



**HAL**  
open science

# Vers une voie plus directe et innovante pour la fabrication des pastilles de combustible nucléaire : étude de la faisabilité d'un procédé de coulage sous pression

Mariana Diaz

## ► To cite this version:

Mariana Diaz. Vers une voie plus directe et innovante pour la fabrication des pastilles de combustible nucléaire : étude de la faisabilité d'un procédé de coulage sous pression. Génie des procédés. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPAST127 . tel-04571543

**HAL Id: tel-04571543**

**<https://theses.hal.science/tel-04571543>**

Submitted on 8 May 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Vers une voie plus directe et innovante pour la  
fabrication des pastilles de combustible  
nucléaire : étude de la faisabilité d'un procédé  
de coulage sous pression

*Towards a more direct and innovative route to  
manufacture nuclear fuel pellets: feasibility study of a  
pressure slip casting process*

## Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Saclay

ED n°579 : Sciences Mécaniques et Énergétiques, Matériaux et Géosciences  
(SMEMaG)

Spécialité de doctorat : Génie des Procédés

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CentraleSupélec,

Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, 91190, Gif-sur-Yvette, France

Référent : CentraleSupélec

Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay, le 08/12/2021, par

**Mariana DIAZ**

### Composition du Jury

**Marie-Laurence GIORGI**

Professeure, LGPM, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay

Présidente

**Claudia COGNE**

Maître de Conférence-HDR, LAGEPP, Université Lyon 1

Rapporteuse & Examinatrice

**Cécile PAGNOUX**

Professeure, IRCER, Université de Limoges

Rapporteuse & Examinatrice

**Damien BOURCIER**

Docteur-Ingénieur, Solvay

Examineur

### Direction de la thèse

**Sophie CHARTON**

Directrice de recherche, CEA Marcoule

Co-Directrice de thèse

**François PUEL**

Professeur, LGPM, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay

Directeur de thèse

**Franck DOREAU**

Docteur-Ingénieur, CEA Marcoule

Co-Encadrant

**Denis ODE**

Ingénieur, CEA Marcoule

Co-Encadrant



**Titre :** Vers une voie plus directe et innovante pour la fabrication des pastilles de combustible nucléaire : étude de la faisabilité d'un procédé de coulage sous pression

**Mots clés :** Retraitement combustible nucléaire, filtration, coulage sous pression, perméabilité, pastille

**Résumé :** La fermeture du cycle du combustible nucléaire conduit à refabriquer un combustible mixte d'U-Pu. L'objet de la thèse est d'étudier une voie ultra directe humide couplant les étapes de séparation et de mise en forme.

L'influence de la distribution de taille et du faciès des particules microniques sur la séparation solide-liquide a été étudiée. La cellule de compression-perméabilité permet l'observation du réarrangement progressif des particules dans le milieu poreux. L'influence de l'étendue granulométrique est plus significative que celle du faciès.

Un pilote de coulage sous pression a été conçu, fabriqué et installé pour mener une étude paramétrique sur des suspensions diluées puis concentrées. Les paramètres de formulation influencent plus fortement le coulage que les paramètres de procédé. Sur la base de critères de porosité et de résistance mécanique du cru, c'est le faciès le plus symétrique avec la dispersion granulométrique la plus étalée qui est recommandé pour la fabrication de pastilles résistantes.

**Title :** Towards a more direct and innovative route to manufacture nuclear fuel pellets: feasibility study of a pressure slip casting process

**Keywords :** Nuclear fuel reprocessing, filtration, pressure slip casting, permeability, pellet

**Abstract :** The closure of the nuclear fuel cycle leads to the re-fabrication of a mixed U-Pu fuel. The aim of this thesis is to study an innovative wet ultra-direct route combining separation and shaping steps.

The influence of the particle size distribution and particle shape on the solid-liquid separation was investigated. The compression-permeability cell allows the observation of the progressive rearrangement of the particles in the porous media. The influence of the particle size range is more significant than that of the shape.

A pressure slip casting pilot was designed, built and installed to perform a parametric study on diluted and concentrated suspensions. The formulation parameters have a stronger influence on the casting than the process parameters. Considering the criteria of porosity and the mechanical resistance of the greens, the most symmetrical shape combined with a wide particle size distribution is recommended for the manufacturing of resistant pellets.





*« Triste époque est la nôtre !  
Il est plus facile de désintégrer un atome qu'un préjugé. »*

*- Albert Einstein -*



# Remerciements

Bien que ce manuscrit ait été rédigé de façon concise, je me permets de ressortir mon côté latino pour exprimer tout un tas d'émotions qui comblent cette période de ma vie. Au lecteur, gratitude infinie!

Tout d'abord je tiens à remercier aux membres du Jury de thèse. Merci pour vos conseils, pour vos corrections, pour votre temps et pour cette discussion lors de l'examen de ma thèse qui m'a permis de me rendre compte que je les atouts pour être un Docteur-Ingénieur.

J'ai eu l'opportunité de vivre dans deux moments de réorganisation administrative au CEA. Je tiens donc à remercier à mon premier chef de laboratoire Éric TRONCHE de m'avoir accueilli au sein du LGCI et à mon deuxième chef de laboratoire (ancien chef de projet) Manuel MIGUIRDICHIAN de m'avoir fait partie du nouveau LRVE. Les deux m'ont bien guidé dans les démarches bureaucratiques et m'ont apporté de bons conseils pour gérer les situations de stress, inhérentes à une thèse.

Je tiens à remercier vivement mes directeurs de thèse, François PUEL et Sophie CHARTON, d'avoir pris un ingénieur de terrain obstiné et de l'avoir converti en Docteur perspicace. Le chemin n'a pas été facile et malgré le fait que je regrette d'avoir compris notre problématique un peu tard, vous avez su gérer la situation avec bienveillance. François, désolé pour abuser de ton temps, je sais que c'était difficile de passer des weekends ou des jours fériés avec ton élève, mais je sens que grâce à ce temps additionnel on a ajouté une critique plus approfondie à notre discussion de résultats.

Je remercie Franck DOREAUX, mon tuteur céramiste. Au fil du parcours nous avons été amenés à travailler de façon plus fréquente et au sommet il a su m'expliquer que la mise en forme peut être caractérisée bien mieux que par l'œil nu. Merci pour cet accompagnement.

Et bien sûr, je remercie infiniment mon tuteur, encadrant et cher collègue, Denis ODE, un modèle de personne, non seulement dans le domaine professionnel mais aussi au niveau personnel. Un vrai diplômât, sérieux et gentil, qui m'a supporté et soutenu. De lui, j'ai appris à chercher et à trouver toujours une solution. Ses astuces ont été l'argile qu'a moulé le homme habile que je suis aujourd'hui. Que Dieu te garde Denis !

De côté de l'école doctorale, Mr Benoît FIORINA, je vous remercie d'avoir veillé à mon esprit et mon intellect, pour que je puisse continuer et finir ce projet de thèse.

Cette thèse ne serait pas accomplie sans l'aide de plusieurs personnes. Nos stagiaires, Raphaël TOESCHI, Kaythleen TORRENTE, Vicor ALLEGRI et Keline AZZI, grâce à vos bras j'ai acquis grande partie de mes données expérimentales, et grâce à vous j'ai su maîtriser la pédagogie, outil de la gestion de projet que, malheureusement pour certaines personnes supposément habilitées, semble parfois anodin. Frank DUTIHL, grand allié du bureau d'études lors du développement technologique. Mathieu ROULLET avec qui j'ai travaillé pour la synthèse contrôlé de solides et l'analyse morphologique de particules. Emmanuelle BRACKX qui m'a aidé à faire les analyses MEB et Gauthier JOUAN qui m'a expliqué à sa façon les nuances de ce type de mesure.

Aux gens du labo : Lolo, Audrey, Gilles, Tojo, Laure, ma belle collègue de bureau Myriam, Elodie, Fabrice, Fabienne, les Marcs, Marine, Julie... Merci pour la bonne humeur, pour les anecdotes partagées et pour le support, si essentiels quand on travail en équipe.

Mes jeunes collègues: Mathieu, Simone, David, Audrey, Luis, Birsén, Leila, Asmae, Lucas, Marin, Seb, Lola, Godofredo, Angel, les Valentins et leurs copines... Merci pour les bons moments de partage qui me permettaient de retrouver la joie après une longue journée de travail.

Chloé et Léa, mes rayons de soleil, mes anges gardiens, mes confidentes, grâce à vous j'ai pu oublier cette sensation de me sentir différent, rester professionnel et ne pas lâcher l'affaire. Merci pour être toujours là pour moi.

Mes amis : Sophie, ma râleuse préférée, j'apprécie beaucoup la chaleur de ton amitié sincère. François, merci pour m'apprendre tout ce que l'on peut faire pour l'amour à la patrie PTDR. Charly, j'admire ton calme et ton style de vie, dommage que dans la réalité les opposés finissent toujours par s'éloigner. Sasha, hermano ud sabe que firme, yo veré como deja en alto el nombre del país, espero que algún día pueda ser feliz, aquí, en Colombia o donde sea, siga juicioso! Et les gars les plus importants pour moi pendant cette période de ma vie, Théo et PF, je tiens à dire que je vous aime grave et que j'espère que l'on continue à être des amis FOR EVER. PF je serais toujours jaloux de ta capacité d'aimer, je te remercie pour ton aide pérenne, notre amitié bien que tumultueuse a été l'éclipse la plus resplendissante de ma vie, heureusement c'était une éclipse partielle et pas totale. Et Théo je suis désolé pour tout le Drama de cette dernière partie de ma vie, un jour tu comprendras que c'est difficile pour moi de le contrôler, c'est dans mes gènes de latino MDR.

Merci au COVID pour me donner une année supplémentaire, pour faire le bilan de ces 4 ans de formation, pour donner l'importance aux choses essentiels de la vie et pour me permettre d'aller récupérer les énergies manquantes auprès de ma famille et finir la rédaction de mon manuscrit de thèse.

Merci à mes amis colombiens, Johan, Taty, Piña, Steph. Même si notre domaine de connaissance reste toujours dans le champ d'ingénierie, je vous remercie pour vous inquiéter peu sur mes avancements de thèse, et vous inquiéter beaucoup pour mon bien être. Surtout un grand merci à mes actuels colocs pour l'hébergement et pour la joie de votre accompagnement.

A Adrian, mi mejor amigo, mi coloc, mi..., mi..., Juntos decidimos venimos y espero que sigamos juntos hasta el final de los días. Gracias por entenderme siempre, por amarme como soy, por acompañarme en la alegría, por compartir mis tristezas y sobre todo gracias por abandonarme justo en la parte más dura de la tesis haha. Espero que sepas que si aguanté fue en gran parte por ti, por los dos, pero sabes bien que no podíamos seguir en esa situación sin sentido. Gracias a Dios este ciclo de nuestra vida se acaba y espero que algún día me perdones y vuelvas a ser como mi hermanito.

Y finalmente tengo que agradecer a mi familia. A mis padres que trabajaron tan duro para darme todo en la vida, por enseñarme a ser una persona trabajadora y emprendedora. La humildad y el esfuerzo han formado en mi un carácter fuerte e independiente. A mis hermanos mayores, por haberme abierto el camino, por apoyarme siempre, por entender la particularidad de mi personalidad. Aunque nuestra diferencia de edad marque más la rebeldía de mi ser, uds siempre han sido mi polo a tierra. Vivir tanto tiempo lejos de la familia es un paso difícil que puede causar muchos problemas de estabilidad, pero yo siempre he sentido apoyo de su parte.

# Résumé

En France, la fermeture du cycle du combustible nucléaire conduit à refabriquer un combustible mixte U-Pu, appelé MOX. Les pourcentages de matière valorisable dans ce combustible usagé sont de 96% poids d'Uranium et de 1% poids de plutonium, le restant étant des produits de fission non valorisables. Après une étape de précipitation et de filtration des actinides en fin de traitement, les produits solides sont ensuite séchés, calcinés et comprimés afin d'obtenir des pastilles d'oxyde. L'ensemble des opérations finales de mise en forme est actuellement réalisé en voie sèche.

L'objet de la thèse est d'étudier une voie ultra-directe couplant les étapes de (i) séparation solide-liquide (ii) mise en forme en voie humide. Les travaux sont réalisés sur des solides modèles, en mode inactif.

Des particules de distribution de taille micronique et de faciès différents ont été choisies afin de pouvoir mimer différents solides qui peuvent être rencontrés dans le procédé de recyclage de combustible nucléaire. Une première étude de filtration axiale a été menée, en mode statique (cellule de compression-perméabilité) puis en mode dynamique (cellule de filtration miniaturisée FPT). Cinq faciès ont été analysés : granulats de rutile, cubes et feuillets de calcite, bâtonnets d'aragonite et agglomérats d'oxalate de cérium. Bien que le dispositif expérimental semble avoir une influence sur la mesure des grandeurs de filtration, telles que la résistance à l'écoulement et la compressibilité, la cellule de compression-perméabilité permet l'observation du réarrangement progressif des particules dans le milieu poreux. L'influence de l'étendue granulométrique de ces particules microniques sur la perméabilité du milieu poreux est plus significative que celle du faciès.

Un pilote à l'échelle 1 de coulage sous pression a été conçu, réalisé puis installé. Deux modes d'injection ont été testés pour évaluer l'intérêt d'une consolidation à forte pression avec des suspensions fortement chargées en solide (>30%vol) : injection à basse pression par pressurisation directe et injection directe à basse puis forte pression par pressurisation à l'eau. Une étude de la séparation solide-liquide des suspensions non-formulées a été réalisée pour analyser l'évolution de la perméabilité du gâteau humide de filtration et de la vitesse de remplissage dans la cellule radiale de mise en forme. Pour prévenir la sédimentation de la suspension, une étude de formulation a été conduite en photo-centrifugeuse. Le comportement rhéologique des suspensions et le démoulage des crus sont aussi analysés. Dans le pilote, l'influence des paramètres de formulation comme le taux de dispersant et la charge de solide est étudiée pour assurer le coulage à différentes pressions. La mise en haute pression par pressurisation à l'eau et la modification du matériau de la membrane support n'apportent pas d'avantage sur la rapidité de l'évacuation de filtrat liquide et sur la densité du cru obtenu.

La porosité et la résistance mécanique sont ensuite mesurées sur les pastilles produites. Pour une pression d'injection modérée de 5 bars, c'est le faciès le plus symétrique testé (cubique) combiné à une dispersion granulométrique la plus étalée qui est recommandé pour la fabrication de pastilles crues denses et suffisamment résistantes pour envisager les opérations ultérieures de traitement thermique.



# Abstract

In France, the closure of the nuclear fuel cycle leads to the refabrication of a mixed U-Pu fuel, called MOX. The percentages of recoverable materials in this used fuel are 96% Uranium and 1% plutonium by weight the rest being non-recoverable fission products. After a step of precipitation and filtration of actinides at the end of the treatment, the solid products are then dried, calcined and compressed to obtain oxide pellets. The final shaping operations are currently carried out in a dry operating mode.

The aim of this thesis is to study an ultra-direct route coupling the steps of (i) solid-liquid separation (ii) wet shaping. The work is performed on inactive model solids.

