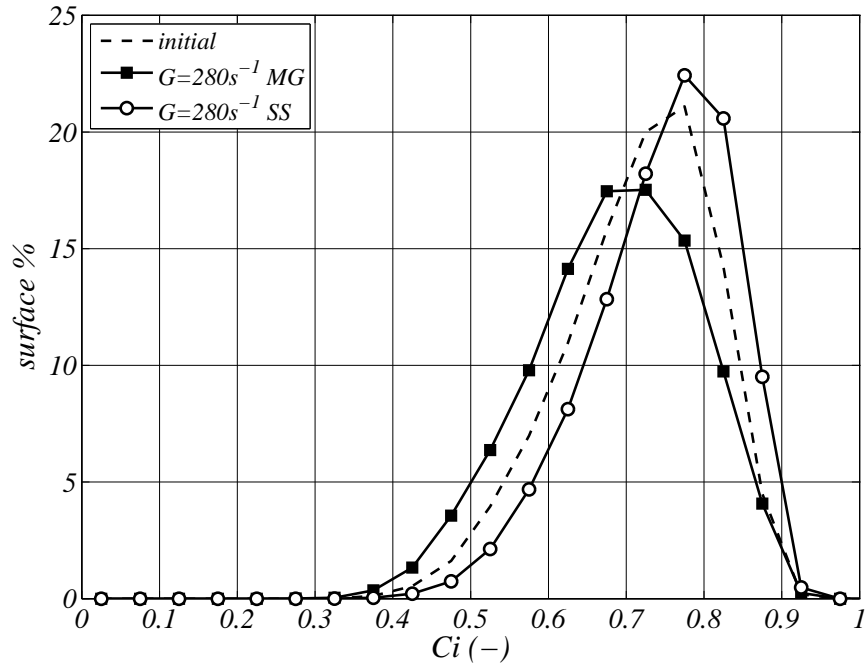


(a)  $C_i$  surface distributions,  $G = 190 \text{ s}^{-1}$

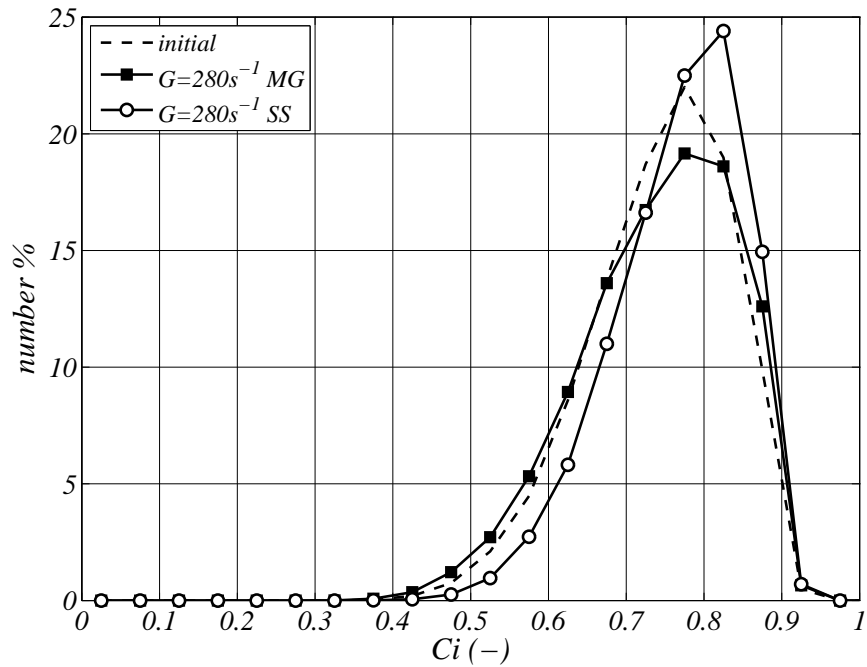


(b)  $C_i$  number distributions,  $G = 190 \text{ s}^{-1}$

FIGURE 3.23: Change of  $C_i$  distributions at  $G = 190 \text{ s}^{-1}$  ( $N = 70 \text{ rpm}$ ).



(a)  $C_i$  surface distributions,  $G = 280 \text{ s}^{-1}$



(b)  $C_i$  number distributions,  $G = 280 \text{ s}^{-1}$

FIGURE 3.24: Change of  $C_i$  distributions at  $G = 280 \text{ s}^{-1}$  ( $N = 90 \text{ rpm}$ ).



## Results

Focusing first on the initial population (dotted lines on figures 3.17 to 3.20), the 3 minute-phase of high-shear mixing produced a population of aggregates having radii of gyration spread between 10  $\mu\text{m}$  and 200  $\mu\text{m}$ , the smallest sizes belonging to primary agglomerates. As might be expected, the initial number distribution is larger than the initial surface distribution, with a higher value of  $\sigma/m_1$  in table 3.2. The surface distribution shows which sizes concentrate the matter, it gives a mean radius of gyration close to 80  $\mu\text{m}$  while the number distribution indicates that small sizes also exist in large numbers.

On the opposite, the initial circularity surface and number distributions are relatively similar (see figure 3.21). Initial  $C_i$  values range between 0.3 and 0.95, indicating that the initial agglomerates have various non spherical shapes (dotted lines on figures 3.17 to 3.20). The initial number distribution is slightly shifted towards higher values. Indeed, one aggregate of a given mass will occupy more surface on the image if its circularity is low. So the surface distribution emphasizes the lower  $C_i$  values. However, the similarity between these initial distributions, opposed to the difference between the initial  $R_g$  distributions, suggests that the variety of shapes and the variety of sizes are not of the same nature.

Then, an overview of the number distributions of  $R_g$  obtained under the various shear conditions (figures 3.17b, 3.18b, 3.19b and 3.20b) clearly shows that the smallest population of primary aggregates always remains. The number distributions are actually bimodal with a first unchanged peak corresponding to the smallest primary aggregates and a second peak corresponding to flocculation products. The flocculation thus seems to involve only the largest primary aggregates with intermediate sizes. Depending on the sizes of the flocs formed, the separation between the two peaks is more or less evident. Consequently, the changes observed on the surface distributions of  $R_g$  are analogous to the changes observed on the second peak of the number distributions. The modes are somewhat shifted because surface distributions tend to emphasize larger sizes.

The characteristics of surface and number distributions in table 3.2 are very different, mainly because of the filtering phenomena that makes the smallest sizes insignificant on the surface distributions. Firstly, means are obviously higher for surface distributions (see  $m_1$  column). Smaller values of  $\sigma/m_1$  are observed for the same reason. Also, one can notice that the skewness is positive for number distributions of  $\log(R_g)$  and negative for surface distributions of  $\log(R_g)$ . Indeed, the number distributions focus on small sizes and show large right tails (compared to a log-normal distribution) because of the presence of larger aggregates. Oppositely, the surface distributions focus on large sizes and show large left tails because of the presence of smaller aggregates. At last, the excess kurtosis are also of opposed signs. The negative excess kurtosis characterizes the number distributions which are very large and possess many highly represented classes (large peak), while the surface distributions only give importance to the largest sizes among these classes, so the peak is sharper and the rest of the size range makes the tails heavier.

At  $75 \text{ s}^{-1}$  (30 rpm), the surface distribution of  $R_g$  at the end of the growth phase (figure 3.17a, squares) shows the formation of large flocs while the small sizes that were largely represented on the initial surface distribution practically disappear, resulting in a positive and relatively high value of the skewness (table 3.2). The large excess kurtosis indicates that the peak value is largely represented but so are the extreme values.

During a second phase the floc population reduces in size. The largest flocs formed during the growth phase disappear but the small aggregates of intermediate sizes do not reappear, indicating floc restructuring. The surface distribution gets sharper with lower standard deviation, skewness and kurtosis.

The small sizes disappearing from the surface distributions is to be related with the strong bimodality of the number distributions. The intermediate aggregates are consumed to form much larger flocs, resulting in a well detached second peak.

At higher shear rates (figures 3.18a, 3.19a and 3.20a), a difference in the evolution of the radius of gyration surface distributions is noticed. The smallest population of aggregates is always present, either because they do not aggregate, or because of floc breakage. This is characterized by lower values of the positive skewness. Still, a quick growth occurs but it is less significant as the shear rate increases, to the advantage of breakage and restructuring phenomena, to such an extent that the highest shear rate produces a floc population much smaller than the initial one. The absolute values of the standard deviation decrease when the shear rate increases but the normalized values are all comparable (the shapes of the distributions are similar around different mean values), with values slightly decreasing between the growth phase and the steady state.

Regarding the number distributions, it is evidenced that the smallest primary aggregates remain, as they did at the lower shear rate. But these higher shear conditions do not allow all the intermediate size aggregates to form large flocs. Smaller flocs are formed and intermediate size aggregates remain. The higher shear rate do not allow to form aggregates larger than the initial ones.

Whatever the shear rate, the sizes are reduced during the restructuration phase (see  $m_1$  values in table 3.2) and so is the distribution width (see  $\sigma/m_1$  values). Also, the distributions get closer to log-normal distributions, with reduced absolute values of skewness ( $s$ ) and excess kurtosis ( $k - 3$ ).

Regarding now the circularity distributions (figures 3.21, 3.22, 3.23 and 3.24 on pages 122 and following), it can be firstly noticed that surface and number distributions are much less different than the  $R_g$  distributions were, and that the bimodality observed on the number distributions of  $R_g$  is absent from the  $C_i$  distributions (as was previously noted when analysing the initial  $R_g$  and  $C_i$  distributions). This simple observation proves that the circularity of these aggregates is not a univocal function of their size (otherwise the size bimodality would appear on the circularity distributions).

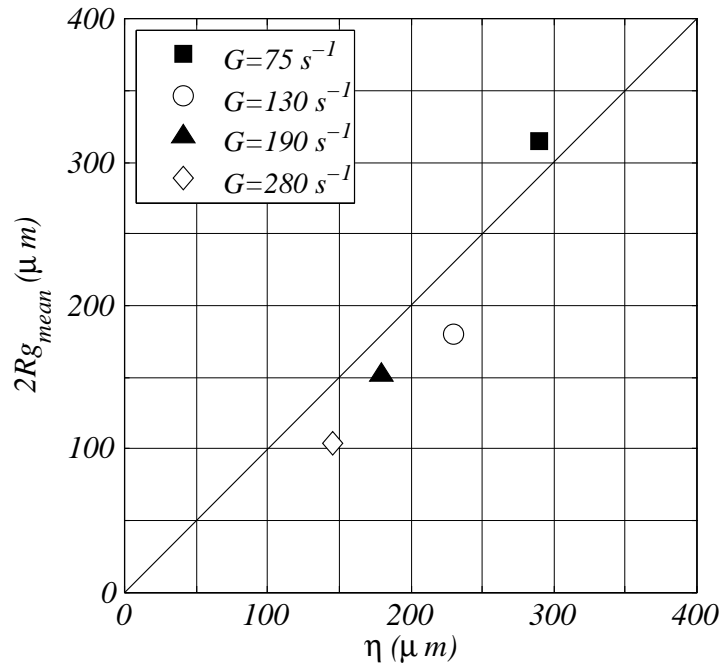
However, a similar comparison can be made between the  $C_i$  surface distributions obtained at the lower shear rate and the other three. The large circularity values are much less represented after the growth phase at  $75 \text{ s}^{-1}$ , suggesting that the highest values belong to the primary aggregates. Simultaneously, low values of  $C_i$  appear while large flocs are formed. The surface distribution after the growth phase at  $75 \text{ s}^{-1}$  is close to normal (low skewness and excess kurtosis) while at higher shear rates the distributions are right-tailed (positive skewnesses). The breakage and restructuring phase leads to steady state distributions shifted toward higher values of circularity, higher than the initial values in the case of the highest shear rate. The number distributions behave the same way but to a lesser extent. The evolution of the distributions is well represented by the reducing skewness values between the growth phase and the steady state, meanwhile the kurtosis values increase.

Whatever the shear rate, the longest phase is constituted by a slow and smooth decrease in size together with an increase in  $C_i$  values, indicating restructuring. Only the lower steady state allowed to flocculate practically all the intermediate aggregates while they remain largely represented at the higher shear rates.

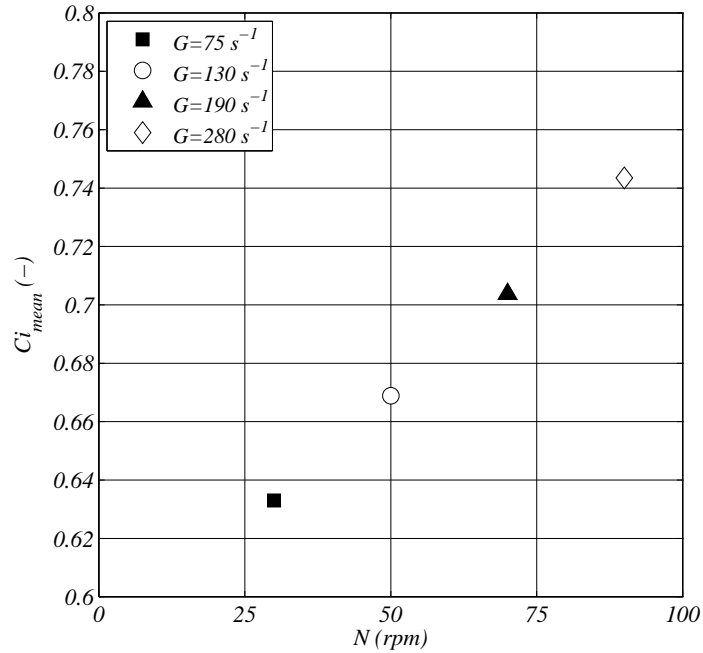
## 2.7 Influence of hydrodynamics

To make clear and quantify the influence of hydrodynamics on the radius of gyration and the aggregate circularity, the mean values of the surface distributions obtained at the steady state were represented on figure 3.25. The final mean values of  $R_g$  are compared with Kolmogorov microscale  $\eta$  on figure 3.25a whereas the final mean values of  $C_i$  are plotted versus the rotation speed  $N$ . The  $\eta$  values used on figure 3.25a are modes (which have a more physical sense than mean values) of  $\eta$  distributions (Coufort et al. [2005]). It is clear from figure 3.25a that the sizes (especially the largest sizes, since surface distributions are considered) are calibrated by the microscales of turbulence, while the circularity (3.25b) evolves linearly with the rotation speed of the inner cylinder. Thus, both size and shape are strongly affected by hydrodynamics, but through different flow characteristics.

Furthermore, a fraction of the steady state floc population obtained at  $G = 75 \text{ s}^{-1}$  was selected with the criterion  $R_g < 100 \mu\text{m}$ . The size distribution of these small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  is comparable to the one obtained at  $280 \text{ s}^{-1}$ , so if the circularity was only correlated to the size, the  $C_i$  distribution of the small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  would also be comparable to the one obtained at  $280 \text{ s}^{-1}$ . Figure 3.26 compares the circularity distribution of this fraction of small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  to the ones obtained for the entire population at  $75 \text{ s}^{-1}$  and at  $280 \text{ s}^{-1}$ . It is clear that the  $C_i$  distribution of small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  is very different from the one obtained at  $280 \text{ s}^{-1}$ . Flocs of comparable sizes formed under different shear rates exhibit dissimilar circularity distributions. Moreover, the  $C_i$  distribution of small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  overlaps the one obtained for the entire population formed at  $75 \text{ s}^{-1}$ , except for some high values slightly more represented in the case of the small flocs. The morphological diversity observed for the entire population is just as well represented by the smallest flocs. It means that the observed difference in aggregate circularity distributions obtained under different hydrodynamic conditions



(a) Steady state mean  $Rg$  versus Kolmogorov microscale



(b) Steady state mean  $Ci$  versus rotation speed

FIGURE 3.25: Steady state mean values of  $Rg$  and  $Ci$  compared to hydrodynamic characteristics

is not only due to different sizes. Hydrodynamics indeed has a size-independent influence on floc shape.

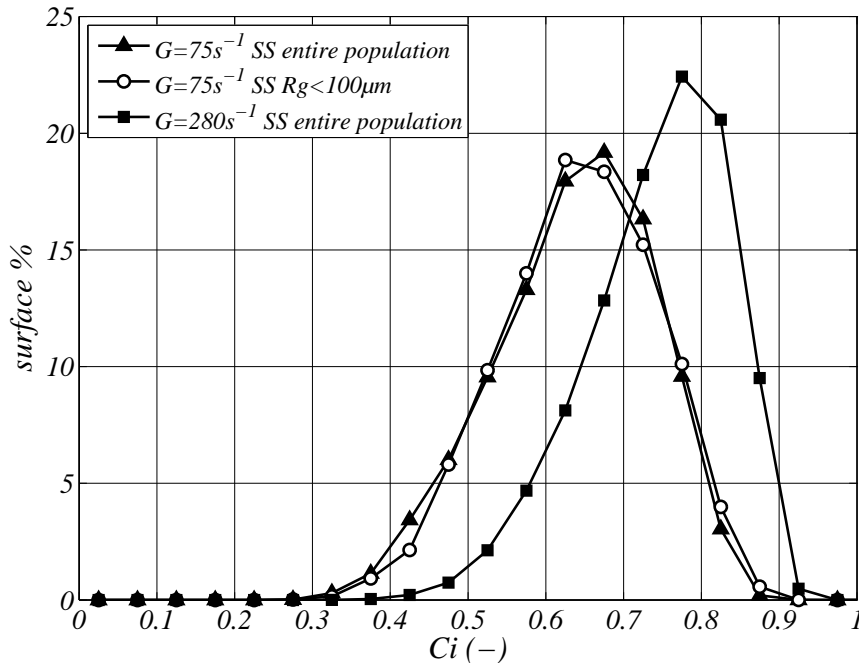


FIGURE 3.26: Steady state  $C_i$  surface distribution at  $G = 75 \text{ s}^{-1}$ , small flocs compared to the entire population

## 2.8 Conclusion

Bentonite flocculation experiments were performed under four turbulent conditions in a Taylor-Couette reactor in order to study floc size and shape. High resolution images were acquired in a plane illuminated by a laser sheet in order to precisely characterize the variety of floc sizes and shapes. For each measurement, a large number of images (70) were analyzed to provide converged distributions of floc properties. The flocculation was monitored at the highest feasible frequency over a long enough period of time to reach a steady state. It was shown that the various size properties are correlated despite the shape diversity. On the opposite, different shape properties characterize different scales of floc morphology and not all of them are discriminant. In this particular system, the overall shape was not relevant to describe the flocs. The circularity was chosen to be studied. This shape property accounts for the overall shape of a floc as well as the roughness of its boundary. During the flocculation two phases could be detected : a first rapid phase of growth during which the size increases and the circularity decreases (the higher the shear rate, the stronger this trend), and a second slow phase, usually interpreted as breakage and restructuring, during which the size decreases and the circularity increases. The amount of breakage during the restructuring phase increases with increasing hydrodynamic stress.

The surface distributions of radius of gyration and circularity were analysed at the end of the growth phase and at the steady state. The parallel evolution of the shape of the distributions showed that high values of circularity are due to small flocs and low values of circularity are related to the presence of large flocs. However, the steady state mean values of  $Rg$  and  $Ci$  are not related to the same hydrodynamic characteristics. The sizes are calibrated by the turbulence as double the radius of gyration is close to Kolmogorov microscale, whereas the circularity seems correlated to the rotation speed.



# Floculation sous conditions hydrodynamiques séquencées

On s'intéresse dans ce chapitre à l'analyse de l'influence des conditions hydrodynamiques sur la floculation de la bentonite en réacteur de Taylor-Couette lors d'expériences réalisées avec un séquençage des conditions opératoires en alternant ainsi des phases d'agrégation à taux de cisaillement faible et des phases de rupture à taux de cisaillement plus élevé. En effet, on avait vu dans le chapitre bibliographique que ce type d'expériences permettait de mieux comprendre les interactions entre l'hydrodynamique et la taille des floes et des mécanismes de structuration de la bentonite sous contrainte avaient pu être dégagés : les périodes de rupture forment des populations de floeculi, les périodes de floculations suivantes présentent un caractère irréversible. L'objectif ici est d'analyser non seulement la taille, mais également la forme des floes, au cours d'expériences de floculation sous hydrodynamique séquencées, afin d'améliorer la connaissance sur les interactions entre l'hydrodynamique et la morphologie des floes au cours du séquençage. On s'intéresse en particulier à l'influence des conditions hydrodynamiques appliquées pendant les périodes de rupture. Les conditions appliquées pendant les périodes de refloculation sont fixées.

Après avoir précisé le protocole opératoire, on s'attachera à analyser la répétabilité des expériences au cours des différentes séquences sur les distributions des propriétés des floes et sur leurs grandeurs moyennées. L'analyse des résultats obtenus sera premièrement effectuée sur les grandeurs cumulées (nombre, aire et périmètre). On s'intéressera ensuite plus particulièrement aux deux propriétés sélectionnées au chapitre précédent pour caractériser la morphologie des floes : le rayon de giration et la circularité. L'évolution des valeurs moyennes au cours du séquençage sera tout d'abord étudiée. Puis on s'intéressera à la diversité des populations : d'une part, par l'analyse des distributions expérimentales obtenues à la fin de chaque séquence, d'autre part en quantifiant cette diversité par une analyse des paramètres particuliers que sont l'écart-type, le coefficient d'asymétrie et le coefficient d'aplatissement. Ces grandeurs scalaires sont des combinaisons des moments ordinaires qui décrivent la forme des distributions. Pour finir les résultats seront présentés sous forme de distributions bivariées.



## 1 Présentation des expériences

Les expériences de floculation sous conditions hydrodynamiques séquencées commencent, comme celles du chapitre précédent, par une phase de coagulation à 100rpm d'une durée de 3 minutes. Puis un séquençage de la vitesse de rotation est effectué, permettant d'alterner des phases de croissance de floccs et des phases de rupture. Les séquences sont schématisées sur la figure 4.1 (remarque : les séquences de rupture portent un numéro pair). Le déroulement est le suivant :

- Dans un premier temps, la croissance des floccs est réalisée pendant 2h à une vitesse de rotation lente  $N = 30$  rpm (séquence S1).

Puis deux cycles de rupture-refloculation sont imposés.

- Les phases de rupture sont effectuées à une vitesse de rotation rapide  $N = N_R$  (rpm), correspondant à un taux de cisaillement  $\langle G \rangle = G_R$  ( $s^{-1}$ ), pendant 1h (séquences S2 et S4).
- Les phases de refloculation sont réalisées par un retour à la vitesse de rotation lente  $N = 30$  rpm pendant 2h (séquences S3 et S5).

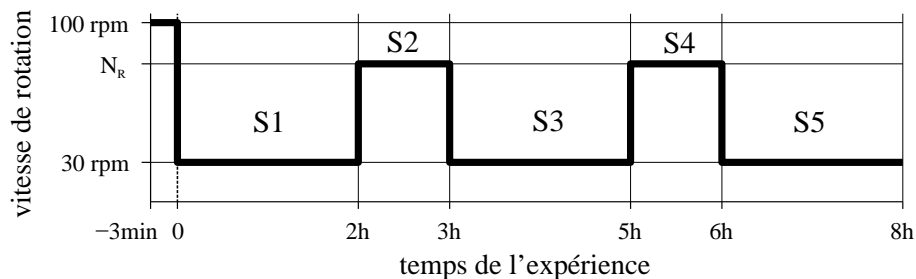


FIGURE 4.1: séquences de vitesse lors des expériences de rupture

Deux vitesses de rupture ont été expérimentées :

- expérience 1 :  $N_R = 90$  rpm,  $G_R = 280$   $s^{-1}$ ,
- expérience 2 :  $N_R = 70$  rpm,  $G_R = 190$   $s^{-1}$ .

Les grandeurs caractéristiques de l'hydrodynamique globale aux vitesses appliquées durant ces expériences sont rappelées dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1: Grandeurs globales caractéristiques de l'écoulement dans le réacteur de Taylor-Couette

$N$ (rpm)	30	70	90	100
$Ta$ (-)	$3.3 \times 10^6$	$1.8 \times 10^7$	$3.0 \times 10^7$	$3.7 \times 10^7$
$\langle \varepsilon \rangle$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-3}$ )	$5.4 \times 10^{-3}$	$37 \times 10^{-3}$	$77 \times 10^{-3}$	$106 \times 10^{-3}$
$\langle \eta \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )	116	72	60	55
$\langle G \rangle$ ( $\text{s}^{-1}$ )	75	190	280	325

## 2 Répétabilité des résultats

Chaque expérience a été effectuée deux fois. De la même manière qu'au chapitre précédent, on vérifie la répétabilité des résultats sur les deux propriétés de base : l'aire  $A$  ( $\mu\text{m}^2$ ) et le périmètre  $P$  ( $\mu\text{m}$ ), à partir desquelles sont définies un grand nombre d'autres propriétés. L'aire d'un floc est obtenue par un décompte des pixels composant son image, tandis que le périmètre est déterminé comme la moyenne des contours interne et externe de l'image (voir partie 2.3).

Tout d'abord la répétabilité est analysée sur les valeurs moyennes (moments d'ordre 1 en surface) sur la durée totale. Ensuite elle est discutée sur l'ensemble des distributions en fin de séquence 1 (période de floculation initiale) et en fin de séquence 2 (première phase de rupture). Par souci de concision la répétabilité des distributions obtenues à d'autres instants ne sera pas montrée, elle est très comparable à celle observée en fin de séquence 2.

### 2.1 Répétabilité en moyenne

La répétabilité des grandeurs moyennées (en surface) sur la population de floes, est montrée tout au long des expériences sur la figure 4.2. Les moyennes (moments d'ordre 1) en surface de l'aire,  $A_{mean}$  ( $\mu\text{m}^2$ ), et du périmètre,  $P_{mean}$  ( $\mu\text{m}$ ), obtenues au cours du temps pour les deux expériences (1 et 2) répétées (a et b) sont représentées respectivement sur les figures 4.2a et 4.2b (rappelons que le premier point expérimental correspond à la première mesure effectuée après la mise en place de la vitesse lente, faisant suite à l'étape de coagulation de 3 minutes à 100rpm, il ne s'agit donc pas d'un temps nul).

On remarque tout d'abord que les évolutions de l'aire moyenne et du périmètre moyen présentent des allures similaires au cours du séquençage. La première phase de floculation, S1, identique à l'expérience de floculation simple à  $G = 75\text{s}^{-1}$  du chapitre précédent, est caractérisée par une période de croissance rapide suivie d'une période de restructuration. Cette restructuration est absente des phases de refloculation suivantes.

Lors des phases de floculation et refloculation, des états stationnaires semblent atteints rapidement (pas d'évolution durant la deuxième heure des phases de refloculation), au contraire des phases de rupture, dont la durée d'1h ne permet pas complètement l'atteinte d'un état

stationnaire, en particulier lors de l'expérience 2 (vitesse de rupture la plus faible).

Les tableaux 4.2 et 4.3 comparent les valeurs obtenues aux différents temps caractéristiques (S1 (MG) : maximum atteint entre la phase de croissance rapide et la période de restructuration, S1 (SS) : valeur finale de la séquence 1, S2 à S5 : valeurs finales des séquences). L'incertitude pour une expérience répétée est alors évaluée comme l'écart entre les deux résultats (a et b) divisé par celui de l'expérience exploitée. Cette incertitude doit ensuite être comparée à l'écart entre les valeurs obtenues aux expériences 1 ( $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$ ) et 2 ( $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$ ) afin de vérifier que les différences obtenues entre les deux expériences de séquençage sont significatives.

On observe globalement une bonne répétabilité des expériences de rupture entre elles. La séquence S1, étant commune aux deux expériences, permet de comparer les quatre séries. Pour l'expérience 1 ( $N_R = 90 \text{ rpm}$ ,  $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$ ), les deux séries de résultats se répètent très bien même si la phase de croissance rapide présente une amplitude plus importante sur la série 1b (représentée par des carrés blancs sur la figure 4.2). Par la suite on exploitera la série 1a (carrés noirs) qui a une meilleure résolution en temps. Pour l'expérience 2 ( $N_R = 70 \text{ rpm}$ ,  $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$ ), la séquence 1 de l'expérience 2a (représentée par des ronds noirs) diffère par rapport aux trois autres essais. Dans la suite du chapitre, on exploitera les données relatives à la série 2b (ronds blancs).

Les différences de répétabilité observées sur la première séquence peuvent provenir d'une part de l'étape de coagulation initiale, qui est effectuée sur un temps court qui ne conduit pas à un état stationnaire et peut donc provoquer une variabilité de la population d'agrégats primaires ; d'autre part de l'opération de changement de vitesse qui passe de 100rpm à 30rpm sur un temps court mais relativement imprécis.

Malgré le décalage sur les valeurs moyennes durant S1, on remarque que l'expérience 2 présente une très bonne répétabilité durant S2, avec une nette différenciation des résultats par rapport à l'expérience 1.

A l'inverse la séquence S3 offre une répétabilité imparfaite malgré les états identiques en fin de S2. Ainsi le système est plus sensible à la transition de vitesse (opérée manuellement) lors de la descente que lors de la montée. Néanmoins le décalage entre les expériences 1 (a et b) et 2 (a et b) est net, avec globalement des écarts supérieurs aux incertitudes (voir tableaux 4.2 et 4.3), sauf sur la séquence 1 qui est identique.

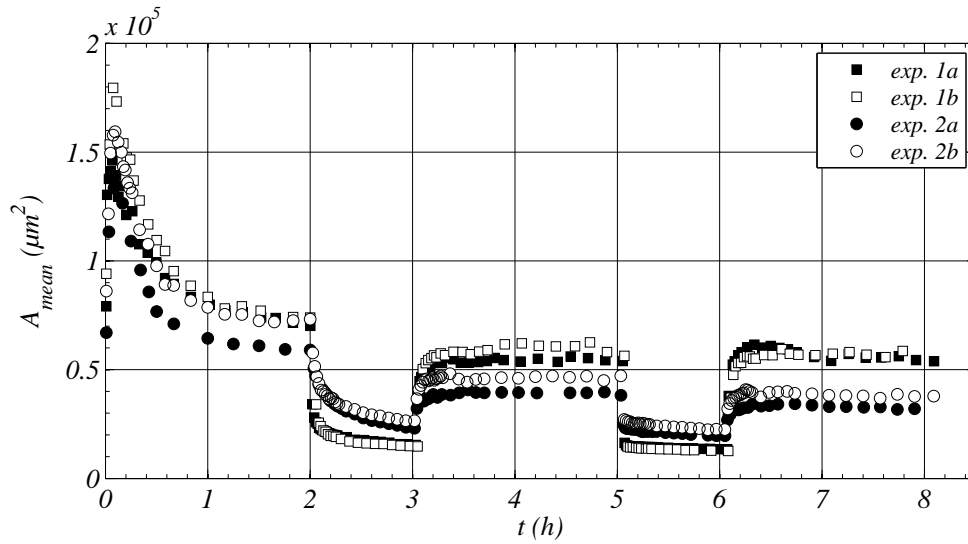
Enfin la répétition des séquences semble améliorer la répétabilité des grandeurs moyennes à l'état stationnaire : si l'on compare les séquences de refloculation, la séquence S5 semble plus répétable que la séquence S3 (incertitude réduite).

TABLE 4.2: Incertitudes sur l'aire moyenne et importance des écarts entre les expériences 1 et 2

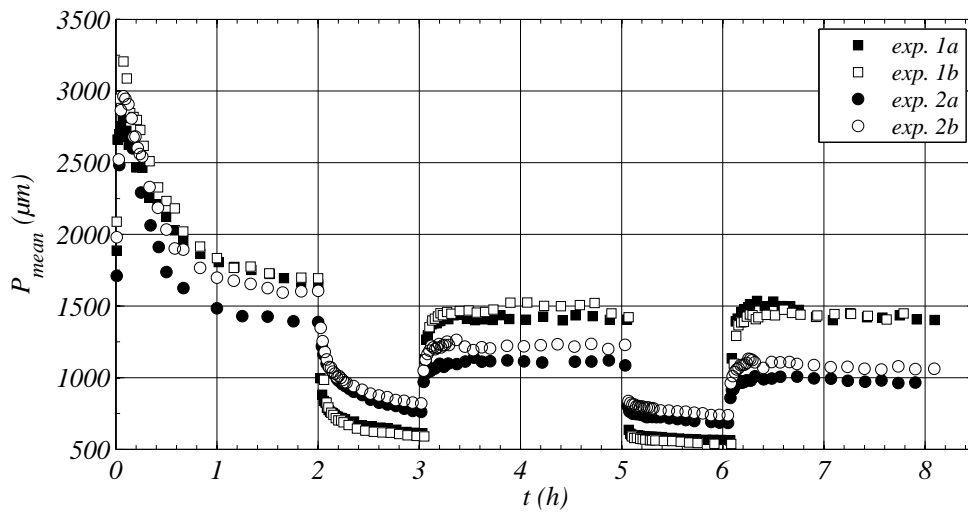
		S1 (MG)	S1 (SS)	S2	S3	S4	S5
exp. 1 a (exploitée)	$A_{mean} (\times 10^4 \mu\text{m}^2)$	15	7	1.54	5.39	1.33	5.79
exp. 1 b	$A_{mean} (\times 10^4 \mu\text{m}^2)$	18	7.39	1.47	5.63	1.26	5.68
	<b>incertitude (%)</b>	<b>20.0</b>	<b>5.6</b>	<b>-4.5</b>	<b>4.5</b>	<b>-5.3</b>	<b>-1.9</b>
exp. 2 b (exploitée)	$A_{mean} (\times 10^4 \mu\text{m}^2)$	16	7.31	2.65	4.71	2.24	3.8
exp. 2 a	$A_{mean} (\times 10^4 \mu\text{m}^2)$	13	5.89	2.31	3.82	1.96	3.43
	<b>incertitude (%)</b>	<b>-18.8</b>	<b>-19.4</b>	<b>-12.8</b>	<b>-18.9</b>	<b>-12.5</b>	<b>-9.7</b>
<b>écart de 2b par rapport à 1a (%)</b>		<b>6.7</b>	<b>4.4</b>	<b>72.1</b>	<b>-12.6</b>	<b>68.4</b>	<b>-34.3</b>

TABLE 4.3: Incertitudes sur le périmètre moyen et importance des écarts entre les expériences 1 et 2

		S1 (MG)	S1 (SS)	S2	S3	S4	S5
exp. 1 a (exploitée)	$P_{mean} (\times 10^3 \mu\text{m})$	2.8	1.64	0.61	1.395	0.56	1.39
exp. 1 b	$P_{mean} (\times 10^3 \mu\text{m})$	3.28	1.68	0.59	1.413	0.53	1.44
	<b>incertitude (%)</b>	<b>17.1</b>	<b>2.4</b>	<b>-3.3</b>	<b>1.3</b>	<b>-5.4</b>	<b>3.6</b>
exp. 2 b (exploitée)	$P_{mean} (\times 10^3 \mu\text{m})$	2.94	1.6	0.82	1.22	0.733	1.06
exp. 2 a	$P_{mean} (\times 10^3 \mu\text{m})$	2.69	1.38	0.76	1.08	0.68	0.96
	<b>incertitude (%)</b>	<b>9.3</b>	<b>-8.5</b>	<b>-13.8</b>	<b>-7.3</b>	<b>-11.15</b>	<b>-7.2</b>
<b>écart de 2b par rapport à 1a (%)</b>		<b>5.0</b>	<b>-2.4</b>	<b>34.4</b>	<b>-12.5</b>	<b>30.9</b>	<b>-23.7</b>



(a) Aire moyenne en surface



(b) Périmètre moyen en surface

FIGURE 4.2: Répétabilité des expériences de rupture : moyennes en surface de  $A$  et  $P$  au cours du temps

## 2.2 Répétabilité des distributions obtenues en fin de séquences 1 et 2

Afin d'évaluer plus précisément la répétabilité des résultats, les distributions en surface et en nombre de l'aire  $A$  et du périmètre  $P$  obtenues aux fins des séquences 1 et 2 des expériences de rupture doublées sont présentées sur les figures 4.3 à 4.6. Les carrés marquent les résultats de l'expérience 1 ( $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$ ), les ronds marquent ceux de l'expérience 2 ( $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$ ).

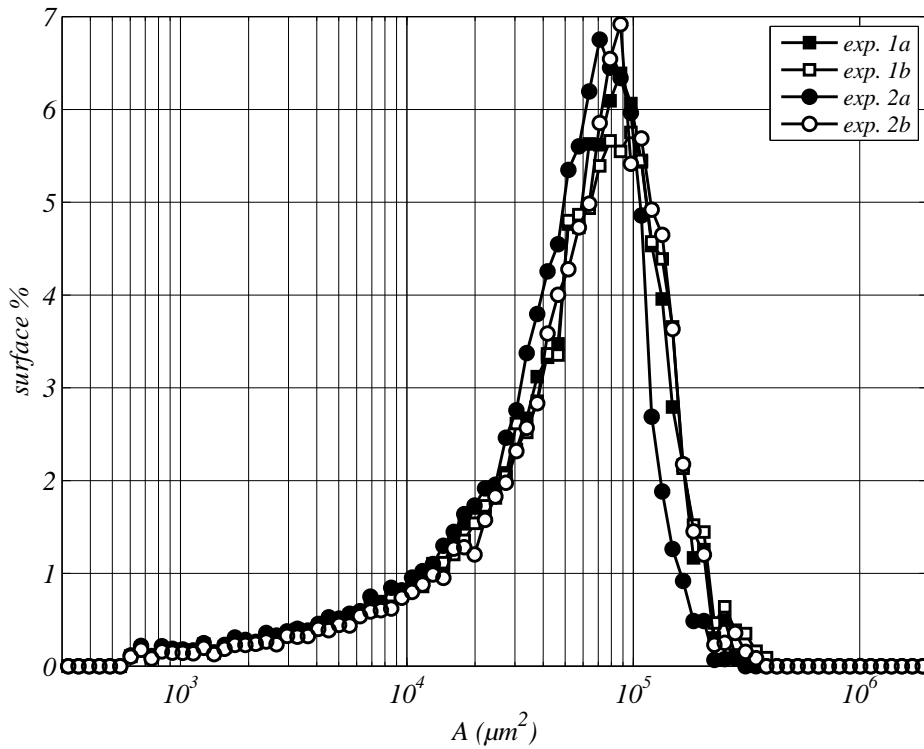
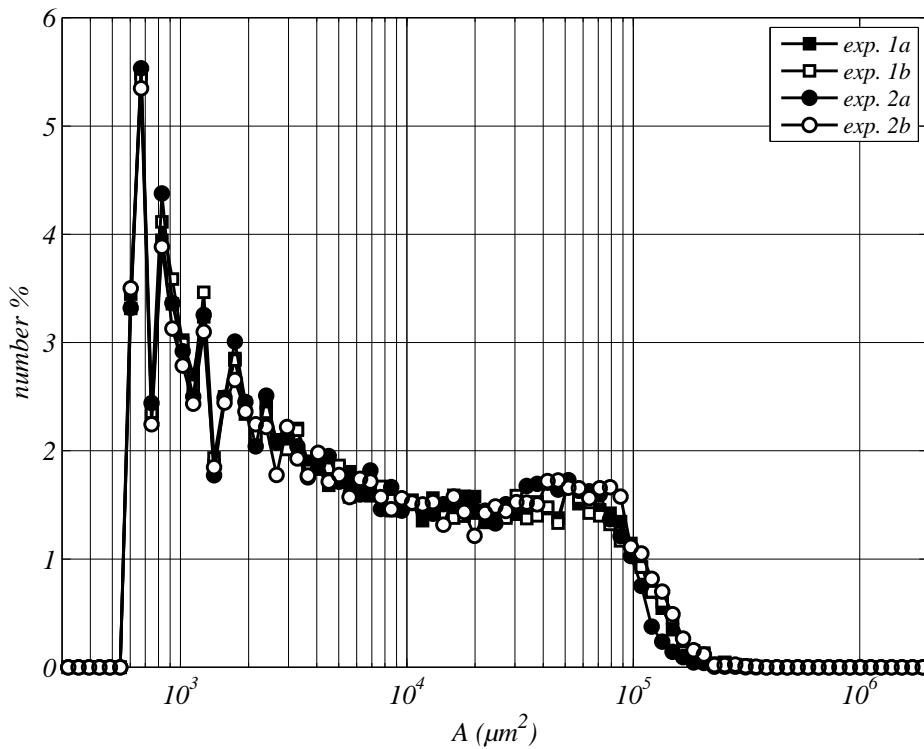
Les modes des distributions en surface et en nombre, leurs incertitudes et les écarts entre les deux expériences sont donnés dans les tableaux 4.4 et 4.5. Contrairement aux moyennes qui sont calculées sur la somme des valeurs individuelles, les modes dépendent de la construction des distributions. Les écarts sur les modes obtenus entre deux expériences répétées (a et b) peuvent donc être nuls ou représentatifs de la largeur d'une ou deux classes. Par ailleurs, la répétabilité des distributions tracées en échelle logarithmique doit elle-même être évaluée en échelle logarithmique. Pour cette raison les incertitudes présentées dans les tableaux 4.4 et 4.5 sont calculées sur les logarithmes des modes, de même que les écarts entre les expériences 1 et 2.

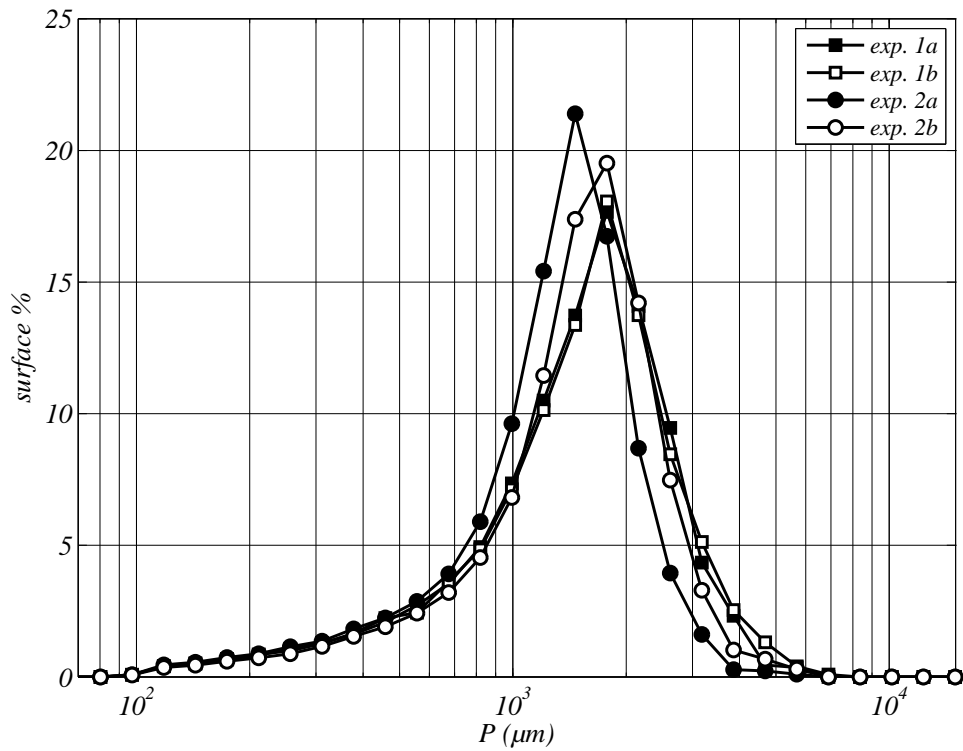
Tout d'abord on peut remarquer que les distributions en surface sont monomodales tandis que les distributions en nombre sont bimodales, comme vu au chapitre précédent. Les distributions en nombre possèdent un pic persistant vers les plus petites tailles (qui disparaît sur la représentation en surface), indiquant la présence d'agrégats primaires, et un pic vers les grandes tailles (celles représentées par les distributions en surface) qui est celui qui subit les évolutions. C'est le mode correspondant aux grandes tailles qui est relevé dans les tableaux 4.4 et 4.5.

Dans un premier temps, concernant la fin de la séquence 1 (figures 4.3 et 4.4), on s'intéresse à la répétabilité des quatre séries entre elles. Les trois séries 1a, 1b et 2b présentent une bonne répétabilité des distributions en surface et en nombre. Comme on pouvait s'y attendre d'après les résultats analysés précédemment sur les moyennes, on retrouve sur les distributions en surface un décalage visible entre la courbe relative à l'expérience 2a et les autres courbes. Sur toutes les distributions, la hauteur du pic représentatif des grandes tailles fluctue légèrement d'une série à l'autre, en particulier sur les distributions en nombre du périmètre (figure 4.4b), mais la position du pic (le mode) est la même, ce qui confirme une bonne répétabilité des résultats.