Particles exhibiting different micron size distribution and shapes were chosen in order to mimic different solids that can be encountered in the nuclear fuel recycling process. A first axial filtration study was conducted, in static mode (compression-permeability cell) and then in dynamic mode (miniaturized filtration cell FPT). Five shapes were analyzed: rutile aggregates, calcite cubes and sheets, aragonite acicular particles and cerium oxalate agglomerates. Although the experimental setup seems to have an influence on the measurement of filtration parameters, such as flow resistance and compressibility, the compression-permeability cell allows the observation of the progressive rearrangement of particles in the porous medium. The influence of the extend of the size distribution of these micron particles on the permeability of the porous medium is more significant than that of the shape.

A full-scale pressure slip casting pilot was designed, built and installed. Two injection modes were tested to evaluate the interest of a high pressure consolidation with highly solid loaded suspensions (>30%vol): low pressure injection by direct pressurization and direct injection by low and high pressure by water pressurization. A study of the solid-liquid separation of non-formulated suspensions was performed to analyze the evolution of the permeability of the wet filter cake and the filling rate in the radial casting cell. To prevent sedimentation of the suspension, a formulation study was performed in a photo-centrifuge. The rheological behavior of the suspensions and the demolding of the greens were also analyzed. In the pilot set up, the influence of formulation parameters such as the dispersant content and the solid load was studied to ensure the casting at different pressures. The high pressure by water pressurization and the modification of the material of the membrane media do not bring any advantage on the flow rate of the filtrate and on the density of the obtained greens.

The porosity and mechanical strength were then measured on the produced pellets. The most symmetrical shape tested (cubic) combined with a wide particle size distribution is recommended for the manufacturing of dense green pellets exhibiting sufficient mechanical strength to consider the downstream thermal treatment operations.





# Table des matières

Résumé.....	VI
Abstract.....	VII
Liste de figures.....	XII
Liste de tableaux.....	XVI
Nomenclature.....	XVII
<b>1. Introduction et contexte de l'étude .....</b>	<b>31</b>
<b>2. Etude bibliographique et des techniques de mesure .....</b>	<b>39</b>
2.1. Procédés de mise en forme céramique.....	39
2.1.1. Mise en forme en voie sèche.....	39
2.1.2. Mise en forme par voie plastique .....	40
2.1.2.1. L'injection haute pression .....	40
2.1.2.2. L'extrusion.....	40
2.1.3. Mise en forme en voie liquide .....	40
2.1.3.1. Le coulage en moule poreux .....	41
2.1.3.2. Coulage sous pression .....	41
2.2. Mise en œuvre de poudres : Propriétés physico-chimiques des solides divisés en suspension .....	42
2.2.1. Forces s'exerçant sur une particule et sur un groupe de particules .....	42
2.2.2. Caractérisation et représentation granulométrique d'une population de particules .....	45
2.2.2.1. Distribution de la taille .....	45
2.2.2.2. Distribution de la forme .....	52
2.2.3. Caractérisation de la structure d'un amas de particules .....	56
2.2.3.1. Porosité .....	57
2.2.3.2. Masse Volumique.....	57
2.2.3.3. Agglomération.....	58
2.2.3.4. Empilements des particules .....	59
2.2.4. Techniques de caractérisation de la porosité des matériaux .....	59
2.2.4.1. Techniques d'imagerie .....	60
2.2.4.2. Porosimétrie mercure et porosimètre par adsorption.....	61
2.2.4.3. Techniques de champ .....	62
2.3. Formulation d'une suspension pour la mise en forme céramique.....	63
2.3.1. Dispersants .....	64
2.3.2. Liants.....	65
2.3.3. Analyse de la stabilité d'une suspension constituée des particules microniques (>1µm) .....	65
2.3.3.1. Centrifugation .....	66
2.3.3.2. Contraintes rhéologiques .....	67
2.4. Caractérisation d'un cru .....	69
2.4.1. Mesure des cotes par profilomètre laser .....	69
2.4.2. Mesure des cotes des pastilles par traitement d'images .....	69
2.4.3. Mesure de résistance mécanique pour des crus considérés fragiles .....	70
2.5. La filtration : un cas particulier d'écoulement en milieu poreux .....	72
2.5.1. Introduction aux écoulements en milieu poreux : loi de Darcy.....	72

2.5.1.1. Modèle de perméabilité de Kozeny-Carman.....	72
2.5.1.2. Modèle de perméabilité de Brinkman .....	74
2.5.1.3. Limites de deux modèles de perméabilité .....	75
2.5.2. Description de la Filtration .....	77
2.5.3. Equations fondamentales de la filtration .....	78
2.5.4. Notions caractéristiques de la filtration .....	81
2.5.4.1. Concentration de solide déposé par volume du filtrat .....	82
2.5.4.2. Résistance à l'écoulement.....	83
2.5.4.3. Résistance du média filtrant .....	84
2.5.5. Théorie conventionnelle de la Filtration.....	85
2.5.6. Modélisation de la filtrabilité à partir d'une distribution de la taille et de la forme des particules .....	88
2.5.7. Dispositifs expérimentaux pour la caractérisation de la séparation solide-liquide .....	92
2.5.7.1. Cellule de compression-perméabilité .....	93
2.5.7.2. Cellule de filtration.....	95
2.5.7.3. Comparaison des deux dispositifs pour l'analyse à la filtrabilité .....	97
2.6. Application de la modélisation classique de filtration au procédé de coulage sous pression .....	101
2.7. Conclusions .....	103
<b>3. Séparation solide-liquide des suspensions modèles .....</b>	<b>107</b>
3.1. Dispositifs expérimentaux, synthèse/obtention de particules et protocoles de dispersion .....	108
3.1.1. Présentation des systèmes divisés et de leur obtention .....	108
3.1.1.1. Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) .....	108
3.1.1.2. Oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).....	111
3.1.1.3. Oxalate de cérium ( $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ).....	112
3.1.2. Protocole de dispersion des suspensions .....	114
3.1.3. Caractérisation des solides divisés .....	115
3.2. Caractérisation et sélection de solides modèles* .....	116
3.2.1. Influence des paramètres de synthèse et de stockage sur le choix des solides à faciès souhaités .....	116
3.2.1.1. Forme sphérique : Vatérite (Carbonate de Calcium) .....	116
3.2.1.2. Forme cubique : calcite (carbonate de calcium) .....	117
3.2.1.3. Formes allongées et aplaties (prolate et oblate) : Aragonite et Calcite (Carbonate de Calcium) .....	117
3.2.1.4. Solides divisés plus proches de l'activité nucléaire : agglomérats d'oxalate de cérium et granulats d'oxyde de titane.....	117
3.2.2. Analyse de la caractérisation de la taille et de la forme des poudres choisies.....	118
3.3. Etude de la compression-perméabilité des gâteaux .....	121
3.3.1. Mise au point de la mesure en cellule compression-perméabilité (CP) .....	121
3.3.2. Influence des propriétés des particules en suspension sur la perméabilité et la compressibilité des gâteaux en cellule CP.....	125
3.3.2.1. Compression-perméabilité, analyse du réarrangement des particules à l'intérieur des gâteaux de filtration selon la taille, la distribution de taille et la forme des particules .....	126
3.3.2.2. Analyse d'une possible influence de la tortuosité. Cas simple des sphères (granulats de rutile) .....	132
3.3.2.3. Evolution temporelle de la perméation, influence de la durée de compression .....	133
3.3.3. Analyse globale des populations étudiées.....	135
3.3.4. Conclusion des observations et mesures en cellule CP .....	137
3.4. Etude de l'analyse de la filtrabilité dans une cellule de filtration miniaturisée .....	138

3.4.1. Présentation de l'équipement FPT et analyse de la répétabilité de la mesure en fonction des propriétés des particules en suspension .....	138
3.4.2. Filtrabilité en FPT .....	141
3.4.3. Conclusion des observations et mesures en cellule FPT .....	144
3.5. Influence du dispositif de mesure pour l'analyse expérimentale de la filtration .....	146
3.5.1. Comparaison des mesures en cellule CP et en cellule miniaturisée FPT .....	146
3.5.2. Correspondance des mesures en cellule CP et en cellule miniaturisée FPT .....	147
3.6. Conclusion .....	150
<b>4. Procédé de coulage sous pression .....</b>	<b>153</b>
4.1. Conception du pilote pour le coulage sous pression .....	154
4.1.1. Choix de la membrane support et outil de démoulage .....	154
4.1.2. Développement d'une cellule radiale pour la mise en forme de pastilles .....	158
4.1.3. Conception du circuit d'injection .....	159
4.1.3.1. Premier Circuit d'injection .....	160
4.1.3.2. Second Circuit d'injection .....	162
4.2. Filtration radiale de suspensions diluées .....	165
4.2.1. Calcul des caractéristiques géométriques du gâteau et de sa perméabilité .....	165
4.2.2. Epaisseur et taux de remplissage : valeurs mesurées et estimées par bilan matière .....	171
4.2.3. Perméabilité durant la filtration radiale .....	173
4.2.4. Résultats de perméabilité pour les différentes suspensions étudiées .....	174
4.2.5. Comparaison des perméabilités obtenues selon le mode d'alimentation axial/radial .....	175
4.3. Stabilité des suspensions concentrées .....	178
4.3.1. Matières premières pour la dispersion particulaire .....	178
4.3.2. Analyse de la dispersion et la stabilité de particules en suspension par photo-centrifugation .....	179
4.3.2.1. Choix du type de dispersant pour chaque suspension .....	179
4.3.2.2. Optimisation du taux de dispersant choisi .....	181
4.3.2.3. Influence du faciès sur la dispersion particulaire .....	182
4.3.3. Stabilité de la suspension concentrée lors de l'injection en cellule de coulage sous pression .....	184
4.4. Filtration radiale de suspensions concentrées .....	188
4.4.1. Préparation des essais .....	188
4.4.2. Résultats de perméabilité pour la suspension concentrée de calcite BU à 30% volumique. ....	189
4.4.3. Influence de la concentration en solide sur la perméabilité et porosité de la pastille .....	192
4.5. Mise en forme à haute pression par pressurisation à l'eau .....	193
4.5.1. Influence de la membrane support .....	193
4.5.2. Etude de la mise en forme par pressurisation à l'eau .....	194
4.5.2.1. Impact de la pressurisation à l'eau sur la fabrication des pastilles .....	195
4.5.2.2. Calcul d'une perméabilité moyenne pour un gâteau construit à deux niveaux de pression .....	196
4.6. Caractérisation macroscopique des pastilles fabriquées par coulage sous pression .....	201
4.6.1. Lien entre la méthode de fabrication, les dimensions des pastilles et leur porosité .....	202
4.6.2. Lien entre la méthode de fabrication, la résistance mécanique et la porosité globale des pastilles .....	202
4.6.2.1. Test brésilien et analyse des contraintes en compression diamétrale .....	203
4.6.2.2. Analyse des caractéristiques macroscopiques des pastilles fabriquées .....	204
4.7. Conclusion .....	208
<b>5. Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>211</b>

<b>6. Annexes .....</b>	<b>217</b>
6.1. Calculs .....	217
6.1.1. Calcul de la vitesse d'agitation selon la taille du réacteur pour la synthèse contrôlée de faciès .....	217
6.1.1.1. Même (ou assez proche) module d'agitation .....	217
6.1.1.2. Module d'agitation différent.....	219
6.1.2. Calcul de la concentration de solide déposé par volume de filtrat W, pour une suspension concentrée et/ou un gâteau compressible.....	220
6.1.3. Calcul des limites d'une carte de contrôle pour le suivi de la perméabilité .....	221
6.1.4. Calcul de la dérivée du terme $r \ln R r dr$ .....	222
6.2. Protocoles .....	223
6.2.1. Conditions de synthèse pour l'obtention contrôlée de faciès .....	223
6.2.2. Mesures de la résistance à la sédimentation en photo-centrifugeuse.....	224
6.2.3. Mesures rhéologiques .....	226
6.3. Résultats et traitement des données .....	227
6.3.1. DRX des cristaux mis en suspension pour validation de la structure cristalline .....	227
6.3.2. Allure normale de la courbe t/V en fonction de V pour les populations étudiées .....	228
6.3.3. Représentation graphique de la distribution bi variable des populations analysées .....	229
6.3.4. Données complémentaires de la filtration radiale .....	232
6.3.5. Résultats d'indice d'instabilité pour les populations étudiées .....	237
6.3.6. Analyse de la résistance à la sédimentation dans une photo-décanteuse pour les granulats de rutile.....	238
6.3.7. Courbes d'écoulement pour l'étude rhéologique des suspensions d'oxalate de cérium.....	240
6.3.8. Evolution de la courbe d'écoulement des suspensions de calcite BioUltra soumises à un repos .....	243
6.4. Conception et développement.....	245
6.4.1. Développement d'une cellule radiale à partir du concept d'une cellule de filtration miniaturisée .....	245
6.4.1.1. Cellule radiale bi-chambre (1 <sup>ère</sup> conception).....	245
6.4.1.2. Cellule radiale mono-chambre (2 <sup>nde</sup> conception).....	246
6.4.1.3. Influence du diamètre d'injection.....	247
6.4.2. Premiers tests de mise en forme pour modifications du circuit d'injection.....	249
6.4.3. Conception d'un outil de mesure de la filtrabilité par un mécanisme de filtration-compression .....	251
6.4.4. Mise à niveau du dispositif de démoulage pour le suivi de la force maximale de débâtissage.....	253