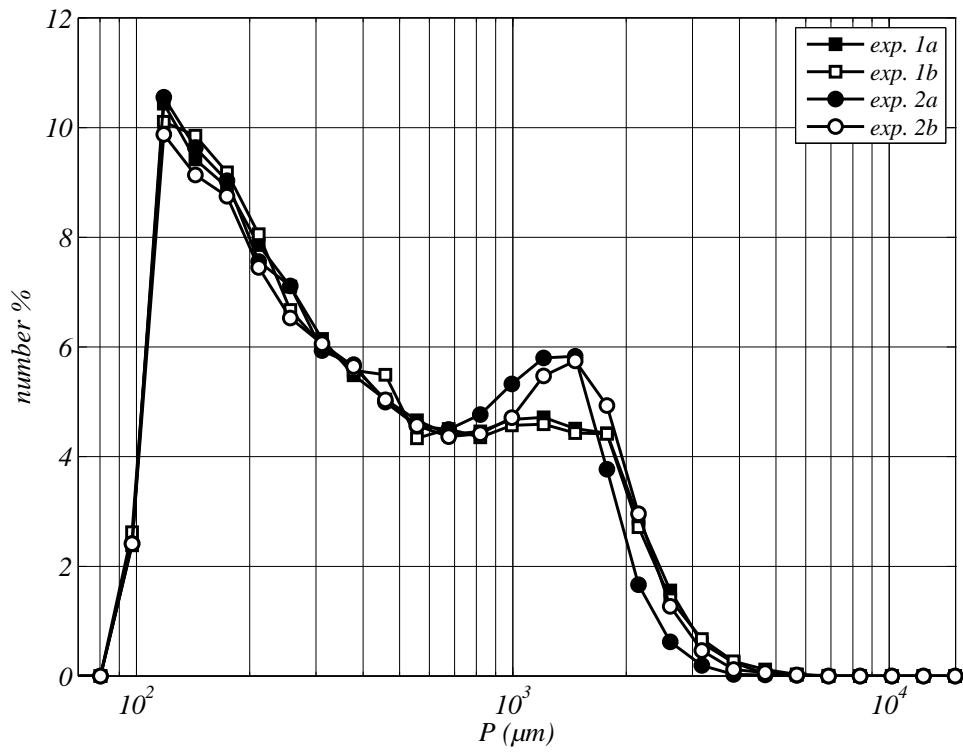
Concernant la fin de la séquence 2 (figure 4.5 et 4.6), les distributions en nombre comme en surface de l'aire et du périmètre sont très bien superposées deux à deux. Ainsi la répétabilité est très bonne sur les séquences de rupture, même avec des états initiaux légèrement différents. On peut noter que la différenciation de l'expérience 2 par rapport à l'expérience 1 n'est pas aussi remarquable sur les valeurs des modes obtenus en fin de séquence 2 (tableaux 4.4 et 4.5) qu'elle l'est sur les valeurs moyennes (tableaux 4.2 et 4.3) car les valeurs des modes dépendent des classes sur lesquelles sont construites les distributions.

Par souci de concision, la répétabilité des distributions n'est pas montrée pour d'autres temps. Elle est aussi bonne que celle montrée en fin de séquence 2.

(a) Distributions en surface de  $A$ (b) Distributions en nombre de  $A$ FIGURE 4.3: Répétabilité : distributions de  $A$  en fin de séquence 1



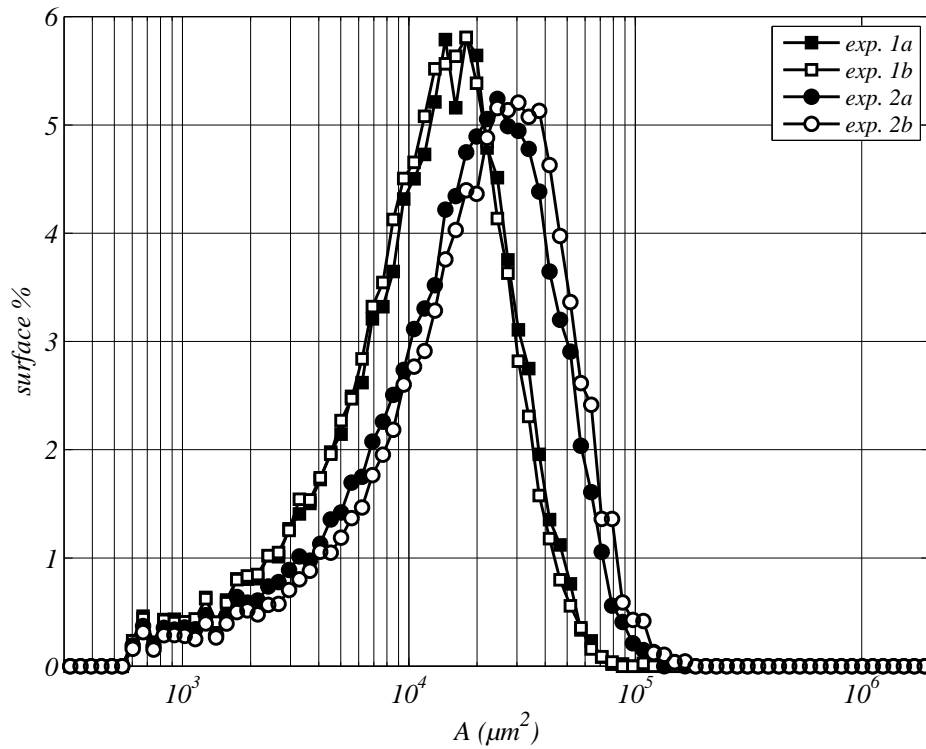
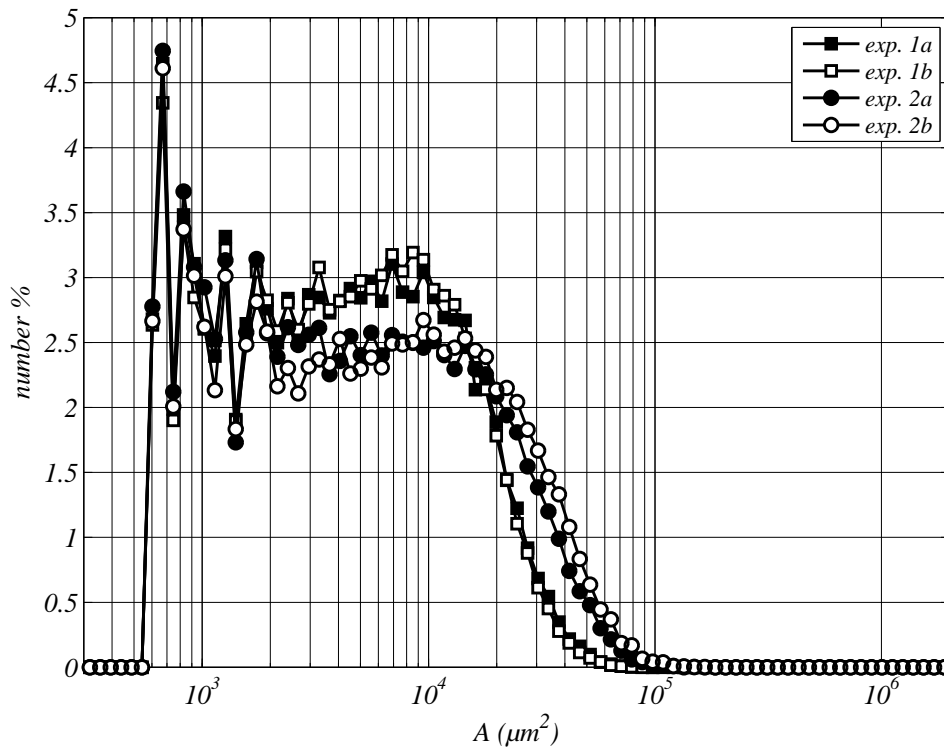
(a) Distributions en surface de  $P$

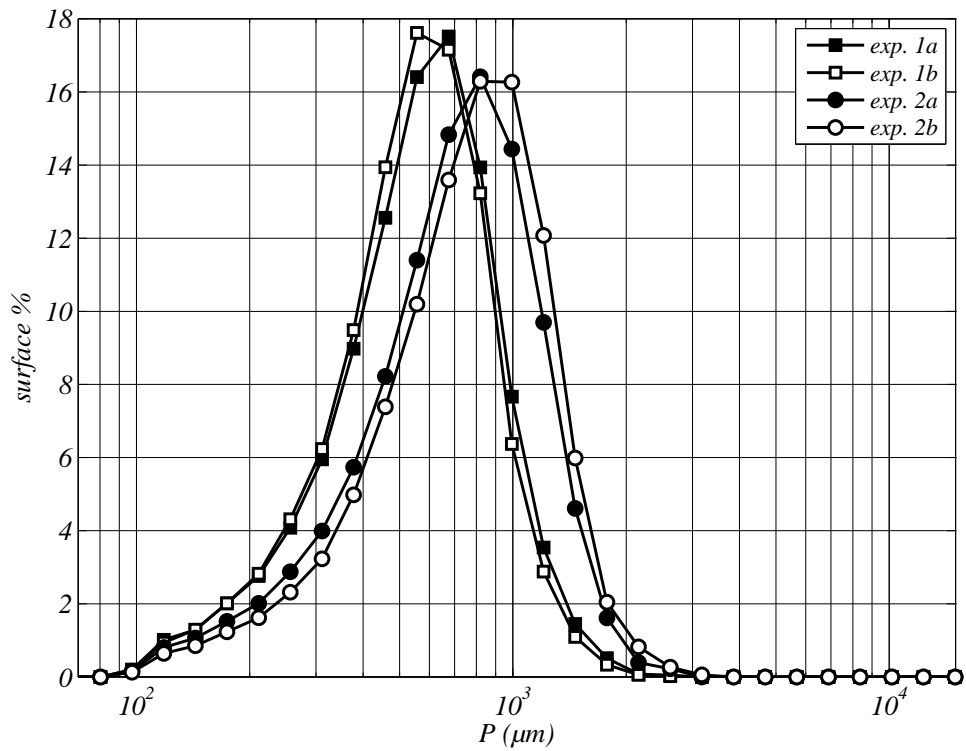


(b) Distributions en nombre de  $P$

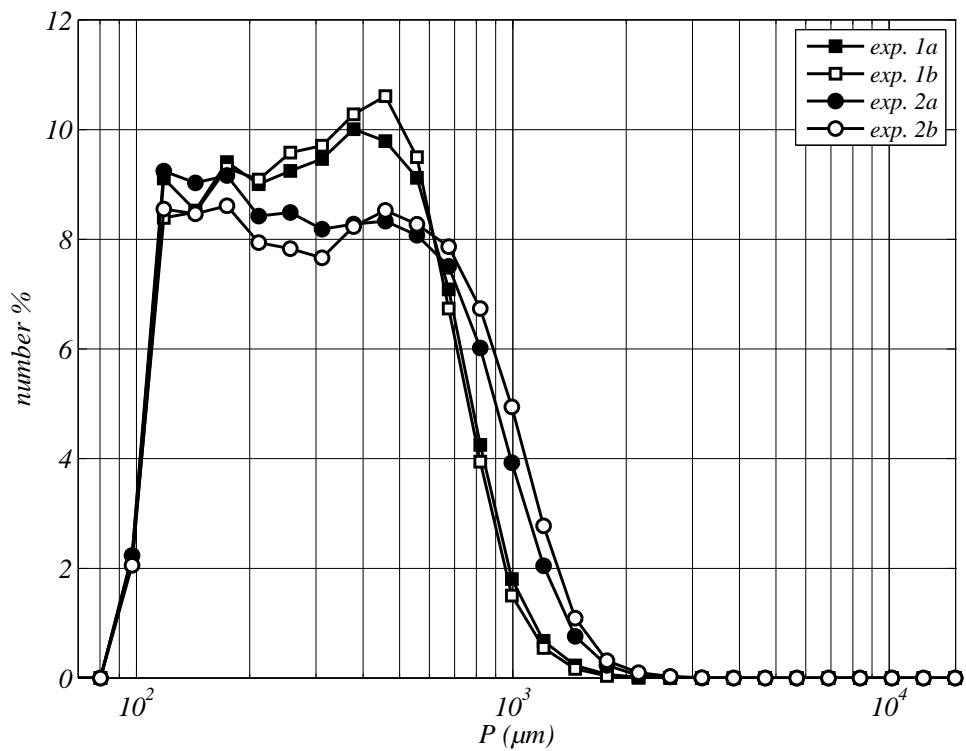
FIGURE 4.4: Répétabilité : distributions de  $P$  en fin de séquence 1



(a) Distributions en surface de  $A$ (b) Distributions en nombre de  $A$ FIGURE 4.5: Répétabilité : distributions de  $A$  en fin de séquence 2



(a) Distributions en surface de  $P$



(b) Distributions en nombre de  $P$

FIGURE 4.6: Répétabilité : distributions de  $P$  en fin de séquence 2

La répétabilité des résultats étant vérifiée, on peut procéder à leur interprétation.

TABLE 4.4: Incertitudes sur les modes des distributions de l'aire et importance des écarts entre les expériences 1 et 2

		Modes en surface		Modes en nombre	
		S1	S2	S1	S2
exp. 1 a (exploitée)	$A_{mode} (\times 10^4 \mu\text{m}^2)$	8.78	1.45	5.17	0.69
exp. 1 b	$A_{mode} (\times 10^4 \mu\text{m}^2)$	9.76	1.79	5.17	0.85
	écart (%)	11.2	23.6	0.0	23.6
	<b>incertitude logarithmique (%)</b>	<b>0.9</b>	<b>2.2</b>	<b>0.0</b>	<b>2.4</b>
exp. 2 b (exploitée)	$A_{mode} (\times 10^4 \mu\text{m}^2)$	8.78	3.04	4.65	0.95
exp. 2 a	$A_{mode} (\times 10^4 \mu\text{m}^2)$	7.10	2.46	5.17	1.05
	écart (%)	-19.1	-19.1	11.2	11.1
	<b>incertitude logarithmique (%)</b>	<b>-1.9</b>	<b>-2.1</b>	<b>1.0</b>	<b>1.2</b>
<b>écart (logarithmique) de 2b par rapport à 1a (%)</b>		<b>0.0</b>	<b>7.7</b>	<b>-1.0</b>	<b>3.6</b>

TABLE 4.5: Incertitudes sur les modes des distributions du périmètre et importance des écarts entre les expériences 1 et 2

		Modes en surface		Modes en nombre	
		S1	S2	S1	S2
exp. 1 a (exploitée)	$P_{mode} (\times 10^3 \mu\text{m})$	1.78	0.68	1.21	0.38
exp. 1 b	$P_{mode} (\times 10^3 \mu\text{m})$	1.78	0.56	1.21	0.46
	écart (%)	0.0	-17.6	0.0	21.5
	<b>incertitude logarithmique (%)</b>	<b>0.0</b>	<b>-3.0</b>	<b>0.0</b>	<b>3.3</b>
exp. 2 b (exploitée)	$P_{mode} (\times 10^3 \mu\text{m})$	1.47	0.82	1.47	0.46
exp. 2 a	$P_{mode} (\times 10^3 \mu\text{m})$	1.78	0.82	1.47	0.46
	écart (%)	-21.4	0.0	0.0	0.0
	<b>incertitude logarithmique (%)</b>	<b>-2.7</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
<b>écart (logarithmique) de 2b par rapport à 1a (%)</b>		<b>-2.7</b>	<b>2.9</b>	<b>2.7</b>	<b>3.2</b>

### 3 Evolution des grandeurs cumulées : nombre, aire et périmètre

Les résultats peuvent être analysés tout d'abord en termes de grandeurs totales : nombre, périmètre et aire. Il s'agit des grandeurs cumulées sur tous les flocs détectés lors d'une mesure. Le nombre d'images acquises par mesure est constant au cours d'une expérience et la concentration en solide n'évolue pas (pas de sédimentation), ainsi la masse de l'échantillon mesuré est conservée au cours du temps. Cependant, lors de l'exploitation de l'analyse d'images, seules les images de flocs composées de 10 pixels ou plus sont considérées afin de garantir une caractérisation pertinente de leur forme (voir chapitre 2). Une partie de la masse de l'échantillon observé est donc filtrée, c'est-à-dire éliminée des résultats.

L'évolution des grandeurs totales, cumulées sur l'ensemble des images de flocs, est représentée sur la figure 4.7, puis l'évolution des grandeurs cumulées sur les flocs dont les images sont composées de 10 pixels ou plus est représentée sur la figure 4.8.

#### 3.1 Effet du filtre

Au cours du chapitre 3, on a montré que l'élimination des images de flocs composées de moins de 10 pixels n'avait pas d'impact sur l'interprétation de l'évolution des grandeurs cumulées. Néanmoins les expériences de séquençage du présent chapitre mettent en oeuvre la rupture, et donc la production de plus petits flocs. Il est donc important de vérifier que ce

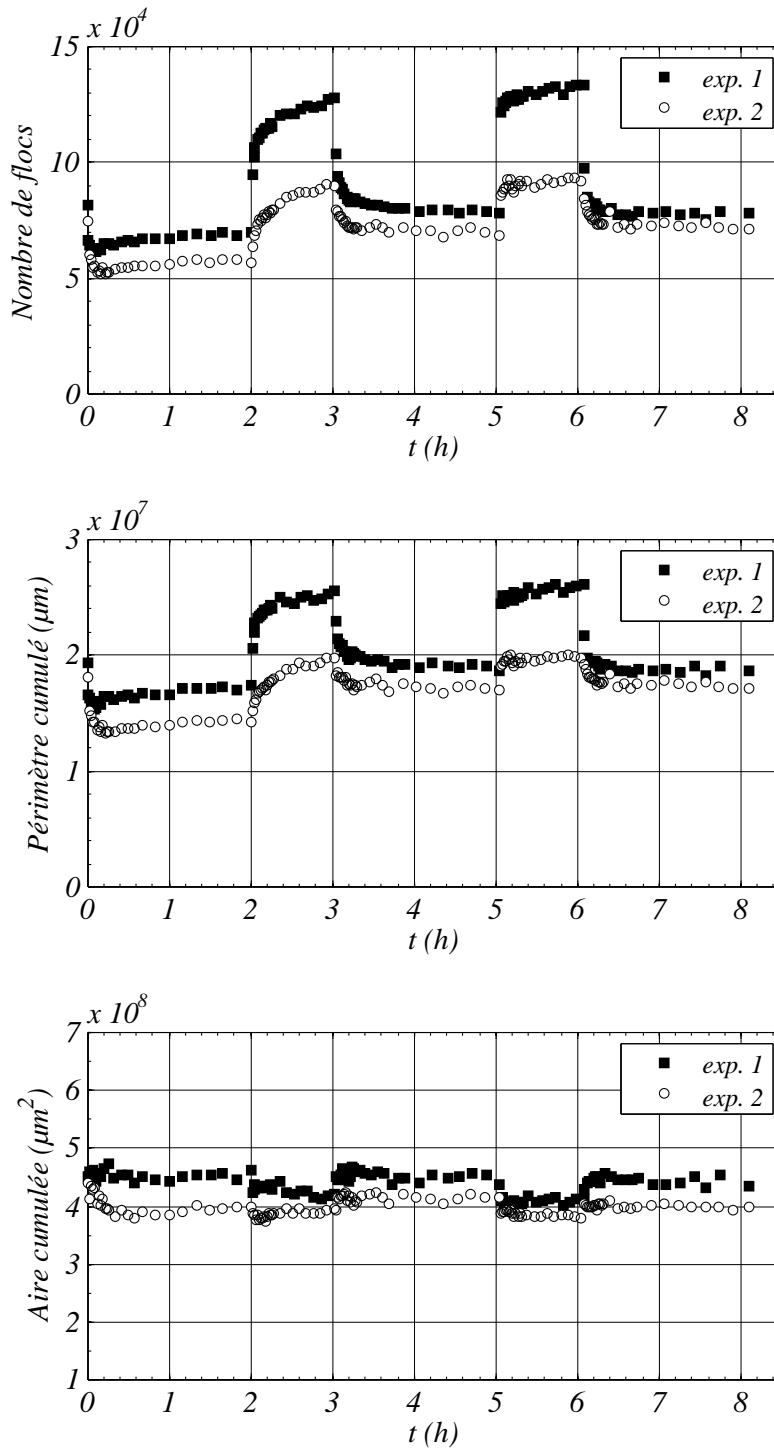


FIGURE 4.7: Grandeurs cumulées sur l'ensemble des floccs détectés.

## 3.1 Effet du filtre

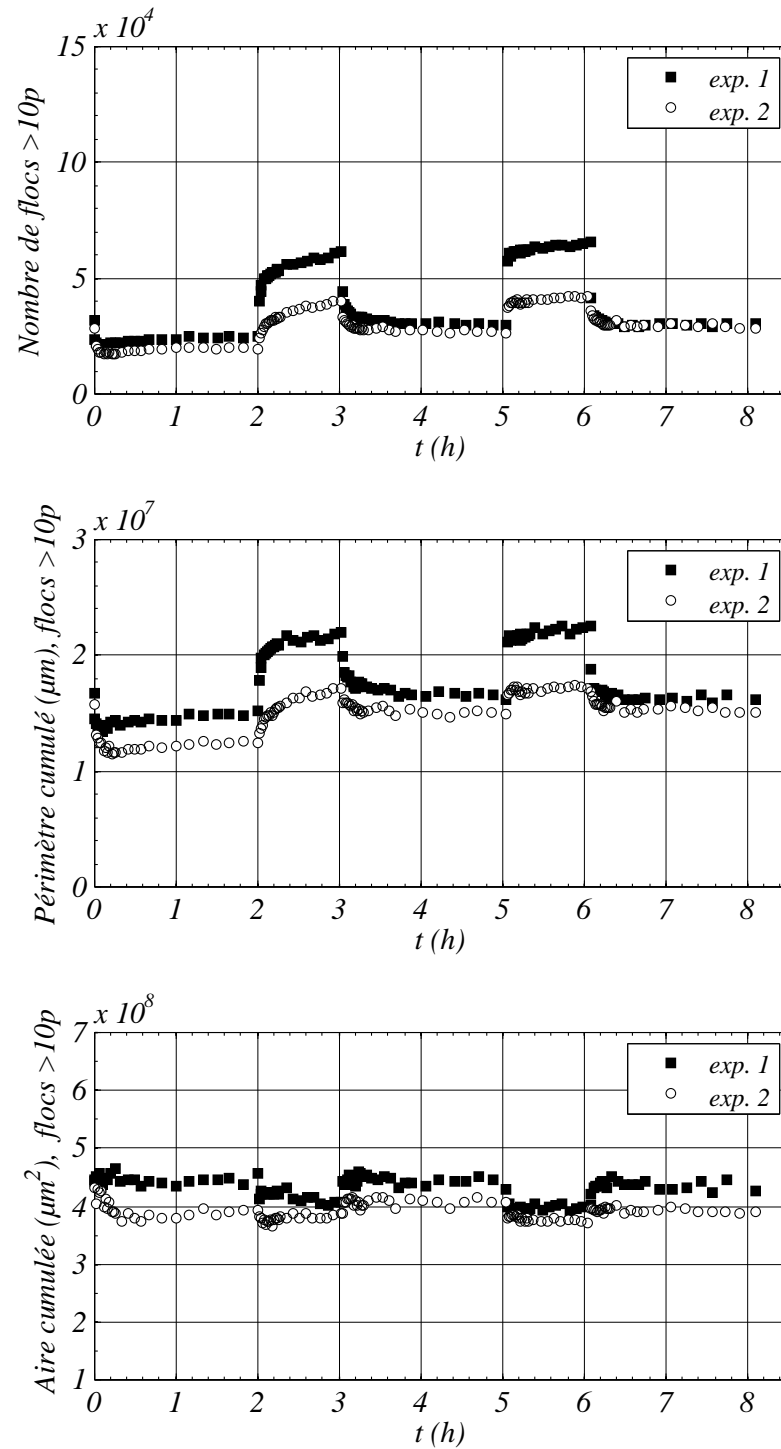


FIGURE 4.8: Grandeurs cumulées sur les floccs représentés par plus de 10 pixels

filtrage ne nuit pas aux résultats concernant les phases de rupture.

Le filtrage affecte surtout le nombre de floccs considérés. Selon les mesures, entre 50 et 65 % des régions détectées sont éliminées. Parmi ces dernières il existe des pixels isolés, c'est-à-dire du bruit de mesure, ainsi que des petits floccs. Le nombre de zones éliminées se situe entre  $4 \times 10^4$  et  $5.5 \times 10^4$  au cours des phases d'agrégation, et entre  $5 \times 10^4$  et  $7 \times 10^4$  au cours des phases de rupture. Ainsi, une partie des produits de la rupture de floccs (antérieurement visibles, c'est-à-dire  $> 10$  pixels), se situe sous le seuil des 10 pixels et disparaît des résultats. L'échantillon analysé, constitué des floccs représentés par 10 pixels ou plus, ne représente pas une masse constante d'une séquence à l'autre.

Néanmoins, puisque les zones éliminées sont inférieures à 10 pixels, l'aire cumulée est très peu modifiée par le filtrage (réduction  $< 5\%$ ). Le périmètre cumulé est réduit de 12 à 15 %.

Bien que la masse ne soit pas strictement conservée, il est flagrant que les évolutions des grandeurs totales calculées sur les données filtrées et non filtrées sont qualitativement très similaires, tant au cours des séquences de rupture qu'au cours des séquences d'agrégation. Le filtre n'a donc pas d'influence significative sur l'évolution des grandeurs cumulées au cours du séquençage. On peut les interpréter en analysant les graphes de la figure 4.8 qui concernent les données filtrées, exploitées pour tous les résultats suivants.

### 3.2 Interprétation

Les grandeurs totales peuvent être interprétées de la manière suivante :

- Une augmentation du nombre de floccs résulte de la prépondérance de la rupture par rapport à l'agrégation, tandis qu'une réduction du nombre de floccs résulte de la prépondérance des phénomènes d'agrégation par rapport aux phénomènes de rupture.
- De la même manière, une augmentation du périmètre total résulte de la prépondérance de la rupture, tandis qu'une réduction indique la prépondérance de l'agrégation, ou une restructuration significative.
- Une augmentation (resp. une réduction) de l'aire totale apparente, qui est l'équivalent bidimensionnel d'un volume apparent, résulte d'une augmentation de la porosité (resp. une compaction), si la masse est conservée.

Afin de quantifier l'évolution des grandeurs cumulées au cours du séquençage, le tableau 4.6 donne les rapports des valeurs aux états finaux de deux séquences successives.

Les différentes séquences apparaissent très distinctement sur les évolutions du nombre et du périmètre cumulé (deux premiers graphes de la figure 4.8). En particulier, les deux séquences de rupture (entre 2h et 3h puis entre 5h et 6h) produisent comme attendu un nombre et un périmètre cumulé plus importants que les séquences d'agrégation. L'effet de la rupture est plus important lorsque les contraintes hydrodynamiques appliquées pour la rupture sont plus fortes,

TABLE 4.6: Rapports des grandeurs cumulées aux états finaux de deux séquences successives.

	S2/S1	S3/S2	S4/S3	S5/S4
Rapports des nombres				
exp. 1	2.49	0.49	2.20	0.46
exp. 2	2.03	0.66	1.58	0.68
Rapports des périmètres cumulés				
exp. 1	1.47	0.75	1.38	0.72
exp. 2	1.38	0.87	1.16	0.87
Rapports des aires cumulées				
exp. 1	0.91	1.09	0.90	1.10
exp. 2	0.98	1.07	0.92	1.04

et il est moins important au deuxième cycle qu'au premier, dans les deux cas (voir tableau 4.6).

Sur l'évolution de l'aire cumulée la distinction entre les cinq phases peut aussi être faite même si elle est moins flagrante. L'aire cumulée est plus faible lors des phases de rupture. Ce n'est pas l'effet du filtre : bien que, comme vu plus haut, un plus grand nombre de floes soient filtrés lors des phases de rupture, une réduction de l'aire cumulée lors des phases d'agrégation apparaît aussi sans filtrage. On peut interpréter physiquement ce décalage par une moindre porosité des floes issus de la rupture. Néanmoins il pourrait aussi s'agir d'un biais de mesure, lié à une moins bonne capture des images de petits floes (indépendamment du seuil de 10 pixels).

Enfin, on retrouve lors de la première séquence (floculation initiale) la phase de croissance rapide, ici marquée par une réduction importante du nombre de floes et de leur périmètre cumulé. Dans le cas de l'expérience 2, l'aire cumulée subit une décroissance au début de la séquence 1, comme observé lors de l'expérience correspondante présentée au chapitre 3. On peut interpréter cette décroissance comme une compaction de la structure interne des floes au cours de leur croissance. Ce phénomène n'est pas visible dans le cas de l'expérience 1, en lien avec la variabilité observée précédemment sur la phase de croissance rapide (partie 2.1).



L'analyse des résultats se concentre par la suite sur le rayon de giration comme caractéristique de taille, et la circularité comme caractéristique de forme. Ces grandeurs ont été sélectionnées au chapitre précédent grâce à une analyse en composantes principales. Pour rappel (voir les définitions au chapitre 2), le rayon de giration est calculé comme la distance moyenne (des pixels constituant l'image du floc) au barycentre de chaque floc. La circularité compare le périmètre mesuré de l'image du floc au périmètre du disque de même aire que l'image. La circularité s'éloigne donc de 1 lorsque la forme du contour s'éloigne du cercle, soit par sa forme globale (on a montré au chapitre précédent que cette dernière évolue peu au cours des expériences), soit par la présence de concavités, soit à une échelle plus locale par la présence d'irrégularités de surface.

## 4 Evolution des moyennes en surface du rayon de giration et de la circularité au cours du séquençage

Dans un premier temps l'évolution des propriétés moyennes (en surface) est étudiée au cours des 5 séquences des expériences de rupture. Les figures 4.9 et 4.10 représentent respectivement l'évolution du rayon de giration moyen,  $Rg_{mean}$  ( $\mu\text{m}$ ), et celle de la circularité moyenne,  $Ci_{mean}$  (-), au cours du séquençage.

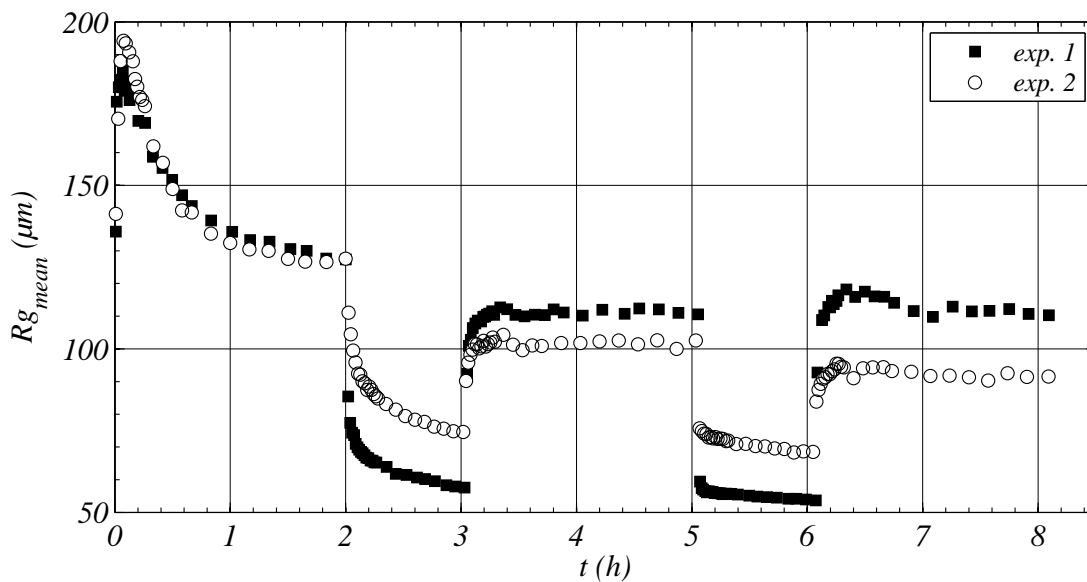


FIGURE 4.9: Evolution de  $Rg_{mean}$  au cours des expériences de rupture.

Les évolutions des moyennes en surface  $Rg_{mean}$  et  $Ci_{mean}$  présentent des allures opposées. Les allures respectives sont les mêmes pour les expériences 1 et 2 mais avec une amplitude de variation plus importante pour l'expérience 1 (pour laquelle l'écart entre la vitesse de rupture

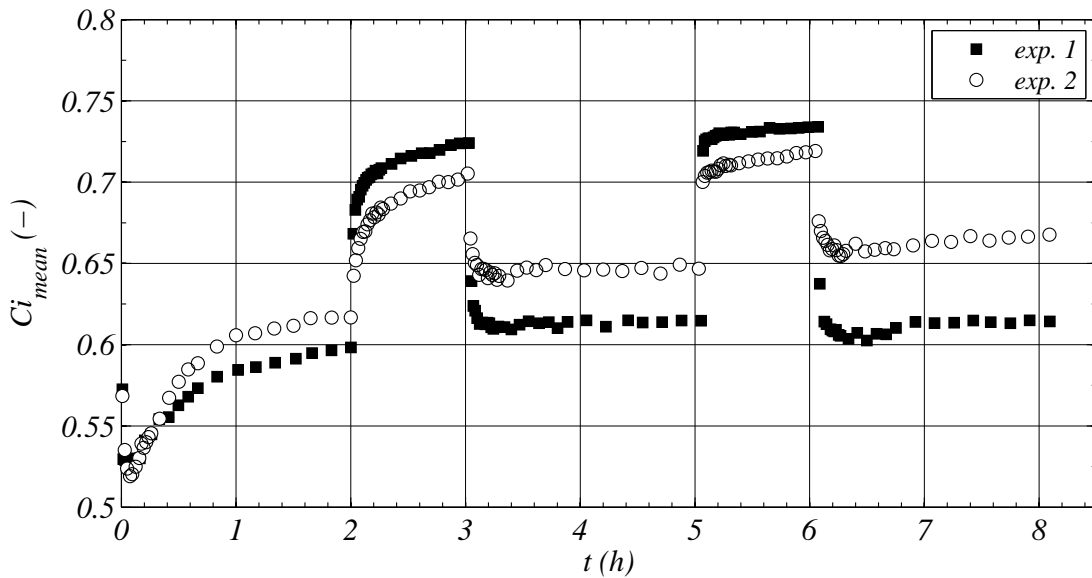


FIGURE 4.10: Evolution de  $Ci_{mean}$  au cours des expériences de rupture.

et la vitesse de floculation est le plus important). Les valeurs de  $Rg_{mean}$  et  $Ci_{mean}$  obtenues à la fin de chaque séquence sont données dans les tableaux 4.7 et 4.8 ainsi que les écarts entre les valeurs obtenues aux deux expériences.

### Séquence S1 : croissance et restructuration

La première séquence de l'expérience, S1, est identique à l'expérience de floculation à  $G = 75 \text{ s}^{-1}$  présentée au chapitre précédent. L'évolution des moyennes est donc similaire.  $Rg_{mean}$  subit une rapide et importante augmentation lors d'une première phase de croissance, puis une réduction très significative sur un temps plus long lors d'une phase de restructuration. On a vu au chapitre précédent que des phénomènes de rupture se produisent pendant cette période, caractérisée par une augmentation du nombre total et du périmètre cumulé. Symétriquement,  $Ci_{mean}$  subit une vive réduction puis une réaugmentation.

Au terme des deux heures l'état stationnaire est quasiment atteint (d'après les résultats du chapitre précédent). On remarque que, bien que les mesures de  $Rg_{mean}$  des expériences 1 et 2 soient identiques, celles de  $Ci_{mean}$  sont légèrement différentes (voir tableaux 4.7 et 4.8). L'écart de 3.2% entre les valeurs de  $Ci_{mean}$  à la fin des séquences 1 peut être considéré comme une incertitude. Ainsi les différences des valeurs de  $Ci_{mean}$  obtenues au cours des expériences 1 et 2 doivent être considérées avec prudence. Les rapports caractéristiques présentés par les équations 4.3 et 4.4 permettront une comparaison quantitative plus sûre.

**Séquences S2 et S4 : rupture**

L'augmentation des contraintes hydrodynamiques entraîne la rupture des floccs, caractérisée par une forte réduction de la taille moyenne  $Rg_{mean}$  ainsi qu'une importante augmentation de la circularité  $Ci_{mean}$  (voir les relevés des valeurs dans les tableaux 4.7 et 4.8).

Après 1 h l'état stationnaire de S2 n'est pas atteint tandis que dans la même durée, les moyennes  $Rg_{mean}$  et  $Ci_{mean}$  au cours de la deuxième séquence de rupture, S4, sont proches de la stabilisation. La cinétique de la rupture est beaucoup plus rapide lors du deuxième cycle. Ainsi dès la première mesure de S4, c'est-à-dire en moins d'une minute, on retrouve les valeurs de  $Rg_{mean}$   $Ci_{mean}$  finales de S2 qui avaient été atteintes après 1h : les valeurs moyennes suggèrent que la population de flocculi issus de la rupture S2 est régénérée immédiatement après l'application des conditions de rupture de la séquence S4. La structuration par l'hydrodynamique se poursuit alors pour atteindre une taille moyenne légèrement inférieure à celle de S2 et une circularité légèrement supérieure. Une prolongation des séquences de rupture aurait peut-être mené à des états stationnaires de S2 et S4 identiques en moyenne.

La différence entre les expériences 1 et 2 est nette en ce qui concerne les tailles produites par la rupture (l'expérience 2 forme des produits de rupture près de 30% plus gros que l'expérience 1), mais pas en ce qui concerne les circularités.

**Séquences S3 et S5 : refloculation**

Lors de ces séquences on fait flocculer des flocculi issus de la rupture de gros floccs, ces flocculi sont plus gros que la population d'agrégats primaires qui constitue la condition initiale de la séquence 1. Par conséquent, lors de S3 et S5 l'évolution montrée par les figures 4.9 et 4.10 n'est pas la même que pendant S1. La croissance est rapide mais beaucoup plus modérée,  $Rg_{mean}$  atteint une valeur finale inférieure à la valeur finale de S1 (irréversibilité caractérisée par  $RF$ , voir équation 4.2 et tableau 4.7). L'allure des phases de refloculation ne présente pas de restructuration comparable à S1, mais une stabilisation relativement rapide de  $Rg_{mean}$ . Simultanément, la circularité moyenne diminue puis se stabilise à la même allure.

Un état stationnaire semble atteint dès environ 30 minutes pour S3, un temps légèrement plus long pour S5. Les tailles issues de la refloculation sont plus importantes lors de l'expérience 1 que lors de l'expérience 2 car les populations initiales sont composées de plus petits agrégats (flocculi issus de S2 et S4), qui permettent une croissance plus importante (on peut imaginer de manière simplifiée, que pour une taille donnée, un flocc composé de plus petites particules contient plus de points de contact et donc possède une meilleure cohésion).

Dans le cas de l'expérience 1 se distingue une phase de restructuration légère durant S5. Le phénomène de croissance puis rupture et restructuration ne peut se produire que lorsque la

population initiale est assez petite.

L'état final de S5 semble identique à S3 dans le cas de l'expérience 1 tandis que dans le cas de l'expérience 2 les agrégats issus de S5 sont encore plus petits et plus circulaires que ceux issus de S3.

Les phases S1, S3 et S5 diffèrent par leur population initiale : pour la première il s'agit des agrégats primaires, pour les deux suivantes il s'agit de flocculi produits par les phases de rupture S2 et S4, qui elles-mêmes ne sont pas appliquées aux mêmes populations (flocs d'agrégats primaires pour S2, flocculi pour S5).

L'influence des caractéristiques de la population initiale est évidente mais pas triviale à interpréter : d'une part en termes de probabilité de rencontre, les agrégats plus petits sont nécessairement plus nombreux (système fermé) donc ont plus de chances de s'agréger, d'où une évolution rapide au début des phases d'agrégation. Puis la probabilité de rencontre décroît car l'agrégation provoque une raréfaction, de plus l'efficacité de collision décroît avec la taille, d'où un ralentissement de la croissance. Suite à cette étape de croissance, on observe soit une restructuration comme lors de S1, caractérisée par une réduction des tailles, durant laquelle des phénomènes de rupture (observés au paragraphe 3.2) sont accompagnés de réagrégation dans des configurations plus stables (moins sujettes à la rupture, plus cohésives, plus denses), soit une stabilisation comme lors de S3 et S5. Cette stabilisation sans restructuration montre que les flocculi formés sont déjà structurés. Les flocculi issus des phases de rupture, plus gros que les agrégats primaires, ne permettent pas la formation (transitoire) de flocculi gros et complexes, sujets à la restructuration.

### ***Caractérisation quantitative des cycles de rupture et refloculation***

Les deux cycles de rupture et refloculation permettent d'évaluer le facteur de résistance  $SF$  (*strength factor*) et le facteur de recouvrement  $RF$  (*recovery factor*) définis par François [François, 1987]. Ils sont calculés avec les valeurs finales de  $Rg_{mean}$  (qui ne sont pas exactement les valeurs aux états stationnaires, pour les phases de rupture). En notant respectivement les valeurs moyennes issues d'une phase d'agrégation, de la phase de rupture consécutive, et de la phase d'agrégation suivante :  $Rg_{A1}$ ,  $Rg_R$  et  $Rg_{A2}$ , on calcule  $SF$  et  $RF$  selon les équations suivantes.

$$SF = \frac{Rg_R}{Rg_{A1}} \quad (4.1)$$

$$RF = \frac{Rg_{A1} - Rg_R}{Rg_{A2} - Rg_R} \quad (4.2)$$

Le tableau 4.7 recense les valeurs finales de  $Rg_{mean}$  de chaque séquence et les valeurs de  $SF$  et  $RF$  calculées pour les deux séquences de rupture.

De plus, on peut définir des facteurs similaires  $F1$  et  $F2$  calculés avec les valeurs de circularité :

$$F1 = \frac{Ci_R}{Ci_{A1}} \quad (4.3)$$

$$F2 = \frac{Ci_{A1} - Ci_R}{Ci_{A2} - Ci_R} \quad (4.4)$$

Le tableau 4.8 recense les valeurs finales de  $Ci_{mean}$  de chaque séquence et les valeurs de  $F1$  et  $F2$  calculées pour les deux séquences de rupture.

Le facteur  $SF$  caractérise la résistance à la rupture tandis que  $RF$  caractérise la réversibilité de l'agrégation après rupture, en termes de taille moyenne. Le facteur  $F1$  caractérise la compaction (au sens de l'augmentation de la circularité) tandis que  $F2$  caractérise la réversibilité du changement de forme.

Entre le premier et le deuxième cycle de rupture, la résistance à la rupture ( $SF$ ) est augmentée (le taux de réduction de taille est moindre), tandis que la compaction est très légèrement réduite. Sur la taille comme sur la forme, la réversibilité des valeurs moyennes est améliorée par le deuxième cycle.

De manière tout à fait logique,  $SF$  est plus important pour l'expérience 2 que pour l'expérience 1 : les floccs résistent mieux à la rupture lorsque les conditions hydrodynamiques sont plus douces. Aussi,  $F1$  est plus grand pour l'expérience 1 que pour l'expérience 2 : la compaction est plus importante lorsque les contraintes hydrodynamiques sont plus fortes.

Le deuxième cycle de l'expérience 1 est réversible en moyenne, celui de l'expérience 2 ne l'est pas.

TABLE 4.7: Etude de la réversibilité sur les  $Rg$  moyens

	exp. 1 $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$	exp. 2 $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$	
	Valeurs de $Rg_{mean}$ ( $\mu\text{m}$ ) en fin de séquence		écart (%)
S1	127	128	0.2
S2	58	75	29.6
S3	110	103	-6.9
S4	54	69	27.6
S5	110	92	-17.0
	Rapports caractéristiques		
SF (S2)	0.45	0.58	
SF (S4)	0.49	0.67	
RF (S2)	0.75	0.53	
RF(S4)	1.00	0.68	

TABLE 4.8: Etude de la réversibilité sur les  $C_i$  moyennes

	exp. 1 $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$		exp. 2 $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$
	Valeurs de $C_{i_{mean}}$ (-) en fin de séquence		
			écart (%)
S1	0.60	0.62	3.2
S2	0.72	0.71	-2.6
S3	0.61	0.65	5.2
S4	0.73	0.72	-2.0
S5	0.61	0.67	8.7
	Rapports caractéristiques		
F1 (S2)	1.21	1.14	
F1 (S4)	1.19	1.11	
F2 (S2)	0.87	0.66	
F2(S4)	1.00	0.71	

## 5 Distributions en surface et en nombre de $R_g$ et $C_i$

Les distributions permettent de représenter graphiquement la diversité de la population. Dans cette partie les distributions obtenues à la fin de chaque séquence sont représentées en surface et en nombre. La représentation pondérée par la surface accorde plus de poids aux floccs de taille importante, ainsi elle n'est pas significativement affectée par la non prise en compte des images de floccs inférieures à 10 pixels, et de manière générale elle permet de compenser l'augmentation de l'erreur commise lors de l'analyse d'images de floccs de taille réduite. Les distributions en nombre sont donc tracées en complément des distributions en surface, dont l'information est moins exhaustive mais plus fiable.

### 5.1 Distributions de $R_g$ en fins de séquences

Les distributions de  $R_g$  obtenues au cours des expériences 1 et 2 sont représentées respectivement sur les figures 4.11 et 4.12, en surface (figures 4.11a et 4.12a) et en nombre (figures 4.11b et 4.12b). Sur chaque graphe les 5 courbes correspondent aux états finaux des 5 séquences.

On remarque tout d'abord, comme au chapitre précédent, que les distributions en surface sont monomodales tandis que les distributions en nombre sont bimodales (voire trimodales), avec un pic important sur les plus petites tailles, qui n'apparaît pas sur les distributions en surface (car malgré leur nombre les petits agrégats correspondants représentent une faible surface). La localisation de ce pic est constante : cette partie de la population semble passive, elle peut être représentative de la non déstabilisation d'une partie de la suspension initiale de bentonite ; tandis que le second pic évolue.

En comparant les distributions des expériences 1 et 2, on observe une différenciation entre les distributions issues des phases de ruptures et celles issues des phases d'agrégation dans le cas de l'expérience 1, et une différenciation moins nette dans le cas de l'expérience 2 pour laquelle, à la fois les tailles issues de la rupture sont plus grosses et celles issues de l'agrégation sont plus petites.

Lors des expériences 1 et 2, les distributions en fin de phases de rupture S2 et S4 sont proches, mais pas superposées. Les distributions en surface issues de S4 sont légèrement décalées vers les tailles un peu plus petites, en cohérence avec les observations précédentes sur les valeurs moyennes. Les distributions en nombre apportent une information supplémentaire : on y voit que le pic n'est pas déplacé (le mode semble conservé entre S2 et S4) mais qu'il s'agit d'une élimination de floccs de tailles plus importantes (la queue droite de la distribution S4 passant sous celle de S2). Cela confirme que le processus de calibration par l'hydrodynamique durant S4 se produit dans la continuité de celui de S2. Si les phases de rupture étaient prolongées, on s'attendrait à des distributions identiques aux états stationnaires.

Ce n'est pas le cas des phases d'agrégation. Les distributions issues de S3 et S5 sont superposées lors de l'expérience 1, pour laquelle le second cycle est réversible. Les petites

tailles issues des phases de rupture de l'expérience 1, bien que non identiques, forment des populations de floes dont les distributions de tailles sont similaires. En revanche l'expérience 2 présente une irréversibilité. Les phases de rupture de l'expérience 2 produisent des tailles plus importantes, et l'écart entre les populations de floeci formés en S2 et S4 est conservé entre les populations de floes formés durant S3 et S5.

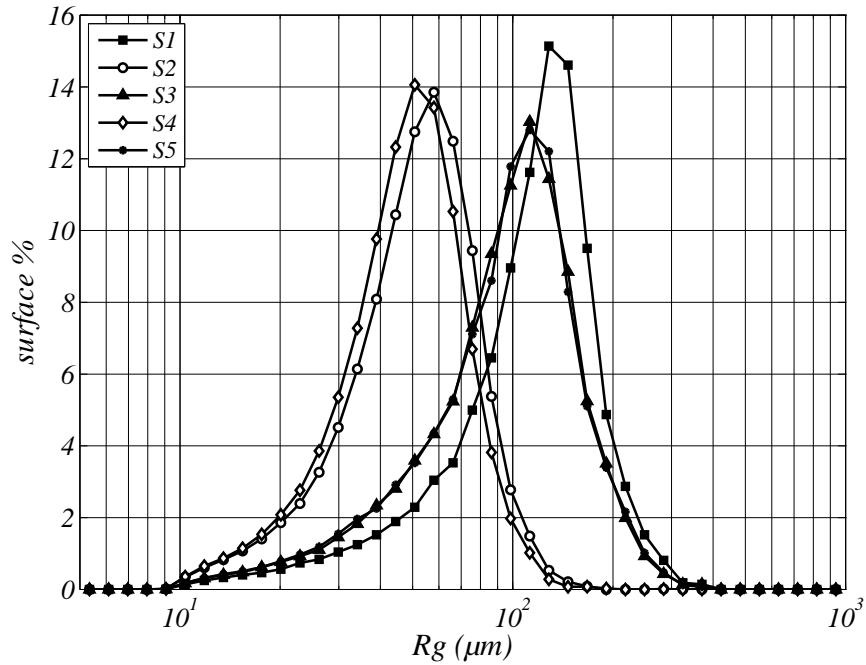
Enfin, les distributions en nombre font apparaître les floeci issus de S2 et S4 sur les distributions de S3 et S5. On retrouve, en particulier pour l'expérience 2, le mode caractéristique de S2 et S4 sur les distributions en nombre de S3 et S5, qui possèdent un caractère trimodal indiquant la présence d'agrégats primaires passifs, de floeci et de floes.

Les tableaux 4.9 et 4.10 recensent les valeurs des modes des distributions en surface et en nombre de  $R_g$ . Des facteurs de résistance et de recouvrement ont été calculés (équations 4.1 et 4.2) à partir des valeurs des modes. Les tendances observées sur les modes en surface (tableau 4.9) sont similaires à celles observées précédemment sur les valeurs moyennes (en surface). Sur les modes en nombre (tableau 4.10) on voit apparaître une réversibilité de l'expérience 2 ( $RF''(S4) = 1$ ).

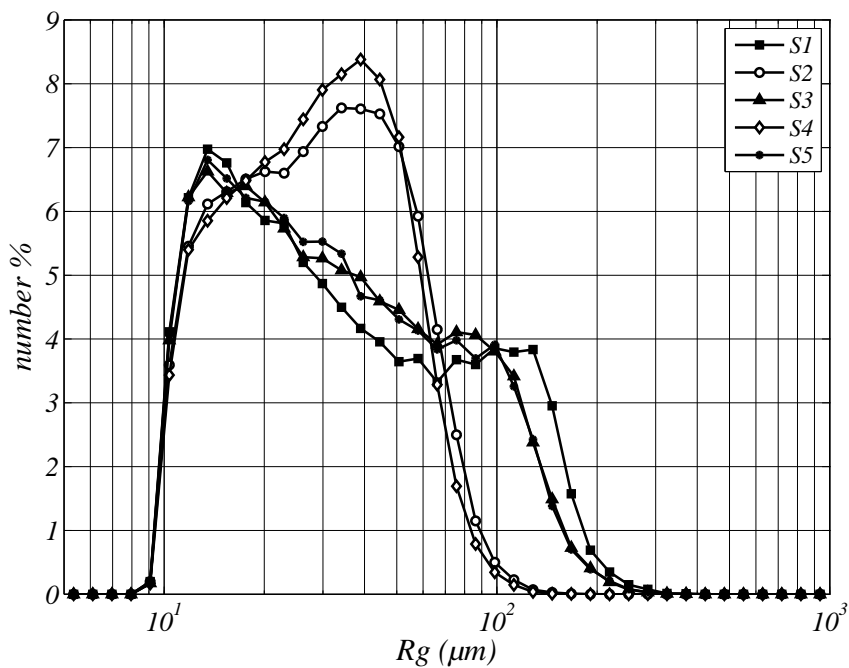
TABLE 4.9: Evolution des modes en surface du rayon de giration au cours du séquençage

	exp. 1 $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$	exp. 2 $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$
Mode en surface de $R_g$ $\mu\text{m}$ en fin de séquence		
S1	128	128
S2	58	76
S3	112.4	98
S4	51	66
S5	112	86
Facteurs caractéristiques		
SF' (S2)	0.45	0.59
SF' (S4)	0.45	0.67
RF' (S2)	0.77	0.43
RF' (S4)	1.00	0.62





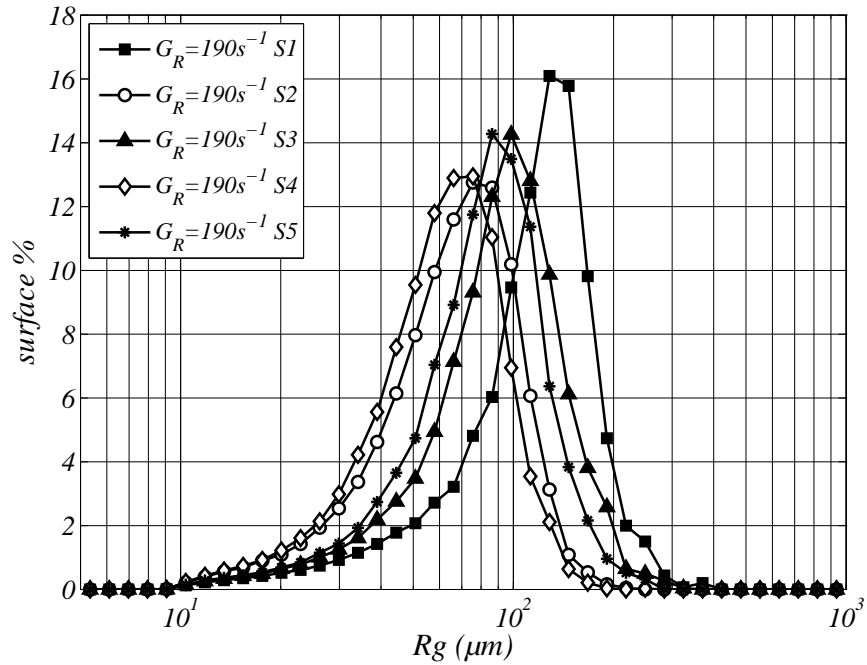
(a) Distributions en surface



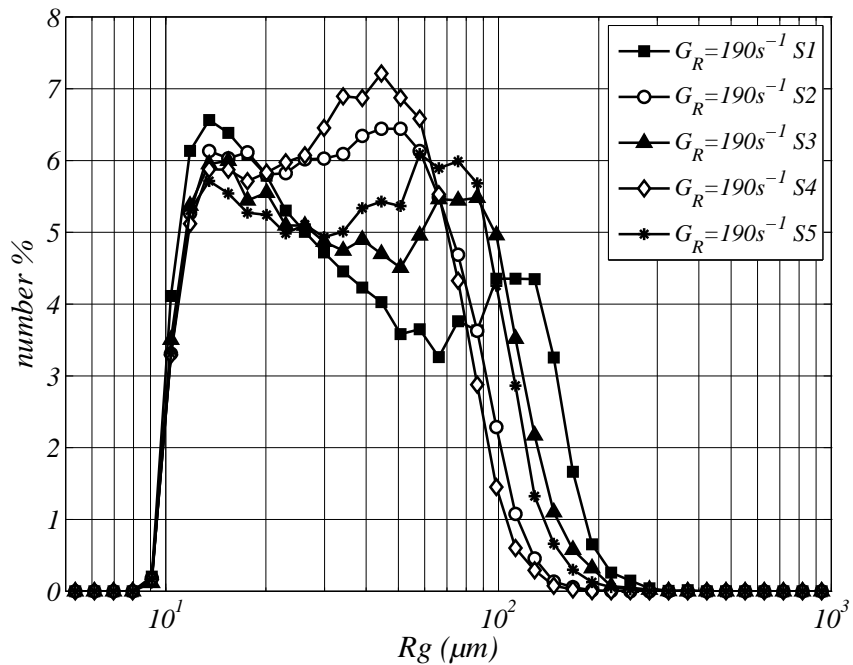
(b) Distributions en nombre

FIGURE 4.11: Distributions de  $Rg$  en fin de séquences de l'expérience 1

5.1 Distributions de Rg en fins de séquences



(a) Distributions en surface



(b) Distributions en nombre

FIGURE 4.12: Distributions de  $R_g$  en fin de séquences de l'expérience 2

TABLE 4.10: Evolution des modes en nombre du rayon de giration au cours du séquençage

	exp. 1 $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$	exp. 2 $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$
Mode en nombre de $Rg$ $\mu\text{m}$ en fin de séquence		
S1	112	112
S2	39	44
S3	76	76
S4	39	44
S5	76	76
Facteurs caractéristiques		
SF'' (S2)	0.35	0.40
SF'' (S4)	0.52	0.59
RF'' (S2)	0.50	0.46
RF'' (S4)	1.00	1.00

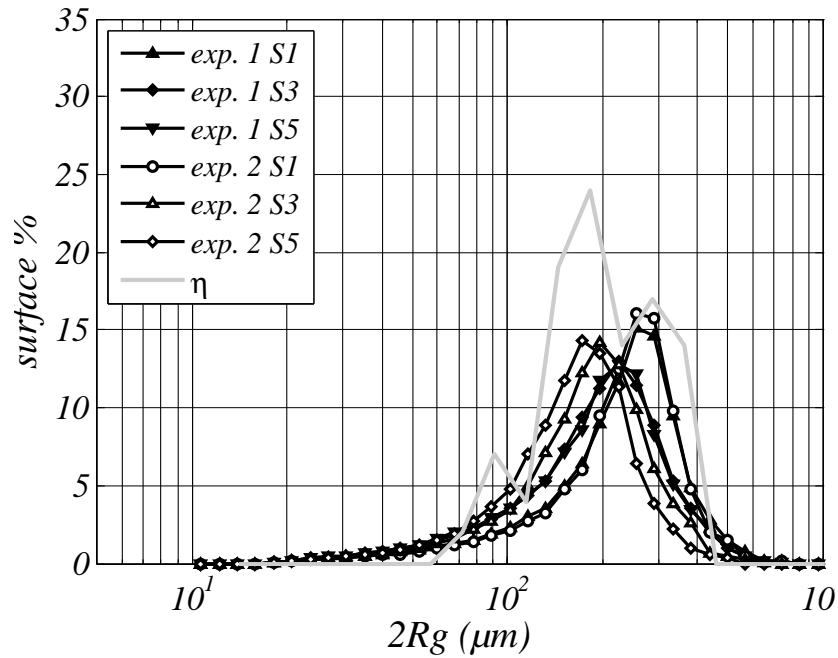
### Calibration par l'hydrodynamique

L'influence de l'hydrodynamique sur les tailles de floccs obtenues aux différentes séquences est montrée par la comparaison des distributions de  $2Rg$  (i.e. un diamètre) à celles de la micro-échelle de Kolmogorov  $\eta$  déterminées par CFD lors de la thèse de C. Coufort [Coufort, 2004] et présentées au chapitre 2 (figure 2.15). On rappelle que les distributions de  $\eta$  sont trimodales. Le mode le plus petit est peu représenté, il est produit par les zones pariétales où le cisaillement est le plus important. Le mode le plus grand est produit dans les zones les plus calmes au centre des vortex toroïdaux. Le mode intermédiaire correspond aux zones intermédiaires.

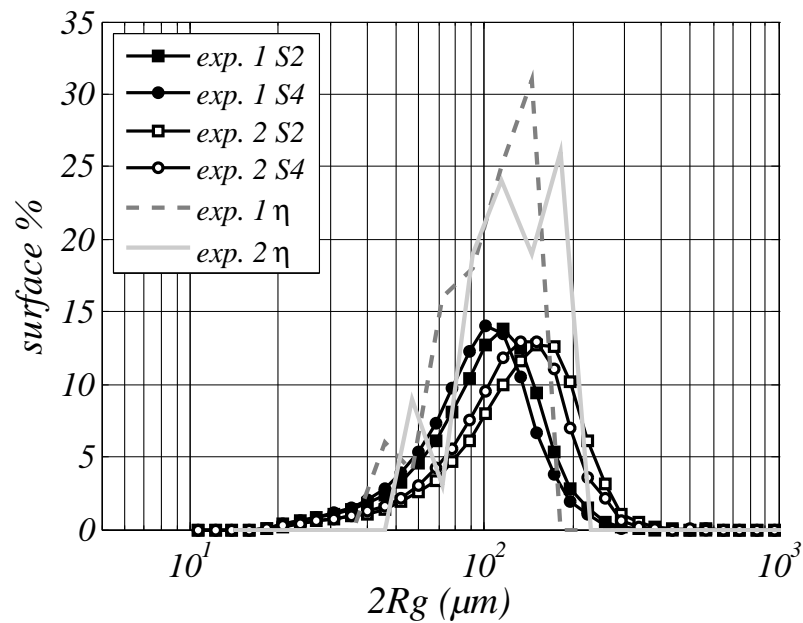
Les distributions en surface obtenues à la fin de chaque séquence d'agrégation sont représentées sur la figure 4.13a ainsi que la distribution de  $\eta$  à  $G = 75 \text{ s}^{-1}$ . Les distributions en surface obtenues à la fin de chaque séquence de rupture sont ensuite comparées aux distributions de  $\eta$  correspondantes, à  $G = 280 \text{ s}^{-1}$  (expérience 1) et  $G = 190 \text{ s}^{-1}$  (expérience 2) sur la figure 4.13b. Il est à noter que les distributions de  $Rg$  et de  $\eta$  ne sont pas tracées sur le même nombre de classes. Par conséquent il n'est pas ici question de comparer leurs ordonnées (hauteurs des pics) mais uniquement les abscisses (modes et largeur des distributions).

Les distributions des tailles et de  $\eta$  sont très comparables, non seulement sur les valeurs des modes mais aussi sur l'étalement des distributions. Il apparaît que la distribution des tailles issues de la flocculation sous conditions hydrodynamiques constantes est contrôlée par le mode le plus élevé de la micro-échelle de Kolmogorov, tandis que la distribution des tailles issues de la reflocculation après rupture semble influencée par le mode intermédiaire de la micro-échelle de Kolmogorov. Les distributions des tailles de floccs après les périodes de rupture sont aussi contrôlées par les distributions de la micro-échelle de Kolmogorov.

Une synthèse de ces résultats est représentée sur la figure 4.14 qui compare les modes des



(a) Etats finaux des séquences d'agrégation.



(b) Etats finaux des séquences de rupture.

FIGURE 4.13: Comparaison des distributions de  $2Rg$  aux distributions de  $\eta$ .

différentes distributions représentées précédemment (pour  $\eta$  il s'agit du mode supérieur). La première bissectrice est tracée afin de faciliter la comparaison. Cette figure met en évidence que les modes de  $Rg$  sont toujours inférieurs aux modes de  $\eta$ . Les  $Rg_{mode}$  issus de S1 et S2 (expériences 1 et 2) sont alignés et très proches de la première bissectrice. Les séquences suivantes produisent des modes plus petits.

Tout au long des expériences de séquençage, la majorité des floes restent dans le domaine visqueux (tailles inférieures à la micro-échelle de Kolmogorov).

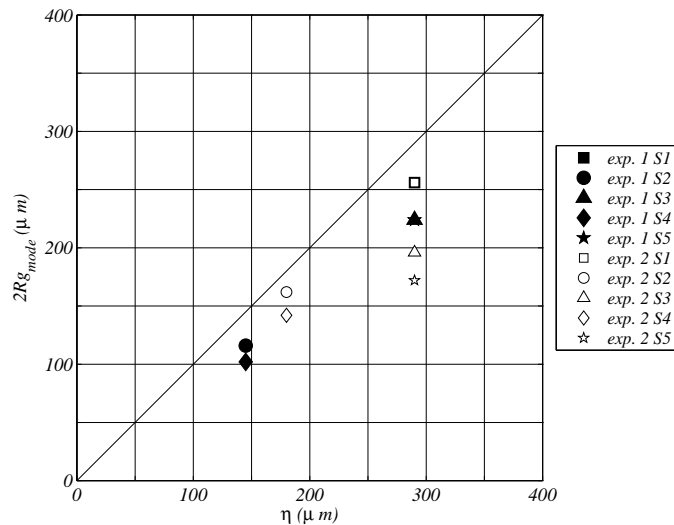


FIGURE 4.14: Comparaison  $Rg_{mode}$  en fin de séquences à  $\eta$

## 5.2 Distributions de $Ci$ en fins de séquences

En premier lieu, on retrouve l'observation effectuée au chapitre précédent : les deux populations qui se distinguent sur les distributions en nombre de  $Rg$  n'apparaissent pas sur les distributions de  $Ci$  qui, en nombre comme en surface, sont monomodales.

Pour les deux expériences, les distributions issues des phases de rupture S2 et S4 sont (comme celles de  $Rg$ ) proches, avec des circularités légèrement supérieures en fin de S4. De plus les distributions en surface et en nombre sont très similaires. L'effet de taille lié à la représentation en surface n'est pas très important. On a donc, après les phases de rupture, des populations de floes dont les distributions de taille sont très sensibles au mode de représentation choisi mais dont les distributions de forme ne le sont pas. Les distributions de  $Rg$  ont montré que les plus petits agrégats, dont le pic est très visible en nombre, ont un poids très faible en surface. Donc la similarité des deux modes de représentation des distributions de  $Ci$  suggère que les populations distinguées par leurs tailles présentent chacune une diversité de forme.

En revanche, les populations après les phases d'agrégation, en particulier la première séquence S1, présentent des distributions de  $Ci$  très différentes en surface et en nombre. Pour ces populations des tailles plus importantes existent, cette fois l'effet de taille semble apparaître (la

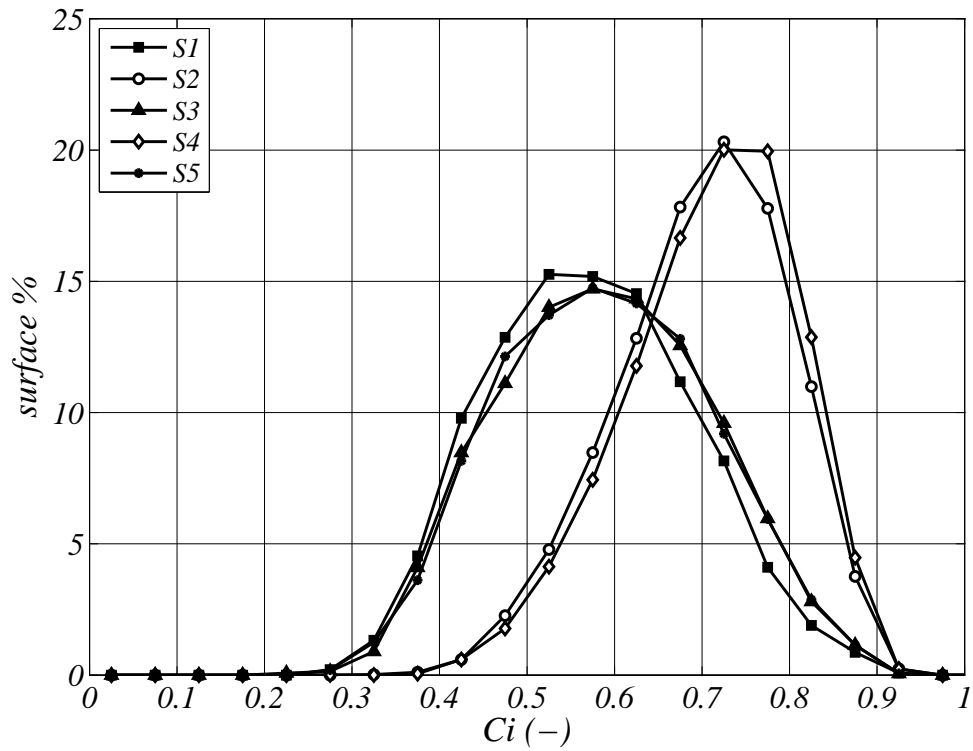
distribution en surface accorde plus de poids aux plus gros floes). Alors que les populations constituées des agrégats primaires et des floeci issus de la rupture se confondent lorsqu'on observe leur forme, l'apparition des floes formés lors des phases d'agrégation change le comportement des distributions. La plage des valeurs de  $C_i$  existantes est élargie par l'apparition de valeurs plus faibles, qui sont significativement représentées en nombre, et très largement représentées en surface.

Par la suite le tracé de distributions bivariées permettra de distinguer clairement ces populations.

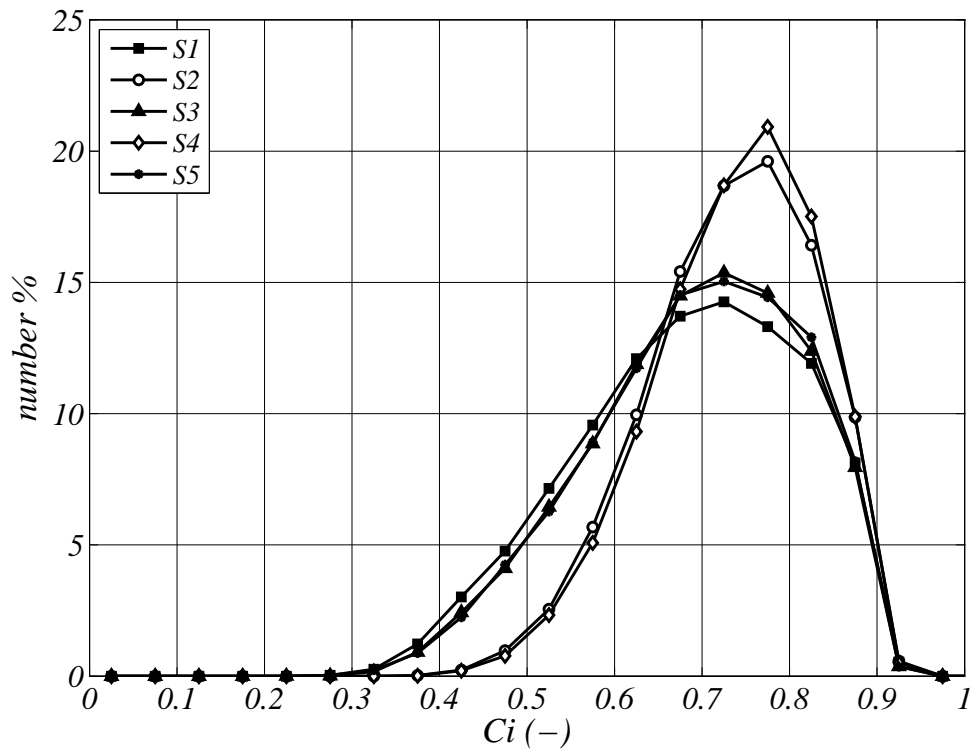
Au cours de l'expérience 1, les distributions de circularité après les trois phases d'agrégation S1, S3 et S5 sont très proches. Pour rappel la première séquence S1 suit une première étape de coagulation à 100rpm. Les populations qui initient les séquences d'agrégation à 30 rpm sont issues de conditions hydrodynamiques proches donc elles se ressemblent et forment des populations de floes semblables. En revanche au cours de l'expérience 2, les populations de floeci qui initient les séquences 3 et 5 sont différentes et permettent de décaler les distributions de circularité vers des valeurs de plus en plus élevées aux états finaux des phases de refloculation. En résumé, la rupture sous contraintes plus faibles forme de moins petits agrégats qui ensuite forment des floes de formes moins complexes.

Ainsi, à forte vitesse de rupture (expérience 1), les cycles agrégation-rupture-réagrégation n'ont pas beaucoup d'effet : les phases de réagrégation forment des populations de floes assez similaires à la première phase. A plus faible vitesse de rupture, les floes formés sont plus petits et de circularités plus élevées.

Les tableaux 4.11 et 4.12 recensent les valeurs des modes des distributions en surface et en nombre de  $C_i$ . Des facteurs de compaction et de recouvrement de la forme ont été calculés (équations 4.3 et 4.4) à partir des valeurs des modes. Là encore, les tendances observées sur les modes en surface (tableau 4.11) sont similaires à celles observées précédemment sur les valeurs moyennes (en surface). Les modes en nombre (tableau 4.12) oscillent entre deux valeurs, les facteurs caractéristiques montrent donc une compaction constante et une réversibilité parfaite du mode, malgré les disparités des formes des distributions.



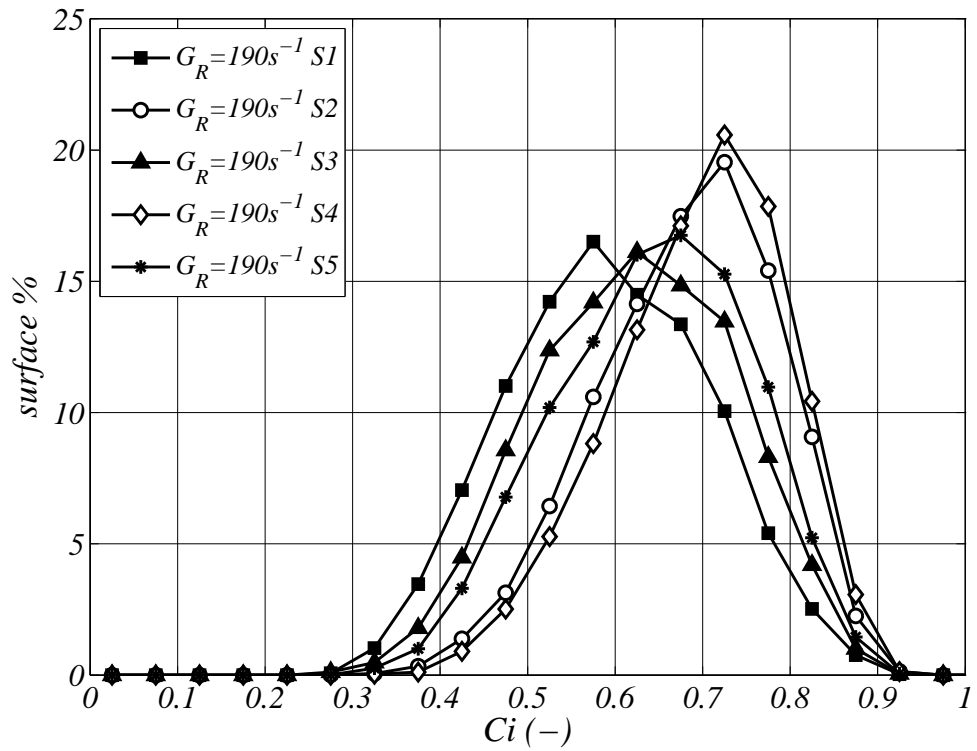
(a) Distributions en surface



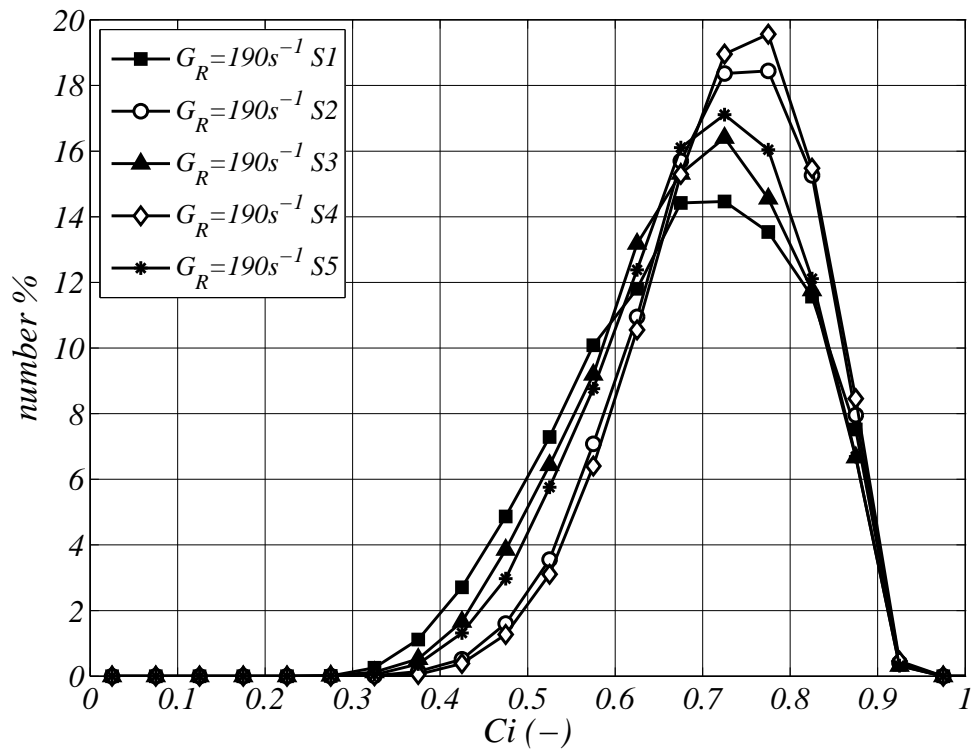
(b) Distributions en nombre

FIGURE 4.15: Distributions de  $C_i$  en fin de séquences de l'expérience 1

5.2 Distributions de Ci en fins de séquences



(a) Distributions en surface



(b) Distributions en nombre

FIGURE 4.16: Distributions de  $Ci$  en fin de séquences de l'expérience 2



TABLE 4.11: Evolution des modes en surface de la circularité au cours du séquençage

	exp. 1 $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$	exp. 2 $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$
Mode en surface de $C_i$ (-) en fin de séquence		
S1	0.53	0.58
S2	0.73	0.73
S3	0.57	0.63
S4	0.78	0.73
S5	0.58	0.68
Facteurs caractéristiques		
F1' (S2)	1.38	1.26
F1' (S4)	1.36	1.16
F2' (S2)	0.78	0.67
F2' (S4)	0.98	0.50

TABLE 4.12: Evolution des modes en nombre de la circularité au cours du séquençage

	exp. 1 $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$	exp. 2 $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$
Mode en nombre de $C_i$ (-) en fin de séquence		
S1	0.73	0.73
S2	0.78	0.78
S3	0.73	0.73
S4	0.78	0.78
S5	0.73	0.73
Facteurs caractéristiques		
F1'' (S2)	1.07	1.07
F1'' (S4)	1.07	1.07
F2'' (S2)	1.00	1.00
F2'' (S4)	1.00	1.00

### 5.3 Mise en évidence de la formation des flocluli

La figure 4.17 compare les tailles et les formes de certaines populations de flocs à différents instants de l'expérience 2 (rupture à  $G_R = 130 \text{ s}^{-1}$ ) afin de mettre en évidence la formation des flocluli au cours du séquençage. La première séquence de croissance des flocs (S1) produit une population de formes variées. On sélectionne parmi cette population les plus petits flocs ( $R_g < 80 \mu\text{m}$ ) afin d'observer une population de tailles comparables aux tailles issues de la rupture (S2). Les petits flocs issus de S1 présentent des valeurs de circularité plus élevées que la population entière dont les gros flocs possèdent des formes plus complexes ; mais les deux distributions sont comparables, comme on l'avait observé au chapitre 3. L'ensemble de la population, produite dans des conditions hydrodynamiques relativement douces, possède des formes complexes et variées (les deux distributions sont larges). La population issue de la rupture (S2), de tailles comparables à celles des petits flocs issus de S1, présente en revanche une distribution de circularité plus étroite et à valeurs plus élevées. Il s'agit là des flocluli produits par la rupture. On retrouve ensuite ces flocluli dans les populations suivantes. Les petits flocs issus de S5 présentent la même distribution de circularité, caractéristique des flocluli, qui sont formés par la première phase de rupture et demeurent tout au long des cycles.

Après la séquence 2, la structure est conditionnée par les flocluli, et il en résulte au cours des cycles une très forte corrélation entre taille et forme. La figure suivante le prouve, en comparant des distributions obtenues à différents instants. Les distributions de  $R_g$  sont similaires, les distributions de  $C_i$  aussi.

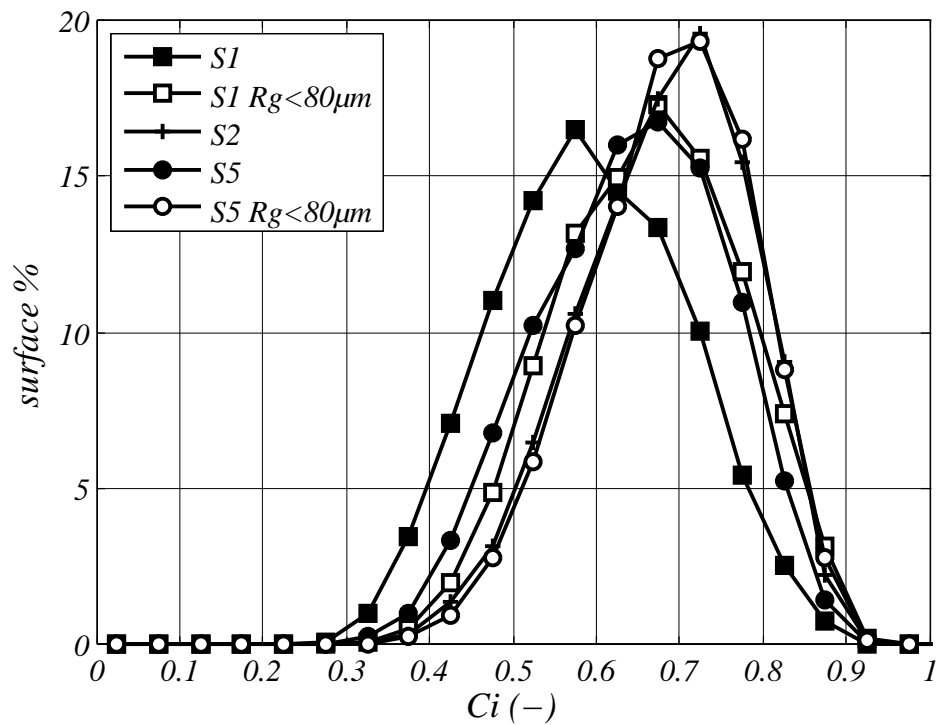
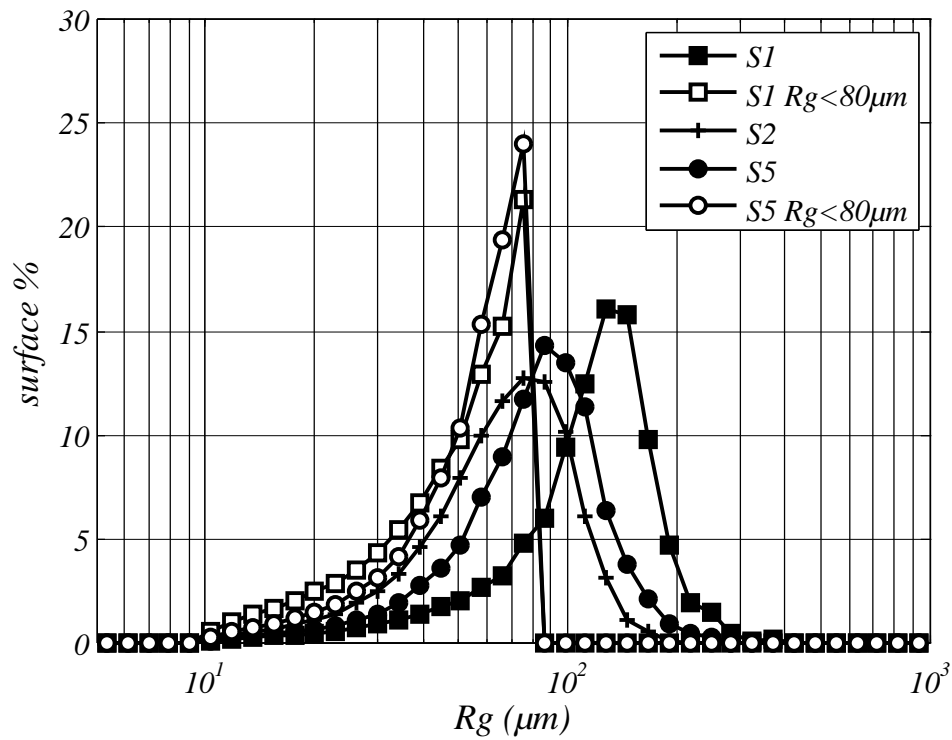


FIGURE 4.17: Structuration des flocculi entre les séquences 1 (floculation initiale) et 5 (floculation après deux cycles de rupture) de l'expérience 2.

## 5.3 Mise en évidence de la formation des flocluli

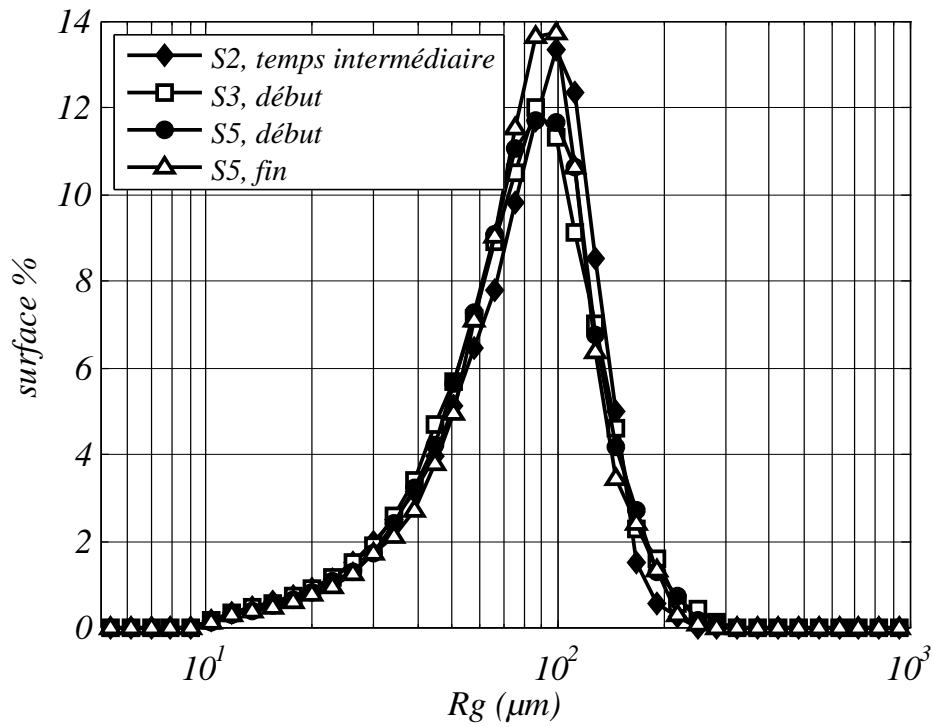
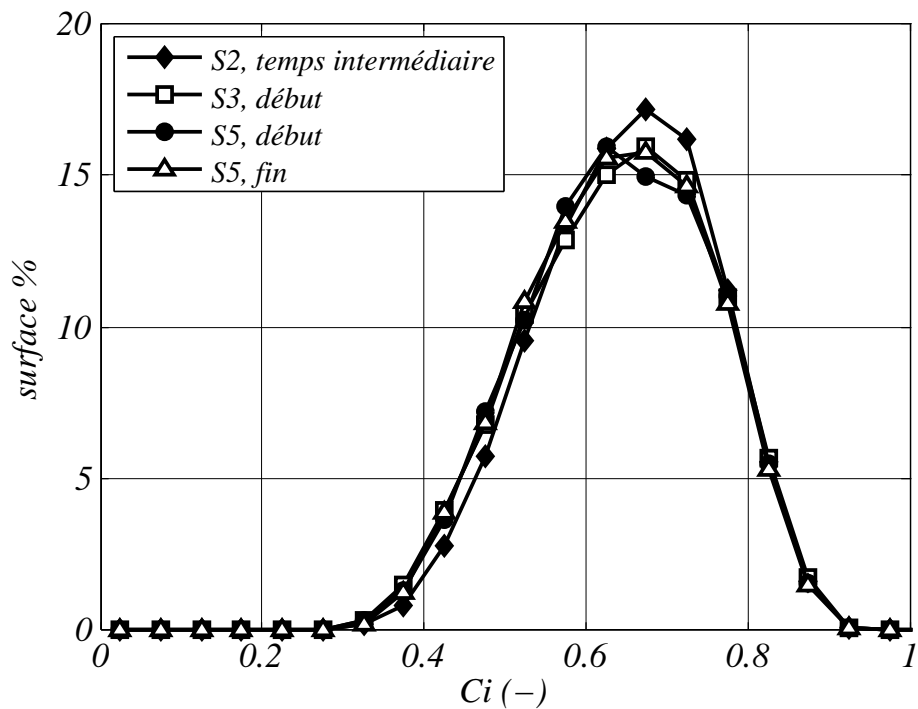
(a) Distributions de  $Rg$ (b) Distributions de  $Ci$ 

FIGURE 4.18: Populations similaires, structurées par les flocluli, au cours de différentes séquences de l'expérience 2.