# Liste des figures

Figure 1. Cycle du combustible nucléaire en France.....	31
Figure 2. Schéma du procédé de retraitement du combustible actuel et alternative envisagée pour cette thèse.....	32
Figure 3. Opérations unitaires mises en œuvre dans le procédé ultra-direct et périmètre de l'étude autour du procédé de mise en forme.....	33
Figure 4. Schéma d'articulation de la thèse.....	34
Figure 5. Trois possibles échelles de taille retrouvées lors de la mise en œuvre de poudres en voie humide (Modifié d'après (Bourcier 2015)) .....	42
Figure 6. Représentation des types d'écoulement à phase dispersée, à taux de rétention volumique différent .....	44
Figure 7. Exemple d'une distribution granulométrique monomodale. Identification du $D_{10}$ , $D_{50}$ et $D_{90}$ .....	47
Figure 8. Représentation de la diffraction simple de la lumière (Cas de particules microniques, théorie Fraunhofer).....	48
Figure 9. Représentation de la diffraction de la lumière par les particules en suspension, la focalisation par une lentille de Fourier et sa détection finale (Cas des particules submicroniques, théorie de Mie).....	48
Figure 10. A) Représentation du diamètre circulaire équivalent (ECD) de la surface projetée obtenue par traitement d'images. B) Représentation de la mesure du diamètre de Féret par traitement d'images .....	48
Figure 11. A) Position de la particule pour un temps supérieur au temps initial $t_0$ captée par la transmittance de la lumière B) Position radiale en fonction de la transmittance dans une cellule et sa traduction en profils de sédimentation (modifié d'après (Lerche 2019)) ..	50
Figure 12. Coefficient d'atténuation acoustique en fonction de la taille de particules pour des fréquences d'onde allant de 1 MHz à 100 MHz (Zhou, Su et al. 2017).....	51
Figure 13. Influence du rapport d'aspect des particules sur le facteur de sédimentation K (Happel and Brenner 1983) .....	55
Figure 14. Signal de Fourier discret en coordonnées cartésiennes, polaires et l'analyse fréquentiel (Bowman, Worden et al. 2000) .....	55
Figure 15. Valeurs des descripteurs de fourier pour l'analyse de la taille et la forme des particules. (Mollon and Zhao 2012) .....	56
Figure 16. Représentation du volume du taux de vide. a) Le choix d'un volume régulier contenant les particules crée un volume de pore important. b) Le choix d'un volume très proche du contour des particules crée un volume de pore réduit (modifié d'après (Bourcier 2015)) .....	56
Figure 17. Représentation graphique de la masse par volume (densité) d'un amas de particules d'après (Bourcier 2015) .....	58
Figure 18. Domaine de taille pour laquelle une technique de caractérisation de porosité est recommandée (Jaffel 2006) .....	60
Figure 19. Représentation 3D d'un milieu poreux à partir d'une observation 2D (Jaffel 2006) .....	60
Figure 20. Représentation graphique de la mesure de porosimétrie mercure (Jaffel 2006) .....	61
Figure 21. Représentation des possibles interactions entre les chaînes des polymères et les particules mises en suspension (Horn 1990) .....	63
Figure 22. Représentation schématique de la structure d'un copolymère en peigne. La chaîne principale est un acide polycarboxylique. Les chaînes latérales peuvent comprendre des chaînes de polyéthylène glycol et de polymères ioniques (polyélectrolytes).....	64
Figure 23. Représentation graphique de la boucle thixotropique d'un matériau modèle pour la mise en évidence du phénomène de déstructuration-structuration cherché. D'après (Thiene 2018).....	68
Figure 24. Schéma du principe de mesure dans un profilomètre laser .....	69
Figure 25. Vue de dessus de la pastille avec les 37 zones de mesure de sa hauteur. Les lignes pointillées entre chaque zone et le point référence sur la vitre font référence au protocole de mesure .....	70
Figure 26. Schéma de principe de l'essai de compression transversale .....	71
Figure 27. Description graphique du modèle de Kozeny-Carman .....	74
Figure 28. Valeur de la constante de Kozeny en fonction de la porosité du milieu constitué (Happel and Brenner 1983).....	76
Figure 29. Variation de la porosité du lit en fonction de certains paramètres des particules en suspension (Tiller et Tsai 1986) .....	76
Figure 30. Représentation graphique d'une filtration sur support. La suspension s'écoule vers le média filtrant, le gâteau se construit au fur et à mesure que l'on récupère un filtrat. La force motrice de cette séparation est la perte de charge (modifiée d'après D. Bourcier) ..	78
Figure 31. Evolution de la pression solide ( $P_s$ ) et liquide ( $P_L$ ) dans le gâteau de filtration quand le bilan de forces suis le type 1 de relation, d'après (Bourcier 2015).....	81
Figure 32. Schéma de l'intérieur d'une cellule de compression-perméabilité et représentation des magnitudes intervenantes .....	94
Figure 33. Graphique de $t/V$ en fonction de $V$ pour la description d'une filtration à pression constante (Wakeman and Tarleton 2005) ..	96
Figure 34. Cellule multifonctionnelle pour des mesures en compression-perméabilité et en filtration (Teoh, Tan et al. 2002) .....	97
Figure 35. Protocole de mise en forme proposé par (Lyckfeldt O. 1994): A) Les niveaux de pression, une pression faible d'injection et une pression haute de consolidation. B) Lien entre le temps de mise en forme et la pression de consolidation, pour une même pression d'injection, pour une barbotine à 45,8 %v.....	102
Figure 36. A) Schéma de la cuve utilisée pour les expériences de précipitation de $\text{CaCO}_3$ . B) Montage de précipitation pour le faciès d'aragonite bâtonnets.....	108
Figure 37. A) Transition solide-solide framboïdale de la vatérite en calcite (Nehrke, Van Cappellen et al. 2006). B) Recristallisation par sphérules de la vatérite en calcite (Beck and Andreassen 2010). C) Deux exemples de l'état métastable de l'aragonite en solution (Wang, Sondi et al. 1999).....	109
Figure 38. Clichés MEB et diagramme de diffraction des rayons X (DRX) pour le faciès allongé d'aragonite (a), les rhomboèdres de calcite (b) et les particules sphériques de vatérite (b). Modifié d'après (Wang, Sondi et al. 1999).....	109

Figure 39. Abondance des différents faciès de carbonate de calcium en fonction de la température de synthèse (Beck and Andreassen 2010).....	110
Figure 40. Description graphique de la granulation humide. Fabrication de granulées de TiO <sub>2</sub> à partir des particules individuelles de taille inférieure .....	112
Figure 41. Caractérisation de la forme par observation MEB et analyse de la taille par granulométrie laser de 3 lots commerciaux de TiO <sub>2</sub> rutile .....	112
Figure 42. Photo du montage expérimental pour la précipitation d'oxalate de cérium.....	113
Figure 43. Distribution volumique par granulométrie par diffraction laser et observation au MEB des six lots de synthèse d'oxalate de cérium.....	113
Figure 44. Caractérisation de la taille et du faciès, par granulométrie par diffraction laser et imagerie MEB, des deux lots d'oxalate de cérium, provenant de deux fournisseurs commerciaux différents. A) Alpha-chimie. B) Sigma Aldrich.....	114
Figure 45. Définition du diamètre circulaire équivalent (ECD) et sa représentation pour différentes particules s'après (Bourcier 2015) .....	115
Figure 46. Granulométrie par traitement d'images MEB d'un lot de vatérite sphérique.....	116
Figure 47 a) Agrégats framboïdaux vatérite-calcite. b) Populations après la sonication d'agrégats. c) Calcite BioUltra. d) Calcite BioXtra .....	117
Figure 48 A) Synthèse d'aragonite bâtonnet présentant une agglomération latérale, B) présence de faciès cubique dans la population d'aragonite, C) Synthèse d'aragonite en agglomérat étoilé. D) Distribution granulométrique non-normale .....	117
Figure 49. Appréciation à l'œil nu, d'une possible modification surfacique des lots d'oxalate de cérium synthétisés in situ. A) Appréciation suite à la synthèse. B) Appréciation suite au séchage en étuve ventilée. ....	118
Figure 50. Appréciation de l'état agglomérant/collant de la poudre commerciale d'Oxalate de cérium. A) Fournisseur Alpha-Chimie B) Fournisseur Sigma Aldrich .....	118
Figure 51. Description résumée des solides sélectionnés. Masse volumique, formule chimique, description du faciès et représentation graphique de la distribution de taille en granulométrie laser. ....	119
Figure 52. Propriétés de solides divisés (caractérisation de la taille et de la forme), sélectionnés pour l'étude expérimentale de l'influence de la taille et la forme sur la filtrabilité. De gauche à droite : distribution %vol mesurée par le granulomètre laser, distribution en %vol de l'ECD, distribution en nombre de la circularité, distribution en nombre du rapport d'aspect et deux images MEB. De haut en bas : les sphères de granulat rutile (orange), les cubes de calcite BioXtra (bleu), les bâtonnets d'aragonite (rouge), les agglomérats d'oxalate de cérium (vert) et la calcite feuilletés (grise). Dans chaque graphique la couleur foncé représente la population non-soniquée (Non-dispersée) et la couleur pâle la population soniquée (dispersée) .....	120
Figure 53. Schéma général d'une cellule CP .....	121
Figure 54. Description détaillée de la cellule de compression-perméabilité, provenant de l'Institut de Filtration et des Techniques Séparatives (IFTS).....	122
Figure 55. Carte de contrôle pour l'analyse des conditions opératoires en CP d'un gâteau de particules d'OxCe. A) non-soniquées. B) soniquées.....	124
Figure 56 Evolution de la perméabilité et de la porosité en fonction de la pression de compression Ps pour trois lots de granulats sphériques de rutile. ....	127
Figure 57. A) Etendue granulométrique et observation au microscope optique de deux populations de calcite BX (soniquée et non-soniquée) .....	128
Figure 58. Evolution de la perméabilité et de la porosité en fonction de la pression de compression Ps, pour deux populations provenant d'un même lot de particules. Le première (bleu foncé) est la l'échantillon dont distribution granulométrique reste étalée, le deuxième (bleu clair) est l'échantillon dont distribution a été resserrée par sonication .....	129
Figure 59. Distribution de taille et observations au microscope optique de trois faciès différents, dont l'étendue granulométrique est très proche.....	130
Figure 60. Evolution de la perméabilité et de la porosité en fonction de la pression de compression, des lits constitués de particules non-traitées par sonication dont le faciès est différent .....	130
Figure 61. Distribution granulométrique par diffraction laser et observations au microscope optique d'un lot de granulats de Rutile et 3 populations différentes qui ont la même étendue granulométrique .....	131
Figure 62. Evolution de la perméabilité et de la porosité, en fonction de la pression de compression des lits constitués de particules soniquées dont les faciès sont différents .....	131
Figure 63. Perméabilité en fonction de la porosité et du diamètre moyen de la population, pour des lits constitués de granulats de rutile à une pression de compression de 2,5 bar .....	132
Figure 64. Evolution de la perméabilité en fonction de la durée de compression et vitesse d'évolution de la perméation, pour les 5 populations analysées en cellule de compression-perméabilité .....	133
Figure 65. En vert l'observation au microscope optique et la granulométrie laser des populations avant la mesure de cinétique de perméation. En violet les mêmes observations après la mesure de cinétique de perméation. A) Bâtonnets d'aragonite. B) Agglomérats d'oxalate de cérium .....	134
Figure 66. Répétabilité de la mesure de compression-perméabilité des oxalates de cérium non-soniqués.....	134
Figure 67. Perméabilité moyenne mesurée en CP, en fonction du diamètre moyen et de l'écart type de la population pour les neuf populations étudiées (étalées et resserrées). Trois populations s'éloignant de la tendance sont soulignées en vert .....	136
Figure 68. Porosité mesurée en cellule CP en fonction du diamètre moyen de la population pour les 9 populations étudiées (étalées et resserrées) .....	136
Figure 69. A) Schéma de la cellule miniaturisée B) Description de l'équipement FPT.....	139

Figure 70. Exemple de courbe $t/V = f(t)$ .....	139
Figure 71. Population d'OxCe désaggloméré (soniquée). a) $t/V$ en fonction de $V$ pour le calcul de la résistance $\alpha$ . b) $dt/dV$ en fonction de $V$ pour le calcul de résistance $\alpha$ .....	140
Figure 72. Oxalate de Cérium aggloméré. a) $t/V$ en fonction de $V$ pour le calcul de la résistance $\alpha$ . b) $dt/dV$ en fonction de $V$ pour le calcul de résistance $\alpha$ .....	141
Figure 73. Evolution de la résistance à l'écoulement et de la porosité en fonction de la pression de filtration, des gâteaux construits à partir d'une suspension constituée des cubes, non-soniquée et soniquée.....	142
Figure 74. Distribution de taille et observations au microscope optique de deux faciès différents, dont l'étendue granulométrique est très proche, pour analyse en cellule de filtration .....	142
Figure 75. Evolution de la résistance à l'écoulement et de la porosité, en fonction de la pression de filtration, des gâteaux construits à partir d'une suspension constituée des particules non-soniquées ayant des granulométries proches mais des faciès différents.....	143
Figure 76. Distribution granulométrique et observations au microscope optique d'un lot de granulats de rutile (sphères), oxalate de cérium et de calcite cubique, dont l'étendue granulométrique est très proche .....	143
Figure 77. Evolution de la résistance à l'écoulement en fonction de la pression de filtration, des gâteaux construits à partir d'une suspension constituée des particules soniquées dont la granulométrie est proche mais dont le faciès diffère .....	144
Figure 78. Organisation progressive du comportement de la résistance à l'écoulement, pour l'analyse de l'influence du faciès. Dans la zone jaune se trouve toutes les populations avec un faciès plutôt symétrique. Dans la zone rouge se trouve les agglomérats d'OxCe et les feuilletés.....	145
Figure 79. Résistance à l'écoulement moyenne mesurée en FPT et déterminée en CP, afin d'analyser l'influence du faciès .....	146
Figure 80. Porosité moyenne des gâteaux, mesurées en cellule CP et en FPT pour différents faciès afin de vérifier les paramètres influençant la porosité du lit.....	147
Figure 81. Représentation graphique des valeurs expérimentales en CP traitées par 4 propositions différentes et comparées avec les données obtenues en FPT pour l'analyse de l'influence du régime sur la population des granulats rutile (RG) ... <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Figure 82. Dispositif pour le coulage sous pression des barbotines de $Si_3N_4$ . Etude de moulage et démoulage du cru pour augmentation de la surface filtrante et augmentation de la homogénéité du cru (Pfeifer, Wang et al. 1999) .....	154
Figure 83. Membranes planes pour l'analyse de la résistance à l'écoulement du support par écoulement frontal (gauche). Membranes cylindriques dimensionnées pour la mise dans notre pilote, par écoulement radial (droite) .....	155
Figure 84. Description de l'outil pour le démoulage des gâteaux.....	157
Figure 85. Cellule radiale mono-chambre à hauteur réduite : A) Photo. B) vue 3D C) Eclaté descripteur.....	158
Figure 86. Observations lors du remplissage incomplet de la cellule en faisant emploi des suspensions concentrées à 2% massique : A) Un gâteau cylindrique uniforme lors du passage de la suspension de BioUltra. B) Un gâteau conique lors du passage de la suspension de BioXtra (observation au-dessus et en dessous) .....	159
Figure 87. Schéma du principe de fonctionnement de la pompe à piston choisie pour assurer transport et mise en pression .....	160
Figure 88. Première proposition pour le circuit de transport et mise en forme sous pression .....	161
Figure 89. Schéma du circuit d'injection et de mise en forme proposé suite aux remarques effectuées lors de tests préliminaires (haut). Photographie du circuit final de mise en forme (bas).....	162
Figure 90. Représentation graphique des dimensions d'un cylindre creux. ....	166
Figure 91. Vu de face et vu du dessus de la construction du gâteau sur un support radial.....	168
Figure 92. (a) Evolution temporelle de l'épaisseur (b) vitesse de constitution de l'épaisseur. Les paramètres sont : $\Delta P = 5.10^5$ Pa ; $\mu_{liquide} = 10^{-3}$ Pa.s ; $\rho_s = 2,9 \cdot 10^3$ kg/m <sup>3</sup> ; $\varepsilon = 0,5$ ; $W = 20$ kg/m <sup>3</sup> ; $R = 0,785$ cm , $k = 1.10^{-14}$ m <sup>2</sup> ) .....	170
Figure 93. (a) Evolution temporelle du taux de remplissage TR (b) Vitesse de remplissage (c) taux de remplissage volumique TR. Les paramètres sont : $\Delta P = 5.10^5$ Pa ; $\mu_{liquide} = 10^{-3}$ Pa.s ; $\rho_s = 2,9 \cdot 10^3$ kg/m <sup>3</sup> ; $\varepsilon = 0,5$ ; $W = 20$ kg/m <sup>3</sup> ; $R = 0,785$ cm , $k = 1.10^{-14}$ m <sup>2</sup> ) .....	171
Figure 94. Evolution temporelle de l'épaisseur en haut et bas de cellule (losanges bleus et verts), ainsi que la valeur moyenne arithmétique (points rouges), pour une suspension de calcite BU à 30 g/L, à 5 bars .....	172
Figure 95. Evolution temporelle de l'épaisseur du gâteau mesurée directement (points rouges) et estimée par bilan matière (carrés bleus et triangles orange), pour une suspension de calcite BU à 30 g/L pour une pression de 2 bars (gauche) et 5 bars (droite) .....	172
Figure 96. Evolution temporelle de l'épaisseur du gâteau mesurée directement (points rouges) et estimée par bilan matière (carrés bleus et triangles oranges), pour une suspension de calcite BU à 30 g/L et à 5 bars de pression .....	173
Figure 97. Evolution temporelle de l'épaisseur du gâteau mesurée directement (points rouges) et estimée par bilan matière (carrés bleus et triangles orange), pour une suspension de calcite BU à 30 g/L et à 5 bars.....	174
Figure 98. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression, pour les différentes populations analysées dans notre cellule radiale. Le code de couleurs est similaire à celui utilisé dans le chapitre 3. Oxalate de cérium (OC) en vert, calcite BioUltra (BU) en noir, calcite feuilletés (CF) en gris, calcite BioXtra (BX) en bleu, granulats de rutile (RG) en orange, aragonite gros cristaux (AG) en rose et aragonite fins cristaux (AF) en rouge .....	175
Figure 99. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression, pour les différentes populations analysées (a) dans la cellule FPT (filtration axiale) (b) dans le pilote de coulage sous pression (filtration radiale).....	176
Figure 100. Vitesse moyenne de sédimentation $us_{10}$ (rouge), $us_{50}$ (vert) et $us_{90}$ (bleu) en fonction du pourcentage massique de dispersant, par rapport au solide, d'une suspension de calcite commerciale BioUltra, pour la détermination du taux optimal de dispersant. Deux points d'inflexion peuvent être considérés (1,75 et 4 %) .....	181
Figure 101. Représentation 3D de type « drop-lines » de la vitesse de sédimentation moyenne $V_{50}$ en fonction du diamètre circulaire équivalent (ECD) et du rapport d'aspect (aspect ratio en anglais (AR)) pour toutes les populations à analyser et dispersées avec PACAA	