## 5.4 Analyse quantitative des populations au cours du temps : évolution des moments particuliers

Dans l'optique de la résolution d'un bilan de population par une méthode des moments, l'objectif de cette partie est de montrer que la population de floccs peut être richement décrite par la connaissance de quelques grandeur scalaires que sont les moments, sans qu'il soit nécessaire de connaître les distributions. La définition du moment d'ordre  $k$  de la propriété  $X$  est rappelée par l'équation suivante :

$$m_k = \int_0^{\infty} X^k n(X) dx \approx \frac{\sum X_i^k N_i}{\sum N_i} \quad (4.5)$$

où  $N_i$  représente une fraction en nombre ou une fraction en surface selon le mode de représentation choisi (voir chapitre 2). Le calcul des moments est effectué directement à partir des données individuelles de milliers de floccs, les résultats ne sont donc pas dégradés, contrairement aux tracés des distributions qui sont des histogrammes pour lesquels les effectifs sont des moyennes par classe.

Les valeurs moyennes présentées au début de ce chapitre sont les moments d'ordre 1 en surface, ils caractérisent l'échelle, la localisation de la distribution. Les moments ordinaires d'ordres supérieurs ne sont pas montrés ici car ils présentent des allures similaires (avec des échelles et des amplitudes différentes). En revanche la forme de la distribution peut être caractérisée par certains moments remarquables : le moment centré d'ordre 2 dont la racine carrée est l'écart type  $\sigma$ , le moment centré réduit d'ordre 3 appelé coefficient d'asymétrie ou *skewness*  $s$ , et le moment centré réduit d'ordre 4 appelé coefficient d'aplatissement ou *kurtosis*  $\kappa$  dont on prend la valeur normalisée ou *excess kurtosis*  $\kappa - 3$  (voir paragraphe 2.4). Leurs valeurs donnent une idée de la forme de la distribution par comparaison à une distribution normale, pour laquelle  $s = 0$  et  $\kappa - 3 = 0$ . Une valeur positive de  $s$  indique, pour une distribution monomodale, une asymétrie vers la droite, et inversement. Une valeur positive de  $\kappa - 3$  indique, pour une distribution monomodale symétrique, un pic plus haut et des queues plus étalées qu'une distribution normale, et inversement. Dans les autres cas les interprétations des valeurs de  $s$  et  $\kappa$  sont moins directes.

Dans le cas des distributions de  $Rg$ , le choix a été fait de les représenter en échelles logarithmiques. On cherche donc plutôt à comparer leurs formes à celle d'une loi log-normale. Pour cela les moments des distributions de  $\log(Rg)$  ont été calculés, ainsi les valeurs de  $s$  et  $\kappa - 3$  permettent une interprétation cohérente avec l'observation des graphes.

L'écart-type  $\sigma$  étant une grandeur dimensionnelle, sa valeur évolue de la même manière que la moyenne. Le tracé normalisé  $\sigma/m_1$  montre cependant une décroissance au cours de chaque séquence. Pendant les phases d'agrégation la largeur de la distribution est d'abord grande puis diminue : la population s'homogénéise. Pendant les phases de rupture la largeur est moindre, la population est plus homogène. Ce n'est pas vrai pour les distributions en nombre dont la largeur relative évolue en conservant l'allure commune à  $m_1$  et  $\sigma$  du fait de leur forme

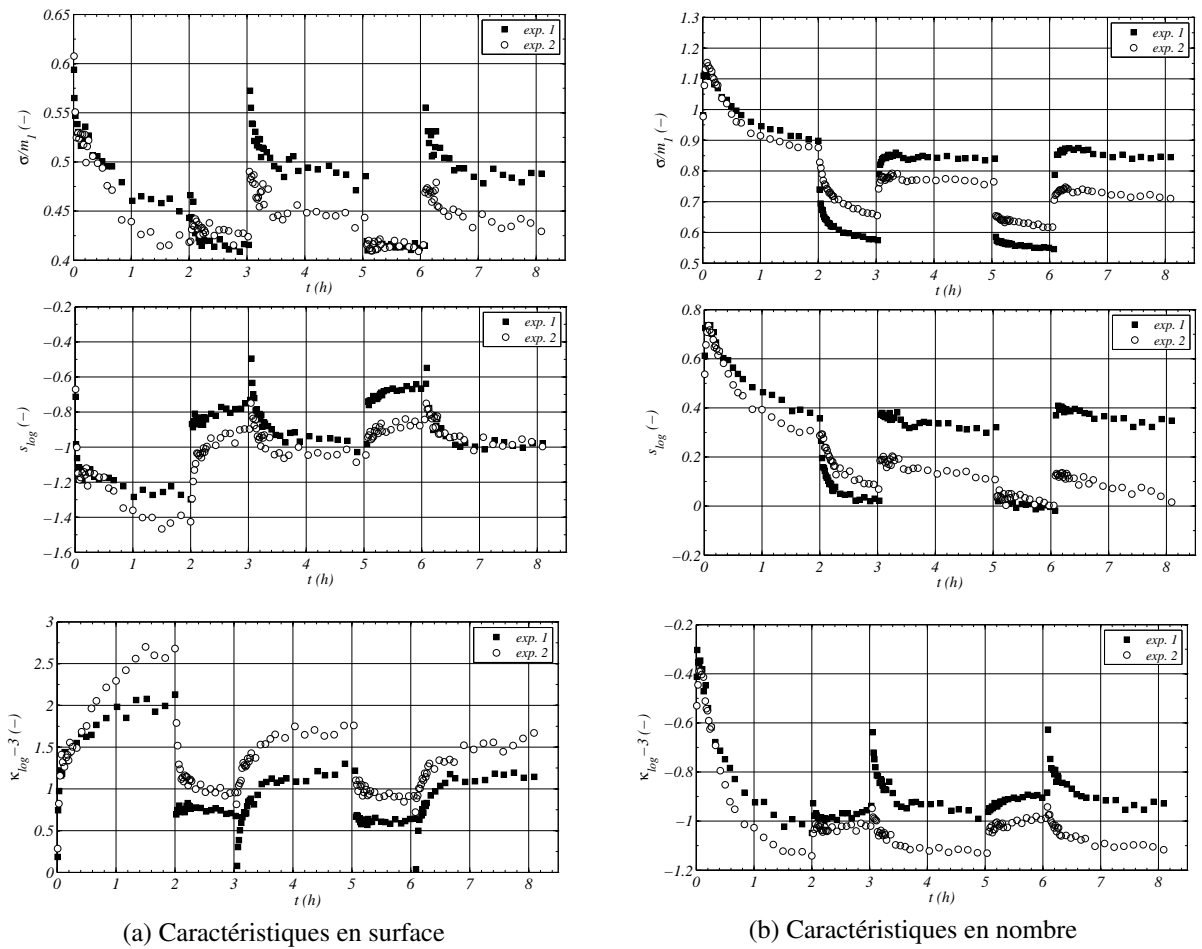


FIGURE 4.19: Caractéristiques des distributions de  $Rg$

bimodale avec le premier pic constant.

Le coefficient d'asymétrie  $s$  (ici  $s_{log}$  caractérise la distribution de  $\log(Rg)$ ), en surface, est négatif, indiquant une traînée de la distribution vers la gauche, ce qui caractérise la présence persistante des plus petits agrégats. Pendant les phases d'agrégation la valeur absolue  $|s|$  augmente car le pic de la distribution se déplace vers la droite du fait de la croissance des floccs tout en conservant une longue queue à gauche du fait des petits agrégats dont les tailles n'évoluent pas. Inversement, pendant les phases de rupture,  $|s|$  diminue, le pic se déplace vers la gauche et la distribution devient plus symétrique. En nombre, l'interprétation de  $s$  n'est pas triviale car la distribution est bimodale. Les valeurs positives semblent correspondre à l'asymétrie vers la droite liée au pic des floccs par rapport au pic constant des petits agrégats. Les valeurs sont maximales au début des phases d'agrégation, lorsque les floccs sont les plus gros.

Le coefficient d'aplatissement normalisé  $\kappa - 3$  (ici  $\kappa_{log}$ ), en surface, a des valeurs positives. Cela semble lié à l'aspect non symétrique et à la traînée à gauche. De plus les valeurs de  $\kappa - 3$  évoluent de la même manière que  $|s|$ . En nombre, de nouveau l'interprétation n'est pas triviale. Cependant, les valeurs négatives paraissent très cohérentes avec l'aspect bimodal des distributions en nombre, puisque pour une distribution monomodale les valeurs négatives indiquent un large pic et des queues courtes.

Toutes ces caractéristiques permettent d'analyser la population sans qu'il soit nécessaire de tracer les distributions. Ces grandeurs scalaires étant des combinaisons des moments ordinaires, cela donne une idée des informations qui peuvent être extraites lors de la résolution d'un bilan de population par une méthode des moments.

### 5.4.1 Circularité

La largeur de la distribution de circularité, caractérisée par  $\sigma/m_1$  diminue fortement pendant la première séquence, majoritairement constituée d'une étape de restructuration. Au cours de cette étape la population s'homogénéise. De la même manière les séquences de rupture provoquent une réduction de la largeur de la distribution. Les séquences d'agrégation produisent de la variété de forme et donc une hétérogénéisation de la population caractérisée par des valeurs plus importantes de  $\sigma/m_1$ . L'expérience 2 produit des floccs beaucoup plus homogènes en forme que l'expérience 1.

Au cours de la séquence S1, le signe du coefficient d'asymétrie s'inverse selon que l'on considère les données en surface ou en nombre. Comme pour les tailles, la représentation en surface montre principalement les caractéristiques des gros floccs (des circularités faibles) avec une traînée correspondant aux floccs plus petits (des valeurs plus importantes) provoquant une asymétrie dirigée vers la droite. La représentation en nombre, à l'inverse, montre principalement les valeurs correspondant aux petits agrégats car ils sont plus nombreux, avec une traînée vers les valeurs de circularité faibles liée à la présence des gros floccs, provoquant une asymétrie vers la gauche.

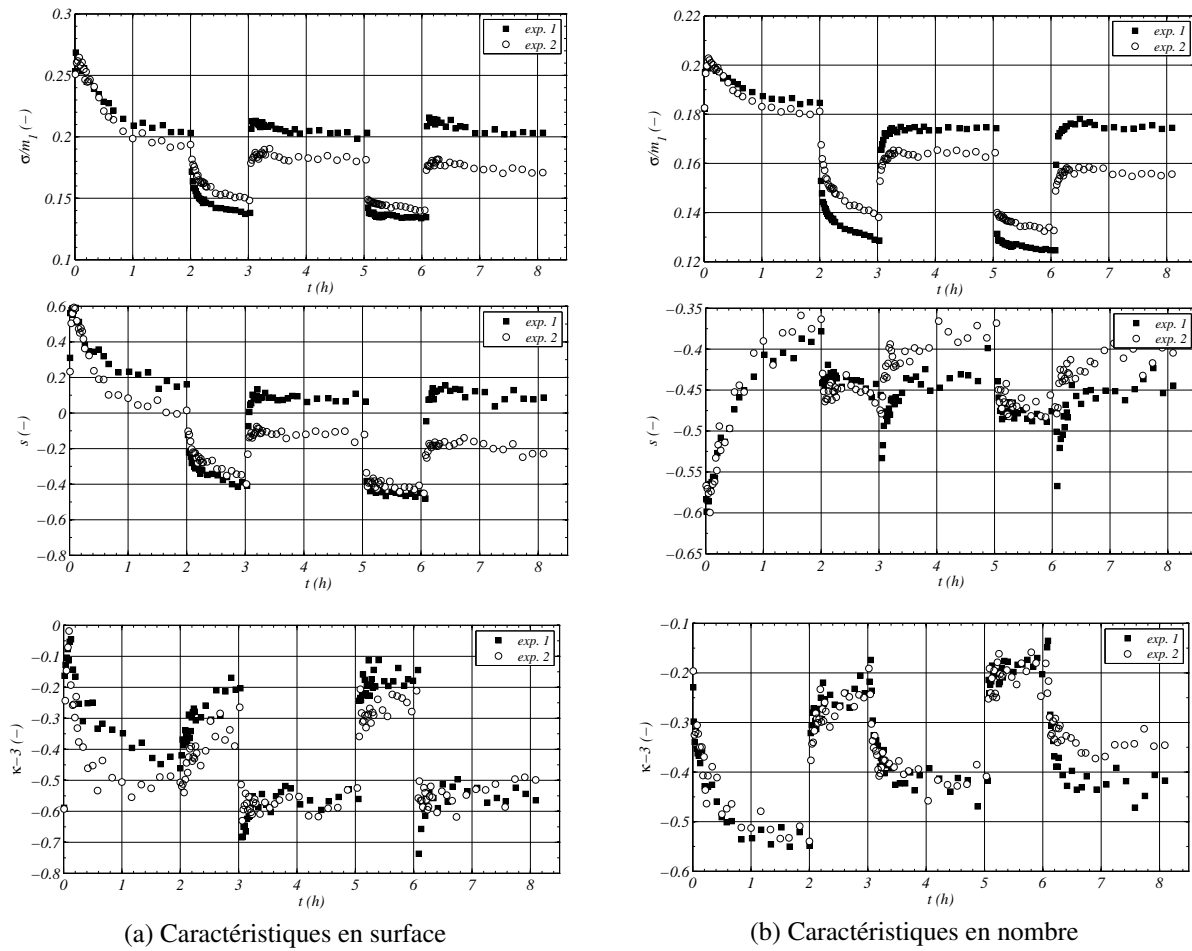
Lors des séquences de rupture, S2 et S4,  $s$  est de même signe négatif en surface ou en nombre : l'asymétrie est dirigée vers la gauche, avec des valeurs très proches, on retrouve la ressemblance précédemment notée entre les distributions correspondantes.

Lors des séquences de refloculation S3 et S5, les expériences 1 et 2 sont différentes. Pour l'expérience 1, en représentation en surface  $s$  est positif, indiquant une trainée vers les valeurs importantes du fait de la prépondérance des faibles valeurs de circularité ; en représentation en nombre le signe est négatif (même interprétation que S1). Pour l'expérience 2, le signe est négatif en surface comme en nombre, mais avec des valeurs absolues plus importantes en nombre. Ces valeurs sont significatives d'une trainée vers les faibles valeurs de circularité, avec une prépondérance des valeurs plus importantes (en lien avec une valeur moyenne plus élevée), ce phénomène est d'autant plus marqué en nombre car le poids des petits agrégats (de circularité plus élevée) est plus important.

Le coefficient d'aplatissement (kurtosis) normalisé est toujours négatif. Les distributions de forme présentent des pics plutôt larges avec des queues peu étalées. Les phases de rupture provoquent une diminution de  $|\kappa - 3|$ , les pics sont alors un peu plus "pointus".

L'analyse croisée des moments remarquables que sont la moyenne, l'écart-type, le coefficient d'asymétrie et le coefficient d'aplatissement, permet de s'imaginer assez justement les distributions qui correspondent. La connaissance des moments jusqu'à l'ordre 4, c'est-à-dire 5 scalaires, fournit ainsi une information très riche sur la forme de la distribution.



FIGURE 4.20: Caractéristiques des distributions de  $C_i$

## 6 Distributions bivariables

Pour compléter ce chapitre, les distributions bivariables du couple  $(Rg, Ci)$  sont représentées à la fin de chaque séquence pour les deux expériences. Les contours tracés représentent des isovalues du pourcentage en surface (figures 4.21 et 4.23) ou en nombre (figures 4.22 et 4.24).

Sur les distributions en surface, on voit très clairement l'oscillation entre les populations de flocs (S1, S3, S5) et les populations de floculi (S2, S4). Sur les distributions en nombre, la population d'agrégats primaires est constamment présente (tache aux valeurs faibles de  $Rg$  et importantes de  $Ci$ ). La population de floculi se détache lors des phases de rupture (S2, S4). Les deux taches correspondantes présentent un décalage vertical faible expliquant les distributions monomodales de la circularité, et un décalage horizontal important expliquant les distributions bimodales du rayon de giration.

En surface comme en nombre, les géométries des contours semblent être très caractéristiques. Les distributions en nombre sont encadrées par une enveloppe allongée selon une direction privilégiée, confirmant l'existence soupçonnée d'une corrélation importante entre la taille et la forme. Les distributions en surface ont des enveloppes de formes plus triangulaires, présentant des directions différentes par rapport aux distributions en nombre. Ces géométries contiennent très probablement des informations intéressantes sur les relations entre taille, forme et conditions hydrodynamiques.

Enfin, la figure 4.24 illustre l'intérêt de l'irréversibilité des cycles effectués sous contraintes hydrodynamiques modérées (expérience 2,  $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$ ). On voit en effet, à la fin de la séquence 5, la population de flocs produite se détacher, marquée par une tache dissociée de celle correspondant aux agrégats primaires.

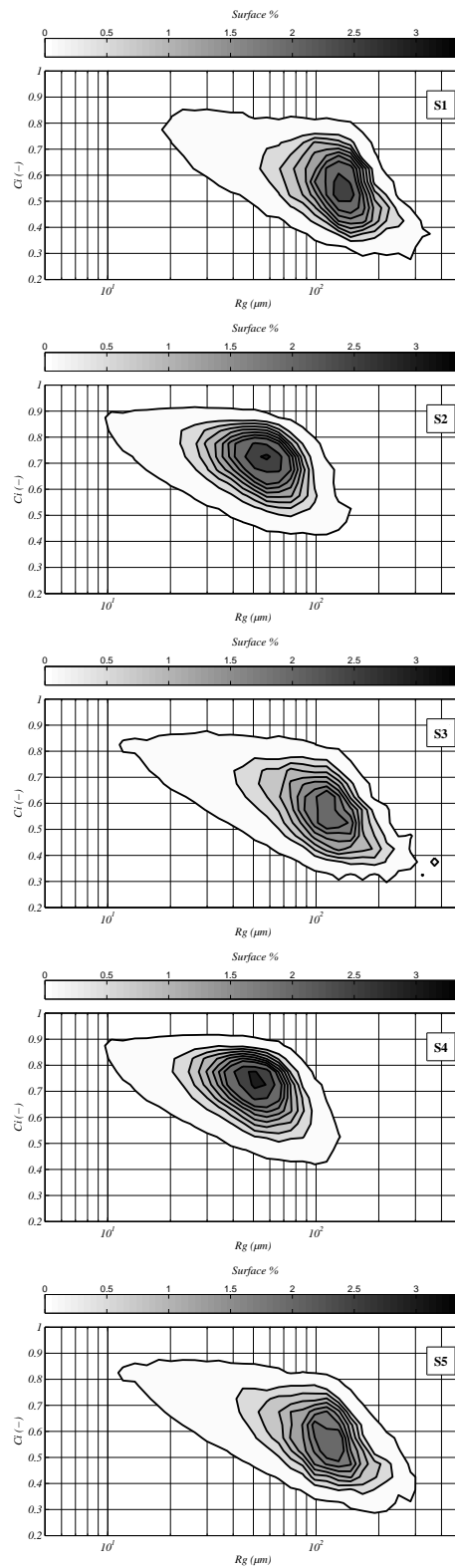
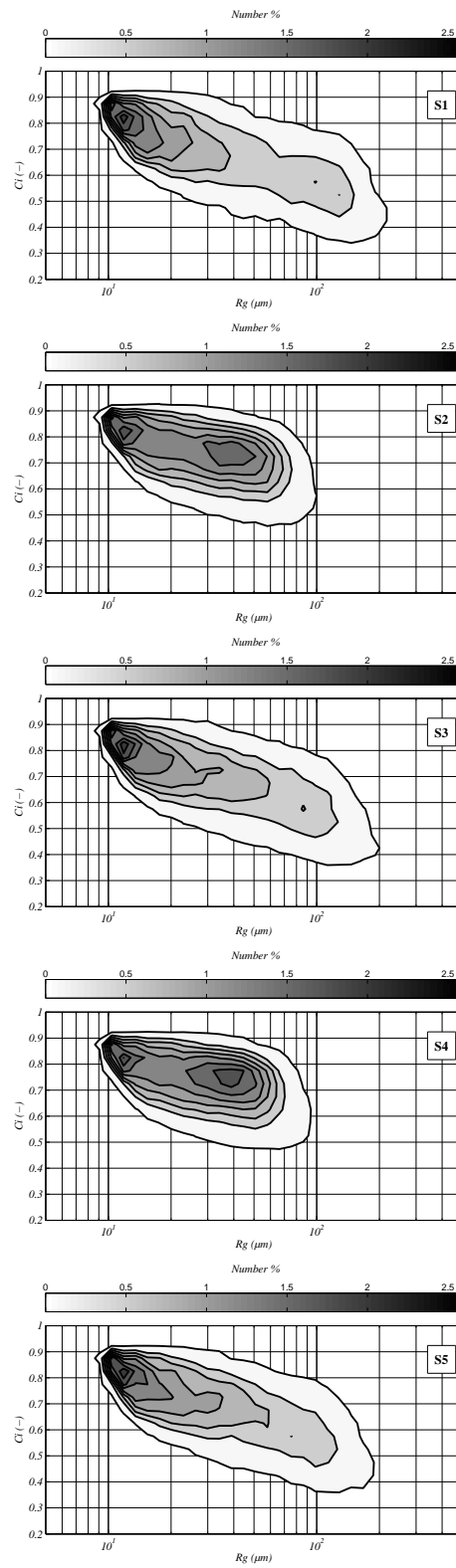
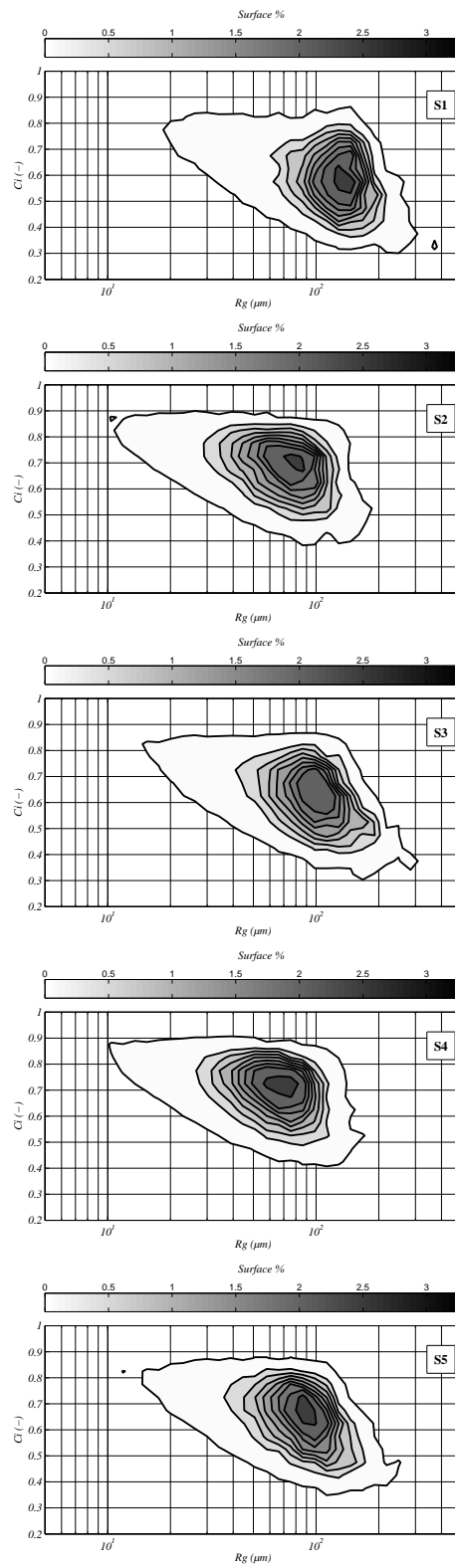
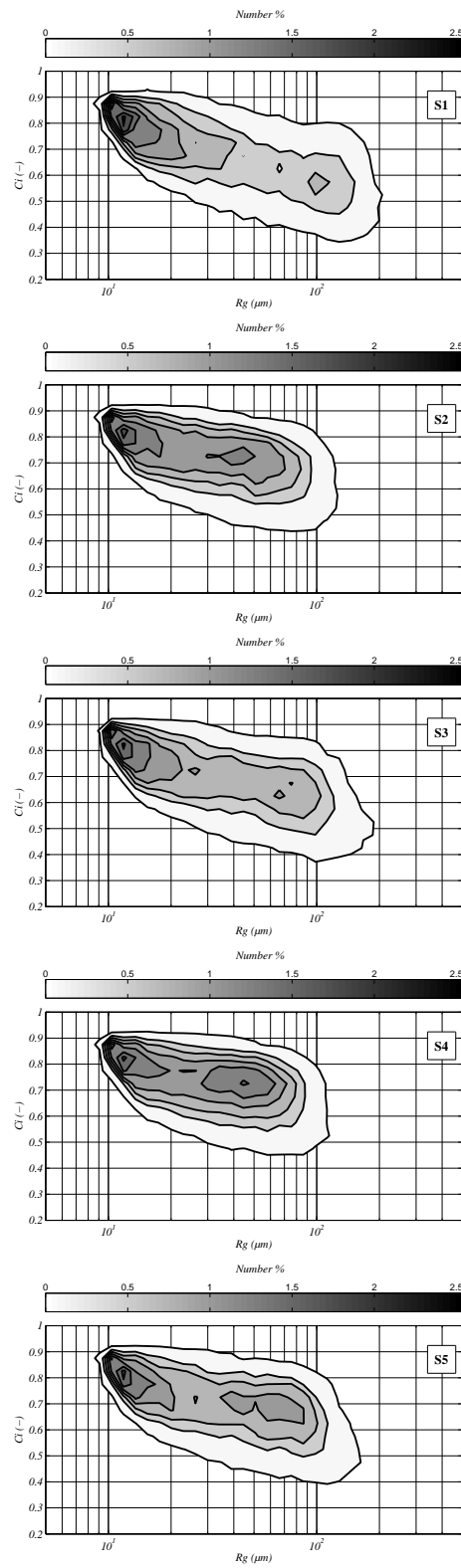


FIGURE 4.21: Distributions bivariables en surface en fins de séquences, expérience 1 :  
 $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$ .

FIGURE 4.22: Distributions bivariables en nombre en fins de séquences  $G_R = 280 \text{ s}^{-1}$

FIGURE 4.23: Distributions bivariées en surface en fins de séquences  $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$

FIGURE 4.24: Distributions bivariables en nombre en fins de séquences  $G_R = 190 \text{ s}^{-1}$

## 7 Conclusion

On a présenté et discuté dans ce chapitre les résultats d'expériences de floculation effectuées sur la bentonite en réacteur de Taylor-Couette avec un séquençage des conditions hydrodynamiques. Après la phase de coagulation (étape de pré-traitement) qui dure trois minutes avec une vitesse de rotation du cylindre interne de 100 rpm, on impose une première phase à 30 rpm, correspondant à un taux de cisaillement de  $75 \text{ s}^{-1}$ , pendant laquelle les premiers floes se forment. Puis deux cycles sont mis en oeuvre, comportant d'abord une séquence de rupture, réalisée à une vitesse de 90 ou 70 rpm produisant un taux de cisaillement moyen de 280 ou 190  $\text{s}^{-1}$ , puis une séquence de refloculation réalisée par un retour à la vitesse de rotation faible.

On s'est d'abord intéressé à la répétabilité des expériences. Après la première phase de rupture, la répétabilité des distributions et des moyennes est imparfaite mais néanmoins correcte et les différences observées par l'imposition d'un taux de cisaillement sont toujours supérieures aux différences induites par les erreurs expérimentales. La répétition des séquences semble en outre améliorer la répétabilité des grandeurs moyennes à l'état stationnaire. Les différentes séquences apparaissent aussi très distinctement sur les évolutions du nombre et du périmètre cumulé en relation avec les processus d'agrégation et de rupture. L'aire totale quant à elle varie peu au cours des séquences. Elle peut traduire un léger changement de porosité interne des floes.

L'évolution au cours des séquences du rayon de giration et de la circularité a été analysée sur les grandeurs moyennes, puis sur les distributions en surface et en nombre qui produisent des informations complémentaires. En effet, contrairement aux distributions en surface qui accordent un poids plus important aux agrégats les plus gros, les distributions en nombre sont plus représentatives de la population complète des floes, mais comportent un biais du fait qu'on ne comptabilise pas les particules qui ont une surface inférieure à 10 pixels. Les distributions du rayon de giration en nombre sont bimodales, constituées d'un pic de petits agrégats primaires passifs vis-à-vis du processus de floculation et un pic de floes (ou floculi) dont le mode change en fonction des séquences réalisées à fort ou faible taux de cisaillement. Les distributions en surface sont au contraire monomodales, avec le mode caractéristique des floes ou floculi qui évolue en relation avec la micro-échelle de Kolmogorov caractéristique des conditions hydrodynamiques imposées. Les distributions de circularité en nombre comme en surface sont monomodales ; les populations distinguées par leurs tailles présentent chacune une diversité de forme, comme l'ont confirmé les représentations de distributions bivariées à la fin de ce chapitre.

Les phases de rupture produisent des floculi dont la taille est calibrée par l'hydrodynamique. Ces floculi, plus denses que les premiers agrégats formés (même de taille équivalente) constituent les briques élémentaires qui serviront ensuite à créer les floes plus gros lors de la phase d'agrégation suivante. Après la première phase de rupture, une corrélation plus forte apparaît entre la taille et la forme des floes. Ainsi si deux distributions du rayon de giration, prises à des instants différents du séquençage, sont semblables, les distributions correspondantes en circularité le sont également. La calibration des floculi permet donc d'imposer une structure

---

aux floes, dont la diversité de forme dépend par la suite de la diversité de taille : contrairement aux phases de floculation sous conditions hydrodynamiques constantes, lors de la floculation séquencée la forme et la taille subissent la même influence de l'hydrodynamique.

Au cours de ce chapitre on a par ailleurs montré qu'une analyse de l'évolution des morphologies de floes et de leur diversité peut être effectuée grâce aux moments, dont le calcul ne nécessite pas celui des distributions. Cette analyse présente un intérêt dans une perspective de modélisation par bilan de population avec résolution par les méthodes des moments.





# Bilan de population - Approche fractale

La modélisation de la floculation par une équation de bilan de population permettant de décrire les processus d'agrégation et de rupture est abordée dans ce chapitre. La résolution repose sur la méthode de la quadrature des moments (QMOM) dont la formulation est tout d'abord rappelée. Son implémentation est validée par comparaison avec la solution analytique d'un cas test d'agrégation et rupture avec conservation du nombre total d'agrégats. Afin de modéliser les expériences de floculation de latex présentées au chapitre 3, le bilan de population a ensuite été reformulé en introduisant la dimension fractale dans les termes puits et sources du bilan de population lors de la conversion de la variable de volume en variable de taille des agrégats. Enfin, la dernière partie du chapitre porte sur la recherche des paramètres optimaux entrant dans l'écriture des noyaux d'agrégation et de rupture permettant de simuler l'évolution temporelle des six premiers moments des distributions expérimentales obtenues sous différentes conditions hydrodynamiques.

## **1 Méthode de la quadrature des moments pour la résolution d'une équation de bilan de population**

Une équation de bilan de population peut être formulée pour décrire l'évolution d'une population d'inclusions (particules, gouttes, bulles, cellules...). Chaque individu est caractérisé par un vecteur d'état, composé des valeurs prises par chaque propriété choisie pour décrire la population (taille, vitesse, composition, température, etc). La population est alors décrite par une densité de probabilité qui exprime la probabilité de présence d'individus dans un certain état. Le bilan de population décrit l'évolution au cours du temps de cette densité. La connaissance, à un temps donné, de cette densité de probabilité pour tous les états possibles est une distribution. La distribution permet de rendre compte de la diversité de la population, mais ne permet pas un suivi individuel. On peut parler d'une échelle de description mésoscopique.

## 1.1 Formulation de l'équation de bilan de population

### 1.1.1 Densité en nombre du volume de particule

Intéressons-nous dans un premier temps à une seule variable d'état, le volume  $v$  d'une particule. Il s'agit du volume solide, directement proportionnel à la masse (en émettant l'hypothèse que la composition de la phase solide est homogène et constante dans le temps). C'est en volume qu'ont été formulés, historiquement, les termes du bilan de population.

Notons  $n'(v, t)$  la densité en nombre de particules de volume  $v$ . La notation "prime" sera utilisée pour les variables relatives à la distribution des volumes de particules. On passera ensuite à la distribution des tailles  $n(L, t)$  et l'on supprimera la notation "prime".

Le nombre de particules de volume  $v$  à l'instant  $t$  par unité de volume (d'espace : ici de suspension) est  $n'(v, t)dv$  ( $m^{-3}$ ). Donc  $n'(v, t)$  ( $m^{-6}$ ) est un nombre par unité de volume de particules et par unité de volume (d'espace).

### 1.1.2 Ecriture du bilan

L'équation de bilan de population (EBP) exprime la variation au cours du temps de  $n'(v, t)$ . Dans le cas de la floculation, cette variation est due uniquement aux phénomènes d'agrégation et de rupture (dans d'autres applications on peut considérer des phénomènes tels que la nucléation et la croissance). Une particule de volume  $v$  peut apparaître ou disparaître suite à un évènement d'agrégation ou de rupture.

L'équation de bilan de population (5.1) possède alors quatre termes (les notations sont issues de la littérature anglophone :  $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{D}$  font référence aux termes *birth* et *death*, les indices  $a$  et  $b$  aux termes *aggregation* et *breakup*) :

- $\mathcal{B}'_a(v, t)$  : Création de particules de volume  $v$  par agrégation de particules de volumes  $u < v$  et  $v - u$  ;
- $\mathcal{D}'_a(v, t)$  : Disparition de particules de volume  $v$  par agrégation de celles-ci avec d'autres particules de volumes  $u$  quelconques ;
- $\mathcal{B}'_b(v, t)$  : Création de particules de volume  $v$  par rupture de particules de volumes  $u > v$  ;
- $\mathcal{D}'_b(v, t)$  : Disparition par rupture de particules de volume  $v$ .

$$\frac{dn'(v)}{dt} = \mathcal{B}'_a(v, t) + \mathcal{D}'_a(v, t) + \mathcal{B}'_b(v, t) + \mathcal{D}'_b(v, t) \quad (5.1)$$

avec

$$\begin{aligned}
 \mathcal{B}'_a(v, t) &= \frac{1}{2} \int_0^v \alpha'_a(v-u, u) Q'(v-u, u) n'(v-u, t) n'(u, t) du \\
 \mathcal{D}'_a(v, t) &= -n'(v, t) \int_0^\infty \alpha'_a(v, u) Q'(v, u) n'(u, t) du \\
 \mathcal{B}'_b(v, t) &= \int_v^\infty \beta'(v, u) B'(u) n'(u, t) du \\
 \mathcal{D}'_b(v, t) &= -B'(v) n'(v, t)
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

où :

- $Q'(u, v)$  ( $s^{-1} m^3$ ) est le noyau d'agrégation, qui représente la fréquence de collision (ou de rencontre) de deux particules de volumes  $u$  et  $v$ . Les noyaux d'agrégation les plus fréquents dans la littérature ont été présentés au chapitre 1.
- $\alpha'_a(u, v)$  (-) est l'efficacité d'agrégation. C'est un facteur de correction compris entre 0 et 1 permettant de rendre compte du fait que la fréquence d'agrégation est en pratique plus faible que la fréquence de collision estimée par  $Q'(u, v)$ . Ainsi  $\alpha'_a$  permet de modéliser quelles collisions sont efficaces, c'est-à-dire mènent à l'agrégation.
- $B'(v)$  ( $s^{-1}$ ) est le noyau de rupture, qui représente la fréquence de rupture d'une particule de volume  $v$ .
- $\beta'(u, v)$  ( $m^{-3}$ ) est la fonction de fragmentation, qui décrit la distribution des produits de rupture, c'est à dire la densité en nombre de particules de volume  $u$  produites lorsqu'a lieu la rupture d'une particule de volume  $v$ .

L'équation 5.1 est écrite pour des conditions hydrodynamiques homogènes, en cohérence avec l'approche expérimentale présentée au chapitre 3.

### 1.1.3 EBP en taille

Le bilan de population peut s'écrire par rapport à n'importe quelle(s) variable(s) interne(s), continue(s) ou discrète(s) Ramkrishna [2000]. On s'intéresse à la modélisation de nos résultats expérimentaux, on souhaite donc écrire le bilan en tailles, c'est-à-dire exprimer l'évolution au cours du temps de la densité en nombre des tailles de particules  $n(L, t)$ . En considérant la relation  $v \propto L^3$ , Marchisio et al. [Marchisio et al., 2003c] reformulent l'EBP selon :

$$\frac{dn(L)}{dt} = \mathcal{B}_a(L, t) + \mathcal{D}_a(L, t) + \mathcal{B}_b(L, t) + \mathcal{D}_b(L, t) \tag{5.3}$$

avec

$$\begin{aligned}
\mathcal{B}_a(L, t) &= \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{Q((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} n((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, t) n(\lambda) d\lambda \\
\mathcal{D}_a(L, t) &= -n(L, t) \int_0^\infty Q(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \\
\mathcal{B}_b(L, t) &= \int_L^\infty \beta(L, \lambda) B(\lambda) n(\lambda, t) d\lambda \\
\mathcal{D}_b(L, t) &= -B(L) n(L, t)
\end{aligned} \tag{5.4}$$

La résolution numérique du bilan de population peut être effectuée par différentes méthodes. La plus ancienne et la plus intuitive est la discrétisation en classe de l'espace des tailles, associée à la résolution d'une équation de bilan par classe [Kumar and Ramkrishna, 1996, Tourbin and Frances, 2008]. La précision de cette méthode dépend des largeurs de classes, donc de leur nombre. Elle peut donc être très coûteuse en temps de calcul. Une autre approche pour la résolution du bilan de population est proposée par les méthodes des moments. Plutôt qu'un suivi de la distribution, c'est un suivi de ses premiers moments qui est effectué, le nombre d'équations à résoudre est alors significativement réduit. La résolution du bilan de population peut alors être couplée à des simulations de mécanique des fluides numérique pour un coût de calcul raisonnable [Zucca et al., 2006]. Ce couplage permet de prendre en considération l'influence de l'hydrodynamique locale sur la ou les propriété(s) étudiée(s).

## 1.2 Méthode de la quadrature des moments pour la résolution de l'EBP

La méthode de la quadrature des moments (QMOM) a été initialement proposée par McGraw [1997] pour la résolution d'un bilan de population appliqué à des aérosols, faisant intervenir des termes de nucléation et de croissance. Elle a ensuite été appliquée à des problèmes d'agrégation et de coagulation [Wright et al., 2001, Rosner and Pyykönen, 2002, Marchisio et al., 2003a], puis étendue aux problèmes couplant agrégation et rupture [Marchisio et al., 2003b,c].

### 1.2.1 Equations d'évolution des moments

Le moment d'ordre  $k$  est défini comme suit.

$$m_k(t) = \int_0^\infty L^k n(L, t) dL \tag{5.5}$$

Ainsi, le moment d'ordre  $k = 0$  représente le nombre total de particules (par unité de volume). Le moment d'ordre  $k = 1$  représente la somme des tailles  $L$ . Les rapports de moments  $\frac{m_p}{m_q} = D_{p,q}$ ,  $q = p - 1$  ont la dimension d'une taille  $L$ . Ainsi,  $D_{1,0}$  est le diamètre moyen en nombre et  $D_{4,3}$  est le diamètre moyen en volume. Les moments permettent également de décrire la forme de la distribution, comme on l'a vu au chapitre précédent (écart-type, skewness, kurtosis).

L'évolution au cours du temps du moment d'ordre  $k$  est alors donnée par :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \int_0^\infty L^k \frac{dn(L, t)}{dt} dL \quad (5.6)$$

En combinant les équations 5.3 et 5.6, on obtient l'équation décrivant l'évolution au cours du temps du moment d'ordre  $k$  [Marchisio et al., 2003c] :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \overline{\mathcal{B}}_k^a(t) + \overline{\mathcal{D}}_k^a(t) + \overline{\mathcal{B}}_k^b(t) + \overline{\mathcal{D}}_k^b(t) \quad (5.7)$$

avec

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{B}}_k^a(t) &= \frac{1}{2} \int_0^\infty n(\lambda, t) \int_0^\infty Q(x, \lambda) (x^3 + \lambda^3)^{k/3} n(x, t) dx d\lambda \\ \overline{\mathcal{D}}_k^a(t) &= - \int_0^\infty L^k n(L, t) \int_0^\infty Q(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda dL \\ \overline{\mathcal{B}}_k^b(t) &= \int_0^\infty L^k \int_0^\infty \beta(L, \lambda) B(\lambda) n(\lambda, t) d\lambda dL \\ \overline{\mathcal{D}}_k^b(t) &= - \int_0^\infty L^k B(L) n(L, t) dL \end{aligned} \quad (5.8)$$

### 1.2.2 Approximation quadratique des moments, transformation des équations

Le principe de la méthode de la quadrature des moments est d'utiliser une approximation des moments afin de simplifier l'expression et donc la résolution de leur évolution.

L'approximation quadratique effectuée est la suivante :

$$m_k(t) = \sum_{i=1}^N w_i(t) L_i^k(t) \quad (5.9)$$

où les  $w_i$  sont des poids attribués aux abscisses (tailles)  $L_i$ .  $N$  est l'ordre de la quadrature. Pour une approximation d'ordre  $N$ , les  $N$  couples  $(w_i, L_i)$  permettent de résoudre les équations sur les  $2N$  premiers moments.

En combinant 5.7 et 5.9, le bilan de population est de nouveau transformé :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w_i \sum_{j=1}^N w_j (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} Q_{ij} - \sum_{i=1}^N L_i^k w_i \sum_{j=1}^N Q_{ij} w_j + \sum_{i=1}^N B_i \overline{\beta}_i^k w_i - \sum_{i=1}^N L_i^k B_i w_i \quad (5.10)$$

avec  $Q_{ij} = Q(L_i, L_j)$ ,  $B_i = B(L_i)$ ,  $\overline{\beta}_i^k = \int_0^\infty L^k \beta(L, L_i) dL$ .

On obtient donc un système de  $2N$  équations.

Le choix de l'ordre de la méthode est un compromis entre le nombre de moments que l'on souhaite suivre, la précision des résultats et le temps de calcul. Dans ce travail on applique la

méthode QMOM d'ordre  $N = 3$  qui permet une précision nettement améliorée par rapport à un ordre 2, tandis que l'ordre 4 est beaucoup plus coûteux pour des résultats guère plus satisfaisants [Barrett and Webb, 1998, Marchisio et al., 2003a,c].

### 1.2.3 Résolution à l'aide de l'algorithme Produit-Différence

La résolution du bilan de population par la méthode de la quadrature des moments consiste à résoudre le système d'équations (5.10). L'étape clé est en fait le calcul des  $N$  couples  $(w_i, L_i)$  à partir des  $2N$  moments, cette étape est réalisée grâce à l'algorithme Produit-Différence (PD) développé par Gordon [1968]. Connaissant les moments de la distribution initiale, chaque itération en temps est constituée en premier lieu de la mise en oeuvre de l'algorithme PD afin de calculer les abscisses et poids correspondants, en second lieu de la résolution de l'équation (5.10) qui permet d'obtenir la valeur des moments au temps suivant.

L'algorithme PD est constitué de plusieurs étapes. La description qui suit nécessite de travailler avec une distribution normalisée, c'est-à-dire que tous les moments doivent être normés par le moment d'ordre 0 [Marchisio et al., 2003a].

La première étape consiste à construire une matrice carrée  $P$  de taille  $2N + 1$  telle que

$$\begin{aligned} P_{i,1} &= \delta_{i1}, & i \in 1, \dots, 2N + 1 \\ P_{i,2} &= (-1)^{i-1} m_{i-1}, & i \in 1, \dots, 2N + 1 \\ P_{i,j} &= P_{1,j-1} P_{i+1,j-2} - P_{1,j-2} P_{i+1,j-1}, & j \in 3, \dots, 2N + 1, i \in 1, \dots, 2N + 2 - j \end{aligned} \quad (5.11)$$

où  $\delta_{i1}$  est le symbole de Kronecker.

La seconde étape est la construction d'un vecteur  $\alpha$  en posant  $\alpha_1 = 0$  puis de manière récursive :

$$\alpha_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_{1,i} P_{1,i-1}} \quad i \in 2, \dots, N \quad (5.12)$$

En troisième étape est construite une matrice tridiagonale dont les termes diagonaux  $a_i$  et sur- et sous-diagonaux  $b_i$  sont donnés par :

$$\begin{aligned} a_1 &= \alpha_2 \\ a_i &= \alpha_{2i} + \alpha_{2i-1} \quad i \in 2, \dots, N \\ b_i &= -\sqrt{\alpha_{2i+1} \alpha_{2i}} \quad i \in 1, \dots, N - 1 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Finalement, les valeurs propres de cette matrice sont les abscisses recherchées  $L_i$ , tandis que les poids correspondants  $w_i$  se déduisent selon

$$w_i = m_0 v_{i1}^2 \quad (5.14)$$

où  $v_{i1}$  est la première composante du  $i^{\text{ème}}$  vecteur propre.

Suite à cette troisième étape, les  $N$  couples  $(w_i(t), L_i(t))$  sont connus et permettent de résoudre les  $2N$  équations d'évolution des moments (5.10) pour connaître les valeurs des  $2N$  moments au temps suivant. A chaque itération en temps, les moments permettent de calculer les poids et abscisses utilisés pour déterminer les moments suivants, et ainsi de suite.

### 1.3 Illustration sur une distribution gaussienne

On peut se poser la question de la signification physique des abscisses  $L_i$  et des poids associés  $w_i$ . L'approximation des moments (équation 5.9) revient à assimiler la distribution  $n(L)$  à une somme de distributions de Dirac selon l'équation 5.15.

$$n(L, t) = \sum_{i=1}^N w_i(t) \delta(L(t) - L_i(t)) \quad (5.15)$$

où  $\delta$  représente la distribution de Dirac.

Bien que ce ne soit pas l'objet de la méthode, il est possible de comparer graphiquement la distribution  $n(L, t)$  à des pics de hauteurs  $w_i$  aux abscisses  $L_i$ . Par exemple, pour une loi normale définie par l'équation 5.16, les abscisses calculées valent  $L_1 = m - \sqrt{3}\sigma$ ,  $L_2 = m$  et  $L_3 = m + \sqrt{3}\sigma$  où  $m$  est la moyenne et  $\sigma$  l'écart-type. Les poids associés valent  $w_1 = w_3 = \frac{1}{6}$ ,  $w_2 = \frac{2}{3}$ . L'information du mode (égal à la moyenne) et de la symétrie de la distribution est portée par les abscisses et leurs poids associés.

$$n(L) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(L-m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.16)$$

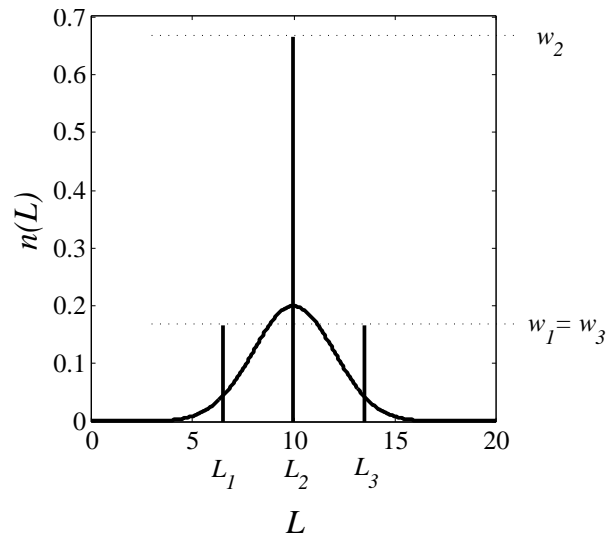


FIGURE 5.1: Représentation des abscisses et des poids calculés pour une distribution gaussienne ( $m = 10$ ,  $\sigma = 2$ )

La figure 5.1 effectue cette comparaison pour une loi normale calculée avec  $m = 10$  et  $\sigma = 2$ . La position des pics a une signification réelle par rapport à la forme de la distribution. En revanche il est clair que les poids  $w_i$  ne sont pas des estimations de  $n(L_i)$ . L'objectif de la méthode QMOM n'est pas, en effet, de connaître la distribution au cours du temps, mais



seulement ses moments.

Toutefois, la reconstruction de la distribution à partir de la connaissance de ses premiers moments est possible [John et al., 2007, de Souza et al., 2010].

## 1.4 Validation de la méthode implémentée

La méthode QMOM qui vient d'être décrite a été implémentée dans un code Matlab. La précision de la méthode a été vérifiée en comparant ses résultats à plusieurs scénarios pour lesquels des solutions analytiques existent (agrégation pure avec différents noyaux, rupture pure, puis agrégation et rupture). Ci-dessous est présentée la validation effectuée par comparaison des résultats numériques à un scénario analytique couplant agrégation et rupture.

### 1.4.1 Présentation du cas-test analytique

#### *Scénario et distributions en volume*

Patil and Andrews [1998] ont proposé un scénario où l'agrégation et la rupture sont modélisées par les équations 5.17, dans le cas particulier où le nombre total d'agrégats reste constant ( $N(t) = N(0) = N_0 \forall t$ ). Cette condition se traduit par une contrainte sur les paramètres donnée par l'équation 5.18, où  $m'_1$  est le moment d'ordre 1 de la distribution ( $m'_1 = N_0 v_0$ ).

$$\begin{cases} Q(u, v) = Q_0 \\ B(v) = B_0 v \\ \beta(u, v) = \frac{2}{v} \end{cases} \quad (5.17)$$

$$\sqrt{\frac{2B_0 m'_1}{Q_0}} = N_0 \quad (5.18)$$

Les distributions considérées sont de la forme proposée par Scott [1968] : les distributions en volume et les moments correspondants sont donnés par les équations 5.19.

$$n'(v) = \frac{N_0 a^{\nu+1}}{v_2 \Gamma(\nu+1)} \left(\frac{v}{v_2}\right)^\nu \exp\left(\frac{-av}{v_2}\right) \quad (5.19a)$$

$$m'_k = \frac{N_0}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{v_2}{a}\right)^k \Gamma(k + \nu + 1) \quad (5.19b)$$

où  $\nu$  est un réel positif,  $a$  et  $v_2$  sont des constantes, et la fonction  $\Gamma$  est définie par :

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty u^{z-1} e^{-u} du \quad \forall z \in \mathbb{C} \quad (5.20)$$

La fonction  $\Gamma$  possède la propriété  $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ , et en particulier :

$$\Gamma(n+1) = n! \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (5.21)$$

Le volume moyen initial de la distribution 5.19a est :

$$v_0 = \frac{v_2(\nu + 1)}{a} \quad (5.22)$$

Selon le scénario de Patil and Andrews [1998], le modèle 5.17 appliqué à la distribution initiale 5.19a avec  $\nu = 0$  ou avec  $\nu = 1$  mène à l'état d'équilibre correspondant à la distribution 5.19a avec  $\nu = 0$ .

### *Scénario et distributions en taille*

En utilisant la variable de taille définie par  $v = L^3$ , le scénario devient le suivant.

On considère la distribution initiale et les moments associés pour  $\nu = 1$  :

$$n_{\nu=1}(L) = \frac{3N_0a^2}{v_2^2} L^5 \exp\left(\frac{-aL^3}{v_2}\right) \quad (5.23a)$$

$$m_{\nu=1,k} = N_0 \left(\frac{v_2}{a}\right)^{k/3} \Gamma\left(\frac{k}{3} + 2\right) \quad (5.23b)$$

La solution d'équilibre s'écrit, avec  $\nu = 0$  :

$$n_{\nu=0}(L) = \frac{3N_0a}{v_2} L^2 \exp\left(\frac{-aL^3}{v_2}\right) \quad (5.24a)$$

$$m_{\nu=0,k} = N_0 \left(\frac{v_2}{a}\right)^{k/3} \Gamma\left(\frac{k}{3} + 1\right) \quad (5.24b)$$

Les valeurs suivantes sont utilisées dans le modèle :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_0 = 1 \\ B_0 = 0.5 \\ N_0 = 1 \\ v_0 = 1 \\ a = 1 \\ v_2 = v_0/(\nu + 1) \end{array} \right. \quad (5.25)$$

Ainsi, la contrainte 5.18 est respectée. Selon ce scénario, le nombre total de particules,  $N_0$  (moment d'ordre 0) est constant. Par ailleurs la masse initiale du système étant proportionnelle à  $N_0v_0$  (moment d'ordre 3), la conservation de la masse et du nombre de particules implique la conservation du volume moyen  $v_0$ . La valeur de la constante  $v_2$  est alors adaptée en fonction de  $v_0$  et  $\nu$ .

## 1.4.2 Confrontation des résultats numériques à la solution analytique

### *Evolution des moments vers la solution d'équilibre*

La figure 5.2 représente l'évolution des moments résolus par la méthode QMOM vers les valeurs données par la solution analytique. Les erreurs commises sur l'évaluation des moments à l'équilibre sont très faibles (inférieures à 0.2%) comme le montre le tableau 5.1. L'implémentation de la méthode QMOM est ainsi validée.

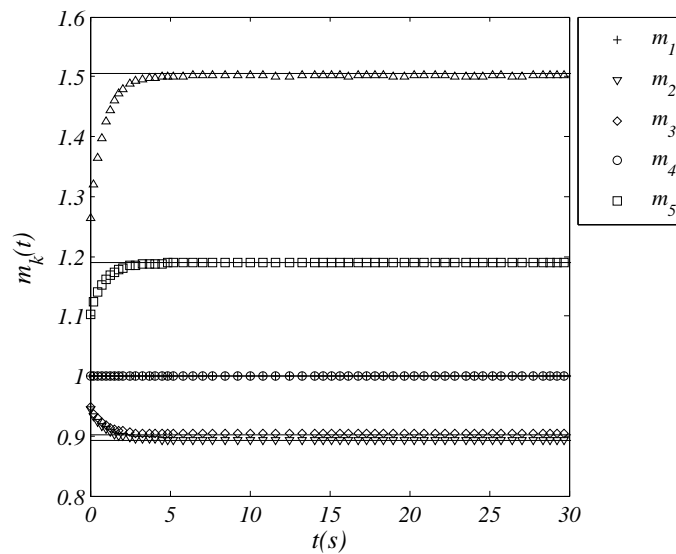


FIGURE 5.2: Scénario agrégation et rupture avec conservation théorique du nombre total d'agrégats. Evolution des moments en taille selon la méthode QMOM (marqueurs) comparée aux valeurs des moments de la distribution d'équilibre (lignes).

TABLE 5.1: Validation des moments calculés à l'équilibre

	$m_0$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$
Valeur analytique	1.00000	0.89298	0.90275	1.00000	1.19064	1.50458
QMOM	1.00000	0.89295	0.90313	1.00000	1.18883	1.50192
Erreur (%)	0	0.0037	-0.00043	0	0.15	0.18

### *Stabilité de la solution*

Le calcul a été effectué sur un temps très long afin de vérifier la stabilité de la solution numérique obtenue. L'évolution des abscisses et les poids correspondants sont représentés sur

la figure 5.3. On peut y voir que la solution d'équilibre est conservée sur un temps long, même lorsque des instabilités numériques apparaissent elles ne produisent pas une divergence des résultats.

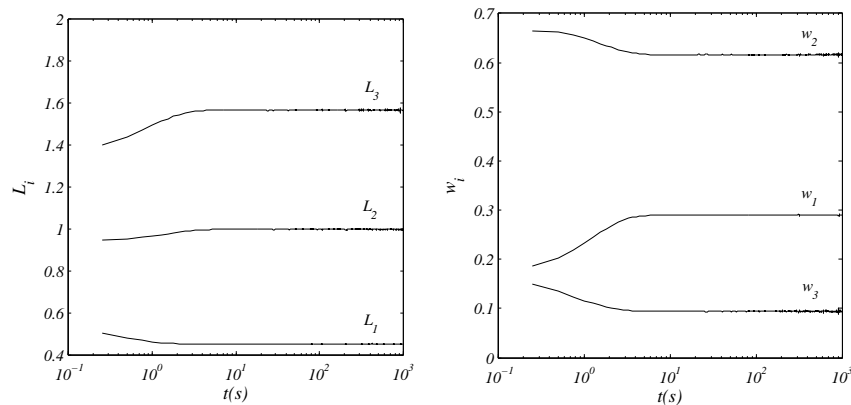


FIGURE 5.3: Evolution des abscisses et des poids en fonction du temps sur un grand nombre d'itérations.

### *Comparaison des pics aux distributions*

Les pics représentant les abscisses et leurs poids respectifs obtenus par la méthode QMOM à l'état initial et à l'état stationnaire sont comparés aux distributions analytiques sur la figure 5.4a. A titre indicatif, les distributions en volume sont représentées sur la figure 5.4b.

Encore une fois, la visualisation des pics n'est pas l'objet de la méthode, qui considère les moments et non les distributions. Cette représentation graphique a pour unique but de montrer que les abscisses et poids associés ont un sens physique. La répartition des pics correspond à la forme de la distribution. Entre la distribution initiale et celle à l'équilibre, le mode évolue peu, de même que l'abscisse centrale. En revanche la distribution à l'équilibre est plus large et plus asymétrique, on retrouve cette information dans la position des pics.

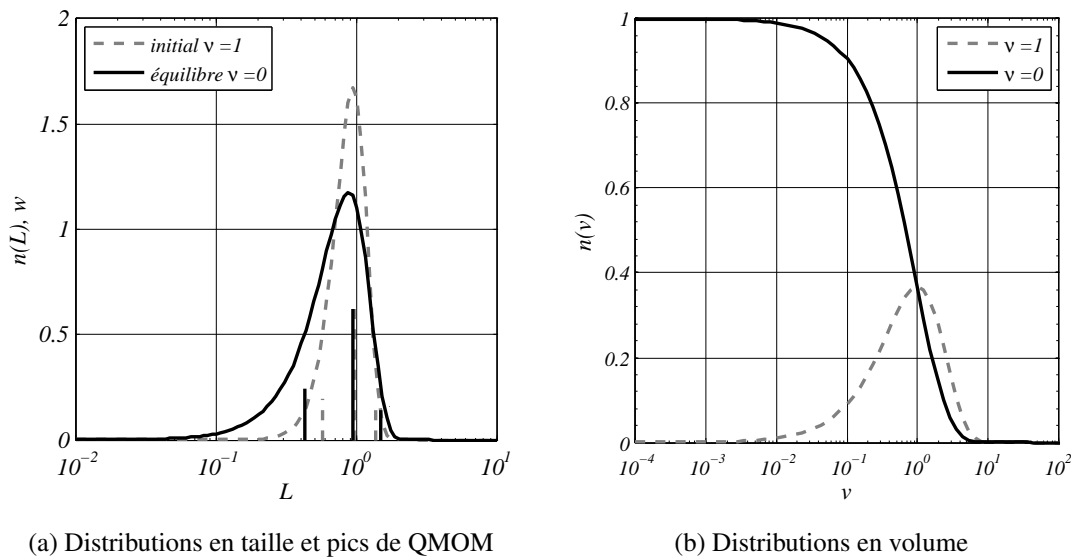


FIGURE 5.4: Distributions initiales et à l'équilibre

## 2 Modélisation des expériences de granulométrie en ligne

L'implémentation de la résolution de l'EBP par la méthode QMOM a été validée. Par la suite un modèle est développé, visant à décrire les résultats des expériences de floculation de latex présentées dans la première partie du chapitre 3. La suspension initiale utilisée pour ces expériences est une population monodisperse de particules sphériques. La conversion du bilan de population en variable de taille, émettant l'hypothèse de particules primaires identiques et sphériques, est donc adéquate.

### 2.1 Prise en compte de la dimension fractale dans les équations

L'équation 5.3 permet d'écrire le bilan de population en considérant les tailles de particules. Cependant elle a été formulée en considérant  $v \propto L^3$ , c'est-à-dire en émettant l'hypothèse que les objets sont sphériques. Hors les expériences présentées au chapitre 3 ont montré que la dimension fractale des floes de latex est différente de 3. L'EBP sur la taille des particules a donc été reformulée afin de prendre en compte la structure des agrégats. La reformulation proposée ci-dessous est une généralisation de celle proposée par Marchisio et al. [2003c] qui la présentent dans le cas particulier où  $D_f = 3$ . Il semble alors très intéressant d'écrire la conversion *quelle que soit la valeur de  $D_f$* , comme suggéré par Wang et al. [2005].

### 2.1.1 EBP en taille

La conversion en taille de l'EBP utilise la relation fractale rappelée par l'équation 5.26 avec les notations appropriées.

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{L}{l_0}\right)^{D_f} \quad (5.26)$$

où  $l_0$  est le diamètre des particules primaires,  $v_0 = \phi_0 l_0^3$  est leur volume ( $\phi_0 = \frac{\pi}{6}$  pour des particules primaires sphériques).

On a donc :

$$v = \phi L^{D_f} \Leftrightarrow L = \left(\frac{v}{\phi}\right)^{1/D_f} \quad (5.27)$$

$$dv = \phi D_f L^{D_f-1} dL \Leftrightarrow dL = \frac{dv}{\phi D_f L^{D_f-1}} \quad (5.28)$$

où  $\phi = \phi_0 l_0^{3-D_f}$ .

Cette relation est ensuite utilisée pour convertir la densité en nombre du volume de particule  $n'(v, t)$  en densité en nombre de la taille de particule  $n(L, t)$ . Pour cela il suffit d'exprimer le nombre de particules de volume  $v$  (de taille  $L$ ) :

$$n'(v, t)dv = n'(\phi L^{D_f}, t)\phi D_f L^{D_f-1} dL = n(L, t)dL \quad (5.29)$$

d'où la correspondance :

$$n'(v, t) = \frac{n(L, t)}{\phi D_f L^{D_f-1}} \quad (5.30)$$

Les fonctions d'agrégation et de rupture sont également réécrites comme des fonctions des tailles. Là où les volumes sont notés  $v$  et  $u$ , on note les tailles correspondantes  $L$  et  $\lambda$ .

Le noyau d'agrégation et la fréquence de rupture s'expriment en fonction du volume ou de la taille :

$$Q'(v, u) = Q'(\phi L^{D_f}, \phi \lambda^{D_f}) = Q(L, \lambda) \quad (5.31)$$

et

$$B'(v) = B'(\phi L^{D_f}) = B(L) \quad (5.32)$$

En revanche le noyau de rupture, qui est la distribution des particules filles, subit la même conversion que la fonction de densité en nombre et il vient :

$$\beta'(v, u) = \frac{\beta(L, \lambda)}{\phi D_f L^{D_f-1}} \quad (5.33)$$

Enfin, une attention particulière doit être portée, lors de la transformation de l'écriture du bilan de population, au terme de naissance par agrégation qui fait intervenir des différences de volume :  $(v - u) = \phi(L^{D_f} - \lambda^{D_f})$  donc une fonction du volume  $(v - u)$  devient une fonction de la taille  $x$  :

$$x = \left( \frac{v - u}{\phi} \right)^{1/D_f} = (L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{1/D_f} \quad (5.34)$$

Le bilan de population par rapport à la taille de particule s'écrit finalement :

$$\frac{dn(L)}{dt} = \mathcal{B}_a(L, t) + \mathcal{D}_a(L, t) + \mathcal{B}_b(L, t) + \mathcal{D}_b(L, t) \quad (5.35)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_a(L, t) &= \frac{L^{D_f-1}}{2} \int_0^L Q((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{1/D_f}, \lambda) n((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{1/D_f}, t) n(\lambda) (L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{(1/D_f)-1} d\lambda \\ \mathcal{D}_a(L, t) &= -n(L, t) \int_0^\infty Q(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \\ \mathcal{B}_b(L, t) &= \int_L^\infty \beta(L, \lambda) B(\lambda) n(\lambda, t) d\lambda \\ \mathcal{D}_b(L, t) &= -B(L) n(L, t) \end{aligned} \quad (5.36)$$

Ainsi, indépendamment des modèles (noyaux) d'agrégation et de rupture choisis, la formulation-même de l'équation de bilan de population rend compte de la structure des floes. La valeur de la dimension fractale peut être constante ou variable, issue de données expérimentales ou modélisée.

### 2.1.2 Equations d'évolution des moments

L'évolution au cours du temps du moment d'ordre  $k$  est finalement donnée par :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \overline{\mathcal{B}}_k^a(t) + \overline{\mathcal{D}}_k^a(t) + \overline{\mathcal{B}}_k^b(t) + \overline{\mathcal{D}}_k^b(t) \quad (5.37)$$

avec

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{B}}_k^a(t) &= \frac{1}{2} \int_0^\infty n(\lambda, t) \int_0^\infty Q(x, \lambda) (x^{D_f} + \lambda^{D_f})^{k/D_f} n(x, t) dx d\lambda \\ \overline{\mathcal{D}}_k^a(t) &= - \int_0^\infty L^k n(L, t) \int_0^\infty Q(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda dL \\ \overline{\mathcal{B}}_k^b(t) &= \int_0^\infty L^k \int_0^\infty \beta(L, \lambda) B(\lambda) n(\lambda, t) d\lambda dL \\ \overline{\mathcal{D}}_k^b(t) &= - \int_0^\infty L^k B(L) n(L, t) dL \end{aligned} \quad (5.38)$$

**Détail du calcul du premier terme**

Le premier terme,  $\overline{\mathcal{B}}_k^a(t)$ , est obtenu après un changement de variable. Il est défini par l'équation :

$$\begin{aligned}\overline{\mathcal{B}}_k^a &= \int_0^\infty L^k \mathcal{B}_a(L) dL \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty L^k L^{D_f-1} \int_0^L Q((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}}, \lambda) n((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}}) n(\lambda) (L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}-1} d\lambda dL\end{aligned}\quad (5.39)$$

Pour commencer, l'intégrale  $\int_0^L$  peut être transformée en  $\int_0^\infty$  en reprenant la notation en volume et en considérant que :

$$\begin{aligned}\mathcal{B}'_a(v, t) &= \frac{1}{2} \int_0^v Q'(v-u, u) n'(v-u, t) n'(u, t) du \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty Q'(v-u, u) n'(v-u, t) n'(u, t) du\end{aligned}\quad (5.40)$$

car pour  $u > v$ ,  $v-u < 0$  et  $Q'(v-u, u)$  n'est pas défini.

On cherche donc à calculer :

$$\begin{aligned}\overline{\mathcal{B}}_k^a &= \int_0^\infty L^k \mathcal{B}_a(L) dL \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty L^k L^{D_f-1} \int_0^\infty Q((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}}, \lambda) n((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}}) n(\lambda) (L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}-1} d\lambda dL\end{aligned}\quad (5.41)$$

Pour cela on procède au changement de variable suivant :

$$x^{D_f} = L^{D_f} - \lambda^{D_f}\quad (5.42)$$

Qui permet d'exprimer certaines quantités :

$$\begin{aligned}L^{D_f} &= x^{D_f} + \lambda^{D_f} \\ L^k &= (x^{D_f} + \lambda^{D_f})^{k/D_f} \\ L^{D_f-1} &= (x^{D_f} + \lambda^{D_f})^{1-1/D_f} \\ dx &= L^{D_f-1} (L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{1/D_f-1} dL \\ (L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{1/D_f-1} dL &= (x^{D_f} + \lambda^{D_f})^{1/D_f-1} dx\end{aligned}\quad (5.43)$$

On a donc finalement :

$$\overline{\mathcal{B}}_k^a(t) = \frac{1}{2} \int_0^\infty n(\lambda, t) \int_0^\infty Q(x, \lambda) (x^{D_f} + \lambda^{D_f})^{k/D_f} n(x, t) dx d\lambda\quad (5.44)$$

Les trois autres termes s'obtiennent de manière triviale.



### 2.1.3 Application de l'approximation de QMOM

En combinant les équations 5.37 et l'approximation de quadrature 5.9, les équations d'évolutions des moments deviennent finalement :

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w_i \sum_{j=1}^N w_j (L_i^{D_f} + L_j^{D_f})^{k/D_f} Q_{ij} - \sum_{i=1}^N L_i^k w_i \sum_{j=1}^N Q_{ij} w_j + \sum_{i=1}^N B_i \overline{\beta}_i^k w_i - \sum_{i=1}^N L_i^k B_i w_i \quad (5.45)$$

$$\text{avec } Q_{ij} = Q(L_i, L_j), B_i = B(L_i), \overline{\beta}_i^k = \int_0^\infty L^k \beta(L, L_i) dL.$$

## 2.2 Modèle utilisé

Afin de simuler les expériences de floculation de microsphères de latex en jar-test présentées dans la première partie du chapitre 3, différents modèles ont été testés. En particulier tous les modèles d'efficacité d'agrégation présentés au chapitre 1 ont été appliqués sans succès à l'exception du modèle de Selomulya et al. [2003]. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le modèle suivant, dans lequel un seul paramètre nécessite d'être ajusté pour chacune des trois conditions hydrodynamiques mises en oeuvre. Le modèle de rupture sera présenté le premier, pour finir par le point-clé de ce modèle qu'est l'efficacité d'agrégation.

La dimension fractale est issue des données expérimentales (voir tableau 5.2). Dans la version actuelle du code, elle est considérée constante dans le temps.

### 2.2.1 Rupture

#### *Distribution de fragmentation*

Sans a priori sur le mode de rupture, la distribution uniforme des produits de rupture a été utilisée. En volume elle est donnée par :

$$\beta'(v, u) = \frac{2}{u}, \quad v < u \quad (5.46)$$

L'écriture de la distribution des tailles des produits de rupture est obtenue en écrivant le nombre de particules filles. Le nombre de particules de volume  $v = \phi L^{D_f}$  issues de la rupture d'une particule de volume  $u = \phi \lambda^{D_f}$  s'écrit :

$$\beta'(v, u) dv = \beta'(\phi L^{D_f}, \phi \lambda^{D_f}) \phi D_f L^{D_f-1} dL = \beta(L, \lambda) dL \quad (5.47)$$

d'où :

$$\beta(L, \lambda) = \phi D_f L^{D_f-1} \beta'(\phi L^{D_f}, \phi \lambda^{D_f}) = \frac{2\phi D_f L^{D_f-1}}{\phi \lambda^{D_f}} \quad (5.48)$$

La distribution de fragmentation uniforme devient finalement :

$$\beta(L, \lambda) = \frac{2D_f L^{D_f-1}}{\lambda^{D_f}} \quad (5.49)$$

Dans l'équation 5.45, le terme  $\overline{\beta_i^k}$  vaut donc :

$$\overline{\beta_i^k} = \int_0^\infty L^k \beta(L, L_i) dL = L_i^k \times \frac{2D_f}{k + D_f} \quad (5.50)$$

### **Fréquence de rupture**

La fréquence de rupture utilisée est une loi de puissance :

$$B(L) = a \times G^b \times \left(\frac{L}{l_0}\right)^c \quad (5.51)$$

où  $a = 2 \times 10^{-10}$ ,  $b = 2.5$  et  $c = \frac{D_f}{3} + 3 - D_f$ .

La forme donnée à l'exposant  $c$  peut être interprétée de cette manière :  $\left(\frac{L}{l_0}\right)^{D_f}$  est proportionnel au volume solide d'après la relation fractale 5.26,  $\left(\frac{L}{l_0}\right)^{D_f/3}$  correspond donc à un diamètre de sphère équivalente en masse. Le rapport  $\frac{(L/L_0)^3}{(L/L_0)^{D_f}}$  représente l'influence de la densité de l'agrégat qui peut être évaluée par  $\frac{(L/L_0)^{D_f}}{(L/L_0)^3}$  [Oles, 1992]. Ainsi la fréquence de rupture est d'une part proportionnelle à une taille représentative de la masse et non de la structure de l'agrégat, d'autre part inversement proportionnelle à sa densité. La fréquence de rupture est également influencée par l'hydrodynamique représentée par le taux de cisaillement moyen  $G$ .

Les paramètres  $a$  et  $b$  ont été ajustés à un seul jeu de valeur permettant un accord des résultats numériques avec les résultats expérimentaux obtenus aux trois vitesses d'agitation appliquées.

*Remarque* : les paramètres  $b$  et  $c$  sont adimensionnels. La fréquence de rupture  $B(L)$  étant exprimée en  $(s^{-1})$  de même que  $G$ , l'unité de  $a$  dépend donc de la valeur de  $b$ , c'est-à-dire  $(s^{b-1})$ .

### 2.2.2 Agrégation

#### Noyau d'agrégation

Le noyau d'agrégation est le noyau orthocinétique :

$$Q(L, \lambda) = \frac{G}{6}(L + \lambda)^3 \quad (5.52)$$

où  $G$  ( $s^{-1}$ ) est le gradient de vitesse moyen  $G = \sqrt{\frac{\langle \varepsilon \rangle}{\nu}}$ .

#### Efficacité d'agrégation

L'efficacité d'agrégation est exprimée par le modèle de Selomulya et al. [2003] :

$$\alpha(L, \lambda) = \alpha_{max} \times \frac{\exp\left(-x \left(1 - \frac{np_i}{np_j}\right)^2\right)}{(np_i \times np_j)^y} \quad (5.53)$$

où  $np_i$  (resp.  $np_j$ ) est le nombre de particules primaires contenues dans le plus petit (resp. le plus gros) des deux agrégats.

Le modèle de Selomulya exprime l'efficacité en fonction du nombre de particules primaires contenues dans les agrégats, quelle que soit la dimension fractale. La structure des floes est donc prise en compte de manière implicite. C'est parce que notre modèle est écrit en fonction des tailles que la valeur de  $\alpha(L, \lambda)$  dépend de la dimension fractale :

$$\begin{aligned} np_i &= \left(\frac{\min(L, \lambda)}{L_0}\right)^{Df} \\ np_j &= \left(\frac{\max(L, \lambda)}{L_0}\right)^{Df} \end{aligned} \quad (5.54)$$

où  $L_0$  est le diamètre des particules primaires ( $2 \mu m$ ).

Les trois paramètres du modèle de Selomulya ont été ajustés à un seul jeu de valeur :  $\alpha_{max} = 1$ ,  $x = 0.014$ ,  $y = 0.6$ , permettant de simuler les résultats expérimentaux dans les trois conditions hydrodynamiques mises en oeuvre.

La figure 5.6 représente des isovaleurs de  $\alpha(L_1, L_2)$  avec  $(L_1, L_2) \in [2, 40]^2$  calculées aux trois valeurs de  $Df$  considérées. L'évolution du nombre de particules primaires dans les agrégats pour cette plage de tailles est représentée pour les trois valeurs de  $Df$  sur la figure 5.5.

Les valeurs ajustées des paramètres  $x$  et  $y$ , c'est-à-dire les poids respectifs accordés aux deux phénomènes que sont la préférence pour l'homocoagulation devant l'hétérocoagulation et la préférence pour les petites particules, sont très différents. L'influence des "tailles" (en fait des masses à travers le nombre de particules primaires), pondérée par le paramètre  $y = 0.6$ ,

2.2 Modèle utilisé

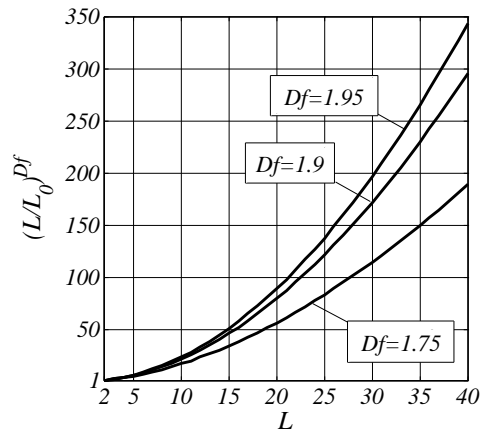


FIGURE 5.5: Nombre de particules primaires en fonction de la taille de l'agrégat, pour différentes valeurs de  $Df$ .

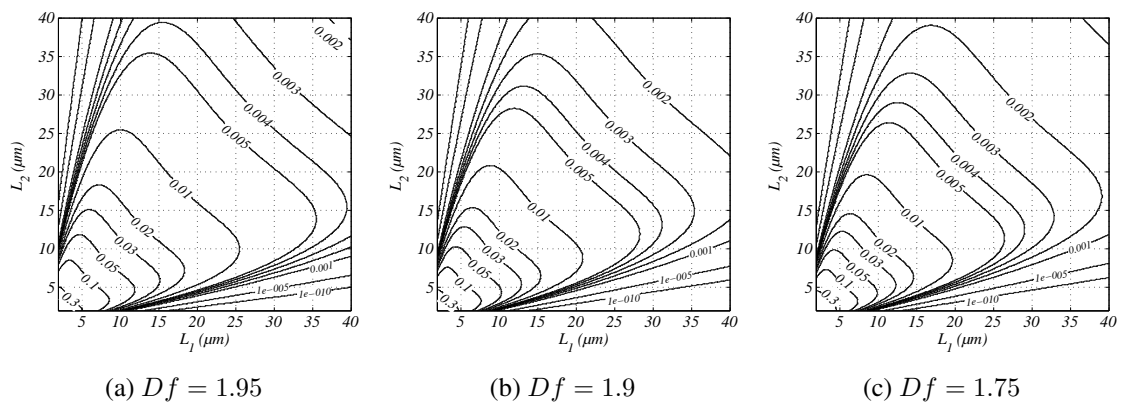


FIGURE 5.6: Efficacité d'agrégation : isovaleurs de  $\alpha(L_1, L_2)$  ( $\alpha_{max} = 1, x = 0.014, y = 0.6$ )

est beaucoup plus importante que l'influence du rapport des masses pondéré par le paramètre  $x = 0.014$ . Il en résulte sur chaque graphe de la figure 5.6 une zone très large où la forme des isocontours est quasi perpendiculaire à la première bissectrice. Dans cette zone le rapport des masses n'a pas d'influence sur la valeur de  $\alpha_a$ . En revanche la décroissance de l'efficacité d'agrégation avec les tailles de particules est rapide. Par ailleurs, en comparant les trois graphes de la figure 5.6 on peut noter l'influence significative de la dimension fractale : plus les agrégats sont compacts, moins ils s'agrègent facilement.

Le tableau 5.2 récapitule le modèle utilisé.

<b>Agrégation</b>			
Noyau d'agrégation :	$Q(L, \lambda) = \frac{G}{6}(L + \lambda)^3$		
Efficacité :	$\alpha_a(L, \lambda) = \alpha_{max} \times \frac{\exp\left(-x\left(1 - \frac{np_i}{np_j}\right)^2\right)}{(np_i \times np_j)^y}$		
	$\alpha_{max} = 1, x = 0.014, y = 0.6$		
<b>Rupture</b>			
Noyau de rupture :	$B(L) = a \times G^b \times \left(\frac{L}{l_0}\right)^c$		
	$a = 2 \times 10^{-10}, b = 2.5, c = \frac{D_f}{3} + 3 - D_f$		
Distribution de fragmentation :	$\beta(L, \lambda) = \frac{2D_f L^{D_f-1}}{\lambda^{D_f}}$		
<b>Paramètres expérimentaux</b>			
$G$ (s <sup>-1</sup> )	133	65	34
$D_f$ (-)	1.95	1.9	1.75

TABLE 5.2: Récapitulatif du modèle

## 2.3 Simulations

### 2.3.1 Evolution des moments

Les simulations sont effectuées sur une durée de 4h. Les résultats sont tout d'abord présentés sur les figures 5.7 à 5.9. Les 6 moments expérimentaux et les 6 moments issus des simulations numériques sont tracés pour chaque condition expérimentale.

Les moments expérimentaux sont calculés après une conversion des distributions volumiques expérimentales du CED (mesurées par granulométrie laser) en distributions en nombre. La conversion, présentée au chapitre 2 (paragraphe 1.2.3), utilise la dimension fractale déterminée d'après les mêmes données expérimentales.

On remarque que plus la dimension fractale est proche de 2, moins le moment d'ordre 2 évolue car il représente une quantité proche de la masse totale de solide, qui n'évolue pas au

cours des expériences (lorsque  $D_f$  prend une valeur entière, le moment d'ordre  $D_f$  est proportionnel à la masse totale du système). Les moments d'ordre inférieurs à la dimension fractale décroissent au cours du temps, signalant la prépondérance des phénomènes d'agrégation par rapport aux phénomènes de rupture, et inversement les moments d'ordre supérieurs croissent.

La particularité des résultats expérimentaux est leur évolution très lente. Plus l'ordre est élevé et plus  $G$  est faible, plus l'évolution du moment est lente. Lorsque le gradient de vitesse moyen  $G$  est assez élevé, les moments d'ordres bas atteignent un plateau ou un pseudo plateau (figure 5.7. Au contraire, à  $G = 34 \text{ s}^{-1}$  (figure 5.9, les moments d'ordres 3 et plus sont encore en phase d'évolution importante (pente quasiment constante pendant 4h).

Ce comportement est particulièrement difficile à modéliser. Par exemple, des premiers essais de modélisation ont été effectués avec une efficacité d'agrégation constante (ajustable), couplée à divers modèles de rupture ; tous ont échoué à reproduire cette dynamique lente, car la plupart des modèles amènent "naturellement" une évolution relativement rapide vers un état stationnaire. C'est donc grâce à l'utilisation du modèle d'efficacité d'agrégation variable de Selomulya [Selomulya et al., 2003] qu'il a été possible d'obtenir une évolution lente représentative des résultats expérimentaux, avec des dynamiques qui diffèrent entre les trois conditions expérimentales.

Surtout, il convient de rappeler que les trois simulations sont effectuées avec les mêmes paramètres du modèle, récapitulés dans le tableau 5.2. Les seules grandeurs qui varient sont les paramètres expérimentaux  $D_f$  et  $G$ .

La valeur de la dimension fractale utilisée est constante pour chaque simulation, elle a été déterminée à partir des résultats expérimentaux et une valeur représentative des temps longs a été choisie. L'utilisation d'une dimension fractale variable dans le temps permettrait de simuler avec une meilleure précision les moments au cours du temps.

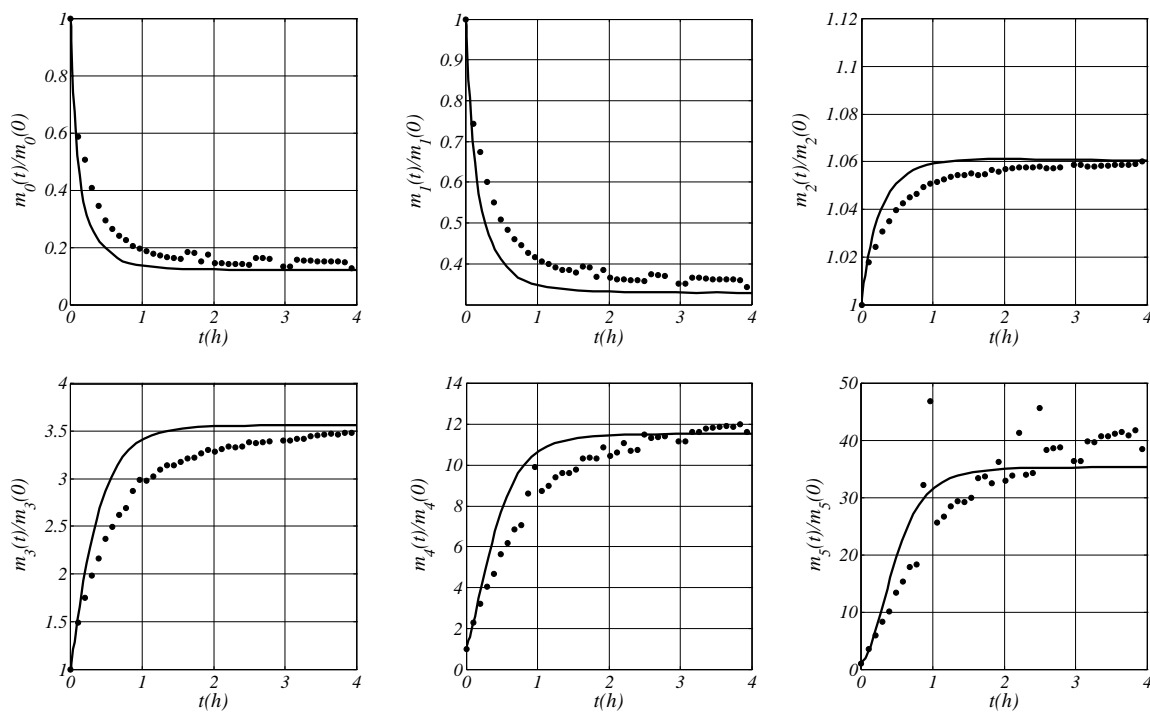


FIGURE 5.7: Evolution des moments,  $G = 133 \text{ s}^{-1}$ . (●) valeurs expérimentales ; (-) simulations.

2.3 Simulations

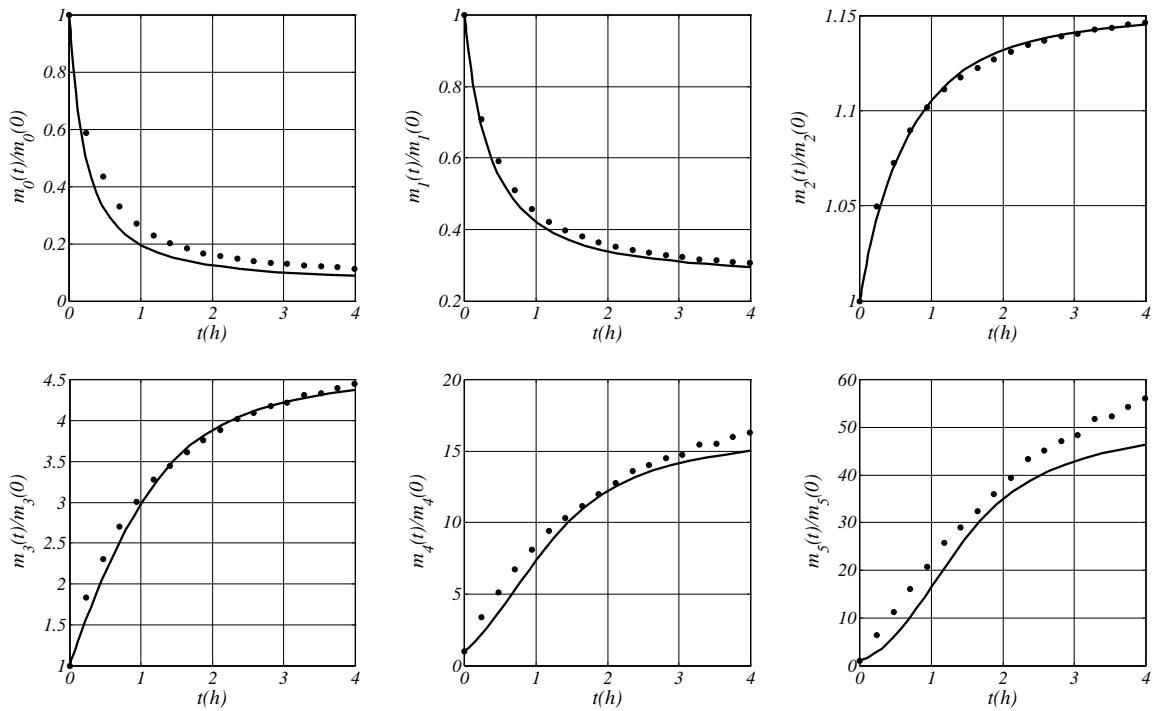


FIGURE 5.8: Evolution des moments,  $G = 65 \text{ s}^{-1}$ . (●) valeurs expérimentales ; (-) simulations.

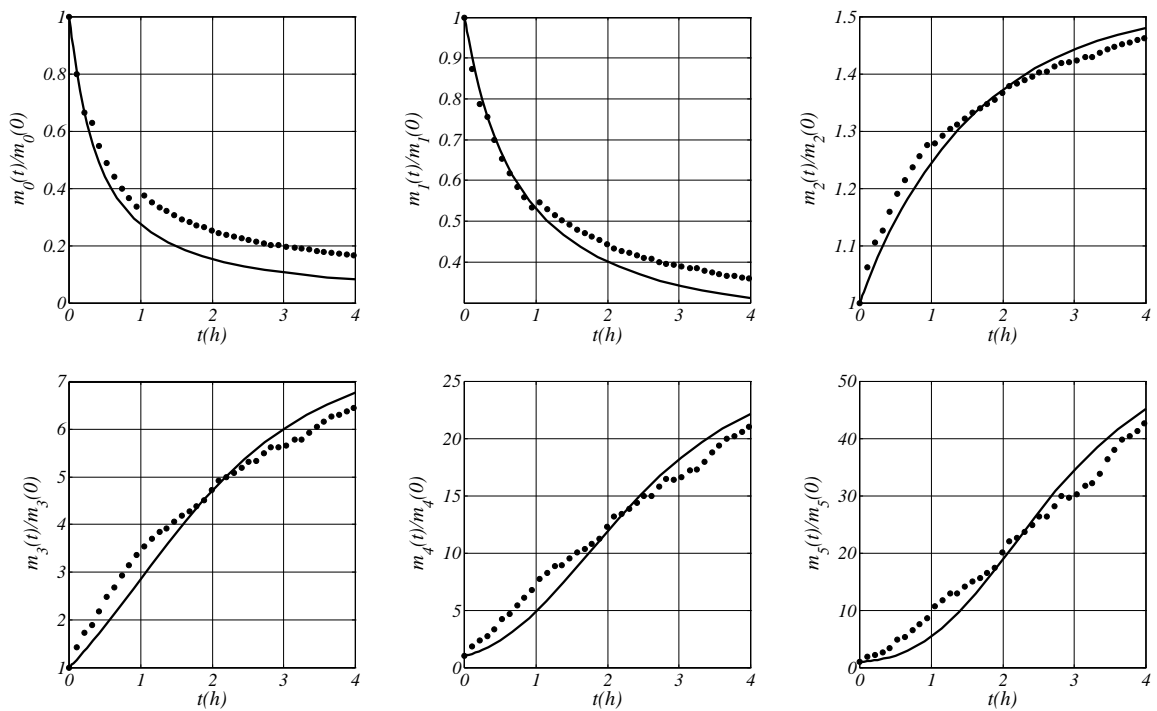


FIGURE 5.9: Evolution des moments,  $G = 34 \text{ s}^{-1}$ . (●) valeurs expérimentales ; (-) simulations.