au plateau de stabilité. La projection bleue représente l'influence de la taille (ECD moyen) et la projection verte représente l'influence de l'élongation de particules (rapport d'aspect moyen).....	183
Figure 102. Distribution de taille par granulométrie laser et observations au microscope pour deux suspensions de calcite, la calcite commerciale BioUltra (BU) en bleu et la calcite feuilletts (CF) en orange. ....	183
Figure 103. Courbes d'écoulement pour deux suspensions de calcite commerciale BU, dispersées à 1,75 et 4 %m de dispersant PACAA. Chaque suspension est analysée à 25, 30, 35, 40 et 45 %vol. ....	185
Figure 104. Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, pour deux suspensions de calcite commerciale BU, dispersées à 1,75 et 4 %m de dispersant PACAA. Chaque suspension est analysée à 25, 30, 35, 40 et 45 %vol. ....	186
Figure 105. Représentation de la perte de charge lors de la mise en forme de la suspension OC30PACAA2.0. Appréciation de possibles points d'incrustation dû à un écoulement mort.....	188
Figure 106. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression pour trois suspensions de calcite BioUltra. La première est diluée et ne contient le dispersant (orange), la deuxième est la suspension diluée traitée avec le dispersant à 1.75% (gris) et la troisième et la suspension concentrée forcement avec du dispersant (bleu).....	190
Figure 107. Evolution du temps de remplissage et de la porosité du cru en fonction de la pression, pour trois suspensions de calcite BioUltra, La première est diluée (1.03%) et ne contient pas le dispersant (orange), la deuxième est la même suspension diluée traitée avec le dispersant à 1.75% (gris) et la troisième et la suspension concentrée (30%volx%) avec du dispersant à 1.75%(bleu).....	191
Figure 108. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression pour une suspension de calcite BU30PACAA1.75, pour une mise en forme dans une membrane INOX (orange) et une membrane en résine (gris).....	193
Figure 109. Evolution de la porosité, en fonction de la pression, pour une suspension de calcite BU30PACAA1.75 et pour une mise en forme sur une membrane INOX (orange) et une membrane en résine (gris).....	194
Figure 110. Représentation d'un cycle de pression 3 bars – 15 bars pour la mise en forme d'une suspension de calcite BU30PACAA1.75.....	195
Figure 111. Photographie de deux pastilles fabriquées par la méthode de cycle de pression de la calcite BU30PACAA1.75, un orifice dans le centre de la pastille a été souvent retrouvé.....	195
Figure 112. Représentation graphique de la prise d'échantillons à différents temps de la manipulation pour l'analyse d'une possible dilution pour une méthode de mise en forme par cycle de pression.....	196
Figure 113. Schématisation de la proposition de calcul de perméabilité moyenne pour les mesures à deux niveaux de pression. A : Dessin de deux rayons de solides qui représentent les deux couches construites à une perte de charge différente. B : Représentation des taux de remplissage TR à différents moments de la mise en forme. C : Proposition de mesure de la perméabilité $k_1$ allant du TR <sub>20%</sub> au TR <sub>transition</sub> et de la perméabilité $k_2$ allant de TR <sub>transition</sub> à TR <sub>80%</sub> .....	198
Figure 114. Représentation graphique des valeurs déterminées de perméabilité ( $k_1$ (bleu), $k_2$ (vert) et $k_G$ (orange)) pour des gateaux construits –à deux niveaux de pression différents, pour une suspension de calcite BU30PACAA1.75 – Comparaison aux valeurs de perméabilité $k$ de gâteau construit à basse pression (bleu foncé). ....	198
Figure 115. Représentation graphique de la porosité finale et du temps nécessaire pour le remplissage total des crus construits à partir d'une suspension de BU30PACAA1.75 pour des gains de pression différents, causés par deux niveaux de pression différents. Le temps de remplissage pour une injection à un seul niveau de pression est présenté en bleu. ....	199
Figure 116. Représentation graphique de la contrainte mécanique appliquée en fonction de la déformation sur un cru provenant d'une pastille BU30PACAA1.75(3), pour la détermination de résistance mécanique (test de rupture diamétrale).....	203
Figure 117. Appréciation initiale du test brésilien. Focus sur la disposition de l'éprouvette dans la machine de compression. Pastille provenant du BU30PACAA1.75(3).....	204
Figure 118. Appréciation finale du test brésilien. Focus sur la l'état de la rupture de l'éprouvette après compression. Pastille provenant du BU30PACAA1.75(3).....	204
Figure 119. Contrainte à la rupture et porosité de la pastille en fonction de la pression de fabrication, pour des suspensions diluées de calcite BU dispersée (bleu), oxalate de cérium non dispersé (vert) et calcite feuilletts non dispersée (noir). ....	205
Figure 120. Contrainte à la rupture et porosité de la pastille en fonction de la pression de fabrication, pour trois modes de fabrication : BU1.03PACAA1.75 sur support INOX (bleu), BU30PACAA1.75 support INOX (orange).....	206
Figure 121. Contrainte de rupture et porosité de la pastille en fonction de la concentration volumique de solide dans la suspension, pour des suspensions diluées de calcite BU dispersée à 1.75% (marron) et une suspension de calcite BU dispersée à 4% (jaune), coulées à 5 bars de pression.....	206
Figure 122. Contrainte à la rupture et porosité de la pastille en fonction du gain de compression, pour des suspensions de BU30PACAA1.75 traités à 6 niveaux de pression différents.....	207
Figure 123. Représentation graphique des dimensions courantes d'un réacteur pour la synthèse des particules en régime turbulent. ....	217
Figure 124. Tests préliminaires en photo-centrifugeuse pour la détermination de la meilleure méthode de dispersion particulaire. Le profil bleu clair représente la suspension sans dispersion, le profil bleu foncé représente la suspension soniquée et le profil rouge représente la suspension avec adjuvant.....	224
Figure 125. Transmittance en fonction de la position radiale dans une cellule de photo-centrifugation et de sa traduction en profils de sédimentation. Trois pourcentages de transmittance peuvent être intéressants : 17% représentant la $us_{90}$ , 45% représentant la $us_{50}$ et 73% représentant la $us_{10}$ .....	225
Figure 126. Représentation schématique du champ de vitesse obtenu lors du cisaillement plan d'une suspension. Modifié d'après (Huang 2007).....	226
Figure 127. Schéma descriptif de la géométrie couette cylindrique. Modifié d'après (Huang 2007).....	226
Figure 128. Analyse DRX d'un échantillon des particules d'aragonites batônnetts synthétisés.....	227
Figure 129. Analyse DRX d'un échantillon de la calcite rhomboédrique.....	227

Figure 130. Analyse DRX d'un échantillon de la calcite cubique.....	227
Figure 131. Courbe de t/V en fonction de V pour une population de granulats de rutile .....	228
Figure 132 Courbe de t/V en fonction de V pour une population de calcite cubes non desagglomérés.....	228
Figure 133. Courbe de t/V en fonction de V pour une population d'aragonite bâtonnets non desagglomérés.....	228
Figure 134. Courbe de t/V en fonction de V pour une population de calcite feuillets non desagglomérés .....	228
Figure 135. Distribution granulométrique bi-variable (ECD et circularité), obtenue par traitement d'images MEB. La couleur de la probabilité indique la quantité normalisée de particules comptées par le logiciel et varie de 0 à 5%. Un zoom du pic de la distribution est aussi représenté afin d'apprécier les niveaux d'intensité de la probabilité. ....	229
Figure 136. Distribution granulométrique bi-variable zoomée (ECD et circularité) pour 6 populations de solides modèles, utilisés pour comprendre l'influence du faciès lors de la séparation solide-liquide en coordonnées radiales. La couleur de la probabilité montre les différents niveaux de probabilité en nombre. ....	230
Figure 137. A) Distribution bi-variable (AR et ECD) de la calcite BioUltra, un zoom des pics de la distribution est présenté pour améliorer l'appréciation de la distribution de fines. B) Distribution bi-variable (AR et ECD) pour les autres 6 populations de solides modèles, la zone zoomée n'est pas présentée .....	231
Figure 138. Evolution de la perméabilité, de la porosité mesurées dans la cellule radiale et la cellule miniaturisée FPT, et du temps de remplissage en fonction de la pression, mesurés dans la cellule radiale, pour une suspension diluée de calcite BU.....	232
Figure 139. Evolution de la perméabilité, de la porosité mesurées dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP et du temps de remplissage en fonction de la pression, pour une suspension diluée d'agglomérats d'oxalate de cérium OC, mesurés dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP.....	233
Figure 140. Evolution de la perméabilité, de la porosité et du temps de remplissage en fonction de la pression, pour une suspension diluée de calcite feuillets CF, mesurés dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP.....	234
Figure 141 Evolution de la perméabilité, de la porosité et du temps de remplissage en fonction de la pression, pour une suspension diluée de calcite BioXtra BX, mesurés dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP .....	235
Figure 142. Evolution de la perméabilité, de la porosité et du temps de remplissage en fonction de la pression, pour une suspension diluée de granulats de rutile RG, mesurés dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP.....	236
Figure 143. Transmittance de la lumière en fonction de la position de la cellule de mesure, pour l'observation de profils de sédimentation des granulats de rutile (gauche) et d'aragonite cristaux fins (droite), les deux suspensions sont dispersées à 2% <sub>m</sub> avec PACAA. La faible stabilité ne permet pas l'observation des profils correspondants aux grosses particules .....	238
Figure 144. Suivi de profils de sédimentation dans le LUMiReader, pour une suspension de granulats de rutile dispersée avec PACAA à 3% <sub>m</sub> A) Représentation de la mesure après 1h d'analyse. B) Représentation de la mesure après 14h d'analyse.....	239
Figure 145. Comparaison de la vitesse de sédimentation effectuée par deux champs potentiels différents, un équipement de décantation par gravité appelé LUMiReader et une photo-centrifugeuse appelée LUMiSizer. Le composé analysé est le granulats de rutile. Une correspondances des deux mesures est observée .....	239
Figure 146. Photographies des suspensions d'oxalate de cérium dispersées avec PACAA à 2% <sub>m</sub> , pour un taux de charge de 40 et 45% volumique respectivement.....	240
Figure 147. Courbes d'écoulement pour deux suspensions d'oxalate de cérium, dispersées avec PACAA et avec KD6. La première est à 25, 30, 35 %vol et la deuxième à 25,30,35,40 et 45 %vol.....	241
Figure 148. Evolution de la viscosité en fonction du cisaillement, pour deux suspensions d'oxalate de cérium, dispersées avec PACAA et avec KD6. La première est à 25, 30, 35 %vol et la deuxième à 25,30,35,40 et 45 %vol.....	242
Figure 149. Observation de la possible évolution de la viscosité de la suspension BU30PACAA1.75 à faible taux de cisaillement pour différents temps de stockage .....	243
Figure 150. Courbes d'écoulement d'une même suspension de calcite BU30PACAA1.75 soumises à 3 temps de repos différents. La mesure a été réalisée à 3 temps de stockage différents pour analyser une possible ségrégation des particules.....	243
Figure 151. Courbes d'écoulement d'une même suspension de calcite BU30PACAA4.0 soumise à un temps de repos différents. La mesure a été réalisée à un temps de stockage d'une semaine pour analyser l'influence du taux de dispersant .....	244
Figure 152. Cellule radiale bi-chambre : A) Photo. B) vue 3D C) Eclaté descripteur .....	245
Figure 153. Cellule radiale mono chambre : A) Photo. B) vue 3D C) Eclaté descripteur .....	246
Figure 154 A) Vu de l'intérieur de la deuxième cellule conçue avec des morceaux de la membrane de TiO <sub>2</sub> B) Membrane en TiO <sub>2</sub> présentant des éclats après utilisation .....	247
Figure 155. Gâteau de filtration de 3 cm de hauteur obtenu par remplissage complet de la membrane inox, lors du passage d'une suspension de BioUltra à 6% <sub>m</sub> .....	247
Figure 156. Gâteau uniformément construit à 5 bar pour le diamètre d'injection de 1.25 mm .....	247
Figure 157. Photographie de l'observation de la sédimentation dans les tubes d'essai pour choix du pourcentage de dispersant GLENIUM .....	250
Figure 158. Photographies des couches fortement résistances, causées par la dispersion par un super plastifiant (Glenium).....	250
Figure 159. Schéma de principe d'un dispositif de filtration sous pression avec vérin. Suivi de la compression, la percolation et l'évolution de la porosité.....	252
Figure 160. Schéma du principe et design de l'outil de démoulage : Représentation du mécanisme qui permet la livraison du gâteau en position basse (gauche). Représentation visuel de l'outil en position haute (droite). ....	253