### 2.3.2 Evolution des diamètres caractéristiques

Les résultats sont ensuite présentés en comparant les diamètres caractéristiques expérimentaux à ceux issus des simulations numériques. Les diamètres caractéristiques tracés sont :

- le diamètre moyen en nombre  $D_{1,0} = \frac{m_1}{m_0}$  ;
- le diamètre moyen "en surface" ou diamètre de Sauter  $D_{3,2} = \frac{m_3}{m_2}$  ;
- le diamètre moyen "en volume"  $D_{4,3} = \frac{m_4}{m_3}$ .

On rappelle que ces dénominations prennent leur sens lorsque  $D_f = 3$  (dans ce cas  $m_3$  est représentatif de la masse du système,  $m_2$  de la surface totale) or ici  $D_f < 2$ . Le  $D_{4,3}$  calculé ici n'est donc pas égal au diamètre moyen en volume mesuré par le granulomètre, présenté au chapitre 3 (figure 3.6), qui est donné pour  $D_f = 3$ .

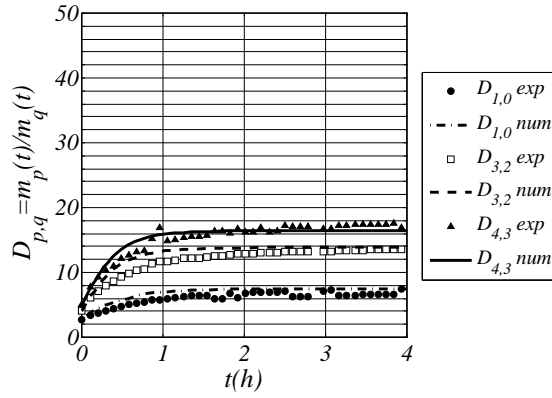
Les diamètres caractéristiques sont tracés au cours du temps sur la figure 5.10. Leur évaluation aux temps longs est satisfaisante. A titre indicatif les erreurs commises par les simulations au temps final sont données dans le tableau 5.3.

Globalement l'évaluation du  $D_{1,0}$  est du bon ordre de grandeur mais sa précision est limitée. Il est probable que les valeurs expérimentales des moments d'ordres les plus faibles ( $m_0$  et  $m_1$ ) soient elles-même entâchées d'erreurs relativement importantes du fait de la conversion d'une distribution volumique en distribution en nombre. Les diamètres caractéristiques issus de moments d'ordres plus élevés sont mieux évalués. Enfin, la qualité des simulations est améliorée lorsque le taux de cisaillement est plus élevé.

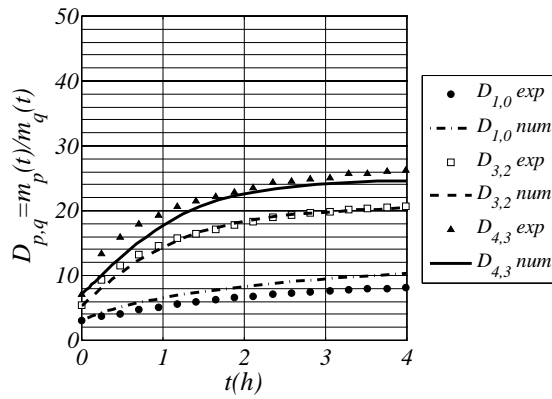
$G \text{ (s}^{-1}\text{)}$	133	65	34
erreur sur $D_{1,0}$ (%)	14	25.6	78
erreur sur $D_{3,2}$ (%)	2.4	-1.5	3.6
erreur sur $D_{4,3}$ (%)	-5.6	-6.4	0.3

TABLE 5.3: Comparaison des diamètres caractéristiques simulés aux valeurs expérimentales à  $t = 4\text{h}$

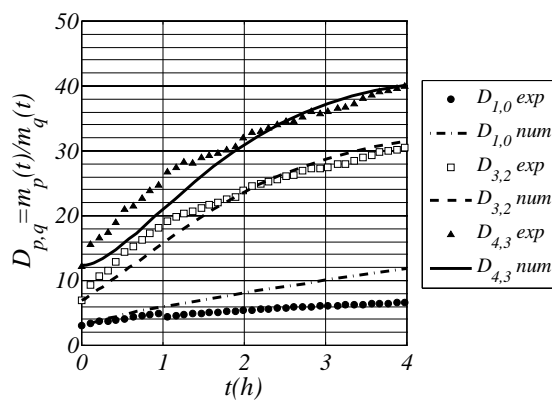
2.3 Simulations



(a)  $G = 133 \text{ s}^{-1}$



(b)  $G = 65 \text{ s}^{-1}$



(c)  $G = 34 \text{ s}^{-1}$

FIGURE 5.10: Evolution des diamètres caractéristiques. (●) valeurs expérimentales ; (-) simulations.

### 3 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de proposer une première approche de modélisation de la floculation par bilan de population. La méthode de la quadrature des moments (QMOM) qui permet de simuler l'évolution temporelle des moments de la distribution a été choisie. Elle présente l'avantage d'être peu coûteuse en temps calcul et donc de pouvoir être couplée avec un modèle de transport pour tenir compte de l'hétérogénéité spatiale de l'hydrodynamique du réacteur ; développement qui pourra faire l'objet de travaux ultérieurs. En outre, on a vu au chapitre précédent que la connaissance des moments et de quelques grandeurs caractéristiques calculées à partir de ceux-ci pouvait suffire pour appréhender la forme des distributions. Des techniques de reconstruction des distributions à partir des premiers moments peuvent également être utilisées, mais ce point n'a pas été abordé dans le cadre de ce travail.

Le code développé sous Matlab a d'abord été validé sur un cas test particulier qui présente une solution analytique. La méthode QMOM a été développée dans la littérature indifféremment selon la propriété de volume des agrégats ou la propriété de taille en considérant une forme sphérique des agrégats. Dans la mesure où les résultats du chapitre 3 ont montré que la dimension fractale des floes de latex était très différente de 3, le bilan de population a été reformulé pour tenir compte de la dimension fractale dans l'expression des termes sources et puits lors de la conversion du volume en taille des agrégats.

Plusieurs expressions des noyaux d'agrégation et de rupture ont été testés. Par souci de concision, seuls les résultats de simulation satisfaisants ont été présentés. Ainsi le modèle développé utilise un noyau de rupture fonction du taux de cisaillement et de la dimension fractale des floes avec une distribution uniforme des produits de rupture et un noyau d'agrégation classique de type orthocinétique. En outre, il a été nécessaire d'introduire un modèle d'efficacité d'agrégation. L'expression proposée par Selomulya et al. [2003], prenant en compte l'influence des tailles des agrégats, mais aussi de leur structure, sur l'efficacité d'agrégation, s'est avérée être la seule capable de reproduire une dynamique d'agrégation lente représentative des résultats expérimentaux. Finalement, un seul jeu de paramètres entrant dans les expressions des noyaux permet de simuler avec un accord satisfaisant les six premiers moments, ainsi que les diamètres moyens caractéristiques des distributions expérimentales obtenues sous trois conditions hydrodynamiques différentes.

# Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'apporter de nouveaux éléments de réponse au sujet de la structuration des floes en lien avec l'hydrodynamique, en vue d'améliorer la modélisation par bilan de population. Des expériences de floculation ont été mises en place dans des conditions physico-chimiques fixées, favorisant l'agrégation par neutralisation de charges, et l'influence de l'hydrodynamique sur la morphologie de floes, c'est-à-dire leur taille et leur forme, a été étudiée.

Pour ce faire, plusieurs types d'expériences ont été réalisés. Tout d'abord la floculation de microsphères de latex a été mise en œuvre dans une cuve agitée équipée d'un mobile d'agitation simple (ou jar-test) placée en ligne d'un granulomètre à diffraction laser. Les particules de latex synthétiques étant calibrées et sphériques, elles représentent un matériau modèle intéressant pour analyser et modéliser l'influence des conditions hydrodynamiques sur les propriétés des agrégats. La floculation de bentonite a ensuite été réalisée dans un réacteur de Taylor-Couette. Ces particules naturelles ne présentent pas le caractère idéal des microsphères de latex mais sont plus représentatives des particules réelles que l'on peut trouver dans les procédés particuliers, notamment lors des opérations de traitement des eaux en potabilisation. De plus, la diversité des morphologies, qui peuvent exister dans une population de floes d'argile naturelle, présente un intérêt expérimental supérieur. L'étude de deux systèmes différents, tant du point de vue du matériau que du point de vue de la géométrie du contacteur, permet en outre de mieux cerner les différentes possibilités de comportement lors de processus d'agrégation et de rupture et de proposer en retour des méthodologies d'analyse et de modélisation plus adaptées.

La démarche adoptée au cours de ce travail s'inscrit dans un objectif de modélisation. Ainsi une attention particulière a été portée au choix des variables avec lesquelles travailler, et donc des grandeurs à mesurer. Dans cette optique la pertinence d'une grandeur mesurée ne dépend pas seulement de l'intérêt de l'information physique qu'elle traduit. Il est aussi nécessaire d'une part de maîtriser la grandeur mesurée, sa définition, son obtention, afin de pouvoir l'intégrer correctement dans un modèle, et d'autre part d'être capable d'intégrer cette grandeur dans le formalisme employé. Nous reviendrons sur ce point dans les perspectives.

## Principaux résultats issus de l'analyse de l'agrégation de particules de latex

La mise en œuvre de la méthode de granulométrie en ligne par diffraction laser a permis d'analyser l'évolution des distributions de taille d'agrégats de latex au cours du temps avec précision, sur l'ensemble de la gamme de tailles concernée, des particules primaires aux plus gros agrégats. L'interprétation des spectres donnant l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde a permis en outre de déterminer la dimension fractale des plus grosses structures présentes en suspension ainsi que leur évolution temporelle en fonction des conditions hydrodynamiques moyennes imposées par le système d'agitation. Les floes de latex étant formés à partir d'une population initiale de particules identiques, le modèle fractal constitue une approche intéressante pour ce type de système. De nombreux travaux dans la littérature utilisent d'ailleurs cette méthode pour décrire la morphologie (ou les propriétés structurales) de floes.

Les résultats de ces expériences ont ainsi fourni une base de données parfaitement adaptée pour initier un travail de modélisation par bilan de population. Les données brutes étant des distributions volumiques, la conversion en distributions en nombre a nécessité l'introduction de la dimension fractale dans l'écriture du bilan de population comme dans l'expression des noyaux. En introduisant les valeurs de dimension fractales déterminées expérimentalement pour les différents taux de cisaillement moyens testés, un modèle général de bilan de population a finalement été développé. En choisissant des noyaux d'agrégation et de rupture adaptés et, en particulier en se basant sur le modèle d'efficacité d'agrégation de Selomulya et al. [2003], on a pu montrer qu'un seul jeu de paramètre permettait de simuler de manière satisfaisante les six premiers moments de la distribution en taille des agrégats, aux trois conditions hydrodynamiques imposées.

Toutefois, la méthode de granulométrie par diffraction laser présente des limitations notables. D'une part les tailles mesurées sont des diamètres de sphères équivalentes. Pour des particules non sphériques telles que des agrégats il est donc difficile de savoir quelle longueur caractéristique est déterminée. D'autre part, la caractéristique de forme déterminée par cette technique de mesure est une dimension fractale, qui caractérise la population globale, mais qui n'est pas représentative de la diversité de formes existantes au sein d'une population.

Par ailleurs, la géométrie du jar-test, quoique rustique, induit une hydrodynamique hétérogène dans la cuve avec des zones à fort taux de cisaillement en bout de pales. Une géométrie plus simple, telle que celle du réacteur de Taylor-Couette a donc été utilisée pour la suite de l'étude.

## **Principaux résultats issus de l'analyse de la floculation de bentonite en réacteur de Taylor-Couette**

Dans le but d'étudier plus précisément la morphologie de floccs, une technique de visualisation a ensuite été mise au point et appliquée à un système plus représentatif des matériaux habituellement rencontrés dans les applications industrielles. Ainsi, les particules de bentonite, présentent la particularité d'être plus complexes en termes de forme et de structure que les particules de latex mais elles forment des floccs plus gros qui sont donc mieux caractérisés par visualisation. En effet, la technique de visualisation par caméra sous éclairage laser présente l'avantage d'être non intrusive, en revanche elle opère un filtre spatial (résolution  $8 \times 8 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$ ) et donc elle est adaptée à des floccs plus gros que ceux du latex. La cinétique de floculation de la bentonite est également plus rapide, permettant de réaliser plus aisément des expériences de séquençage des conditions hydrodynamiques. D'autre part, les expériences de floculation de bentonite ont été réalisées dans un réacteur de Taylor-Couette dont l'écoulement turbulent présente des hétérogénéités dans des échelles spatiales réduites ce qui a permis de s'affranchir des problématiques liées à l'hydrodynamique locale.

L'avantage de la mise en place d'une technique d'acquisition et de traitement d'images est la maîtrise complète des grandeurs mesurées. Les limitations du système (mise au point, taille du pixel, fréquence d'acquisition) sont connues, les grandeurs mesurées à partir des images binarisées sont déterminées d'une manière parfaitement contrôlée, soit automatiquement par des fonctions disponibles avec le logiciel utilisé (Matlab), dont les codes sont accessibles, soit par des fonctions écrites spécialement. En particulier on a pris soin de réévaluer le périmètre afin d'améliorer significativement sa précision dans les cas des images de floccs de faible taille (quelques dizaines de pixels).

L'analyse d'images permet de définir différentes longueurs caractéristiques dont les sens physiques sont différents, mais aussi un grand nombre de paramètres de formes; à notre connaissance cet aspect n'avait pas encore été exploité dans la littérature sur la floculation. Toutefois, certaines grandeurs peuvent s'avérer redondantes. Sur la base d'une Analyse en Composantes Principales, deux paramètres ont été choisis, l'un caractéristique de la taille, l'autre de la forme des floccs. Ainsi, le rayon de giration, qui est représentatif de la répartition moyenne de la masse autour du centre de gravité du flocc, s'est avéré être une longueur caractéristique pertinente; le paramètre de forme sélectionné est la circularité, qui est sensible à la forme du contour de l'image, tant aux échelles de concavités qu'aux échelles d'aspect de surface.

### ***Influence de l'hydrodynamique sur la morphologie des floccs***

Dans des conditions hydrodynamiques fixées, il existe non seulement une diversité de tailles mais aussi une diversité de formes. De plus la forme n'est pas directement dépendante

de la taille puisque des populations de floccs présentant la même distribution de taille peuvent ne pas présenter la même distribution de formes s'ils ont été produits dans des conditions hydrodynamiques différentes.

Les différents paramètres de forme déterminés par analyse d'images permettent de décrire la forme des floccs à différentes échelles. La forme globale n'est pas influencée par l'hydrodynamique, c'est plutôt la forme à l'échelle locale, c'est-à-dire l'aspect de surface, qui est sensible aux conditions hydrodynamiques.

Lors d'expériences de floculation sous conditions hydrodynamiques constantes, l'influence de l'hydrodynamique est importante sur la taille et sur la forme, au cours de l'évolution et à l'état stationnaire. Les floccs sont plus petits et de forme plus régulière lorsqu'ils sont plus fortement contraints. La diversité des morphologies est alors réduite. L'évolution du système est aussi plus rapide (les temps caractéristiques sont plus courts, les événements d'agrégation et de rupture sont plus fréquents).

L'hydrodynamique influence à la fois le taux d'agrégation des particules, donc la possibilité pour les floccs de croître, et leur rupture en imposant des contraintes auxquelles ils peuvent ou non résister. En provoquant la rupture, l'hydrodynamique interagit avec les tailles des floccs mais aussi avec leur forme. En fait le degré de dépendance de la morphologie à l'hydrodynamique est lié à la structuration, c'est-à-dire aux briques élémentaires dont le flocc est un assemblage. En floculation sous contraintes constantes, les agrégats primaires de bentonite s'assemblent en floccs dont les tailles et les complexités de formes croissent, si les conditions hydrodynamiques le permettent. La taille est alors limitée par la micro-échelle de Kolmogorov, tandis que la circularité est corrélée à la vitesse d'agitation. Ce ne sont donc pas les mêmes mécanismes qui régissent l'influence de l'hydrodynamique sur la taille et sur la forme.

### ***Maîtrise de la morphologie des floccs : séquençage et structuration***

En floculation séquençée, la rupture des floccs produit des flocculi. Les flocculi sont plus compacts que les petits floccs qui peuvent exister avant la rupture. En devenant les briques élémentaires, les flocculi déterminent pour la suite la structure des floccs (voir figure 5.11). C'est pour cette raison que la phase de restructuration couramment observée en floculation à contrainte constante est absente des phases de refloculation. Les flocculi, plus gros que les agrégats primaires, conditionnent la structure et limitent la croissance des floccs (irréversibilité). Alors, une forte corrélation apparaît entre la taille et la forme, de sorte qu'au cours du séquençage, quelles que soient les étapes du cycle (rupture ou refloculation) et les phases dans ces étapes (transitoire ou stationnaire), si à deux instants les distributions des rayons de giration sont identiques, alors les distributions de circularité le seront aussi.

C'est la mise en place d'une étape de rupture qui permet de fabriquer les flocculi et donc de maîtriser la structuration des floccs. Plus les contraintes hydrodynamiques appliquées pour la rupture sont importantes, plus les flocculi sont petits. Dans une optique de procédé, le séquençage utilise le phénomène d'irréversibilité pour calibrer et compacter les floccs. Le séquençage apporte une réversibilité après un ou plusieurs cycles de rupture et refloculation et améliore la répétabilité du procédé.

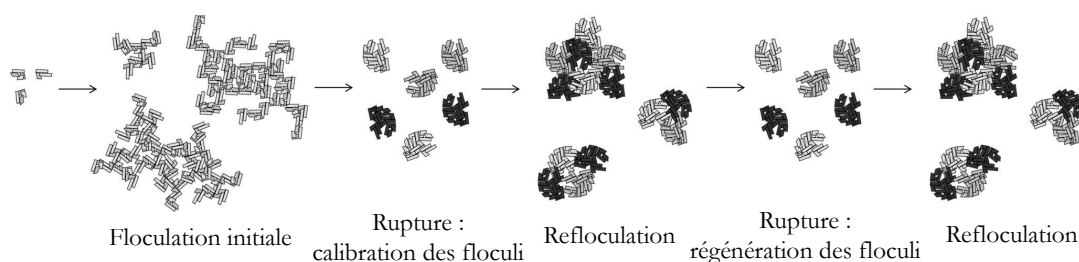


FIGURE 5.11: Structuration des floccs lors du séquençage des conditions hydrodynamiques

## Perspectives

Les perspectives de ce travail sont multiples tant sur un plan expérimental qu'au niveau de la modélisation.

Au niveau expérimental, dans la continuité des expériences de flocculation séquencées qui ont été réalisées dans ce travail, plusieurs stratégies expérimentales pourraient être menées pour améliorer et compléter les résultats :

- l'automatisation du système de variation de la vitesse de rotation afin d'améliorer la répétabilité des expériences ;
- la réalisation d'expériences de séquençage en imposant des phases de rupture plus longues pour permettre l'atteinte d'un état pleinement stationnaire et la réalisation de séquences supplémentaires pour vérifier la réversibilité des phases d'agrégation et de rupture après plusieurs cycles ;
- la conduite d'expériences pour d'autres valeurs du taux de cisaillement et sur une gamme plus large afin de conforter les résultats présentés sur la calibration de la taille des flocculi par les conditions hydrodynamiques lors des phases de rupture, et donc confirmer par ce biais le fait qu'on peut parfaitement contrôler la taille des flocculi par l'hydrodynamique ;
- la réalisation d'expériences de séquençage en modifiant le taux de cisaillement lors des phases de refloculation afin d'une part de confirmer à nouveau la calibration de la taille



des flocculi par les conditions hydrodynamiques lors des phases de rupture, et d'autre part de vérifier leur structuration (mode d'empilement des agrégats) s'effectue de manière identique lors des phases de refloculation, produisant des formes variant avec les tailles mais sans dépendre directement des conditions hydrodynamiques.

Par ailleurs, des expériences complémentaires pourraient également être réalisées sur ce même dispositif en modifiant les conditions physico-chimiques (variation du pH) ou la nature du coagulant pour changer la cohésion des floccs et ainsi analyser de manière plus approfondie l'influence de l'hydrodynamique sur la morphologie des agrégats de bentonite. L'utilisation d'un autre matériau dont les floccs présenteraient des morphologies différentes (par exemple en termes d'élongation) permettrait de mieux comprendre l'impact des conditions hydrodynamiques sur la forme/structure des floccs et fournirait une base de données expérimentale plus riche pour la modélisation.

En ce qui concerne la modélisation, le modèle qui a été développé tient compte de la dimension fractale des floccs, déterminée expérimentalement pour les différentes valeurs du taux de cisaillement considérées, mais celle-ci a été supposée constante au cours du temps. Compte tenu de la sensibilité du modèle à ce paramètre, qui intervient dans l'écriture des noyaux et de l'efficacité d'agrégation, il pourrait s'avérer intéressant de considérer l'évolution temporelle de la dimension fractale pour mieux rendre compte de la modification de la structuration au cours du procédé de floculation.

Par ailleurs, dans le cas de la bentonite, un grand nombre de propriétés de formes ont pu être déterminées expérimentalement, qui sont apparues plus discriminantes que la dimension fractale. Dans ces conditions une modélisation bidimensionnelle intégrant une propriété de longueur et une propriété de forme serait probablement plus pertinente. D'après Marchisio and Fox [2013], il serait alors préférable de s'appuyer sur la méthode de la quadrature des moments directe (DQMOM) ou les méthodes dérivées (CQMOM, EQMOM) pour résoudre un bilan de population multidimensionnel. Les moments mixtes en longueur et forme des agrégats des distributions seraient alors obtenus par résolution de l'équation de bilan de population. Néanmoins une difficulté inhérente à cette formulation est le choix des propriétés de la phase solide à considérer. Dans le cas de la floculation où seuls les processus d'agrégation et de rupture, traduits comme des phénomènes discontinus, sont pris en compte, et il importe pour chaque propriété choisie de pouvoir décrire la propriété du flocc en fonction des propriétés des deux particules qui se sont agrégées (pour le processus d'agrégation), ainsi que la propriété des deux « fragments » en fonction de la propriété de l'agrégat initial (pour le processus de rupture). Le choix d'une longueur caractéristique et d'un paramètre de forme comme propriétés à modéliser pourrait donc être inadapté. La plupart des modèles de bilans de population bidimensionnels proposés dans la littérature considèrent le volume et l'aire des particules, et supposent soit l'additivité de la propriété (ce qui est souvent vrai dans le cas du volume si la porosité est conservée) soit une décroissance continue en ajoutant un terme à l'équation pour rendre compte de la diminution de l'aire interfaciale lors de l'agrégation. Par similarité avec ces modèles, et

---

dans la mesure où l'on dispose d'images 2D de floes par la technique de visualisation utilisée, on pourrait considérer l'aire et le périmètre des floes. Ces deux grandeurs sont en effet deux paramètres essentiels pour exprimer de nombreuses autres propriétés morphologiques.

Enfin, des techniques de reconstruction des distributions à partir de la connaissance des premiers moments de la distribution pourraient être mises en place. Quelle que soit la méthode utilisée, et afin de converger vers une distribution qui ait un sens physique, il est néanmoins important de savoir interpréter la signification des moments calculés, comme on a pu le faire dans ce travail, et anticiper la polymodalité de la distribution notamment pour orienter la méthode de reconstruction vers une solution physique.



# Bibliographie

- Y. Adachi, M.A.Cohen Stuart, and R. Fokkink. Kinetics of turbulent coagulation studied by means of end-over-end rotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165(2) :310–317, July 1994. ISSN 0021-9797. doi : 10.1006/jcis.1994.1234.
- P.M Adler. Heterocoagulation in shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1) : 106–115, September 1981a. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/0021-9797(81)90015-1.
- P.M. Adler. Streamlines in and around porous particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 81(2) :531–535, June 1981b. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/0021-9797(81)90434-3.
- Terence Allen. *Particle size measurement*. Chapman and Hall, 1981. ISBN 9780412154102.
- Terence Allen. *Particle Size Measurement : Volume 1 : Powder sampling and particle size measurement*. Chapman & Hall, London, 5 edition, 1997. ISBN 9780412729508.
- A. L. Amaral and E. C. Ferreira. Activated sludge monitoring of a wastewater treatment plant using image analysis and partial least squares regression. *Analytica Chimica Acta*, 544(1–2) : 246–253, July 2005. ISSN 0003-2670. doi : 10.1016/j.aca.2004.12.061.
- P. Ayazi Shamlou, S. Stavriniades, N. Titchener-Hooker, and M. Hoare. Growth-independent breakage frequency of protein precipitates in turbulently agitated bioreactors. *Chemical Engineering Science*, 49(16) :2647–2656, August 1994. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/0009-2509(94)E0077-4.
- D. H. Bache. Floc rupture and turbulence : a framework for analysis. *Chemical Engineering Science*, 59(12) :2521–2534, June 2004. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2004.01.055.
- D. H. Bache, C. Johnson, J. F. McGilligan, and E. Rasool. A conceptual view of floc structure in the sweep floc domain. *Water Science and Technology*, 36(4) :49–56, 1997. ISSN 0273-1223. doi : 10.1016/S0273-1223(97)00418-6.
- D. H. Bache, E. Rasool, D. Moffat, and F. J. McGilligan. On the strength and character of alumino-humic flocs. *Water Science and Technology*, 40(9) :81–88, 1999. ISSN 0273-1223. doi : 10.1016/S0273-1223(99)00643-5.

- 
- Jerzy Baldyga and John R. Bourne. *Turbulent mixing and chemical reactions*. Wiley, 1999. ISBN 9780471981718.
- E. Barbot, P. Dussouillez, J.Y. Bottero, and P. Moulin. Coagulation of bentonite suspension by polyelectrolytes or ferric chloride : Flocculation breakage and reformation. *Chemical Engineering Journal*, 156(1) :83–91, January 2010. ISSN 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2009.10.001.
- J.C. Barrett and N.A. Webb. A comparison of some approximate methods for solving the aerosol general dynamic equation. *Journal of Aerosol Science*, 29(1–2) :31–39, January 1998. ISSN 0021-8502. doi : 10.1016/S0021-8502(97)00455-2.
- Marta Berka and James A. Rice. Relation between aggregation kinetics and the structure of kaolinite aggregates. *Langmuir*, 21(4) :1223–1229, February 2005. ISSN 0743-7463. doi : 10.1021/la0478853.
- C.A Biggs and P.A Lant. Activated sludge flocculation : on-line determination of floc size and the effect of shear. *Water Research*, 34(9) :2542–2550, June 2000. ISSN 0043-1354. doi : 10.1016/S0043-1354(99)00431-5.
- R. D. Birkhoff, L. R. Painter, and J. M. Heller Jr. Optical and dielectric functions of liquid glycerol from gas photoionization measurements. *The Journal of Chemical Physics*, 69(9) : 4185–4188, 1978. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi : 10.1063/1.437098.
- Markus Boller and Stefan Blaser. Particles under stress. *Water Science and Technology*, 37 (10) :9–29, 1998. ISSN 0273-1223. doi : 10.1016/S0273-1223(98)00303-5.
- Eleonora Bonanomi, Jan Sefcik, Manfred Morari, and Massimo Morbidelli. Analysis and control of a turbulent coagulator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(19) : 6112–6124, September 2004. ISSN 0888-5885. doi : 10.1021/ie034236y.
- D. Bouyer, A. Liné, A. Cockx, and Z. Do-quang. Experimental analysis of floc size distribution and hydrodynamics in a jar-test. *Chemical Engineering Research and Design*, 79(8) :1017–1024, November 2001. ISSN 0263-8762. doi : 10.1205/02638760152721587.
- D. Bouyer, R. Escudié, and A. Liné. Experimental analysis of hydrodynamics in a jar-test. *Process Safety and Environmental Protection*, 83(1) :22–30, January 2005a. ISSN 0957-5820. doi : 10.1205/psep.03109.
- Denis Bouyer. *Analyse expérimentale de la floculation : influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agrégation et de rupture*. PhD thesis, Toulouse, INSA, 2002.
- Denis Bouyer, Carole Coufort, Alain Liné, and Zdravka Do-Quang. Experimental analysis of floc size distributions in a 1-l jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2) :413–428, December 2005b. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2005.06.011.

- 
- Petra Bubakova, Martin Pivokonsky, and Petr Filip. Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state. *Powder Technology*, 235 :540–549, February 2013. ISSN 0032-5910. doi : 10.1016/j.powtec.2012.11.014.
- J. E. Burkhalter and E. L. Koschmieder. Steady supercritical taylor vortex flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 58(03) :547–560, 1973.
- G.C. Bushell, Y.D. Yan, D. Woodfield, J. Raper, and R. Amal. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95(1) :1–50, January 2002. ISSN 0001-8686. doi : 10.1016/S0001-8686(00)00078-6.
- Thomas R. Camp and Philip C. Stein. Velocity gradients and internal work in fluid motion. *Journal of the Boston Society of Civil Engineers*, 85 :219–37, 1943.
- Rajat K. Chakraborti, Joseph F. Atkinson, and John E. Van Benschoten. Characterization of alum floc by image analysis. *Environmental science & technology*, 34(18) :3969–3976, 2000. doi : 10.1021/es990818o.
- Philip E. Ciddor. Refractive index of air : new equations for the visible and near infrared. *Applied Optics*, 35(9) :1566, March 1996. ISSN 0003-6935, 1539-4522. doi : 10.1364/AO.35.001566.
- Mark M. Clark and Joseph R. V. Flora. Floc restructuring in varied turbulent mixing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(2) :407–421, December 1991. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/0021-9797(91)90174-7.
- Donald Coles. Transition in circular couette flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 21(03) :385–425, 1965. doi : 10.1017/S0022112065000241.
- C. Coufort, D. Bouyer, and A. Liné. Flocculation related to local hydrodynamics in a Taylor–Couette reactor and in a jar. *Chemical Engineering Science*, 60(8–9) :2179–2192, April 2005. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2004.10.038.
- Carole Coufort. Etude expérimentale de la floculation en réacteur de taylor-couette : influence de l’hydrodynamique sur les phénomènes d’agrégation et de rupture, December 2004.
- Carole Coufort, Claire Dumas, Denis Bouyer, and Alain Liné. Analysis of floc size distributions in a mixing tank. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 47(3) : 287–294, March 2008. ISSN 0255-2701. doi : 10.1016/j.cep.2007.01.009.
- Masahiko Daimon and Akira Masumura. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region. *Applied optics*, 46(18) :3811–3820, 2007.
- A. Davey. The growth of taylor vortices in flow between rotating cylinders. *Journal of Fluid Mechanics*, 14(03) :336–368, 1962. doi : 10.1017/S0022112062001287.

- 
- L.G.M. de Souza, G. Janiga, V. John, and D. Thévenin. Reconstruction of a distribution from a finite number of moments with an adaptive spline-based algorithm. *Chemical Engineering Science*, 65(9) :2741–2750, May 2010. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2010.01.007.
- Pieter-Jan De Temmerman, Elke Van Doren, Eveline Verleysen, Yves Van der Stede, Michel Abi Daoud Francisco, and Jan Mast. Quantitative characterization of agglomerates and aggregates of pyrogenic and precipitated amorphous silica nanomaterials by transmission electron microscopy. *Journal of Nanobiotechnology*, 10 :24, June 2012. ISSN 1477-3155. doi : 10.1186/1477-3155-10-24. PMID : 22709926 PMID : PMC3462150.
- Michael A Delichatsios and Ronald F Probst. Coagulation in turbulent flow : Theory and experiment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(3) :394–405, June 1975. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/0021-9797(75)90135-6.
- Michael A. Delichatsios and Ronald F. Probst. The effect of coalescence on the average drop size in liquid-liquid dispersions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(2) : 134–138, May 1976. ISSN 0196-4313. doi : 10.1021/i160058a010.
- B. V. Derjaguin and L. D. Landau. The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions. *Acta Physicochim. URSS*, 14 :633–52, 1941.
- Jinming Duan and John Gregory. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102 :475–502, February 2003. ISSN 0001-8686. doi : 10.1016/S0001-8686(02)00067-2.
- Joel J. Ducoste and Mark M. Clark. The influence of tank size and impeller geometry on turbulent flocculation : II. model. *Environmental Engineering Science*, 15(3) :225–235, January 1998. ISSN 1092-8758, 1557-9018. doi : 10.1089/ees.1998.15.225.
- Lyonel Ehrl, Miroslav Soos, and Massimo Morbidelli. Dependence of aggregate strength, structure, and light scattering properties on primary particle size under turbulent conditions in stirred tank. *Langmuir*, 24(7) :3070–3081, April 2008. ISSN 0743-7463. doi : 10.1021/la7032302.
- Lyonel Ehrl, Miroslav Soos, Hua Wu, and Massimo Morbidelli. Effect of flow field heterogeneity in coagulators on aggregate size and structure. *AIChE Journal*, 56(10) :2573–2587, 2010. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.12179.
- P. R. Fenstermacher, Harry L. Swinney, and J. P. Gollub. Dynamical instabilities and the transition to chaotic Taylor vortex flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 94(01) :103–128, 1979. doi : 10.1017/S0022112079000963.
- S.B. Fitzpatrick, E. Fradin, and J. Gregory. Temperature effects on flocculation using different coagulants. *Proceedings of the Nano and Micro Particles in Water and Wastewater Treatment Conference.*, September 2003.

- 
- Jürgen C. Flesch, Patrick T. Spicer, and Sotiris E. Pratsinis. Laminar and turbulent shear-induced flocculation of fractal aggregates. *AIChE Journal*, 45(5) :1114–1124, 1999. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690450518.
- R.J. François. Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Research*, 21(9) :1023–1030, September 1987. ISSN 0043-1354. doi : 10.1016/0043-1354(87)90023-6.
- G. Frappier, B. S. Lartiges, and S. Skali-Lami. Flocc cohesive force in reversible aggregation : A couette laminar flow investigation. *Langmuir*, 26(13) :10475–10488, June 2010. ISSN 0743-7463. doi : 10.1021/la9046947.
- B. Gorczyca and J. Ganczarczyk. Image analysis of alum coagulated mineral suspensions. *Environmental Technology*, 17(12) :1361–1369, 1996. ISSN 0959-3330. doi : 10.1080/09593331708616505.
- B. Gorczyca and J. Ganczarczyk. Structure and porosity of alum coagulation flocs. *Water quality research journal of Canada*, 34(4) :653–666, 1999.
- Roy G. Gordon. Error bounds in equilibrium statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, 9(5) :655–663, May 1968. ISSN 00222488. doi : doi:10.1063/1.1664624.
- H. C. Hamaker. The london—van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4 (10) :1058–1072, October 1937. ISSN 0031-8914. doi : 10.1016/S0031-8914(37)80203-7.
- Mooyoung Han and Desmond F. Lawler. Relative insignificance of g in flocculation. *Journal of the American Water Works Association*, 84(10) :79–91, October 1992. ISSN 0003-150X.
- Weipeng He, Jun Nan, Haoyu Li, and Shengnan Li. Characteristic analysis on temporal evolution of floc size and structure in low-shear flow. *Water Research*, 46(2) :509–520, February 2012. ISSN 0043-1354. doi : 10.1016/j.watres.2011.11.040.
- K. O. Higashitani, RYUJI OGAWA, GIJIRO HOSOKAWA, and YOSHIZO MATSUNO. Kinetic theory of shear coagulation for particles in a viscous fluid. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 15(4) :299–304, 1982.
- D.Cory Hopkins and Joel J. Ducoste. Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(1) :184–194, August 2003. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/S0021-9797(03)00446-6.
- Sander G. Huisman, Sven Scharnowski, Christian Cierpka, Christian J. Kähler, Detlef Lohse, and Chao Sun. Logarithmic boundary layers in strong taylor-couette turbulence. *Physical Review Letters*, 110(26) :264501, June 2013. doi : 10.1103/PhysRevLett.110.264501.
- Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces : With Applications to Colloidal and Biological Systems (Colloid Science)*. Academic press London, 1992.



- 
- P. Jarvis, B. Jefferson, J. Gregory, and S.A. Parsons. A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39(14) :3121–3137, September 2005. ISSN 0043-1354. doi : 10.1016/j.watres.2005.05.022.
- V. John, I. Angelov, A.A. Öncül, and D. Thévenin. Techniques for the reconstruction of a distribution from a finite number of its moments. *Chemical Engineering Science*, 62(11) : 2890–2904, June 2007. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2007.02.041.
- Stefka Nikolova Kasarova, Nina Georgieva Sultanova, Christo Dimitrov Ivanov, and Ivan Dechev Nikolov. Analysis of the dispersion of optical plastic materials. *Optical Materials*, 29 (11) :1481–1490, July 2007. ISSN 0925-3467. doi : 10.1016/j.optmat.2006.07.010.
- Kunio Kataoka. Taylor vortices and instabilities in circular couette flows. *Encyclopedia of fluid mechanics*, 1 :236–274, 1986.
- E. L. Koschmieder. Turbulent taylor vortex flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 93(03) :515–527, 1979.
- Timothy A Kramer and Mark M Clark. Incorporation of aggregate breakup in the simulation of orthokinetic coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216(1) :116–126, August 1999. ISSN 0021-9797. doi : 10.1006/jcis.1999.6305.
- Sanjeev Kumar and D. Ramkrishna. On the solution of population balance equations by discretization—I. a fixed pivot technique. *Chemical Engineering Science*, 51(8) :1311–1332, April 1996. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/0009-2509(96)88489-2.
- Karel Antonius Kusters. *The influence of turbulence on aggregation of small particles in agitated vessels*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1991.
- Karl A. Kusters, Johan G. Wijers, and Dirk Thoenes. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chemical Engineering Science*, 52(1) :107–121, January 1997. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/S0009-2509(96)00375-2.
- Loïc Le Pluart. *Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, 2002.
- J. Leentvaar and M. Rebhun. Strength of ferric hydroxide flocs. *Water Research*, 17(8) :895–902, 1983. ISSN 0043-1354. doi : 10.1016/0043-1354(83)90163-X.
- V. G Levich. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- Tao Li, Zhe Zhu, Dongsheng Wang, Chonghua Yao, and Hongxiao Tang. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. *Powder Technology*, 168(2) :104–110, October 2006. ISSN 0032-5910. doi : 10.1016/j.powtec.2006.07.003.

- 
- Tao Li, Zhe Zhu, Dongsheng Wang, Chonghua Yao, and Hongxiao Tang. The strength and fractal dimension characteristics of alum–kaolin flocs. *International Journal of Mineral Processing*, 82(1) :23–29, February 2007. ISSN 0301-7516. doi : 10.1016/j.minpro.2006.09.012.
- Paul F Luckham and Sylvia Rossi. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1–3) :43–92, October 1999. ISSN 0001-8686. doi : 10.1016/S0001-8686(99)00005-6.
- Benoit B. Mandelbrot, Dann E. Passoja, and Alvin J. Paullay. Fractal character of fracture surfaces of metals. *Nature*, 308(5961) :721–722, April 1984. doi : 10.1038/308721a0.
- Daniele L. Marchisio and Rodney O. Fox. *Computational models for polydisperse particulate and multiphase systems*. Cambridge University Press, 2013.
- Daniele L. Marchisio, Jesse T. Pikturna, Rodney O. Fox, R. Dennis Vigil, and Antonello A. Barresi. Quadrature method of moments for population-balance equations. *AIChE Journal*, 49(5) :1266–1276, 2003a. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690490517.
- Daniele L. Marchisio, R. Dennis Vigil, and Rodney O. Fox. Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation–breakage problems. *Chemical Engineering Science*, 58(15) :3337–3351, August 2003b. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/S0009-2509(03)00211-2.
- Daniele L. Marchisio, R. Dennis Vigil, and Rodney O. Fox. Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258(2) :322–334, February 2003c. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/S0021-9797(02)00054-1.
- Daniele L. Marchisio, Miroslav Soos, Jan Sefcik, and Massimo Morbidelli. Role of turbulent shear rate distribution in aggregation and breakage processes. *AIChE Journal*, 52(1) : 158–173, 2006. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.10614.
- Robert McGraw. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science and Technology*, 27(2) :255–265, 1997. ISSN 0278-6826. doi : 10.1080/02786829708965471.
- D. P. Mesquita, O. Dias, A. L. Amaral, and E. C. Ferreira. Monitoring of activated sludge settling ability through image analysis : validation on full-scale wastewater treatment plants. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 32(3) :361–367, April 2009. ISSN 1615-7591, 1615-7605. doi : 10.1007/s00449-008-0255-z.
- F. Mietta, C. Chassagne, and J.C. Winterwerp. Shear-induced flocculation of a suspension of kaolinite as function of pH and salt concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(1) :134–141, August 2009. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2009.03.044.
- S. Nagata. *Mixing Principles and Applications*. New York : John Wiley & Sons. 458p, 1975.

- 
- Marouan Nemri, Eric Climent, Sophie Charton, Jean-Yves Lanoë, and Denis Ode. Experimental and numerical investigation on mixing and axial dispersion in Taylor–Couette flow patterns. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(12) :2346–2354, December 2013. ISSN 0263-8762. doi : 10.1016/j.cherd.2012.11.010.
- Volker Oles. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 154(2) :351–358, December 1992. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/0021-9797(92)90149-G.
- Nobuyuki Otsu. Threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE Trans Syst Man Cybern*, SMC-9(1) :62–66, 1979. ISSN 00189472.
- J.D. Pandya and L.A. Spielman. Floc breakage in agitated suspensions : Effect of agitation rate. *Chemical Engineering Science*, 38(12) :1983–1992, 1983. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/0009-2509(83)80102-X.
- Denny S. Parker, Warren J. Kaufman, and David Jenkins. Floc breakup in turbulent flocculation processes. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 98(1) :79–99, February 1972. ISSN 0044-7986.
- D.P. Patil and J.R.G. Andrews. An analytical solution to continuous population balance model describing floc coalescence and breakage — a special case. *Chemical Engineering Science*, 53(3) :599–601, February 1998. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/S0009-2509(97)00314-X.
- Olivier P. Prat and Joel J. Ducoste. Modeling spatial distribution of floc size in turbulent processes using the quadrature method of moment and computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, 61(1) :75–86, January 2006. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2004.11.070.
- Nazmul H.G. Rahmani, Tadeusz Dabros, and Jacob H. Masliyah. Fractal structure of asphaltene aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2) :599–608, May 2005. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2004.11.068.
- D. Ramkrishna. Drop-breakage in agitated liquid—liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 29(4) :987–992, April 1974. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/0009-2509(74)80090-4.
- Doraiswami Ramkrishna. *Population balances : theory and applications to particulate systems in engineering*. Academic Press, San Diego, CA, 2000. ISBN 0125769709 9780125769709.
- Daniel E. Rosner and Jouni J. Pykönen. Bivariate moment simulation of coagulating and sintering nanoparticles in flames. *AIChE Journal*, 48(3) :476–491, 2002. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690480307.
- Michel Roustan, Jean-Claude Pharamond, and Alain Liné. *Agitation. mélange - concepts théoriques de base*, 1999.

- 
- P. G. Saffman and J. S. Turner. On the collision of drops in turbulent clouds. *Journal of Fluid Mechanics*, 1(01) :16–30, 1956. doi : 10.1017/S0022112056000020.
- Yizhou Sang and Peter Englezos. Flocculation of precipitated calcium carbonate (PCC) by cationic tapioca starch with different charge densities. II : population balance modeling. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 414 :520–526, November 2012. ISSN 0927-7757. doi : 10.1016/j.colsurfa.2012.07.028.
- Daisuke Sato, Motoyoshi Kobayashi, and Yasuhisa Adachi. Effect of floc structure on the rate of shear coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272(2) :345–351, April 2004. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2003.11.058.
- William T. Scott. Analytic studies of cloud droplet coalescence i. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 25(1) :54–65, January 1968. ISSN 0022-4928, 1520-0469. doi : 10.1175/1520-0469(1968)025<0054:ASOCD<>2.0.CO;2.
- C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal, and T. D. Waite. Aggregation mechanisms of latex of different particle sizes in a controlled shear environment. *Langmuir*, 18(6) :1974–1984, March 2002. ISSN 0743-7463. doi : 10.1021/la010702h.
- C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal, and T.D. Waite. Understanding the role of restructuring in flocculation : The application of a population balance model. *Chemical Engineering Science*, 58(2) :327–338, January 2003. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/S0009-2509(02)00523-7.
- Cordelia Selomulya, Rose Amal, Graeme Bushell, and T.David Waite. Evidence of shear rate dependence on restructuring and breakup of latex aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236(1) :67–77, April 2001. ISSN 0021-9797. doi : 10.1006/jcis.2000.7372.
- Teresa Serra and Xavier Casamitjana. Effect of the shear and volume fraction on the aggregation and breakup of particles. *AIChE Journal*, 44(8) :1724–1730, 1998. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690440803.
- Teresa Serra, Jordi Colomer, and Xavier Casamitjana. Aggregation and breakup of particles in a shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187(2) :466–473, March 1997. ISSN 0021-9797. doi : 10.1006/jcis.1996.4710.
- M. Smoluchowski. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen. *Z. phys. Chem*, 92(9) :129–168, 1917.
- M. Soos, L. Wang, R.O. Fox, J. Sefcik, and M. Morbidelli. Population balance modeling of aggregation and breakage in turbulent Taylor–Couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2) :433–446, March 2007. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2006.12.016.
- Miroslav Soos, Jan Sefcik, and Massimo Morbidelli. Investigation of aggregation, breakage and restructuring kinetics of colloidal dispersions in turbulent flows by population balance modeling and static light scattering. *Chemical Engineering Science*, 61(8) :2349–2363, April 2006. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2005.11.001.

- Miroslav Soos, Amgad S. Moussa, Lyonel Ehrl, Jan Sefcik, Hua Wu, and Massimo Morbidelli. Effect of shear rate on aggregate size and morphology investigated under turbulent conditions in stirred tank. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319(2) :577–589, March 2008. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2007.12.005.
- Miroslav Soos, Lyonel Ehrl, Matthäus U. Bäbler, and Massimo Morbidelli. Aggregate breakup in a contracting nozzle. *Langmuir*, 26(1) :10–18, January 2010. ISSN 0743-7463. doi : 10.1021/la903982n.
- C. M. Sorensen. Light scattering by fractal aggregates : A review. *Aerosol Science and Technology*, 35(2) :648–687, 2001. ISSN 0278-6826. doi : 10.1080/02786820117868.
- C. M. Sorensen, N. Lu, and J. Cai. Fractal cluster size distribution measurement using static light scattering. *Journal of Colloid and Interface Science*, 174(2) :456–460, September 1995. ISSN 0021-9797. doi : 10.1006/jcis.1995.1413.
- Patrick T. Spicer and Sotiris E. Pratsinis. Coagulation and fragmentation : Universal steady-state particle-size distribution. *AIChE Journal*, 42(6) :1612–1620, 1996a. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690420612.
- Patrick T. Spicer and Sotiris E. Pratsinis. Shear-induced flocculation : The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state. *Water Research*, 30(5) :1049–1056, May 1996b. ISSN 0043-1354. doi : 10.1016/0043-1354(95)00253-7.
- Patrick T. Spicer, Wolfgang Keller, and Sotiris E. Pratsinis. The effect of impeller type on floc size and structure during shear-induced flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(1) :112–122, December 1996a. ISSN 0021-9797. doi : 10.1006/jcis.1996.0601.
- Patrick T. Spicer, Sotiris E. Pratsinis, Michael D. Trennepohl, and Gabrie H. M. Meesters. Coagulation and fragmentation : The variation of shear rate and the time lag for attainment of steady state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(9) :3074–3080, January 1996b. ISSN 0888-5885. doi : 10.1021/ie950786n.
- Patrick T. Spicer, Sotiris E. Pratsinis, Judy Raper, Rose Amal, Graeme Bushell, and Gabrie Meesters. Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. *Powder Technology*, 97(1) :26–34, June 1998. ISSN 0032-5910. doi : 10.1016/S0032-5910(97)03389-5.
- O. Stern. Z elektrochem. *Angew Phys Chem*, 30 :508–516, 1924.
- S. Tang, J.M. Preece, C.M. McFarlane, and Z. Zhang. Fractal morphology and breakage of DLCA and RLCA aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221(1) :114–123, January 2000. ISSN 0021-9797. doi : 10.1006/jcis.1999.6565.
- G. I. Taylor. Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 102(718) :541–542, January 1923. ISSN 1364-5021, 1471-2946. doi : 10.1098/rspa.1923.0013.

- 
- Geoffrey Ingram Taylor. Statistical theory of turbulence. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 151(873) :421–444, 1935.
- Hendrik Tennekes and John Leask Lumley. *A First Course in Turbulence*. MIT Press, January 1972. ISBN 9780262200196.
- Antoine Thill. *Agrégation des particules : structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié : l'estuaire du Rhône*. PhD thesis, Université de droit, d'économie et des sciences-Aix-Marseille III, 1999.
- David G. Thomas. Turbulent disruption of flocs in small particle size suspensions. *AIChE Journal*, 10(4) :517–523, 1964. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690100420.
- Francisco E Torres, William B Russel, and William R Schowalter. Floc structure and growth kinetics for rapid shear coagulation of polystyrene colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142(2) :554–574, March 1991. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/0021-9797(91)90086-N.
- M. Tourbin and C. Frances. Experimental characterization and population balance modelling of the dense silica suspensions aggregation process. *Chemical Engineering Science*, 63(21) : 5239–5251, November 2008. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2008.06.028.
- Mallorie Tourbin. *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture*. 2006.
- Kenneth J. Valentas, Oleg Bilous, and Neal R. Amundson. Analysis of breakage in dispersed phase systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2) :271–279, 1966. doi : 10.1021/i160018a019.
- S. Vedantam, K. E. Wardle, T. V. Tamhane, V. V. Ranade, and J. B. Joshi. CFD simulation of annular centrifugal extractors. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, September 2012. ISSN 1687-806X. doi : 10.1155/2012/759397.
- T. G. M. van de Ven and R. J. Hunter. The energy dissipation in sheared coagulated sols. *Rheologica Acta*, 16(5) :534–543, September 1977. ISSN 0035-4511, 1435-1528. doi : 10.1007/BF01525653.
- E. J. W. Verwey and J. Th G. Overbeek. *Theory of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- Mélody Vlieghe, Carole Coufort-Saudejaud, Christine Frances, and Alain Liné. In situ characterization of floc morphology by image analysis in a turbulent Taylor–Couette reactor. *AIChE Journal*, pages n/a–n/a, March 2014. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.14431.
- L. Wang, D.L. Marchisio, R.D. Vigil, and R.O. Fox. CFD simulation of aggregation and breakage processes in laminar Taylor–Couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(2) :380–396, February 2005. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2004.08.127.

- 
- Yan Wang, Bao-Yu Gao, Xiu-Ming Xu, Wei-Ying Xu, and Gui-Ying Xu. Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332(2) :354–359, April 2009. ISSN 0021-9797. doi : 10.1016/j.jcis.2009.01.002.
- D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung. Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids. *Physical review letters*, 54(13) :1416, 1985.
- Douglas L. Wright, Robert McGraw, and Daniel E. Rosner. Bivariate extension of the quadrature method of moments for modeling simultaneous coagulation and sintering of particle populations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236(2) :242–251, April 2001. ISSN 0021-9797. doi : 10.1006/jcis.2000.7409.
- F. Xiao, K.M. Lam, X.Y. Li, R.S. Zhong, and X.H. Zhang. PIV characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 379(1–3) :27–35, April 2011. ISSN 0927-7757. doi : 10.1016/j.colsurfa.2010.11.053.
- Alessandro Zucca, Daniele L. Marchisio, Antonello A. Barresi, and Rodney O. Fox. Implementation of the population balance equation in CFD codes for modelling soot formation in turbulent flames. *Chemical Engineering Science*, 61(1) :87–95, January 2006. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2004.11.061.

Publication acceptée dans AIChE J





# In Situ Characterization of Floc Morphology by Image Analysis in a Turbulent Taylor–Couette Reactor

Mélody Vlieghe

Université de Toulouse; INPT, UPS; LGC, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France

CNRS; Laboratoire de Génie Chimique; F-31030 Toulouse, France

Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France

INRA, UMR792 Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France

CNRS, UMR5504, F-31400 Toulouse, France

Carole Coufort-Saudejaud and Christine Frances

Université de Toulouse; INPT, UPS; LGC, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France

CNRS; Laboratoire de Génie Chimique; F-31030 Toulouse, France

Alain Liné

Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France

INRA, UMR792 Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France

CNRS, UMR5504, F-31400 Toulouse, France

DOI 10.1002/aic.14431

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)

*Flocculation of bentonite was performed in a turbulent Taylor–Couette reactor under various shear rates. Image processing enabled to determine various morphological characteristics of individual flocs. Not only their mean values but also their distributions were studied under various hydrodynamic conditions. Relevant properties were selected. The temporal evolution of radius of gyration and circularity distributions was monitored during the flocculation process. Although size and shape are obviously correlated, this article points out that their dependency to hydrodynamics is different, showing that flocs of similar sizes produced under different hydrodynamic conditions exhibit different shapes. The sizes are calibrated by the turbulence as the double radius of gyration is close to Kolmogorov microscale, whereas the circularity seems correlated to the rotation speed. © 2014 American Institute of Chemical Engineers AICHE J, 00: 000–000, 2014*

*Keywords: flocculation, aggregate morphology, image analysis, hydrodynamics*

## Introduction

The removal of fine particles such as clay from a fluid is an essential part of water treatment. To that end, flocculation processes are used to promote the aggregation of small particles to form flocs that can be more easily removed. The neutralization of surface charges is achieved through the addition of a coagulant and mixing the suspension is required to ensure that the particles encounter one another. The influence of the average shear rate on mean floc size has been widely investigated<sup>1–4</sup> and it is shown that higher shear rates may lead to smaller flocs. Besides, the flow in a mixing tank is highly heterogeneous so the aggregates are subjected to fluctuating stresses during the process that influ-

ence significantly the aggregate size distribution.<sup>5–8</sup> Eventually the floc population at the end of a flocculation process is a result of aggregation and breakup events from which the aggregates may undergo structural changes.<sup>9</sup>

The cohesion of flocs, closely related to their structure, affects their ability to settle down, which is important to ensure a correct separation after the flocculation step, usually performed by sedimentation or filtration. Floc interactions with hydrodynamics are highly affected by porosity,<sup>10–12</sup> therefore, aggregation kinetics is influenced by aggregate structure in terms of collision frequency and efficiency,<sup>13,14</sup> as well as aggregate breakup.<sup>15</sup> Structural changes were shown to occur in flocculation experiments where a first quick growth of floc size was followed by a slow and sometimes subtle decrease to finally reach a steady state (SS).<sup>16–18</sup> It can be explained by the fact that when flocs become large enough they get subjected to restructuring or breakup, the resulting fragments can aggregate to form denser, thus

Correspondence concerning this article should be addressed to A. Liné at [alain.line@insa-toulouse.fr](mailto:alain.line@insa-toulouse.fr).

smaller flocs. This explanation is confirmed by breakup and regrowth experiments.<sup>19</sup> However, floc structure observation and quantification is not trivial.

The work of Spicer et al.<sup>16</sup> was one of the first studies that analyzed the change of aggregate size and also morphology (as a perimeter-based fractal dimension) during the flocculation of polystyrene particles. They observed a strong dependency of the size and of the fractal dimension to the average shear rate. They found that the porosity first increased during a phase of floc growth, and then decreased as the breakup occurred and the mean size was stabilized. Li et al.<sup>20</sup> performed flocculation experiments of kaolin with aluminum sulfate under various shear rates in a jar test. They found a very strong correlation between floc characteristics in terms of size, two-dimensional (2-D) fractal dimension, and floc strength (smaller flocs were stronger and denser), all being influenced by the shear rate (the higher the shear rate, the smaller, stronger, and denser the aggregates).

As mentioned above, the floc structure or shape is usually characterized by a fractal dimension. Several definitions for the fractal dimension are found in the literature. They generally take the form of a power law equation  $Y \propto X^D$ , where  $X$  is a length scale (characteristic radius or perimeter),  $Y$  is a higher order dimension (area or volume, equivalently mass or number of primary particles), and  $D$  is the fractal dimension or a simple function of the fractal dimension. Under certain conditions, an average mass fractal dimension can be identified from the scattering exponent obtained from light scattering analysis.<sup>21</sup> This experimental method is intrusive because of sampling, although it can be performed online with a recycling loop<sup>22–24</sup> with a risk of flow perturbations and thus floc modifications.<sup>19</sup> Another approach to floc characterization is image analysis. Many studies used *ex situ* destructive methods such as transmission electron microscopy,<sup>25</sup> confocal laser scanning microscopy,<sup>23,24,26,27</sup> or sample analyses coupling a microscope and a CCD camera.<sup>1,20,28–30</sup> Sometimes an advanced sample preparation is implemented to handle fragile flocs. However, to avoid any risk of aggregate alteration due to sample manipulation or flow modification, *in situ* measurement methods based on advanced imaging techniques were developed.<sup>31–34</sup> In the past decades, some studies used laser sheet lighting.<sup>35–39</sup> An important feature of these systems is the possibility to acquire a large number of images, besides the images have very few out-of-focus objects that are easily removed during image binarization.

Again, among these studies, those working on aggregate morphology measured average fractal dimensions obtained by correlating aggregate projected area to perimeter (perimeter-based fractal dimension) or characteristic length (2-D fractal dimension). As a matter of fact a large majority of flocculation experiments are restricted to average fractal dimension characterization, failing to represent the morphological diversity within a floc population. Measuring individual morphological properties would make it possible to calculate distributions to better observe and comprehend the mutual influences of aggregate size, aggregate shape, and the surrounding hydrodynamics, and to further describe their evolution through population balance modeling.

Some authors studied individual aspect ratios of latex aggregates under various turbulent conditions<sup>23,40</sup> and found that aspect ratio distributions were hardly influenced by the amount of shear or the difference of flow heterogeneities produced by a Taylor–Couette device and a stirred tank. In the past, Gorce-

zyca et al.<sup>41</sup> measured distributions of a shape factor of various mineral flocs. They obtained different distributions, well fitted by log-normal laws with large standard deviations. Recently, morphological image analyses have been run in various application fields such as activated sludge,<sup>42</sup> nanomaterial aggregates,<sup>43</sup> or earthworm casts.<sup>44</sup> These authors studied a large panel of morphological properties of individual objects and classified these properties according to their ability to describe the system and its different characteristic scales.

This work presents experimental data on bentonite flocculation in a Taylor–Couette reactor under controlled turbulent hydrodynamic conditions. To create large and fragile flocs that can be influenced by hydrodynamic stresses, coagulation by charge neutralization was promoted. To generate hydrodynamic stresses that can interact with flocs, varying operating conditions were chosen in a turbulent regime. The distributions of both size and shape parameters describing floc structure over time is of great importance since post-treatment separation efficiency strongly depends on aggregate size and shape. In the present work, an *in situ* nonintrusive method was developed to determine floc characteristics under various shear rates. High resolution images of flocs were acquired with a CCD camera in a plane illuminated by a laser sheet. Images were analyzed to compute accurate size and shape properties of individual aggregates and their distributions. Average values as well as higher order moments can be derived from these distributions. The flocculation system was monitored during the process until a SS was reached. This work provides an experimental database for understanding and modeling aggregation and breakage phenomena under turbulent conditions. The objectives of the present article are to give a nonexhaustive overview of the variety of morphological floc characteristics that can be obtained by image analysis, to select relevant properties describing the morphological diversity of the floc population involved in this study, and eventually to analyze this diversity with respect to varying hydrodynamic conditions.

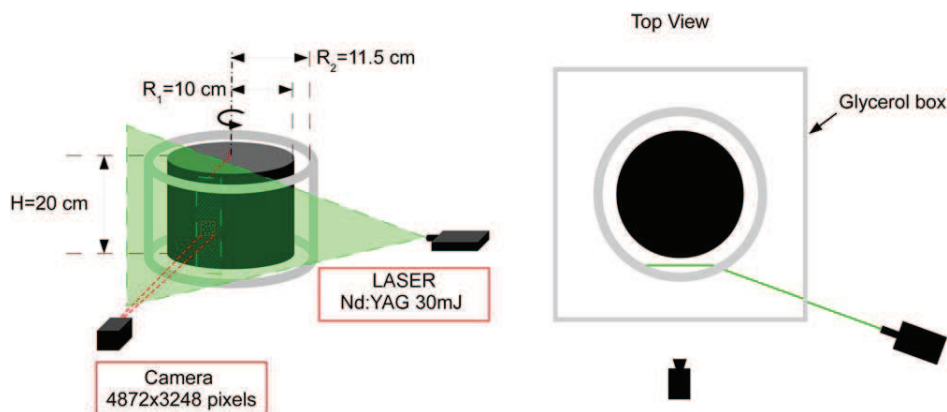
## Experimental Setup

### Materials and device

Bentonite from CECA Chemicals was used for the experiments. The properties of this particular type of clay were well described by Luckham and Rossi.<sup>45</sup> The dry primary particles measured by laser diffraction granulometry (Master-Sizer2000, Malvern Instruments) have a volume mean diameter of 5  $\mu\text{m}$ . Due to its swelling properties, a 200-mL suspension containing the appropriate quantity to reach the desired mass concentration in the reactor (30  $\text{mg L}^{-1}$ ) was prepared several days before the experiment.

Aluminum sulfate, which is commonly used in water treatment was chosen as a coagulant. To avoid uncertainties due to small quantity measurements, a large volume of solution was prepared in advance, at a concentration determined to obtain a concentration after dilution equal to  $3.5 \times 10^{-5}$   $\text{mol L}^{-1}$ . For each experiment, 5 mL of this solution were sampled with a volumetric pipette, ensuring a constant quality over the experiments. The pH of the suspension after the addition of aluminum sulfate was equal to  $4.5 \pm 0.1$ . Considering the equilibrium constant<sup>46</sup>  $\text{p}K_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{OH})^{2+}} = 4.95$ , the dominant form of aluminum at this pH value is  $\text{Al}^{3+}$ , which is favorable for coagulation by charge neutralization.

All the experiments were carried out with demineralized water stored in a large (50-L) tank to keep a constant quality



**Figure 1. Experimental setup.**

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

and to avoid bubble formation during the experiments. Experiments were done at room temperature, ranging between 20 and 25°C.

The experiments were performed within a Taylor–Couette apparatus (see Figure 1) composed of an inner cylinder of 10 cm in radius ( $R_1$ ) made of black PVC and an outer cylinder of 11.5 cm in radius ( $R_2$ ) made of transparent plexiglas. The height of the cylinders is  $H = 20$  cm and the reactor volume is 2 L. The outer cylinder is fixed while the inner one rotates at an adjustable speed  $N$ . Hydrodynamics in this reactor were characterized in a previous work<sup>6</sup> by particle image velocimetry (PIV) measurements and computational fluid dynamics (CFD) simulations. The hydrodynamic regime in the Taylor–Couette reactor is characterized by the Taylor number defined as

$$Ta = \frac{\Omega^2 R_1 (R_2 - R_1)^3}{\nu^2} \quad (1)$$

where  $\Omega$  ( $\text{s}^{-1}$ ) is the angular velocity of the inner cylinder and  $\nu$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) is the kinematic viscosity of the fluid.

### Experimental protocol

Before starting an experiment, the primary suspension was vigorously agitated with a magnetic stirrer during 45 min to break any aggregate formed during the swelling period. Water was poured into the Taylor–Couette vessel and the rotation speed was set to 100 rpm before adding the bentonite suspension. The quick addition of aluminum sulfate was immediately followed by a 3-min phase of aggregation at a high rotation speed (100 rpm). The global shear rate was then equal to  $325 \text{ s}^{-1}$ . This short period, assimilated to a coagulation phase, participated to create identical initial conditions before the rotation speed of the inner cylinder was set to the desired value. Aggregation was then carried out at 30, 50, 70, or 90 rpm providing global average shear rate values of 75, 130, 190 or  $280 \text{ s}^{-1}$ , respectively, and Taylor number values of  $3.3 \times 10^6$ ,  $9.3 \times 10^6$ ,  $1.8 \times 10^7$ , and  $3.0 \times 10^7$ , respectively. The observed hydrodynamic regime corresponds to turbulent Taylor vortex flow.

### Image acquisition

Aggregation was monitored by taking floc pictures. A laser sheet (Nd:Yag 532 nm, 30 mJ) was used to illuminate a tangential plane in the gap between the cylinders as shown

on Figure 1. A CCD camera (FlowSense EO 16M,  $4872 \times 3248$  pixels<sup>2</sup>), synchronized with the laser sheet, acquired grayscale floc pictures with a spatial resolution of  $7.3 \mu\text{m}/\text{pixel}$ . Pictures were taken at a frequency of 4 Hz (low enough to avoid any risk of accounting for the same aggregate on two consecutive pictures). Each acquisition consisted of taking 70 pictures, so the instantaneous results were averaged over 18 s. The time value of a measurement was recorded as the first image was acquired. The acquisition frequency was then limited by the recording time after each acquisition. Thus, the shortest possible time between each measurement was about 2 min. To reduce the amount of data stored this time was extended as the flocculation proceeded.

To quantify floc size and morphology, the image quality is of high importance. Thus, the refraction through the outer cylinder walls was an issue that needed to be treated with care. For this purpose, the Taylor–Couette apparatus was enclosed within a cubical box made of Plexiglas (as is the outer cylinder) and filled with glycerol. Indeed, the refractive index of glycerol (1.47) is close to the refractive index of Plexiglas (1.51), considerably reducing the refraction effect. Besides, the camera was placed so that the optical axis was as perpendicular as feasible to all the interfaces, and positioned so that the length of the image (39 mm) was vertical and the width (26 mm) was horizontal, to minimize the angles of the curved interface.

### Image Analysis Protocol

#### Image treatment

To detect and isolate the image regions where the flocs appear, image binarization was performed by applying a gray level threshold. The efforts made to obtain high quality images aimed in particular at reducing as much as possible the need for image treatment. As an example, a  $270 \times 180$  pixels<sup>2</sup> portion of a raw image is shown on Figure 2a. However, applying a threshold on raw images would produce artificial holes and surface irregularities on the aggregates (see Figure 2b) because the intrinsic heterogeneity of bentonite resulted in a great irregularity of gray levels on the floc images. Thus a circular averaging filter of 1 pixel radius was applied to the raw images (Figure 2a) to slightly smooth these fake irregularities. The effect of this smoothing is shown on Figure 2c. The gray level threshold was then

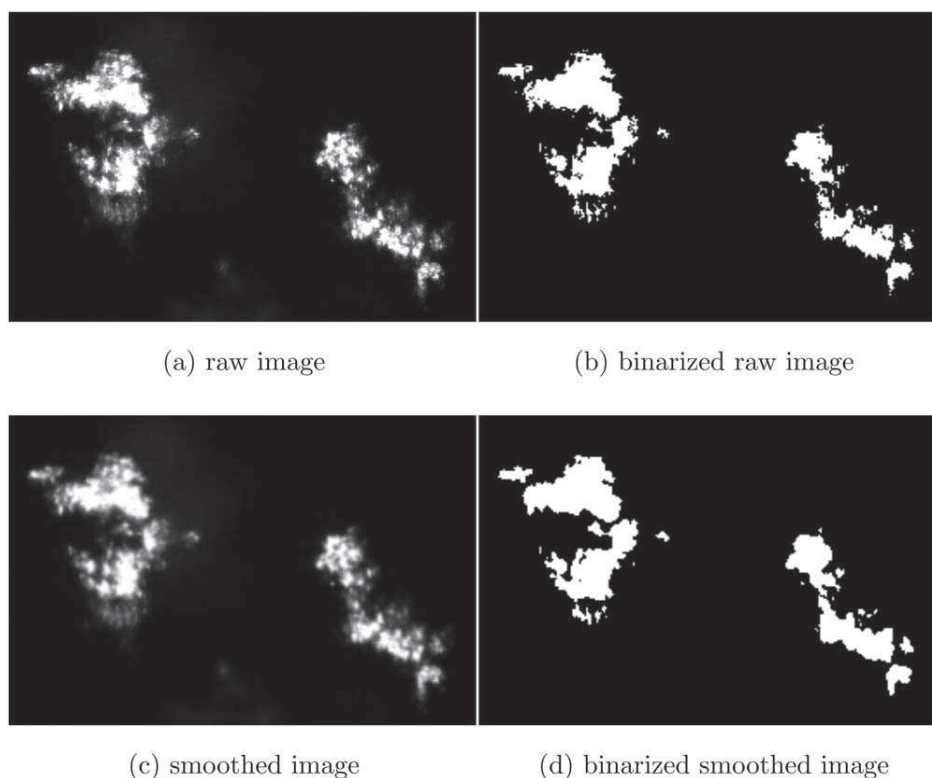


Figure 2. Image processing.

determined by applying Otsu's method<sup>47</sup> on each image with the Matlab function *graythresh*. The principle of this method is to maximize the separability of the classes by optimizing the between-class variance. The resulting binarized image is shown on Figure 2d.

#### Particle image analysis

Binarized images were analyzed using a Matlab function named *regionprops*. The outputs directly computed by *regionprops* are listed in Table 1. However, the estimation of the perimeter has been improved and other characteristic properties have been introduced.

**Perimeter.** The perimeter value provided by *regionprops* function measures the cumulated distance between the centers of the pixels belonging to the region and lying on its boundary. This calculation underestimates the aggregate perimeter. It is accurate enough if the region is composed of a great number of pixels, but it can be an issue if aggregates

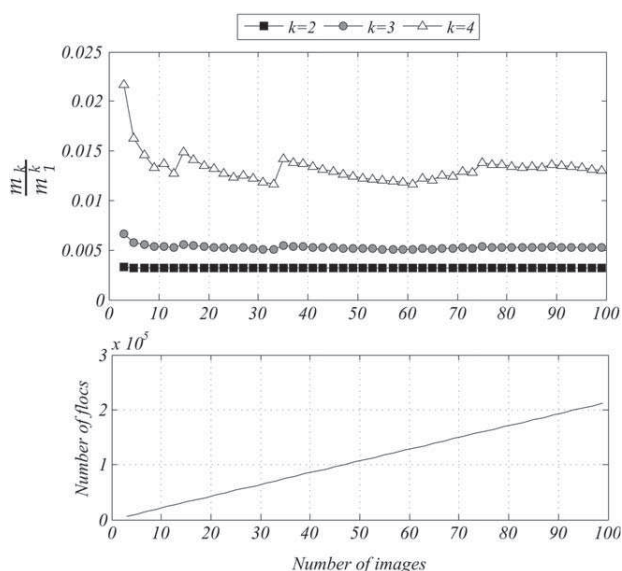
are composed of only a few dozens of pixels. As an example, the perimeter of a square made of  $10 \times 10$  pixels<sup>2</sup> will be estimated as 36 pixels instead of 40, that is, a 10% error. To compensate for this drawback, another estimated perimeter was calculated by building an enlarged region composed by the initial region plus the surrounding pixels, and computing an overestimated perimeter by applying the function *regionprops* to the enlarged region. Eventually, the perimeter  $P$  was estimated as the average of the underestimated and overestimated perimeters.

**Radius of gyration.** The radius of gyration  $R_g$  is a characteristic length scale of the (projected) particle that takes into account pixel positions with respect to the centroid. In mechanics, it is defined as the distance to an axis where all the object mass would be concentrated and rotate with the same mass moment of inertia. It can be obtained from the root mean square of the pixel-to-centroid distances

Table 1. Aggregate Image Properties Directly Computed by *regionprops* (Lengths in Pixel Units are Converted Before Use)

Property	Notation	Definition
Area	$A$	Cumulated pixel area
Perimeter	$P$	Cumulated distance between boundary pixels
Circle equivalent diameter	CED	Diameter of the circle of area: $CED = \sqrt{4A/\pi}$
Centroid coordinates	$x_c, y_c$	Mass center coordinates (average coordinates)
		$(x_c, y_c) = \frac{1}{A} \sum_i^A (x_i, y_i)$
Convex hull area and perimeter	$A_{CH}, P_{CH}$	Properties of the smallest convex region that contains the projected particle
Solidity	$S$	Ratio of the actual area over the convex hull area: $S = A/A_{CH}$
Major and minor axes	$L, l$	Axes of the second-order moments equivalent ellipse
Aspect ratio	AR	$AR = l/L$





**Figure 3. Area distribution normalized moments and number of floes analyzed vs. the number of images.**

$$R_g^2 = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} [(x_i - x_c)^2 + (y_i - y_c)^2] \quad (2)$$

where  $N_p$  denotes the number of pixels on the aggregate,  $(x_i, y_i)$  are pixel coordinates, and  $(x_c, y_c)$  are centroid coordinates.

**Circularity and convexity.** To quantify the shape of an aggregate, one can consider several scales and focus on either the overall shape, the presence of concavities, or the surface roughness. Small scale irregularities can have a major impact on the perimeter without significant changes on the area, so parameters involving the aggregate perimeter generally focus more on surface roughness than parameters involving the aggregate area which rather characterize the overall shape. As a complement to the morphological parameters directly provided by Matlab (Table 1), two parameters defined as perimeter ratios were calculated.

The convexity  $C_v$  is defined as the ratio of the convex hull perimeter  $P_{CH}$  (see Table 1) over the actual perimeter (Eq. 3). As its name suggests, it quantifies how convex the floc image is, that is, it accounts for concavities and boundary roughness (the convexity of a circle as well as of a square is 1). Compared to the solidity defined with area ratio instead of perimeter ratio (see Table 1), the convexity definition focuses more on the surface aspect than on the space distribution of mass

$$C_v = \frac{P_{CH}}{P} \quad (3)$$

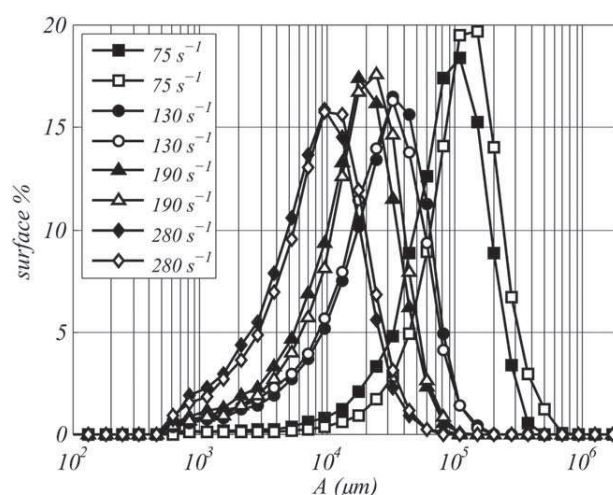
The circularity  $C_i$  is defined as the circle equivalent perimeter divided by the actual perimeter (Eq. 4). It describes how close to a circle the aggregate image is, taking into account the overall shape as well as the boundary roughness (the circularity of a circle is 1, the one of a square is 0.886)

$$C_i = \frac{\sqrt{4\pi A}}{P} \quad (4)$$

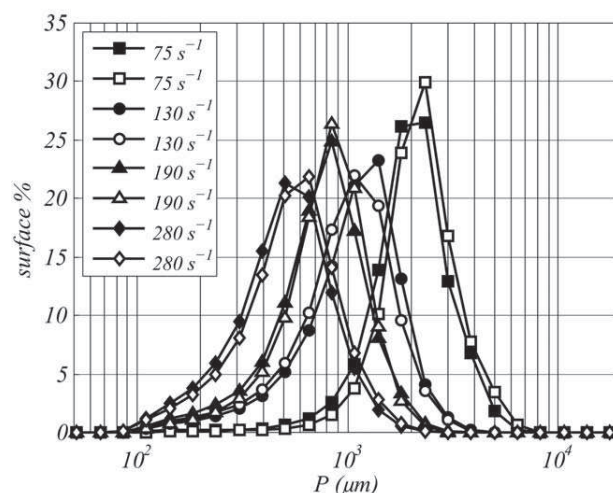
Values of circularity and convexity range between 0 and 1. In practice, values up to 1.1 are obtained for small aggregates because of the lack of accuracy of the perimeter estimation. Without the improvement explained above, values greater than 2 would be obtained.

### Image analysis validation

The aim of this work was to provide an experimental database for understanding and modeling aggregation and breakage phenomena under turbulent conditions. It was necessary to acquire a high enough number of floes (hence of images) to provide accurate data, not only in terms of mean values but also in terms of higher order moments of the measured distributions. The  $k^{\text{th}}$  order moment of the distribution  $n(X)$  is defined and computed as in Eq. 5. The aggregates are first distributed in classes according to the property  $X$  taking a finite number of values  $X_i$ .  $Y_i$  is the amount (surface fraction,

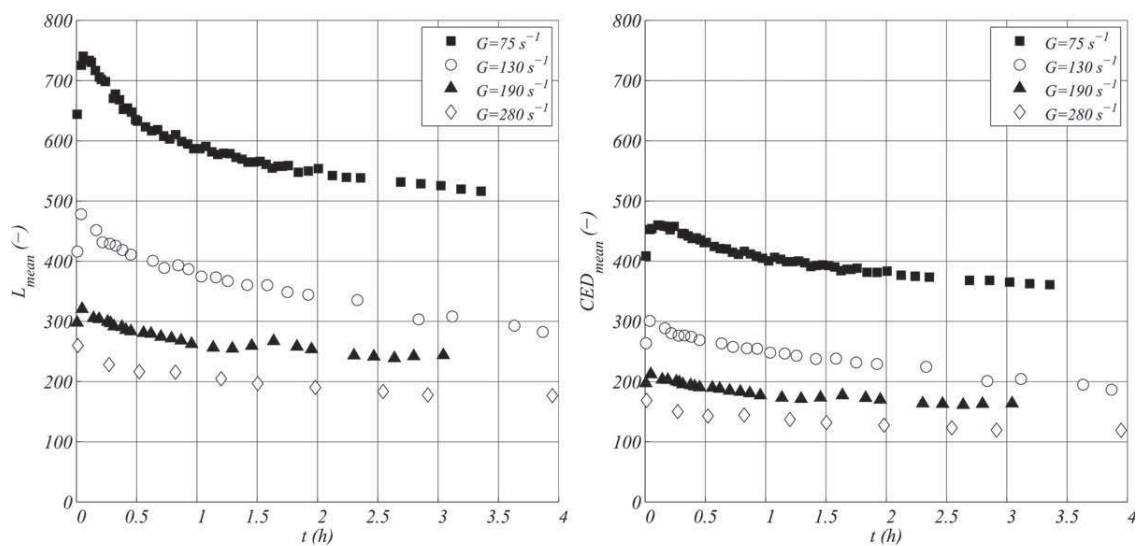


(a) Area



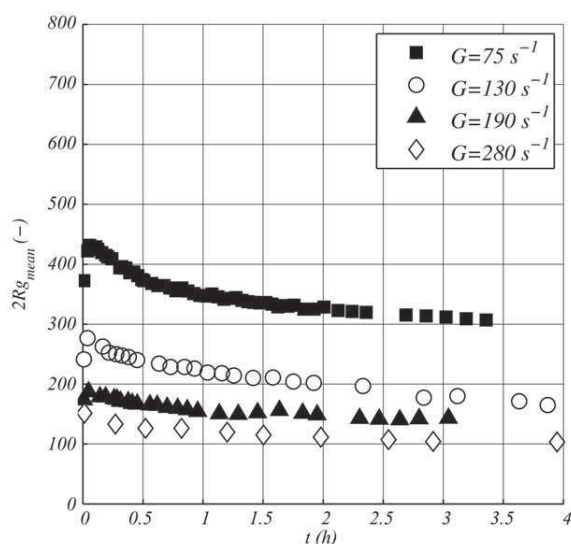
(b) Perimeter

**Figure 4. Steady state (SS) surface distributions of aggregate area obtained for eight experiments at four different shear rates.**



(a) Mean Major Axis

(b) Mean Circle Equivalent Diameter



(c) Mean Radius of Gyration

Figure 5. Mean values of size properties vs. time.

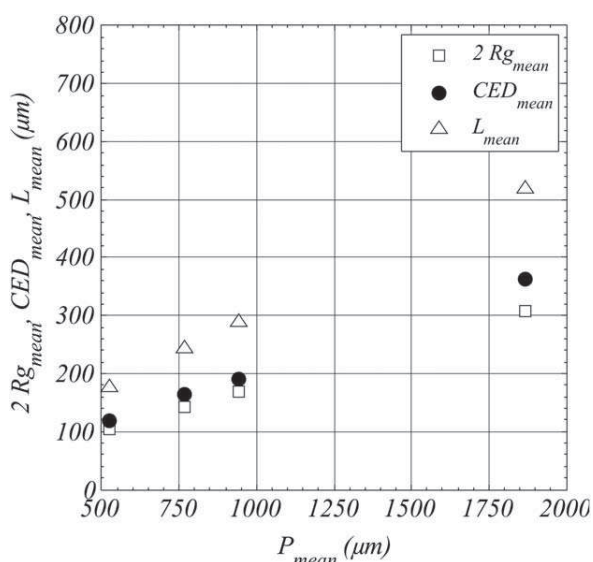
in the case of a surface distribution) of aggregates belonging to the class  $[X_i, X_{i+1}]$

$$m_k = \int_0^{\infty} (X)X^k dX = n \sum_i \int_{X_i}^{X_{i+1}} n(X)X^k dX \approx \sum_i \frac{Y_i (X_{i+1}^{k+1} - X_i^{k+1})}{(k+1)(X_{i+1} - X_i)} \quad (5)$$

Moreover, the acquisition frequency of 4 Hz limited the time resolution. A compromise was made considering 70 images per acquisition, implying an acquisition time of 18 s, meaning that the measured properties are averaged over 18 s, which is small compared to the time scale of the flocculation process (3–4 h). Figure 3 shows the moments of the surface distributions of floc area vs. the number of analyzed images, as well as the corresponding number of flocs. For

the sake of readability, the moments are normalized as  $m_k/m_1^k$ . With 70 images, that is,  $1.5 \times 10^5$  flocs, the convergence is satisfactory. Note that better convergence results are obtained on area distributions at lower shear rates, as well as on perimeter distributions, and on area and perimeter number distributions.

To verify the experimental repeatability, the same experiment was carried out twice at each rotation speed. The area and perimeter distributions obtained at SS are shown, respectively, on Figures 4a and 4b, since these two parameters are the main basic data from which other relevant properties are derived. The repeatability is good although not perfect, especially concerning the area distribution at the lowest shear rate. According to [19], the experimental protocol consisting in injecting the coagulant after the suspension setting up could lead to reproducibility issues. Besides, the setting up of the initial condition is a delicate and determining step,



**Figure 6. Comparison of the SS mean values of size properties obtained under different turbulent conditions.**

which is confirmed by the fact that the slight gap between the two distributions obtained at  $75 \text{ s}^{-1}$  appeared from the first measurements (so it can be attributed to initial condition fluctuations). However, the similarity of the distributions shown on Figure 4 is fully satisfactory, as are the time evolutions.

## Results and Discussion

The results are presented as surface distributions rather than number distributions which attach a relative importance to the smallest aggregates, which constitute a small amount of the overall mass and are less accurately characterized by our imaging system. To ensure a relevant morphological characterization, only aggregate images composed of 10 pixels or more were taken into account, thus the smallest aggregates analyzed have a CED of  $26 \mu\text{m}$ , the minimum  $R_g$  and  $L$  detected are, respectively,  $9$  and  $28 \mu\text{m}$ . These aggregates are composed of very few primary particles and will be named primary aggregates.

### Change of the mean floc characteristics

As suggested by Figure 4, the surface distributions of the floc properties remain monomodal all along the experiments. Therefore, the time evolution of the mean values of the floc characteristics was first considered. The time reference is the change from  $100 \text{ rpm}$  to the desired rotation speed. One can distinguish between properties characterizing either size or shape.

**Size properties.** The changes of the mean values of the circle equivalent diameter CED, the radius of gyration  $R_g$ , and the major axis length  $L$  vs. time are reported on Figure 5. To be compared with the other two lengths, twice the radius of gyration is reported (see Figure 5c).

These characteristic length scales tend to higher values when the shear rate is lower. Moreover, they evolve in very similar ways. Whatever the shear rate, the sizes tend to grow during the first minutes and then slowly decrease in time because of breakage and restructuring. After 3–4 h, a SS is reached for all the experiments. At the highest shear rate, one cannot distinguish a growth phase but only a decrease. The extent of the restructuring phenomenon can be com-

pared by dividing the maximum size measured, defining the point of maximum growth (MG) referred to below, by the size reached at the SS (similarly to what was done by François<sup>15</sup> concerning floc strength and breakage experiments). The maximum size measured is thus an estimation of the maximum size reached. The ratio of the SS size over the maximum size (either CED,  $R_g$ , or  $L$ ) is about 70% and does not depend on the average shear rate.

These three length scales evolve very similarly. Another view of the results is proposed on Figure 6, where the mean length scales at SS are plotted vs. the corresponding mean perimeters. The various length scales  $P$ , CED,  $L$ , and  $R_g$  are obviously related to each other, suggesting that studying only one of them would provide sufficient information about the size evolution. The choice of a relevant size property will be presented below. If the projected images of the aggregates were disks, the following two equations would be verified:  $CED = L$  and  $2R_g = CED/\sqrt{2}$ . Here  $L_{mean}$  is generally much higher than  $CED_{mean}$ , and  $2R_{g,mean}$  is very close to  $CED_{mean}$ . This is a first evidence that the shapes are not circular, thus the aggregates are not spherical. The analysis of shape properties is thus relevant.

**Shape properties.** As mentioned in the introduction of this article, the floc shape is often characterized by a fractal dimension. The information provided by the image analysis allows calculating a 2-D fractal dimension  $D_f$  defined by the relation  $A \propto L^{D_f}$ . This 2-D fractal dimension would be equal to 2 in the case of a circle.  $D_f$  is obtained by performing a linear regression on the scatter graph obtained by plotting  $\log(A)$  vs.  $\log(L)$ . The result is an average fractal dimension that characterizes the entire floc population and that can be computed at each time. Note that, contrary to the shape properties defined above, which were measured on flocs composed of more than 10 pixels,  $D_f$  was determined on a scatter graph containing the data for all the flocs. Indeed, applying a filter on the size would come down to cutting out a part of the scatter graph following a straight line, thus biasing the result of the linear regression. The values obtained were all close to  $D_f = 1.8$  and did not vary with time nor with the hydrodynamic conditions. Therefore, the information provided by this result remains global and seems to be weakly discriminant.