# Liste des tableaux

Tableau 1-Exemples de diamètres équivalents exprimant la taille d'une particule non-sphérique .....	47
Tableau 2. Descriptions des techniques granulométriques pour la caractérisation de particules autour du micromètre, gamme de taille d'intérêt pour le procédé visé .....	52
Tableau 3. Conditions de précipitation des faciès de CaCO <sub>3</sub> pour un lot de 2L, à nos conditions de synthèse .....	111
Tableau 4. Paramètres de mesure en CP et analyse du réarrangement des particules à une pression de compression fixée à 3 bars .....	125
Tableau 5 : Descripteurs de taille et de forme des deux populations de cubes de calcite BX ( Non-soniqué et soniqué).....	128
Tableau 6. Descripteurs de taille et de forme des trois populations étalées (Cubes, agglomérats d'oxalates et bâtonnets) .....	130
Tableau 7. Descripteurs de taille et de forme des quatre populations étalées (Cubes, agglomérats d'oxalates, bâtonnets et granulats de rutile) .....	131
Tableau 8. Descripteurs de taille et de forme des trois populations resserrées (Cubes, agglomérats d'oxalates et sphères de rutile).....	143
Tableau 9. Représentation graphique des valeurs expérimentales en CP traitées par 4 propositions différentes et comparées avec les données obtenues en FPT pour l'analyse de l'influence du régime sur les 8 populations traitées par sonication.....	149
Tableau 10. Spécifications de trois types de membrane choisies comme matériaux support pour notre cellule pilote : dimensions en plat, en cylindre et mesure de porosité moyenne .....	155
Tableau 11. Mesures de résistance de support par 3 méthodes différentes, pour les membranes INOX, TiO <sub>2</sub> et résine en disque plat...	156
Tableau 12. Résumé des résultats de résistance à l'écoulement de la porosité globale (avec les dimensions) et de la contrainte de rupture pour les premières pastilles fabriquées dans notre pilote de coulage sous pression. Le tableau est divisé en 4 sections, 2 pour chaque membrane contenant une suspension différente.....	163
Tableau 13. Perméabilité (valeur moyenne et écart type de 3 mesures) obtenue avec les 7 populations de particules sélectionnées (CF = calcite feuillet, BU = BioUltra, BX, BX=BioXtra, AG=Aragonite Gros cristaux, AF=Aragonite Fins cristaux, RG=Rutile Granulats, OC=Oxalate de Cérium). .....	174
Tableau 14. Caractéristiques des distributions granulométriques et de facteur de forme des populations de particules considérées (CF = calcite feuillet, BU = BioUltra, BX, BX=BioXtra, AG=Aragonite Gros cristaux, AF=Aragonite Fins cristaux, RG=Rutile Granulats, OC=Oxalate de Cérium). .....	175
Tableau 15. Valeurs moyennes de perméabilité des populations étudiées pour trois dispositifs différents (CF = calcite feuillet, BU = BioUltra, BX, BX=BioXtra, AG=Aragonite Gros cristaux, AF=Aragonite Fins cristaux, RG=Rutile Granulats, OC=Oxalate de Cérium).....	176
Tableau 16. Description des adjuvants utilisés pour l'étude de la dispersion de différents solides modèles .....	178
Tableau 17 . Indice d'instabilité pour une suspension de calcite BioUltra à 10%vol. traitée avec 4 dispersants différents. Le cercle vert souligne le choix du dispersant PACAA, dû à la bonne évolution de la stabilité en fonction de sa concentration massique. ....	180
Tableau 18. Concentration optimale de dispersant pour chaque produit à analyser, deux possibles paliers de stabilité sont présentés.	182
Tableau 19. Viscosité liquide des filtrats provenant de deux suspensions dispersées à deux taux de dispersant PACAA différents .....	189
Tableau 20. Influence du taux de dispersant dans la suspension concentrée, de calcite commerciale BioUltra à 30%v sur la mise en forme de pastilles à 5 bars (essais en triple). .....	191
Tableau 21. Influence de la concentration volumique de solide sur la mise en forme de pastilles calcite commerciale BioUltra .....	192
Tableau 22. Récapitulatif des valeurs de perméabilité (k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> et k <sub>G</sub> ) déterminées pour des gateaux construits –à deux niveaux différents de pressions, pour une suspension de calcite BU30PACAA1.75 – Comparaison aux valeurs de perméabilité k de gâteau construit à basse pression. ....	198
Tableau 23. Récapitulatif des différentes conditions de fabrication pour 4 groupes de pastilles fabriquées .....	201
Tableau 24. Porosité et contrainte à la rupture et porosité de la pastille, pour deux suspensions concentrées à 30%, dispersées avec l'adjuvant PACCA et fabriquées à 5 bars de pression .....	205
Tableau 25. Indice d'instabilité (I.I) à 0.5%, 3.0% et leur écart pour 6 populations de solide modèle traitées avec 4 dispersants différents. Les écarts soulignés en bleu dénotent les meilleurs dispersants pour le produit analysé .....	237
Tableau 26. Observations sur la première cellule de mise en forme (première conception) .....	246
Tableau 27. Observations sur les gateaux obtenus pour 3 diamètres d'injection différents, en ordre descendant 5, 2.5 et 1.25 mm, pour une suspension moyennement filtrable (BioUltra).....	248



# Nomenclature

## Lettres alphabétiques

$a_c$ : accélération centrifuge ( $m/s^2$ )	$D_m$ : diamètre moyen (m)
$A$ : surface d'écoulement ( $m^2$ )	$D_{max}$ : diamètre de particule le plus grand dans une distribution (m)
$A_L$ : surface en contact avec le liquide lors de son parcours ( $m^2$ )	$D_{min}$ : diamètre de particule le plus petit dans une distribution (m)
$A_{proj}$ : surface projetée de la particule ( $m^2$ )	$D_p$ : diamètre des particules sphériques (m)
$AR$ : rapport d'aspect (aspect ratio en anglais)	$D_{réel}$ : diamètre réel de la pastille (m)
$b$ : coefficient de consistance (modèle de Herschel-Bulkley)	$D_{théo}$ : diamètre théorique de la pastille (m)
$B_0$ : coefficient de traîné du modèle de Wakeman et Koenders	$D_{SV}$ : diamètre équivalent surface/volume (m)
$C$ : constante (de régression, de relation) (-)	$D_{32}$ : diamètre de Sauter (m)
$CV$ : Coefficient de variation de la distribution granulométrique (-)	$ECD$ : diamètre équivalent circulaire (m)
$c_1$ : 1 <sup>ère</sup> constante de régression du modèle de compressibilité de Shirato (-)	$f(D)$ : fréquence de chaque diamètre (distribution) (-)
$c_2$ : 2 <sup>ème</sup> constante de régression du modèle de compressibilité de Shirato (-)	$f(\varepsilon)$ : fonction des vides
$\zeta$ : coefficient de régression expérimentale pour le modèle de Brinkman (-)	$F_{CT}$ : force de compression transversale centrifuge (N)
$d$ : diamètre de la pale d'agitation (m)	$F_D$ : force de traînée (N)
$d_c$ : diamètre du capillaire (m)	$F_{ij}$ : force d'interaction entre deux phases
$d_x$ : identification d'un diamètre dans l'étendue granulométrique (m)	$F_{max}$ : diamètre de féret maximal
$D$ : diamètre (m)	$F_{min}$ : diamètre de féret minimal
$D$ : diamètre de particule du modèle de Bourcier (m)	$F_s$ : force de drainage par compression (N)
$D_a$ : diamètre arithmétique (m)	$F_{VDW}$ : force de Van der Waals (N)
$D_{cru}$ : diamètre du cru fabriquée (sans traitement thermique) (m)	$g$ : accélération de la pesanteur (gravité) ( $m/s^2$ )
$D_{dist}$ : diamètre de la distribution granulométrique (m)	$h_L$ : hauteur de la colonne du liquide (m)
$D_f$ : dimension fractale d'un agrégat (m)	$h_k$ : constante de Kozeny (-)
$D_G$ : diamètre géométrique moyen (m)	$H$ : hauteur (m)
$D_h$ : diamètre hydraulique (m)	$H_i$ : force inertielle de chaque corps i
$D_i$ : diamètre de particule i dans une distribution (m)	$H_{réelle}$ : hauteur réelle de la pastille (m)
	$H_{théo}$ : hauteur théorique de la pastille (m)
	$I$ : intensité lumineuse
	$k$ : perméabilité ( $m^2$ )
	$k_{NS}$ : perméabilité moyenne de la population non soniquée ( $m^2$ )

$k_o$ : perméabilité à une contrainte nulle ( $m^2$ )	$R(\varepsilon_s)$ : fonction d'obstruction (rhéologie de compression) ( $kg/m$ )
$k_{o_o}$ : perméabilité moyenne à 0h ( $m^2$ )	$R_m$ : position radiale initiale de sédimentation (ménisque) (m)
$k_s$ : perméabilité moyenne de la population soniquée ( $m^2$ )	$R_p$ : position radiale de la particule depuis le centre de rotation (m)
$K$ : facteur rotationnel de sédimentation (-)	$R_{Top}$ : position radiale de sédimentation dans le fond du bac (m)
$\kappa$ : numéro de coordination (-)	$S$ : surface spécifique des particules ( $1/m$ )
$l$ : descripteur de taille d'un agrégat (m)	$t$ : temps (s)
$L$ : longueur (m)	T : diamètre de la cuve (m)
$m$ : facteur de compressibilité de la perméabilité (-)	$T_r$ : transmittance du faisceau lumineux (-)
$\bar{m}$ : rapport de masse du gâteau humide à la masse du gâteau séché (-)	$u$ : vitesse interstitielle (m/s)
$M$ : masse (kg)	$u_c$ : vitesse d'écoulement dans le capillaire (m/s)
$M_f$ : masse du volume de filtrat (kg)	$u_L$ : vitesse interstitielle du liquide (m/s)
$\dot{M}_L$ : débit massique du liquide (kg/s)	$u_s$ : vitesse interstitielle de la particule solide (m/s)
$M_p$ : masse de la particule (kg)	$u_{s_o}$ : vitesse interstitielle des particules sphériques (m/s)
$\dot{M}_s$ : débit massique du solide (kg/s)	$V$ : volume ( $m^3$ )
$n$ : facteur de compressibilité de la résistance à l'écoulement (-)	$V_L$ : volume du liquide ( $m^3$ )
$p$ : indice d'écoulement (modèle de Herschel-Bulkley)	$V_o$ : volume initial du lit de poudre ( $m^3$ )
$p(D)$ : probabilité d'une distribution granulométrique	$V_s$ : volume de la particule solide ( $m^3$ )
$P$ : périmètre (m)	$w$ : masse de solide déposée par surface ( $kg/m^2$ )
$P_a$ : paramètre pour ajuster la pression de solide à la régression puissance (Pa)	$W$ : masse de solide déposée par unité de volume de filtrat ( $kg/m^3$ )
$P_L$ : pression de percolation du liquide (Pa)	$x$ : fraction massique du solide dans la suspension d'alimentation (-)
$P_s$ : contrainte de compression du solide (Pa)	$\bar{x}$ : ordonnée à l'origine pour le modèle de Wakeman et Koenders
$P_v(\varepsilon_s)$ : point maximum de contrainte de solide (Pa)	$\bar{y}$ : pente du modèle de Wakeman et Koenders
$\hat{P}$ : propriétés d'un agrégat	$z$ : épaisseur (ou hauteur) du milieu poreux (m)
$q_L$ : vitesse superficielle du liquide (m/s)	$Z$ : épaisseur finale du gâteau (m)
$q_m$ : vitesse superficielle totale à travers le milieu (m/s)	$Z_c$ : longueur du capillaire (m)
$q_s$ : vitesse superficielle du solide (m/s)	
$r$ : rayon interne du cylindre creux (m)	
$r_l$ : rayon d'écoulement du liquide	
$r_s$ : rayon d'écoulement du solide	
$r(\varepsilon_s)$ : facteur d'obstruction (rhéologie de compression)	
$R$ : distance radiale à parcourir dans le dispositif (centrifugeuse/cellule) (m)	

## Lettres grecques

$\alpha$ : résistance à l'écoulement locale (m/kg)	$\mu_{rel}$ : viscosité relative (Pa.s)
$\alpha_g$ : résistance à l'écoulement globale du gâteau (m/kg)	$\Omega$ : résistance du média filtrant (1/m)
$\alpha_m$ : résistance à l'écoulement moyenne (m/kg)	$\Delta k$ : différence entre la moyenne à 0h et la moyenne à 16h (m <sup>2</sup> )
$\alpha_o$ : résistance à l'écoulement à une contrainte nulle (m/kg)	$\Delta P$ : perte de charges (Pa)
$\alpha(D)$ : résistance à l'écoulement pondérée en fonction du diamètre	$\Delta P_{cap}$ : perte de charges dans le capillaire (Pa)
$\Lambda$ : distance de séparation entre les particules (m)	$\Delta P_g$ : perte de charge à travers le gâteau (Pa)
$\beta$ : paramètres de régression modèle de Bourcier	$\Delta P_m$ : perte de charge à travers le média filtrant (Pa)
$\beta^2$ : pente du graphe $\frac{t}{V_L}$ en fonction $V_L$ (proposition rhéologie de compression)	$\Delta P_o$ : perte de charge (appliquée) sur tout le système (Pa)
$\delta$ : facteur de compressibilité de la porosité (-)	$\rho_{app}$ : masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )
$\varepsilon$ : fraction volumique du vide ou porosité externe d'un lit de poudres (-)	$\rho_i$ : masse volumique du corps (kg/m <sup>3</sup> )
$\varepsilon_m$ : porosité moyenne (-)	$\rho_s$ : masse volumique du solide (kg/m <sup>3</sup> )
$\varepsilon_{media}$ : porosité du moule ou média filtrant (-)	$\rho_L$ : masse volumique du liquide (kg/m <sup>3</sup> )
$\varepsilon_o$ : porosité à une contrainte nulle (loi puissance de compressibilité) (-)	$\sigma_{dist}$ : écart-type de la distribution granulométrique (m)
$\varepsilon_s$ : fraction volumique du solide ou compacité (-)	$\sigma_{géo}$ : écart-type géométrique
$\varepsilon_{sg}$ : fraction volumique du solide de gélification (-)	$\sigma_i$ : contrainte sur la surface i (Pa)
$\varepsilon_{s_o}$ : fraction volumique initiale du solide dans la suspension (-)	$\sigma_j$ : contrainte sur la surface j (Pa)
$\varepsilon_{s_{\infty}}$ : fraction volumique maximale du solide (-)	$\sigma_{xy}$ : contrainte de cisaillement (Pa)
$\xi$ : coefficient de circularité des pores (-)	$\sigma_{xy_o}$ : seuil d'écoulement (Pa)
$\epsilon$ : ratio local de vide (-)	$\tau$ : tortuosité (-)
$\phi$ : facteur de forme de sphéricité (rapport de surfaces) (-)	$\theta$ : angle (de contact, de coordonnées cylindriques)
$\psi$ : facteur de forme de sphéricité (rapport de diamètres) (-)	$\Phi_o$ : coefficient de répulsion du modèle de Wakeman et Koenders
$\lambda$ : coefficient de friction de Stokes (-)	$\vartheta$ : coordonnées volumiques du système
$\mu$ : viscosité de la phase continue (Pa.s)	$\omega$ : vitesse angulaire de rotation (tours/s)
$\mu_L$ : viscosité du liquide (Pa.s)	$\chi$ : porosité interne (-)
	$\gamma$ : paramètres de régression modèle de Bourcier
	$\dot{\gamma}$ : taux de cisaillement (s <sup>-1</sup> )
	$\Upsilon$ : tension de surface (N/m)





# Chapitre 1

Introduction et contexte



## 1. Introduction et contexte de l'étude

En France, l'énergie nucléaire assure environ 67% de la production d'électricité (synthèse bilan électrique 2020 RTE). Ses coûts de production permettent aux particuliers et aux industriels de bénéficier de prix de l'électricité significativement inférieurs à la moyenne européenne. La production électronucléaire se positionne comme le moyen de production massif d'électricité décarbonée (dans tout le cycle de production), le plus compétitif pour les années à venir. De même, la France est reconnue comme numéro 1 mondial pour la qualité, la disponibilité et l'accès à son électricité, ce qui constitue un atout important aux yeux des investisseurs (SFEN 2017). Le recyclage du combustible nucléaire présente un fort intérêt, non seulement pour la valorisation du potentiel énergétique des actinides qui représente plus de 90% en masse du combustible usé, mais aussi pour réduire leur impact radiologique à long terme.