The change of the mean values of the shape properties aspect ratio AR, solidity  $S$ , convexity Cv, and circularity Ci vs. time are shown on Figure 7. The aspect ratio (7a) and the solidity (7b) do not seem to be correlated with the shear conditions. The values of  $AR_{mean}$  and  $S_{mean}$  increase at the beginning of the experiments, especially at the lower shear rate and become constant after 1 h, while the sizes are still increasing. The values of  $AR_{mean}$  are all about 0.65. As previously observed by Ehrl et al.,<sup>40</sup> the global shape is not much affected by hydrodynamics and the aspect ratio is probably not relevant enough to discriminate between different morphologies. One can notice that an ellipse having a ratio of minor axis length over major axis length equal to 0.65 would verify  $2R_g = 0.6L$ , which is consistent with the values of  $R_{g,mean}$  and  $L_{mean}$  obtained (Figures 5c and 5a). The values of  $S_{mean}$  lie between 0.8 and 0.85. The convex area and the actual area are close, indicating the absence of large concavities. AR and  $S$  both characterize floc shape at large scales. They both increase only at the early stage of floc growth. A possible explanation is that the first flocs, composed of very few primary aggregates, are more likely to present elongated or curved shapes with relatively low AR

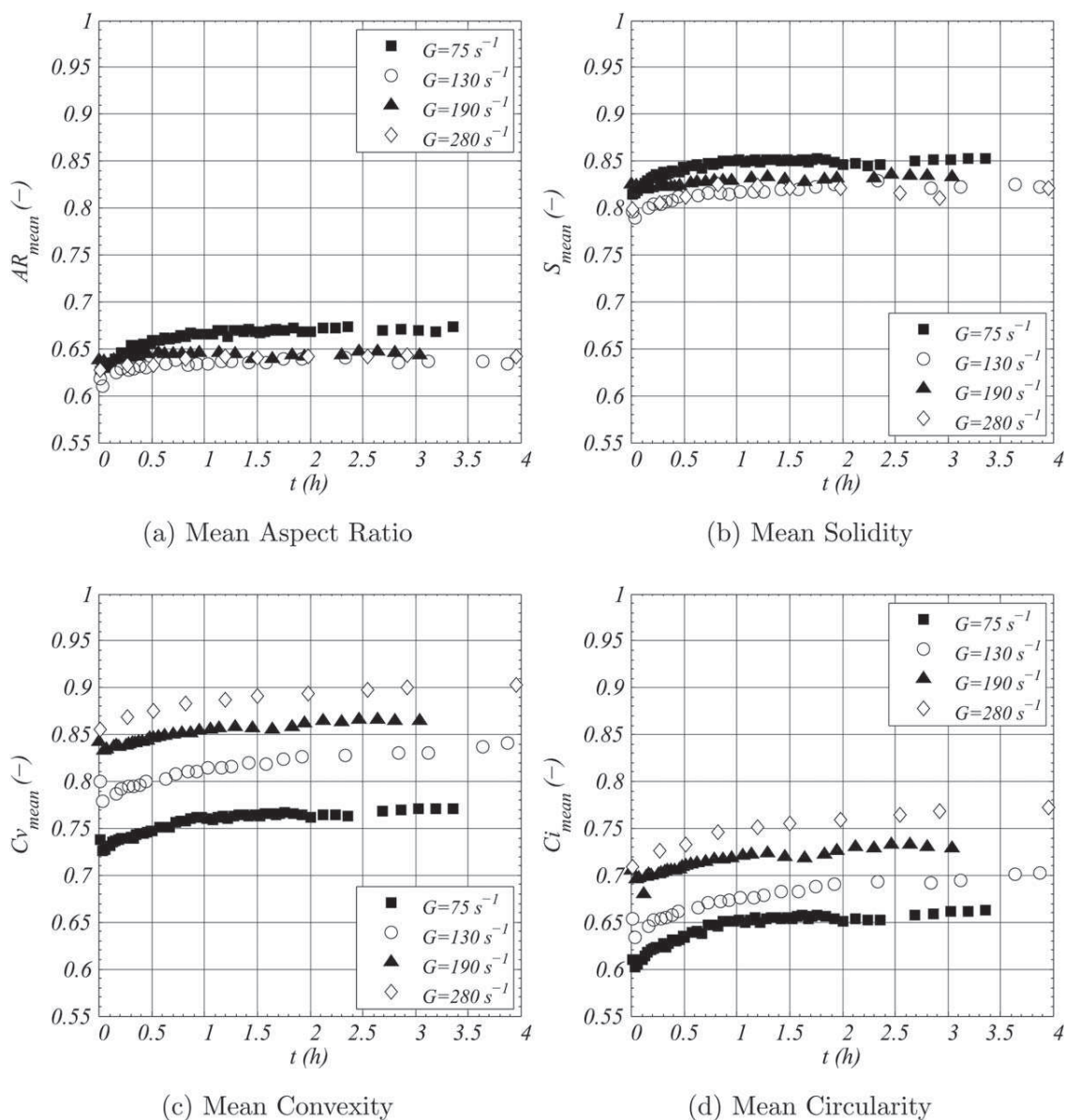


Figure 7. Mean values of shape properties vs. time.

and  $S$ . After a short time, flocs are composed of higher numbers of primary aggregates that allow less elongated shapes to be formed and large concavities to disappear.

On the opposite, the convexity (7c) and the circularity (7d) evolve as long as the sizes do. First a decrease occurs, in a period concomitant with the growth phase observed on Figure 5. Then  $Cv_{mean}$  and  $Ci_{mean}$  increase and eventually stabilize. Their evolution is in concordance with the size evolution, confirming the change of floc structure during the flocculation. First, the growth phase produces coarse flocs with irregular shapes, then the restructuring occurs and the shapes become smoother and rounder. At any time,  $Cv_{mean}$  and  $Ci_{mean}$  values are lower at lower shear rates, indicating a strong correlation of the floc shape with hydrodynamics. However, since the floc sizes are also strongly depending on hydrodynamics, the question of size-independent effects of hydrodynamics on the floc shape is still open at this point.

On Figure 8, the mean shape properties at SS are plotted vs.  $\sqrt{4\pi A_{mean}}/P_{mean}$ . As expected from the previous obser-

vations, the aspect ratio and the solidity do not vary significantly. On the contrary, it is interesting to see that the convexity and the circularity follow exactly the same trend. These properties both characterize floc shape at smaller scales (in comparison with AR and  $S$ ). The convexity compares the convex perimeter to the actual perimeter of the projected floc image, so it characterizes the roughness of the floc surface. The circularity compares the circle equivalent perimeter to the actual perimeter so it characterizes both the overall shape and the surface roughness. Given that the overall shape (AR) has been shown not to change significantly, in this case Cv and Ci account for similar shape characteristics. Furthermore, the parameter  $\sqrt{4\pi A_{mean}}/P_{mean}$  is expressed as a circularity involving mean area and mean perimeter. It can be seen that decreasing the rotation speed, the mean circularity points deviate from the first bisector, indicating that the population of flocs present a larger variety of shapes.



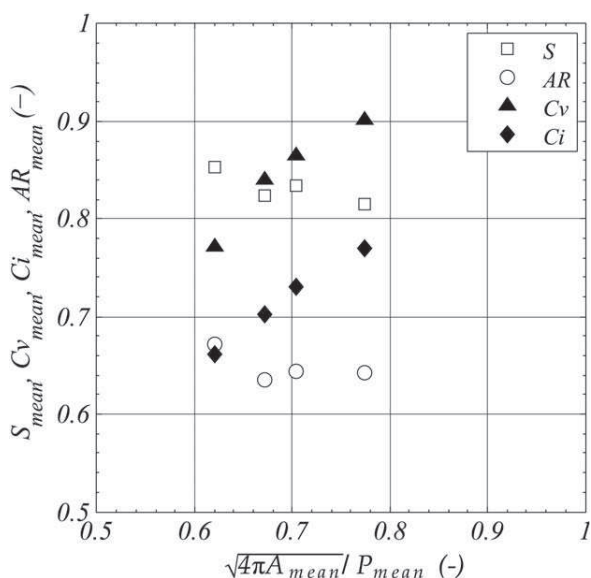


Figure 8. Comparison of the SS mean values of shape properties obtained under different turbulent conditions.

### Time evolution of $R_g$ and $C_i$ distributions

To move further on the result analysis, the next part will focus on the floc property distributions. To that end, it is convenient to reduce the number of properties of interest. An overview of the various properties showed that some of them provide redundant information, whereas some properties seem less relevant than others. To properly choose one size variable and one shape variable to monitor, principal component analysis (PCA) was used (see Appendix A). The PCA performed over all aggregate properties confirmed that it is relevant to distinguish between size properties and shape properties. For this reason, PCA was then performed over two groups thus defined. The radius of gyration was selected as a relevant size property and the circularity was selected as a relevant shape property.

On the following, the results are thus discussed on the base of the radius of gyration and circularity, which were shown sufficient to describe the system.

The time evolutions of  $R_g$  (resp.  $C_i$ ) distributions obtained under four different turbulent regimes are plotted on Figure 9 (resp. 10). On each graph, the initial distribution is the one obtained after a period of 3 min during which the rotation speed was equal to 100 rpm and the global shear rate was

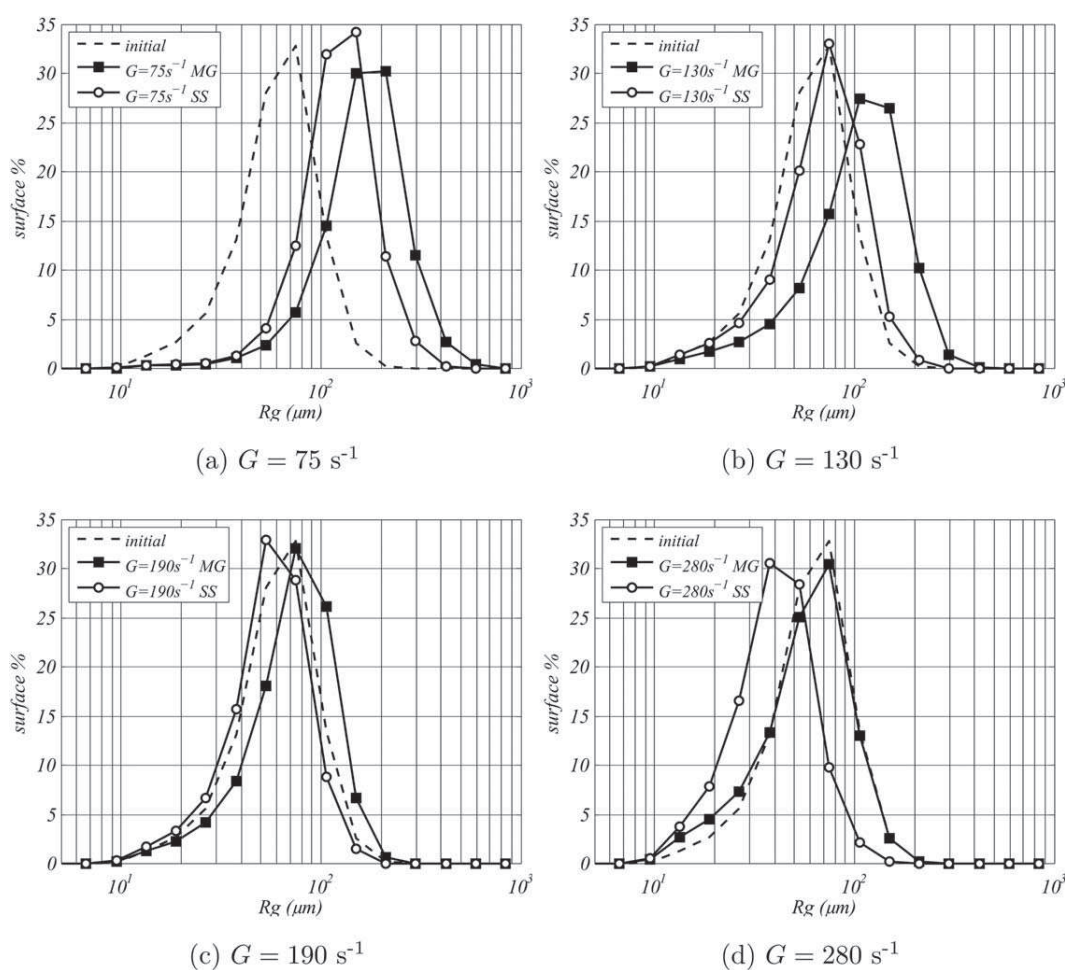


Figure 9.  $R_g$  surface distributions over time.

Table 2.  $R_g$  and  $C_i$  Distribution Characteristics

	$R_g$				$C_i$			
	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma/m_1$	$S$	$\kappa-3$	$\sigma$	$\sigma/m_1$	$s$	$\kappa-3$
Initial	35	0.45	+1.0	2.7	0.097	0.13	-0.53	-0.06
$G=75\text{s}^{-1}$ MG	103	0.48	+1.2	3.1	0.11	0.18	-0.11	-0.46
$G=75\text{s}^{-1}$ SS	68	0.43	+1.1	2.7	0.10	0.16	-0.31	-0.33
$G=130\text{s}^{-1}$ MG	71	0.51	+0.9	1.8	0.12	0.19	-0.035	-0.51
$G=130\text{s}^{-1}$ SS	42	0.47	+0.9	1.6	0.10	0.15	-0.35	-0.29
$G=190\text{s}^{-1}$ MG	43	0.45	+0.7	1.0	0.10	0.15	-0.35	-0.28
$G=190\text{s}^{-1}$ SS	32	0.45	+0.9	1.9	0.097	0.13	-0.53	0.00086
$G=280\text{s}^{-1}$ MG	37	0.49	+0.9	1.7	0.11	0.15	-0.32	-0.32
$G=280\text{s}^{-1}$ SS	25	0.48	+1.5	5.7	0.093	0.12	-0.63	0.11

$G = 325 \text{ s}^{-1}$ . The second distribution corresponds to the point of MG on Figure 5 and the third one is the SS distribution. In Table 2, the characteristics of these distributions in terms of standard deviation ( $\sigma$  and  $\sigma/m_1$ ,  $m_1$  being the mean), skewness ( $s$ ), and excess kurtosis ( $\kappa-3$ ) are presented. The skewness is positive (resp. negative) for a right-tailed (resp. left-tailed) distribution and zero for a symmetrical distribution. The kurtosis  $\kappa$  of a normal distribution being equal to 3, negative values of the excess kurtosis  $\kappa-3$  indicate wide peaks and thin tails, compared to those of a normal distribution.

Focusing first on the initial population, the high-shear mixing phase produced a population of aggregates having radius of gyration spread between 10 and 200  $\mu\text{m}$ , the smallest sizes belonging to primary aggregates composed of very few particles. The initial circularity distribution ranges between 0.35 and 0.95, indicating that the initial agglomerates have various nonspherical shapes.

At  $75 \text{ s}^{-1}$  (30 rpm), the growth phase produced a wide distribution of  $R_g$  (Figure 9a). Large flocs are formed and the small sizes that were largely represented on the initial distribution practically disappear, resulting in a positive and

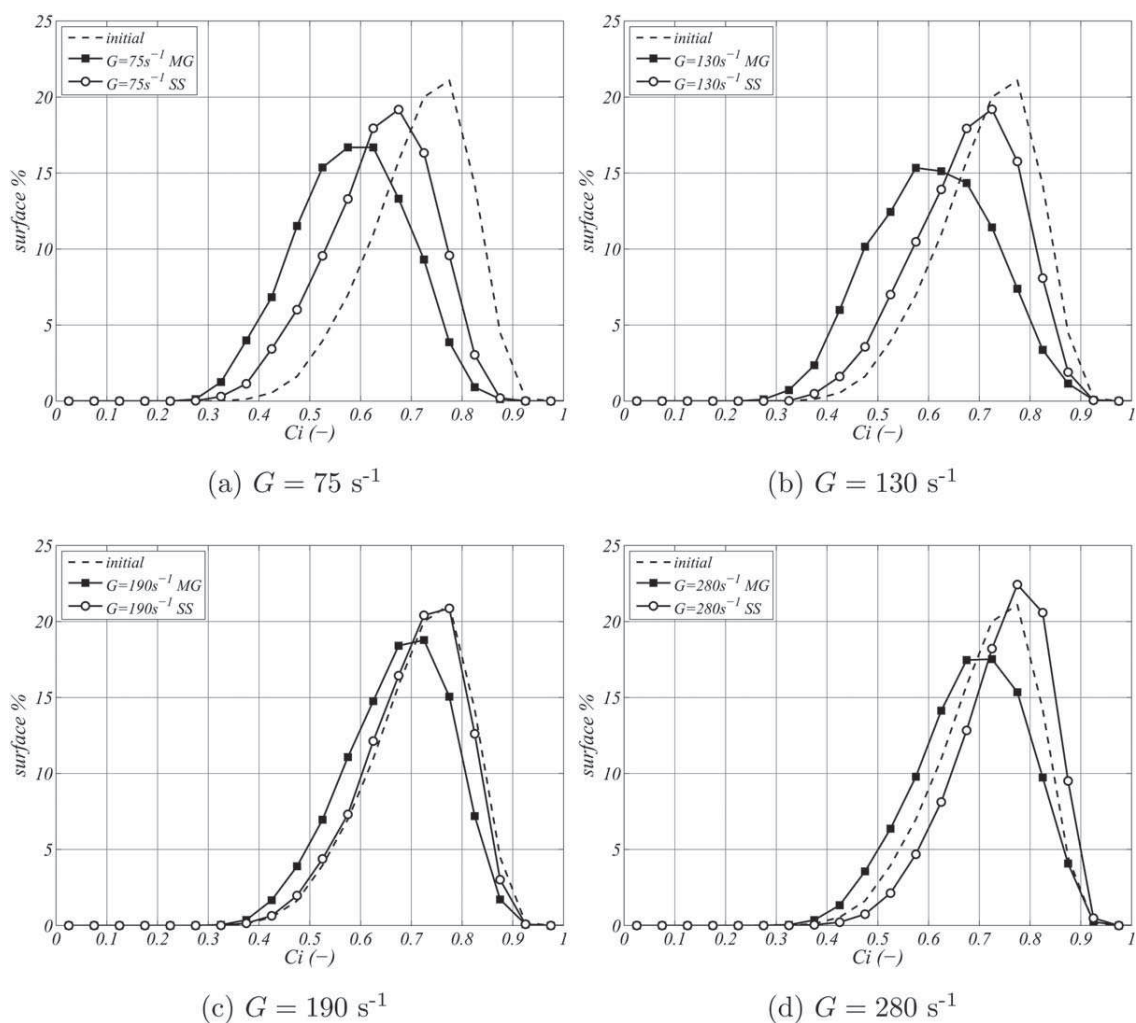
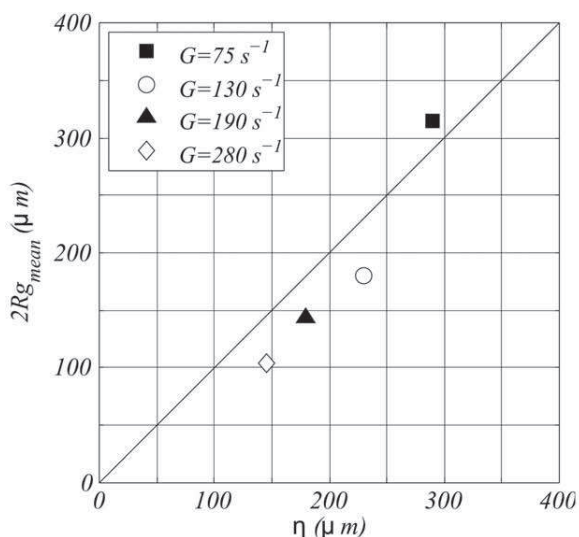
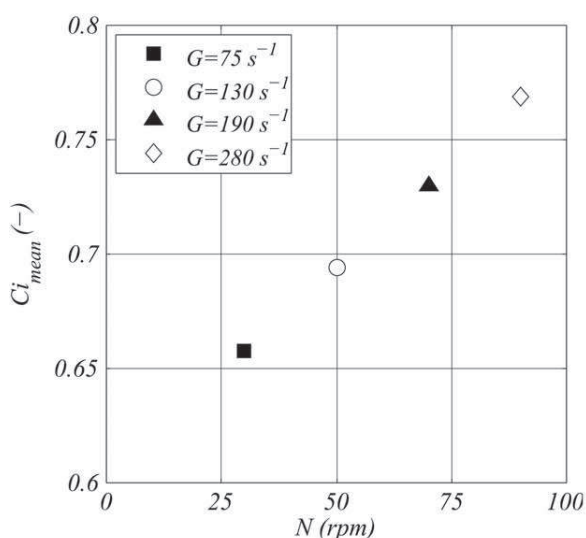


Figure 10.  $C_i$  surface distributions over time.



(a) Steady state mean  $R_g$  versus Kolmogorov microscale



(b) Steady state mean  $C_i$  versus rotation speed

**Figure 11. SS mean values of  $R_g$  and  $C_i$  compared to hydrodynamic characteristics.**

relatively high value of the skewness. The large excess kurtosis indicates that the peak value is largely represented but so are the extreme values. During a second phase, the  $R_g$  distribution slowly translates backward. The largest flocs formed during the growth phase disappear but the small aggregates do not reappear, indicating floc restructuring. The distribution gets sharper with lower standard deviation, skewness, and kurtosis.

At higher shear rates (Figures 9b–d), a clear difference in the evolution of the radius of gyration distribution is noticed. The smallest population of aggregates is always present, either because they do not aggregate, or because of floc breakage. This is characterized by lower values of the positive skewness. Still, a quick growth occurs but it is less significant as the shear rate increases, to the advantage of breakage and restructuring phenomena, to such an extent

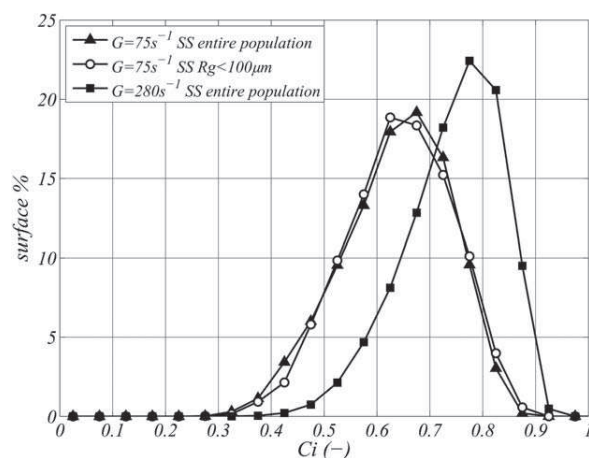
that the highest shear rate produces a floc population much smaller than the initial one. The absolute values of the standard deviation decrease when the shear rate increases but the normalized values are all comparable (the shapes of the distributions are similar around different mean values), with values slightly decreasing between the growth phase and the SS.

Regarding the circularity distributions (Figure 10), two different distribution shapes are observed after the growth phases at the two lowest shear rates and the two highest. The distributions after the growth phases at 75 and 130  $s^{-1}$  are close to symmetrical (low skewness in Table 2) and exhibit wide peaks and thin tails, as indicated by the large values of negative excess kurtosis in Table 2. At 75  $s^{-1}$ , the growth phase produced a population of less circular flocs, with large circularity values (above 0.85) vanishing, corroborating the assumption that the highest circularity values belong to the smallest aggregates.

At higher shear rates (Figures 10c, d), the circularity distributions after the growth phase are less wide, asymmetric (relatively large negative values of the skewness in Table 2) and the peaks are sharper (lower values of excess kurtosis in Table 2).

During the breakage and restructuring phase, the same trend is observed at all the shear rates. The left tails of the distributions are shifted to the right, that is, the lowest non-empty class becomes empty, while the right tail fills up, that is, the highest nonempty class remains the same and is more represented. This produces asymmetric SS distributions with increased values of negative skewnesses (Table 2).

Whatever the shear rate, the growth phase produces a large variety of floc sizes and shapes (the lower the shear rate, the larger the distribution). The longest phase is constituted by a slow and smooth decrease in size together with an increase in  $C_i$  values, indicating restructuring. Only the lower SS allowed to flocculate practically all the smallest aggregates (remind that particles composed of less than 10 pixels are not considered and that the surface distributions naturally attribute less importance to the smallest aggregates) while they remain largely represented at the higher shear rates.



**Figure 12. SS  $C_i$  surface distribution at  $G = 75 s^{-1}$ , small flocs compared to the entire population.**

## Influence of hydrodynamics

To clarify and quantify the influence of hydrodynamics on the radius of gyration and the aggregate circularity, the mean values obtained at the SS were represented on Figure 11. The final mean values of  $R_g$  are compared with Kolmogorov microscale  $\eta$  on Figure 11a, whereas the final mean values of  $C_i$  are plotted vs. the rotation speed  $N$ . The  $\eta$  values used on Figure 11a are modes (which have a more physical sense than mean values) of  $\eta$  distributions.<sup>6</sup> It is clear from Figure 11a that the sizes (especially the largest sizes, since surface distributions are considered) are calibrated by the micro-scales of turbulence, while the circularity (11b) evolves linearly with the rotation speed of the inner cylinder. Thus, both size and shape are strongly affected by hydrodynamics, but through different flow characteristics.

Furthermore, a fraction of the SS floc population obtained at  $G = 75 \text{ s}^{-1}$  was selected with the criterion  $R_g < 100 \mu\text{m}$ . The size distribution of these small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  is comparable to the one obtained at  $280 \text{ s}^{-1}$ , so if the circularity was only correlated to the size, the  $C_i$  distribution of the small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  would also be comparable to the one obtained at  $280 \text{ s}^{-1}$ . Figure 12 compares the circularity distribution of this fraction of small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  to the ones obtained for the entire population at  $75$  and  $280 \text{ s}^{-1}$ . It is clear that the  $C_i$  distribution of small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  is very different from the ones obtained at  $280 \text{ s}^{-1}$ . Flocs of comparable sizes formed under different shear rates exhibit dissimilar circularity distributions. Moreover, the  $C_i$  distribution of small flocs formed at  $75 \text{ s}^{-1}$  overlaps the ones obtained for the entire population formed at  $75 \text{ s}^{-1}$ , except for some high values slightly more represented in the case of the small flocs. The morphological diversity observed for the entire population is just as well represented by the smallest flocs. It means that the observed difference in aggregate circularity distributions obtained under different hydrodynamic conditions is not only due to different sizes. Hydrodynamics indeed has a size-independent influence on floc shape.

## Conclusions

Bentonite flocculation experiments were performed under four turbulent conditions in a Taylor–Couette reactor to study floc size and morphology. High resolution images were acquired in a plane illuminated by a laser sheet, to precisely characterize the variety of floc sizes and shapes. For each measurement, a large number of images (70) were analyzed to provide converged distributions of floc properties. The flocculation was monitored at the highest feasible frequency (every few minutes) over a long enough period of time (3–4 h) to reach a SS. It was shown that the various size properties are correlated despite the shape diversity. On the opposite, different shape properties characterize different scales of floc morphology and not all of them are discriminant. In this particular system, the overall shape was not relevant to describe the flocs. The circularity was chosen to be studied. This shape property accounts for the overall shape of a floc as well as the roughness of its boundary. During the flocculation, two phases could be detected: a first rapid phase of growth during which the size increases and the circularity decreases (the higher the shear rate, the stronger this trend), and a second slow phase, usually interpreted as breakage and restructuring, during which the size decreases and the circularity increases. The surface distributions of

radius of gyration and circularity were analyzed at the end of the growth phase and at the SS. The parallel evolution of the shape of the distributions showed that high values of circularity are due to small flocs and low values of circularity are related to the presence of large flocs. However, the SS mean values of  $R_g$  and  $C_i$  are not related to the same hydrodynamic characteristics. The sizes are calibrated by the turbulence as double the radius of gyration is close to Kolmogorov microscale, whereas the circularity seems correlated to the rotation speed. This database will be used to develop population balance modeling.

## Notation

$A$	= area, $\mu\text{m}^2$
$A_{CH}$	= convex area, $\mu\text{m}^2$
AR	= aspect ratio, -
CEd	= circle equivalent diameter, $\mu\text{m}$
$C_i$	= circularity, -
$C_v$	= convexity, -
Df	= two-dimensional fractal dimension, -
$G$	= global shear rate, $\text{s}^{-1}$
$L$	= major axis length, $\mu\text{m}$
$l$	= minor axis length, $\mu\text{m}$
$m_k$	= $k$ th order moment, $[\text{X unit}]^k$
$n(X)$	= (surface) density function of X, $[\text{X unit}]^{-1}$
$N$	= rotation speed rpm
$N_p$	= number of pixels, -
$P$	= perimeter, $\mu\text{m}$
$P_{CH}$	= convex perimeter, $\mu\text{m}$
$R_1$	= inner cylinder radius, m
$R_2$	= outer cylinder radius, m
$R_g$	= radius of gyration, $\mu\text{m}$
$s$	= skewness, -
$S$	= solidity, -
$Ta$	= Taylor number, -
$x_c, y_c$	= centroid coordinates, $\mu\text{m}$
$x_i, y_i$	= pixel coordinates, $\mu\text{m}$
$X$	= any floc property, or $\mu\text{m}$ or $\mu\text{m}^2$
$X_i, X_{i+1}$	= borders of class $i$ , $[\text{X unit}]$
$X_{\text{mean}}$	= surface mean of property X, $[\text{X unit}]$
$Y_i$	= (surface) fraction of the population in class $i$ , -

## Greek letters

$\eta$	= Kolmogorov microscale, $\mu\text{m}$
$\kappa$	= kurtosis, -
$\nu$	= kinematic viscosity, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$\sigma$	= standard deviation, $[\text{X unit}]$
$\Omega$	= angular velocity, $\text{s}^{-1}$

## Literature Cited

- Spicer PT, Pratsinis SE, Trennepohl MD, Meesters GHM. Coagulation and fragmentation: the variation of shear rate and the time lag for attainment of steady state. *Ind Eng Chem Res.* 1996;35(9):3074–3080.
- Serra T, Casamitjana X. Effect of the shear and volume fraction on the aggregation and breakup of particles. *AIChE J.* 1998;44(8):1724–1730.
- Biggs C, Lant P. Activated sludge flocculation: on-line determination of floc size and the effect of shear. *Water Res.* 2000;34(9):2542–2550.
- Bouyer D, Coufort C, Liné A, Do-Quang Z. Experimental analysis of floc size distributions in a 1-L jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions. *J Colloid Interface Sci.* 2005; 292(2):413–428.
- Selomulya C, Bushell G, Amal R, Waite T. Aggregate properties in relation to aggregation conditions under various applied shear environments. *Int J Miner Process.* 2004;73(2–4):295–307.



6. Coufort C, Bouyer D, Liné A. Flocculation related to local hydrodynamics in a Taylor–Couette reactor and in a jar. *Chem Eng Sci.* 2005;60(8–9):2179–2192.
7. Marchisio DL, Soos M, Sefcik J, Morbidelli M. Role of turbulent shear rate distribution in aggregation and breakage processes. *AIChE J.* 2006;52(1):158–173.
8. Prat OP, Ducoste JJ. Modeling spatial distribution of floc size in turbulent processes using the quadrature method of moment and computational fluid dynamics. *Chem Eng Sci.* 2006;61(1):75–86.
9. Oles V. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *J Colloid Interface Sci.* 1992;154(2):351–358.
10. Adler P. Streamlines in and around porous particles. *J Colloid Interface Sci.* 1981;81(2):531–535.
11. Gmachowski L. Aggregate structure and hydrodynamics of aggregated systems. *Colloids Surf A.* 2005;255(1–3):105–110.
12. Bäßler MU, Sefcik J, Morbidelli M, Baldyga J. Hydrodynamic interactions and orthokinetic collisions of porous aggregates in the Stokes regime. *Phys Fluids.* 2006;18(1):013302–013302–17.
13. Kusters KA, Wijers JG, Thoenes D. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chem Eng Sci.* 1997;52(1):107–121.
14. Sato D, Kobayashi M, Adachi Y. Effect of floc structure on the rate of shear coagulation. *J Colloid Interface Sci.* 2004;272(2):345–351.
15. François R. Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Res.* 1987;21(9):1023–1030.
16. Spicer PT, Pratsinis SE, Raper J, Amal R, Bushell G, Meesters G. Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. *Powder Technol.* 1998;97(1):26–34.
17. Selomulya C, Amal R, Bushell G, Waite T. Evidence of shear rate dependence on restructuring and breakup of latex aggregates. *J Colloid Interface Sci.* 2001;236(1):67–77.
18. Rahmani NHG, Masliyah JH, Dabros T. Characterization of asphaltene aggregation and fragmentation in a shear field. *AIChE J.* 2003;49(7):1645–1655.
19. Barbot E, Dussouillez P, Bottero J, Moulin P. Coagulation of bentonite suspension by polyelectrolytes or ferric chloride: floc breakage and reformation. *Chem Eng J.* 2010;156(1):83–91.
20. Li T, Zhu Z, Wang D, Yao C, Tang H. The strength and fractal dimension characteristics of alum–kaolin flocs. *Int J Miner Process.* 2007;82(1):23–29.
21. Sorensen CM. Light scattering by fractal aggregates: a review. *Aerosol Sci Technol.* 2001;35(2):648–687.
22. Yu J, Wang D, Ge X, Yan M, Yang M. Flocculation of kaolin particles by two typical polyelectrolytes: a comparative study on the kinetics and floc structures. *Colloids Surf A.* 2006;290(1–3):288–294.
23. Soos M, Moussa AS, Ehrl L, Sefcik J, Wu H, Morbidelli M. Effect of shear rate on aggregate size and morphology investigated under turbulent conditions in stirred tank. *J Colloid Interface Sci.* 2008;319(2):577–589.
24. Harshe YM, Lattuada M, Soos M. Experimental and modeling study of breakage and restructuring of open and dense colloidal aggregates. *Langmuir.* 2011;27(10):5739–5752.
25. Köylü, Faeth G, Farias T, Carvalho M. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combust Flame.* 1995;100(4):621–633.
26. Ehrl L, Soos M, Morbidelli M. Dependence of aggregate strength, structure, and light scattering properties on primary particle size under turbulent conditions in stirred tank. *Langmuir.* 2008;24(7):3070–3081.
27. Thill A, Veerapaneni S, Simon B, Wiesner M, Bottero J, Snidaro D. Determination of structure of aggregates by confocal scanning laser microscopy. *J Colloid Interface Sci.* 1998;204(2):357–362.
28. Tang S, Preece J, McFarlane C, Zhang Z. Fractal morphology and breakage of DLCA and RLCA Aggregates. *J Colloid Interface Sci.* 2000;221(1):114–123.
29. Schuetz S, Piesche M. A model of the coagulation process with solid particles and flocs in a turbulent flow. *Chem Eng Sci.* 2002;57(20):4357–4368.
30. Vahedi A, Gorczyca B. Application of fractal dimensions to study the structure of flocs formed in lime softening process. *Water Res.* 2011;45(2):545–556.
31. Chakraborti RK, Atkinson JF, Van Benschoten JE. Characterization of alum floc by image analysis. *Environ Sci Technol.* 2000;34(18):3969–3976.
32. Tolpekin VA, Duits MHG, van den Ende D, Mellema J. Aggregation and breakup of colloidal particle aggregates in shear flow, studied with video microscopy. *Langmuir.* 2004;20(7):2614–2627.
33. Rahmani NH, Dabros T, Masliyah JH. Evolution of asphaltene floc size distribution in organic solvents under shear. *Chem Eng Sci.* 2004;59(3):685–697.
34. Nan J, He W. Characteristic analysis on morphological evolution of suspended particles in water during dynamic flocculation process. *Desalination Water Treat.* 2012;41(1–3):35–44.
35. Bouyer D, Liné A, Cockx A, Do-quang Z. Experimental analysis of floc size distribution and hydrodynamics in a jar-test. *Chem Eng Res Des.* 2001;79(8):1017–1024.
36. Kilander J, Blomström S, Rasmuson A. Spatial and temporal evolution of floc size distribution in a stirred square tank investigated using PIV and image analysis. *Chem Eng Sci.* 2006;61(23):7651–7667.
37. Frappier G, Lartiges BS, Skali-Lami S. Floc cohesive force in reversible aggregation: a Couette laminar flow investigation. *Langmuir.* 2010;26(13):10475–10488.
38. Xiao F, Lam K, Li X, Zhong R, Zhang X. PIV characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment. *Colloids Surf A.* 2011;379(1–3):27–35.
39. Bubakova P, Pivokonsky M, Filip P. Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state. *Powder Technol.* 2013;235:540–549.
40. Ehrl L, Soos M, Wu H, Morbidelli M. Effect of flow field heterogeneity in coagulators on aggregate size and structure. *AIChE J.* 2010;56(10):2573–2587.
41. Gorczyca B, Ganczarzyk J. Image Analysis of alum coagulated mineral suspensions. *Environ Technol.* 1996;17(12):1361–1369.
42. Mesquita DP, Dias O, Amaral AL, Ferreira EC. Monitoring of activated sludge settling ability through image analysis: validation on full-scale wastewater treatment plants. *Bioprocess Biosyst Eng.* 2009;32(3):361–367.
43. De Temmerman PJ, Van Doren E, Verleysen E, Van der Stede Y, Francisco MAD, Mast J. Quantitative characterization of agglomerates and aggregates of pyrogenic and precipitated amorphous silica nanomaterials by transmission electron microscopy. *J Nanobiotechnol.* 2012;10:24.
44. Bottinelli N, Jouquet P, Tran TD, Hallaire V. Morphological characterization of weathered earthworm casts by 2D-image analysis. *Biol Fertil Soils.* 2012;48(7):845–849.
45. Luckham PF, Rossi S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv Colloid Interface Sci.* 1999;82(1–3):43–92.
46. Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv Colloid Interface Sci.* 2003;100–102:475–502.
47. Otsu N. Threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE Trans Syst Man Cybern.* 1979;SMC-9(1):62–66.

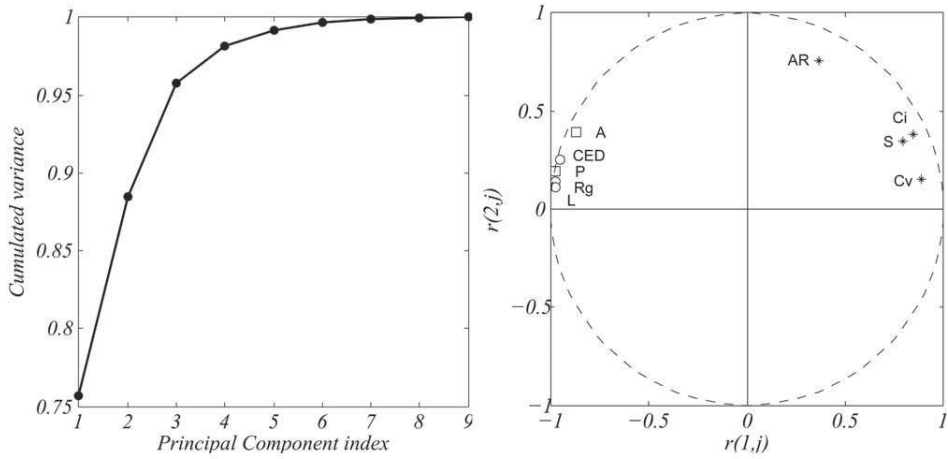
## Appendix: Principal component analysis applied to floc morphological properties

PCA was performed on the floc properties. The standardized data set was arranged in a matrix  $M$  of size  $N \times p$  where  $N$  is the number of measured variables and  $p$  is the number of flocs (in one set of 70 images). The correlation matrix is computed as  $R = 1/NM^T M$ . Its eigenvalues are the principal components (PC) and the associated eigenvectors are the coordinates in the space of the original variables. The correlation coefficient of the  $i$ th PC and the  $j$ th variable is defined by Eq. A1, where  $V_i$  is the  $i$ th eigenvector. A graphical interpretation of the PC is obtained by plotting the circle of correlation, where the abscissa and ordinate of each point are the correlation coefficients between one aggregate property and, respectively, the first and the second PC

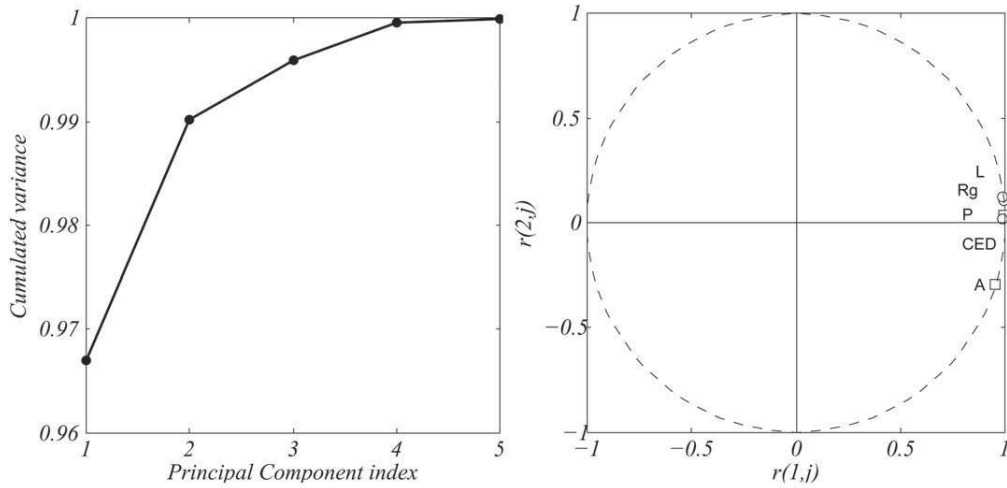
$$r(PC_i, j) = \sqrt{PC_i} V_i(j) \quad (A1)$$

The PCA was performed on several dataset obtained at different times under different shear rates and the trend was always the same. One example is illustrated on the following.

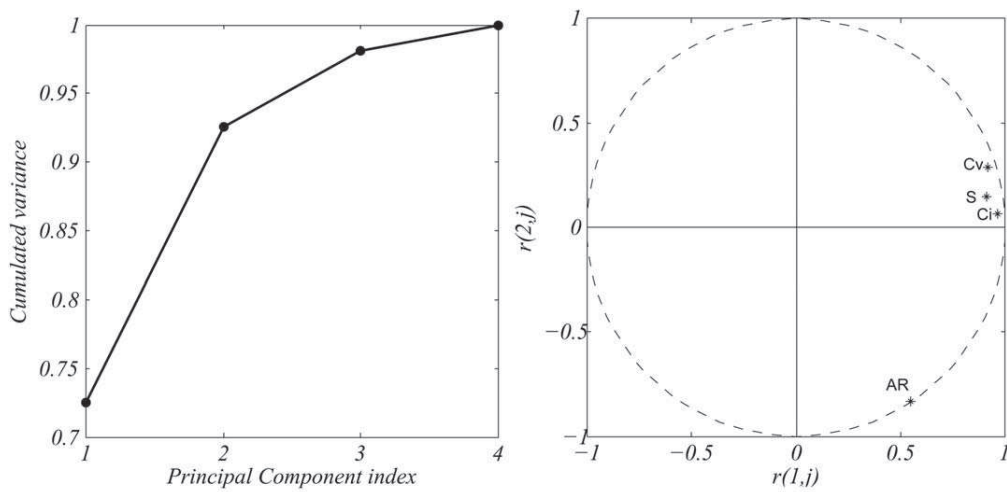
The results of the PCA performed on the floc properties area ( $A$ ), perimeter ( $P$ ), circle equivalent diameter (CED), major axis ( $L$ ), radius of gyration ( $R_g$ ), aspect ratio (AR), solidity ( $S$ ), circularity ( $C_i$ ), and convexity ( $C_v$ ) are summarized on Figure A1.



(a) Cumulated Variance (b) Circle of Correlation  
**Figure A1. Results of the PCA performed on nine aggregate properties.**



(a) Cumulated Variance (b) Circle of Correlation  
**Figure A2. Results of the PCA performed on size properties A, P, CED, Rg, and L.**



(a) Cumulated Variance (b) Circle of Correlation  
**Figure A3. Results of the PCA performed on shape properties AR, S, Ci, and Cv.**

The cumulated variance plotted on Figure A1a shows that the first two PC contain 90% of the system variance. The circle of correlation for the first two PC is plotted on Figure A1b. Two groups of measured variables are clearly identified. On the one hand, the length scales CED,  $L$  and  $R_g$  gather together with the two basic measured properties  $P$  and  $A$  to form the group of size properties. In particular, the points representing the three length scales CED,  $L$ , and  $R_g$  are extremely close to the perimeter point, meaning that these measured variables are strongly correlated; conversely, are the shape properties AR,  $S$ , Ci, and Cv. The aspect ratio AR is isolated and it could be regarded as not included in the group.

To select one property from each of the two groups thus defined, PCA was performed on each one of them. Figure A2 shows the PCA results on the size properties. According to Figure A2a, the first PC represents close to 97% of the variance

contained in the group of size properties. Figure A2a confirms that the length scales are strongly correlated. Depending on the dataset studied,  $P$  or  $R_g$  is the property the most correlated to the first PC. Since it is more convenient to work with a characteristic size, in the generally accepted sense, than with a perimeter, the radius of gyration is chosen as a characteristic length scale to be used in the description of the floc population (CED and  $L$  would also be appropriate because of almost equally high correlation coefficients). Among the shape group, Figure A3 shows that the first PC represents 73% of the variance. On Figure A3b, AR is isolated from  $S$ , Ci, and Cv. Ci is the property the most related to the first PC. For this reason, we propose the circularity as a relevant shape property to be studied.

*Manuscript received Dec. 9, 2013, and revision received Jan. 31, 2014.*