Le combustible nucléaire, à partir de l'extraction de l'uranium naturel, entame un cycle de vie complexe : purification, enrichissement en uranium 235, fabrication du combustible, utilisation du combustible au sein du réacteur, recyclage du combustible usé et gestion des déchets ultimes (recyclage et transformation, ou enfouissement) (cf. Figure 1). La question du retraitement du combustible et de l'entreposage des déchets ultimes est l'objet d'un débat et de décisions différentes selon les gouvernements. En France, l'une des options choisies consiste à refabriquer un combustible mixte U-Pu, appelé MOX pour le mot en anglais « Mixed OXides » (Delbecq, Carlier et al. 2015). Les pourcentages de matière valorisable dans le combustible usagé UOX, sont de 96% massique d'Uranium et 1% massique de plutonium, le restant étant des produits de fission non valorisables. Ceci explique l'intérêt de la refabrication de combustible nucléaire (Netter 2012).

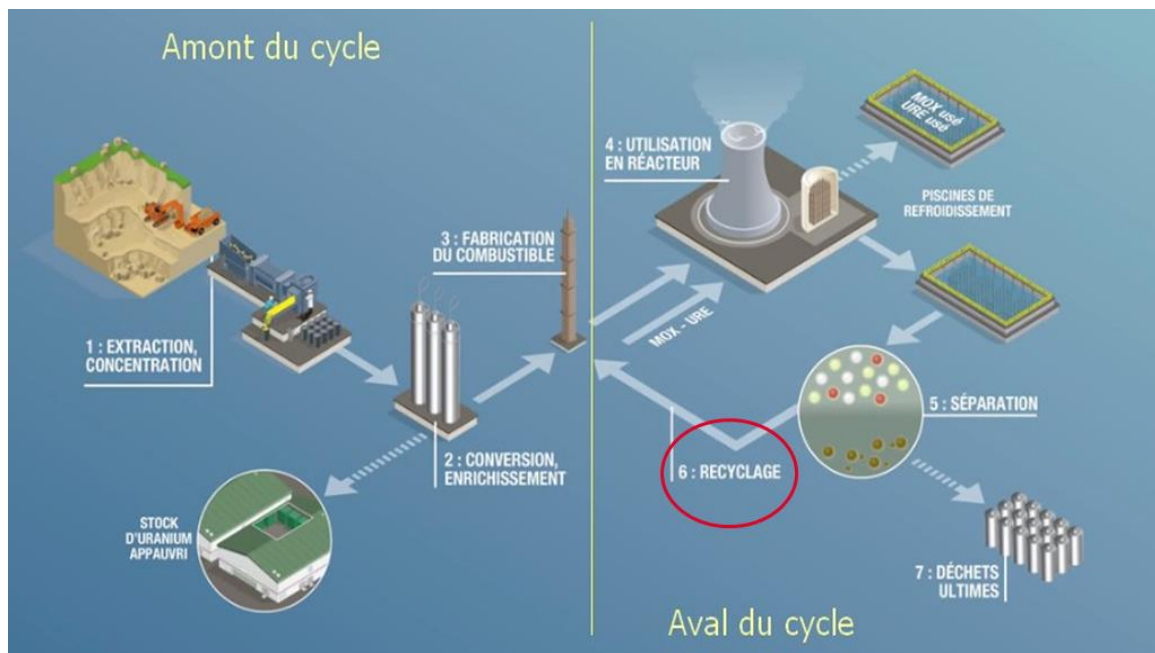


Figure 1. Cycle du combustible nucléaire en France.

Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) consiste à extraire les actinides majeurs (uranium et plutonium) des produits de fission contenus dans le combustible usagé. La séparation des actinides est réalisée notamment par des étapes d'extraction liquide-liquide. L'uranium et le plutonium sont séparés l'un de l'autre. Le plutonium est ensuite précipité sous forme d'oxalate dans un réacteur vortex. C'est au niveau de cette précipitation que commence la refabrication dans le cycle actuel, qui est schématisé dans la Figure 2 (a). Les précipités sont ensuite filtrés, séchés puis calcinés ce qui permet la transformation chimique (ou conversion

thermique) de l'actinide oxalique en oxyde. Après mélange des poudres sèches d'oxydes d'uranium<sup>1</sup> et de plutonium, et ajout d'agents de formulation, la poudre est comprimée permettant d'obtenir des pastilles qui sont frittées à haute température pour les densifier. L'ensemble des opérations (formulation, pressage, frittage, rectification des pastilles) du combustible mixte d'uranium et de plutonium est donc réalisé en voie sèche.

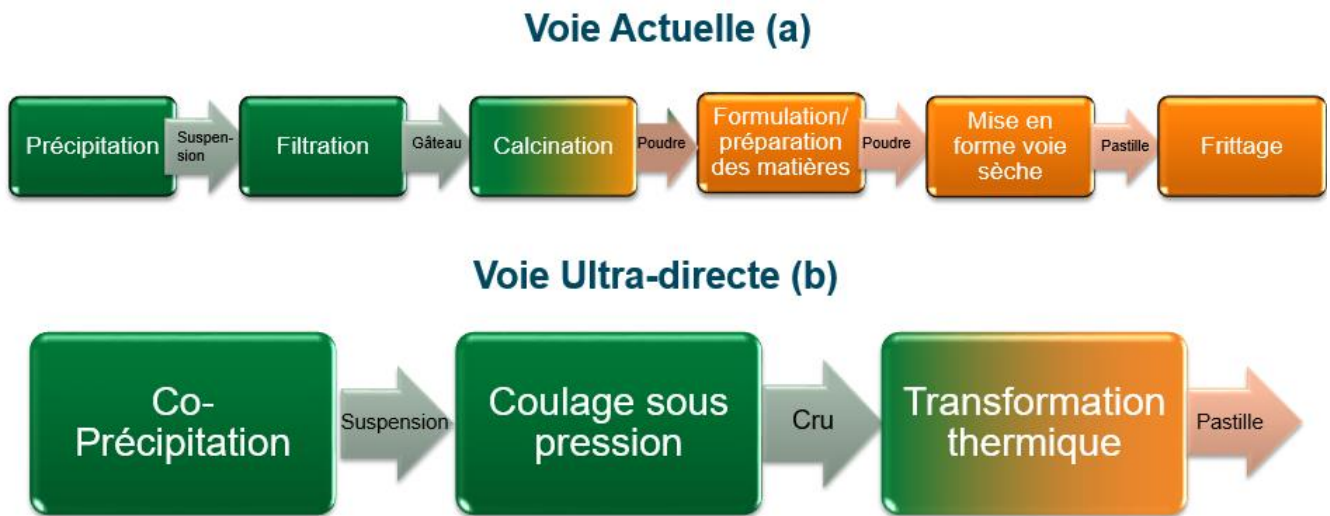


Figure 2. Schéma du procédé de retraitement du combustible actuel et alternative envisagée pour cette thèse

Afin de répondre aux besoins des usines futures de retraitement et de la transmutation (fabrication de pastilles à partir de Pu et d'actinides mineurs), les projets de refabrication par voie humide ont vu le jour. Assez récemment une voie ultra-directe couplant les étapes de précipitation, mise en forme en voie humide et de conversion / frittage a été proposée. Comme le montre la Figure 2 (b), l'uranium et le plutonium (ou les actinides mineurs) seraient co-précipités. Ainsi, les deux actinides seraient intimement mélangés l'un à l'autre dans une maille cristalline. La voie émulsion étudiée à Marcoule apparaît comme une alternative séduisante à la technologie actuelle du réacteur vortex, car elle permet d'envisager en continu, à l'échelle industrielle (Borda, Brackx et al. 2011), l'obtention d'une suspension de propriétés contrôlées et ajustables. L'étape suivante consisterait à formuler cette suspension par voie humide (dispersant et liant), pour ensuite la filtrer et la mettre sous forme de pastille dans un seul équipement. La pastille humide démoulée (appelé aussi pastille crue) serait calcinée puis frittée. Notons qu'un tel procédé intégré permettrait de s'affranchir des étapes, souvent critiques de manipulation de poudres sèches. Cette voie humide permet de limiter la dissémination des actinides sous forme poudre et d'envisager un gain significatif en terme d'uniformité de composition U+Pu dans la pastille finale de combustible.

Concernant le procédé alternatif étudié, les études préliminaires menées sur différents systèmes, oxalate de Ce (Charton, Kacem et al. 2013), d'UCe (Borda, Brackx et al. 2011) et sous nitrate de bismuth (Ollivier, Flouret et al. 2016), ont mis en évidence une corrélation forte entre les propriétés des particules précipitées (distribution de taille, faciès) et celles des gouttes dans lesquelles elles sont confinées (volume, temps de séjour). La morphologie des poudres peut donc être modifiée en adaptant les paramètres du procédé.

Dans cette étude, nous nous focalisons sur le procédé de filtration-coulage intermédiaire de la Figure 2(b). Le mélange alimenté se présentant sous la forme d'une suspension, la voie liquide apparaît tout indiquée. Pour satisfaire aux exigences d'homogénéité et de cadences futures de production, le coulage sous pression pour filtrer la suspension et mettre en forme les pastilles crues offre des perspectives intéressantes. Développé initialement pour améliorer la productivité du coulage des pièces céramiques traditionnelles de grandes dimensions (Lange and Miller 1987), il a fait l'objet d'investigations poussées pour la fabrication de pièces

<sup>1</sup> L'oxyde d'uranium est de l'uranium dit appauvri provenant de l'amont du cycle du combustible. Il dispose d'une isotopie en uranium 235 comprise entre 0,1 et 0,3%.

complexes en céramique, par exemple des turbines en nitrure de silicium (Lyckfeldt O. 1994). L'intérêt de ce procédé réside essentiellement dans la grande compacité des pièces crues obtenues (Lange 1989).

Nous reprenons dans la Figure 3 l'enchaînement des opérations de la voie ultra-directe, en faisant apparaître les opérations unitaires.

1. La co-précipitation en émulsion pour l'obtention d'un précipité de taille et de faciès modulable
2. Le coulage sous pression pour la formation de la pastille crue
3. Le traitement thermique de frittage pour la densification des pastilles

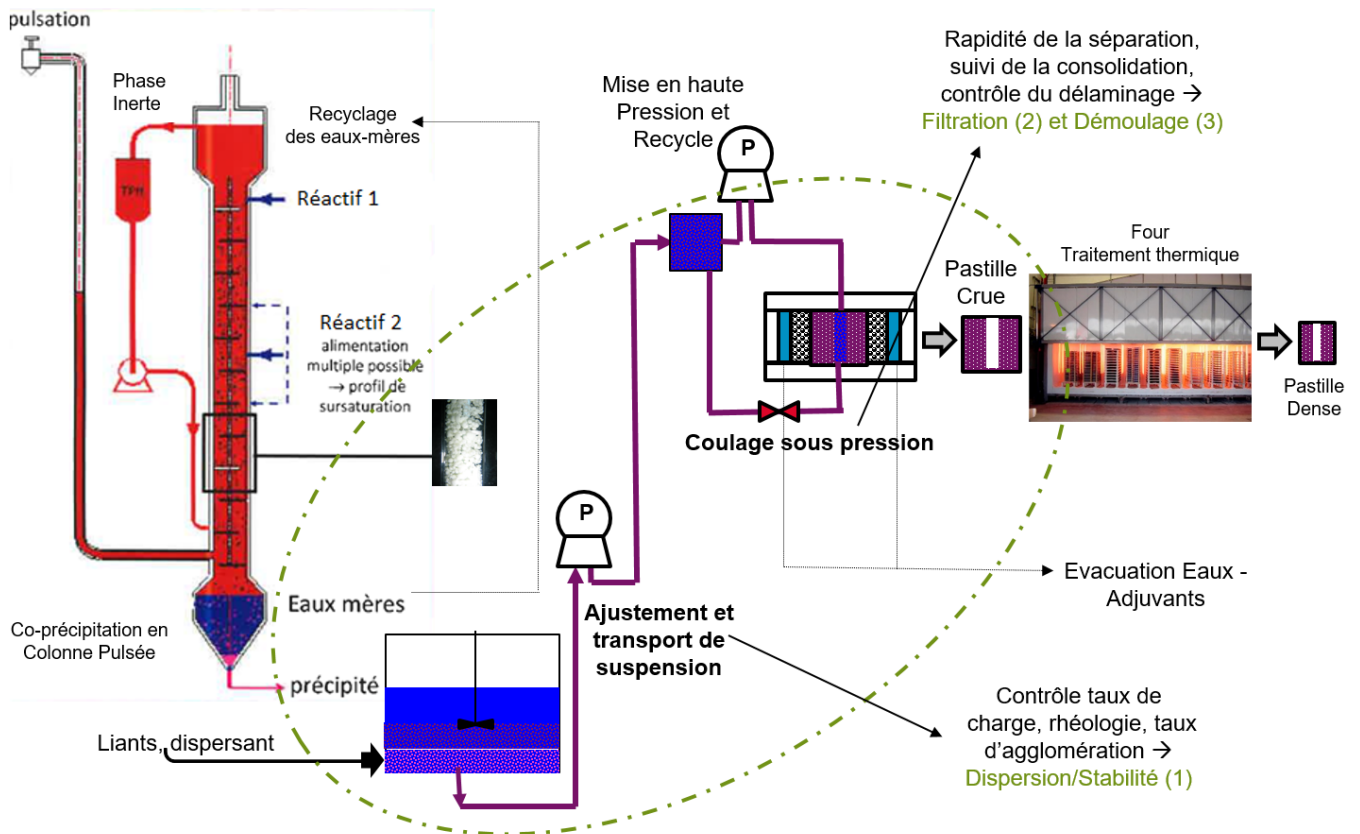


Figure 3. Opérations unitaires mises en œuvre dans le procédé ultra-direct et périmètre de l'étude autour du procédé de mise en forme

Ce travail de thèse a pour objectif d'évaluer la pertinence du procédé de coulage sous pression pour la fabrication du combustible nucléaire. La faisabilité est étudiée à partir des suspensions de solides modèles simulant les actinides et constituées de particules microniques ( $>10\mu\text{m}$ ) synthétisables par précipitation. Cette suspension doit présenter plusieurs caractéristiques, que nous appellerons par la suite « aptitudes », pour la mise en œuvre du coulage sous pression. Trois aptitudes principales ont été identifiées pour les travaux exploratoires réalisés sur ce sujet, elles sont indiquées sur la Figure 3 :

1. Stabilité de la suspension de particules permettant son transport sans ségrégation de particules depuis le réacteur de précipitation vers le dispositif de coulage sous pression,
2. Filtrabilité de la suspension et consolidation sous pression du milieu poreux constitué dans le moule,
3. Démoulage du milieu poreux constitué (le cru) qui doit posséder une tenue mécanique suffisante pour être manipulé.

Des trois aptitudes, c'est la seconde qui nous a semblé la première à étudier en priorité, car elle peut conditionner la facilité de séparation et l'obtention d'une pastille crue. Des études de séparation solide/liquide en régime permanent et transitoire, dans deux dispositifs de compression/perméation et de filtration frontale ont été respectivement menée sur des suspensions modèles. Celles-ci sont obtenues en dispersant en milieux aqueux des particules dont les gammes de taille et les types de faciès (forme externe) permettent de simuler en inactif le précipité d'actinide. Les résultats obtenus sur les deux dispositifs seront comparés et discutés. En second lieu l'étude du procédé de coulage sous pression a nécessité un développement technologique important afin de concevoir et fiabiliser un pilote de laboratoire (dispositif opérationnel donnant des résultats reproductibles). Le pilote doit permettre, à partir de la suspension possiblement formulée, la mise en forme de la pastille et l'évacuation efficace du liquide. Un mode opératoire doit être optimisé pour la fabrication d'une pastille crue représentative d'un produit industriel. Notons que pour ce pilote, la cellule du coulage sous pression est à la même échelle que celle du procédé industriel (proche de l'échelle « 1 »).

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres principaux (cf. Figure 4). Au chapitre 2, une revue de la bibliographie pertinente pour la mise en œuvre de poudres lors de la mise en forme céramique est présentée. L'étude de la séparation solide-liquide est mise en avant, ainsi que les principaux modèles de filtration adaptés au coulage sous pression et les mécanismes qui décrivent la consolidation par cette méthode. Le chapitre 3 présente la synthèse contrôlée de particules, le choix des systèmes modèles, ainsi que les résultats de l'étude de séparation solide/liquide obtenus avec ces systèmes simulants. Les actions de développement technologique menées pour mettre en place et simuler expérimentalement le procédé de coulage sous pression, font l'objet du chapitre 4. Nous terminerons le manuscrit par une conclusion sur le travail réalisé sur la faisabilité de cette nouvelle voie de production de pastille crue par voie humide et nous proposerons des perspectives à ce travail (chapitre 5).

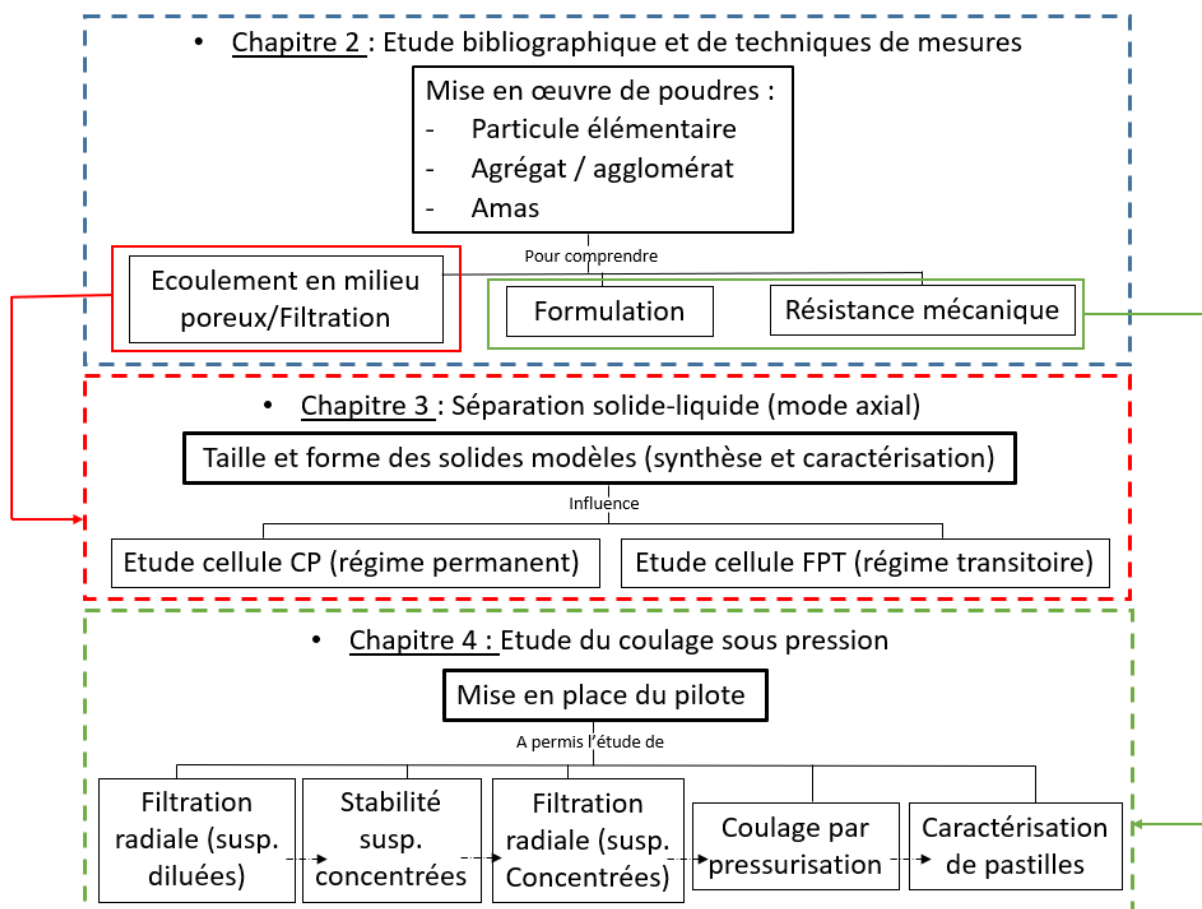


Figure 4. Schéma d'articulation de la thèse

Enfin, ces travaux doivent amener des éléments pour répondre aux questions de recherche suivantes :

- Comment les caractéristiques des systèmes dispersés (cas des suspensions de particules) affectent-elles l'opération de séparation solide / liquide (ou l'écoulement en milieu poreux), quelles sont les plus influentes ?
- Est-il possible d'appréhender le comportement d'un système dispersé particulaire dans un procédé de coulage sous pression à partir de mesures réalisées dans un dispositif de filtration (axial et radial) à basse pression ?
- Les connaissances et méthodologies provenant du monde de la fabrication de céramique (particules submicroniques et minérales) en coulage sous pression sont-elles pertinentes, et le cas échéant transposables au cas de systèmes particuliers microniques représentatifs d'un procédé de mise en forme de pastilles de combustible ?





# Chapitre 2

Eléments bibliographiques et des techniques de mesure



## 2. Éléments bibliographiques et des techniques de mesure

L'humanité utilise la céramique depuis des milliers d'années. Les objets en céramique les plus anciens, datent de plus de 20 000 ans. Cette famille de matériaux présente des propriétés intéressantes pour différents domaines comme la construction, le biomédical ou l'aérospatial. La résistance aux températures très élevées, à l'érosion et à la corrosion rend ces matériaux capables de supporter des environnements rudes. Leurs propriétés diélectriques, magnétiques et optiques peuvent s'améliorer par l'inclusion de composés ou par la réduction de vides au sein de la structure. La plupart de céramiques avancées sont ainsi formées à partir d'une compaction uniforme de poudres fines suivie d'une densification par frittage.

Le coulage sous pression est un procédé de mise en forme qui fait appel à la mise en œuvre des poudres en voie humide et qui a été traditionnellement étudié pour les composés céramiques. Dans certains cas, l'expérience de filtration sur support s'est révélée être une bonne technique pour simuler ce procédé (Lyckfeldt O. 1994).

Suite à une première recherche bibliographique, nous apercevons que les sujets les plus discutés dans la littérature sur le coulage sous pression sont liés à l'hydrodynamique de la particule (taille, forme externe), aux propriétés du lit (perméabilité, distribution granulométrique, porosité), aux propriétés du mélange solide-liquide (densité, viscosité, concentration), aux procédures de filtration (matériel et surface filtrante, pression injectée, temps) et aux effets de surface (frottement, potentiel zêta, hydrophobicité) (Fennelly T. J. 1972, Salomoni, Stamenkovic et al. 1996, Maleksaeedi, Paydar et al. 2008, Kopylov, Kravchenko et al. 2009). Ce chapitre présente ainsi les éléments essentiels pour comprendre l'étude réalisée. Nous aborderons dans cette étude bibliographique les procédés de mise en forme, de formulation pour la fabrication de composés céramiques et des aspects de mise en œuvre des solides divisés. Nous discuterons ensuite de la filtration et de l'écoulement en milieux poreux, pour présenter des modèles pouvant ensuite être utilisés en coulage sous pression.

### 2.1. Procédés de mise en forme céramique

Les procédés de production et de fabrication des matériaux solides sont liés à la nature chimique des composants. Pour les matériaux céramiques, leurs principales propriétés mécaniques (fragilité, dureté) entraînent leur mise en œuvre par des procédés à base de poudres. Il existe au moins 4 étapes : la production de la poudre (cristallisation, précipitation, sol-gel), la préparation de la poudre (formulation, broyage, désagglomération, mélange), la mise en forme et la densification (frittage) (Rice 1990). Une cinquième étape de finition est parfois nécessaire quand la tolérance dimensionnelle est serrée ou quand la qualité surfacique est importante. Cette étape généralement coûteuse est dépendante de la maîtrise et du contrôle des procédés de mise en forme et de frittage. Nous nous intéressons ainsi à l'étape de mise en forme. La nature pulvérulente des matières premières des procédés céramiques conduit à trois grandes voies de façonnage : la voie sèche, la voie pâteuse et la voie liquide. Les voies pâteuse et liquide peuvent être basées sur des systèmes aqueux ou organiques.

#### 2.1.1. Mise en forme en voie sèche

Dans la voie sèche, les poudres sont généralement utilisées sous forme de granulés obtenus à partir d'une suspension, en utilisant une technique de granulation (pulvérisation ou granulation par congélation par exemple). Les granulés, permettant un écoulement facilité de la poudre et un remplissage régulier du moule, sont ensuite pressés dans une matrice. Le pressage uniaxial est une technique de mise en forme éprouvée qui existe depuis de nombreuses années et pour de nombreuses applications courantes (pharmacie, bâtiment,

automobile). Le principal avantage du pressage uniaxial à sec est sa productivité. De fait, cette méthode, est très utilisée dans l'industrie, malgré ses inconvénients qui sont, de possibles gradients de densité et des microstructures inhomogènes, ainsi que des géométries de pièce très limitées nécessitant des étapes d'usinage post pressage pour des objets de forme plus complexe (Sigmund, Bell et al. 2000). A côté du pressage uniaxial majoritairement utilisé, il existe également des techniques de pressage isostatique ou semi-isostatique, dans lesquelles la pression est transmise à la poudre par l'intermédiaire d'une membrane souple et d'un fluide. Ces techniques permettent l'obtention de formes plus complexes et des pièces plus denses et plus homogènes, mais au détriment du coût et de la vitesse de production.

### **2.1.2. Mise en forme par voie plastique**

Dans la mise en forme par voie plastique, la poudre céramique est mélangée à divers additifs dans un système aqueux ou organique afin d'obtenir une pâte. La formulation de cette pâte est adaptée au procédé de mise en forme utilisé. Les deux principaux sont l'injection haute pression et l'extrusion.

#### **2.1.2.1. L'injection haute pression**

Similaire à l'injection dans l'industrie plastique, le moulage haute pression par injection permet de fabriquer des pièces de formes complexes avec une grande précision et à une cadence relativement élevée. Cette technique de mise en forme, consiste à mélanger une poudre céramique avec des additifs thermoplastiques (liants/plastifiants), pour obtenir, par chauffage modéré, une matière première visqueuse et glissante réduisant les frottements. Cette pâte est alors injectée dans un moule métallique, où la phase organique se solidifie, généralement par refroidissement. Le moulage par injection s'est révélé être un excellent outil pour le remplissage de matrices pour petits objets de forme complexes, comme les pièces pour les rotors des turbines réalisées en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une étude de la rhéologie des milieux granulaires est nécessaire pour la maîtrise du procédé, car l'écoulement de type piston (plug flow) est généralement souhaité (Huang 2007). Son principal inconvénient réside dans l'élimination de la phase organique thermoplastique (déliantage), qui peut représenter jusqu'à 50% du volume de la pièce. Cette étape limite l'épaisseur des pièces fabricables.

#### **2.1.2.2. L'extrusion**

L'extrusion nécessite de préparer une pâte, soit à partir de liants thermoplastiques, soit à partir d'eau. Dans le cas d'une pâte thermoplastique, la mise en forme se fera à température élevée, dans le cas d'une pâte à base d'eau, elle se fera à température ambiante. La pâte est poussée par un système de vis sans fin ou un piston à travers une filière dont la forme définira la section du profilé obtenu à la sortie de l'extrudeuse. C'est un procédé idéal pour la fabrication de pièce de section constante et de grande longueur (barres, tubes). Pour ce procédé l'étude rhéologique est aussi importante, car le comportement de la pâte en sortant à une certaine vitesse d'écoulement, peut facilement déformer l'épaisseur des produits finis (Delalonde, Baylac et al. 1996).

### **2.1.3. Mise en forme en voie liquide**

Dans la mise en forme par voie liquide, la poudre est mise en suspension dans de l'eau ou en phase organique. Le mélange est homogénéisé dans différents types de broyeurs et/ou mélangeurs qui permettent une désagglomération du solide. Un agent dispersant peut être ajouté pour stabiliser la suspension.

A côté du coulage en bande réservé à la fabrication de pièces de faible épaisseur et de grande surface, les techniques de coulage les plus utilisées pour la mise en forme des céramiques par voie liquide, sont les suivantes.

### 2.1.3.1. Le coulage en moule poreux

Le coulage en moule poreux s'apparente à une méthode de séparation solide/liquide à basse pression où la porosité capillaire du moule fournit l'aspiration comme force motrice pour l'élimination des liquides et la formation d'une couche de solide en surface. Le coulage en moule plâtre est un processus lent, car la vitesse de formation de la couche coulée diminue de façon monotone avec son épaisseur. L'automatisation du procédé et la maîtrise de la suspension (rhéologie, démoulage et stockage) sont difficiles (Moreno 2000). Le grand avantage de ce procédé est l'obtention de crus très homogènes avec des parois lisses, ce qui réduit d'éventuels retraitements par polissage. Le matériau du moule le plus utilisé est le plâtre pour ses caractéristiques osmotiques d'absorption et son coût réduit. D'autres matériaux ont été étudiés pour éviter les moules en plâtre, lourds, d'un volume important et d'une durée de vie limitée. Parmi les candidats, l'alumine semble proposer une force capillaire compatible (Jung and Choi 1998), et les matériaux polymériques/composites qui ont une durée de vie plus importante (Tolochko, Sobolenko et al. 1997)

### 2.1.3.2. Coulage sous pression

Le coulage sous pression est une technique de moulage proposée pour la fabrication des matériaux céramiques traditionnels à base d'argile, tels que le grès et la porcelaine sanitaire. C'est une évolution du coulage en moule plâtre qui a été développée pour accélérer l'étape de séparation solide/liquide, automatiser la production et obtenir un cru dense et épais. Dans ce procédé, une pression externe, sensiblement supérieure à la pression d'aspiration capillaire, est appliquée à la suspension. Le plâtre ne peut pas être retenu comme matériau pour les moules, étant donnée sa faible résistance mécanique. Le choix du matériau constituant le moule est un des obstacles le plus difficiles à dépasser, lors du développement d'un équipement de coulage sous pression (Pfeifer, Wang et al. 1999).

Grâce au travail à haute pression (>15 bars environ), il est possible d'utiliser des suspensions constituées de particules avec une large gamme de taille, ce qui pourrait réduire les temps de filtration (par rapport à l'utilisation des particules nanométriques), mais aussi créer des crus plus uniformes et éviter des obstructions dans les canaux d'injection (Lange and Miller 1987).

Le comportement d'une suspension lors de la consolidation d'un cru peut varier en fonction de la nature et de l'intensité de la contrainte appliquée, de l'état de la poudre en suspension (agglomération, dispersion) et des produits constituants (formulation). Des corrections propres à chaque procédé de fabrication doivent être étudiées pour optimiser l'évolution de la viscosité, le temps de consolidation ou l'uniformité du cru. Il s'agit donc d'un procédé pour lequel les connaissances sont principalement empiriques, vis-à-vis de l'évolution d'une suspension concentrée (pouvant aller jusqu'à 45 %v de solide) contenant des additifs (dispersants, liants et plastifiants), soumise à une différence de pression proche de 40 bars (Klippel, Aneziris et al. 2011). Le coulage sous pression, comme le coulage en moule poreux, est basé sur le principe de la filtration, dont le produit d'intérêt n'est pas le liquide récupéré mais le gâteau de solide retenu, le cru. La densité de ce cru est un des paramètres essentiels dans le cahier de charge. De ce fait, la formulation de la suspension est une caractéristique primordiale. L'emploi d'une suspension bien dispersée permet d'obtenir une couche consolidée de particules réparties uniformément, dense et peu compressible, ce qui n'est pas le cas si la suspension contient des agglomérats de particules (Lyckfeldt O. 1994).

## 2.2. Mise en œuvre de poudres : Propriétés physico-chimiques des solides divisés en suspension

Afin d'appréhender les phénomènes intervenant dans la fabrication d'une pastille crue par coulage sous pression, il est nécessaire de connaître les propriétés de la suspension à faire couler. Pour notre cas où la concentration de solide sera importante, les propriétés de la phase solide en suspension doivent être connues et maîtrisées.

Les études relatives à la dispersion des poudres mises en suspension dans un liquide traitent pour la plupart des procédés de mise en forme. Dans l'industrie céramique, la dispersion peut faire appel à des notions diverses de physico-chimie (mouillabilité des solides divisés, capillarité au sein de structure poreuse, pénétration au sein du liquide), de formulation (modification de la structure et des propriétés des solides par intégration d'additifs via la mise en forme de poudres) et de génie des procédés (vitesse d'agitation, conception et dimensionnement du bac). Des dispositifs comme les broyeurs à billes ou les émetteurs d'ultrasons sont utilisés pour assurer cette dispersion (ou désagglomération) de particules (Goalard 2005).

La phase solide est en général constituée de particules de masse volumique plus importante que celle du fluide. Il existe aussi de fortes interactions entre les particules qui peuvent créer trois échelles de taille (Bourcier 2015) :

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

Cette définition d'agglomération ou d'agrégation de particules peut changer en fonction du domaine d'application.

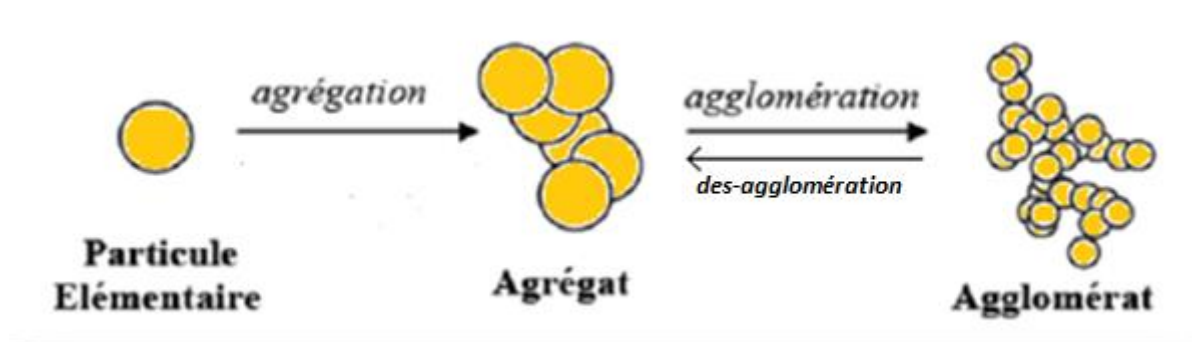


Figure 5. Trois possibles échelles de taille retrouvées lors de la mise en œuvre de poudres en voie humide (Modifié d'après (Bourcier 2015))

D'abord nous analysons la caractérisation d'une suspension diluée, où la particule élémentaire est isolée, puis la caractérisation d'une suspension concentrée. En effet, deux types d'écoulement de suspensions peuvent être distingués selon la taille des particules : les suspensions browniennes, où le mouvement aléatoire des particules est important, et les autres, où celui-ci peut être négligé devant les effets hydrodynamiques. La mobilité dans le mouvement Brownien est basée sur le coefficient de diffusion d'un système étant à l'équilibre macroscopique.

### 2.2.1. Forces s'exerçant sur une particule et sur un groupe de particules

Une suspension est un nuage de particules solides suspendues au sein d'une phase continue liquide. L'ensemble des particules constitue la phase dispersée et leur comportement est fortement lié à la fraction volumique.

On considère la sédimentation d'une particule sphérique, isolée et dense (telle que  $\rho_s > \rho_L$ ) dans un liquide au repos. Les forces qui s'exercent sur cette particule sont la force de pesanteur, la force de flottabilité, et la force de traînée  $F_D$ . L'Équation 1 est une expression du bilan de quantité de mouvement de cette particule (loi de Newton). La force de traînée  $F_D$  est fonction de la viscosité et de la masse volumique du fluide, de la vitesse de la particule, de sa masse volumique et de sa taille. Ce bilan de forces dynamique est modifié par l'application d'un champ externe (une force centrifuge, champs électrique ou magnétique dans le cas de particules chargées) et les interactions entre les particules dans le cas de suspensions concentrées (forces de contact) :

$$\frac{du}{dt} = M_p g - M_f g - F_D$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{force} \\ \text{inertiele} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{force de la} \\ \text{pesanteur} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Poussé} \\ \text{d'Archimèdes} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{force de la} \\ \text{traînée} \end{array} \right\}$$

Équation 1

A l'équilibre (lorsque la particule a atteint sa vitesse maximale), on a :

$$F_D = (\rho_s - \rho_L)g \frac{4}{3}\pi R^3 = (\rho_s - \rho_L)g \frac{1}{6}\pi D_p^3$$

Équation 2

Où

$u$  est la vitesse interstitielle (m/s)

$M_p$  est la masse de la particule (Kg)

$M_f$  est la masse du volume de fluide équivalent à la masse de la particule (Kg)

$g$  est l'accélération de la pesanteur ( $m/s^2$ )

$t$  est le temps (s)

$\rho_s$  est la masse volumique du solide ( $kg/m^3$ )

$\rho_L$  est la masse volumique du liquide ( $kg/m^3$ )

$D_p$  est le diamètre de la particule (m)

La force de traînée représente la force de frottement qui s'oppose au mouvement de la particule. A faible vitesse (régime de Stokes), on montre que :

$$F_D = 3\pi\mu D_p u_s$$

Équation 3

Où,

$u_s$  est la vitesse de la particule solide (m/s)

$\mu$  est la viscosité de la phase continue (Pa.s)

En injectant dans le bilan des forces à l'équilibre (Équation 2) on obtient la vitesse terminale de sédimentation d'une sphère rigide en régime de Stokes :

$$u_s = \frac{D_p^2}{18\mu} (\rho_s - \rho_L)g$$

Équation 4



Dans un essaim de particules, la vitesse de chute d'une particule est modifiée par la présence de ses voisines. Quand la fraction volumique du solide augmente la fréquence des chocs entre les particules (et les parois) est grande et la dynamique du système est dominée par les contacts, quasi permanents, entre les particules (Crowe, Schwarzkopf et al. 2011). Quand l'écoulement est dense, l'agglomération de particules peut aussi avoir lieu et la phase solide peut se comporter comme une pseudo phase continue. Le taux de rétention volumique ( $\frac{\sum V_{particule}}{V_{total}}$ ) peut être utilisé pour différencier l'écoulement dilué, l'écoulement dense en collision et l'écoulement dense en contact (Figure 6).

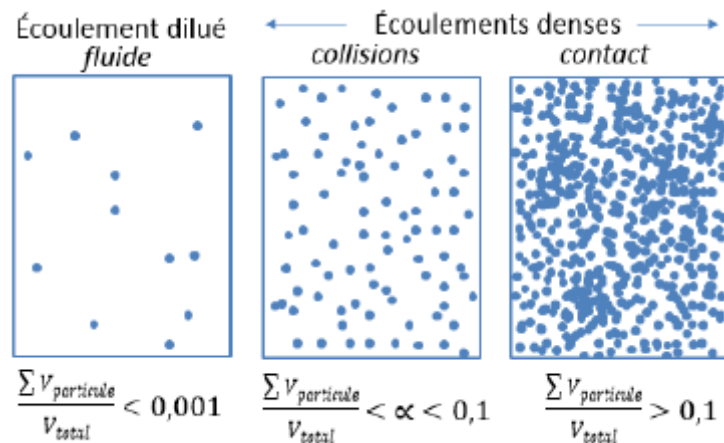


Figure 6. Représentation des types d'écoulement à phase dispersée, à taux de rétention volumique différent

Sans échanger directement d'énergie les unes avec les autres, pour une configuration dense en collision (particules ne s'entrechoquant pas), la présence des autres particules modifie le transfert de quantité de mouvement avec le liquide environnant par rapport au cas isolé. Ce phénomène peut être pris en compte en définissant une viscosité apparente pour la phase continue (la viscosité du mélange). La corrélation de viscosité relative (conçue comme le rapport entre la viscosité apparente du système et la viscosité du liquide pur) d'Einstein (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) est généralement bien adaptée aux suspensions diluées et moyennement diluées:

$$\mu_{rel} = \frac{\mu}{\mu_L} = 1 + 2.5 \frac{\sum V_{particule}}{V_{total}}$$

Équation 5

Où,

$\mu_{rel}$  est la viscosité relative (Pa.s)

$\mu_L$  la viscosité du liquide (Pa.s)

Cette relation montre que les suspensions diluées se comportent comme des fluides homogènes de viscosité supérieure à celle du fluide suspendant. Ce résultat simple et général ne dépend pas du caractère brownien ou non brownien des particules (Bröckel, Meier et al. 2013). Dans un système diphasique, il existe une fraction volumique maximale pour laquelle la viscosité diverge. Pour une suspension constituée de particules rigides la valeur communément admise est une fraction volumique maximale de 0,64, qui est la concentration correspondant à un empilement compact aléatoire (cf. section 2.2.3.4). Quand il s'agit d'un système constitué des particules plastiques, comme des polymères, ou des particules nanométriques, cette fraction volumique maximale est liée à la fraction volumique de gélification. A une haute concentration de solide, les particules créent un réseau de fortes interactions interparticulaires qui provoque une dérive de la viscosité, une

restructuration tridimensionnelle ayant la capacité de gonfler, d'où le nom de gélification. Une relation empirique entre la viscosité relative et la fraction volumique de gélification peut être :

$$\mu_{rel} = \left( 1 - \frac{\frac{\sum V_{particule}}{V_{total}}}{\frac{\sum V_{particule}}{V_{total}} \Big|_{gél}} \right)^{-2}$$

Équation 6

## 2.2.2. Caractérisation et représentation granulométrique d'une population de particules

Une particule sphérique peut être représentée par un seul paramètre : son diamètre. Pour des particules de formes différentes, et en fonction de l'équipement d'analyse, la taille caractéristique peut varier et il faudra donc choisir la méthode la plus appropriée pour la caractérisation d'une population de particules. En outre, dans une population, les particules peuvent avoir des tailles et des formes différentes, ce qui rend le traitement statistique indispensable. Cette partie de la bibliographie présente les différentes définitions de taille et de forme, la méthode pour leur mesure et surtout leur signification. Pour pouvoir lier les propriétés de la poudre en suspension à la performance de notre procédé, certaines méthodes comme la méthode du tamisage ont été écartées.

### 2.2.2.1. Distribution de la taille

Pour les formes sphériques, l'analyse granulométrique consiste à caractériser la taille d'un ensemble significatif de particules, puis à présenter les résultats obtenus sous la forme d'une distribution. Il existe plusieurs types de répartitions mesurables (en nombre, en surface, en volume ou en masse, en longueur), lié au type de caractérisation effectuée (Dodds and Baluais 1993). En fonction de la mesure, chaque particule a une influence qui est proportionnelle à cette caractéristique. Ces fréquences sont ensuite normalisées. Pour une population sphérique :

$$\int_0^{\infty} f(D) dD_p = 1$$

Équation 7

Où,

$f(D)$  est la densité de population de chaque diamètre ( $m^{-1}$ )

Certaines distributions peuvent être convenablement modélisées par une loi normale. Cette modélisation est importante car ce sont les paramètres de la loi normale qui seront utilisés ensuite pour caractériser la distribution. L'équation suivante rappelle l'expression mathématique de la densité de probabilité d'une loi normale pour une population de particules de diamètre  $D_p$  :

$$f(D) = \frac{1}{\sigma_{dist} \sqrt{2\pi}} e^{\left( -\frac{(D_p - D_{dist})^2}{2\sigma_{dist}^2} \right)}$$

Équation 8

Où,

$\sigma_{dist}$  est l'écart-type de la distribution (m). Plus il est grand, plus la courbe granulométrique résultante est aplatie. On obtiendra ainsi une étendue de la distribution plus importante

$D_{dist}$  est le diamètre moyen de la distribution (m). Pour ce type de répartition, on considère le diamètre moyen arithmétique

Pour un échantillon fractionné en  $n_i$  classes dont le diamètre caractéristique est  $D_i$ , le diamètre arithmétique  $D_a$  en nombre est défini par :

$$D_a = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$$

Équation 9

D'autres distributions seront modélisées par une loi log-normale. L'équation suivante rappelle l'expression mathématique de la densité de probabilité d'une loi log normale :

$$f(D) = \frac{1}{D \sigma_{dist} \sqrt{2\pi}} e^{\left( -\frac{(\ln(D_p) - \ln(D_{dist}))^2}{2\sigma_{dist}^2} \right)}$$

Équation 10

Pour ce type de répartitions, on considère le diamètre moyen géométrique  $D_G$ . Si  $f_i$  est la fréquence relative  $\frac{n_i}{\sum n_i}$  des diamètres  $D_i$  des n classes analysées, alors :

$$D_G = \prod_{i=1}^n D_i^{f_i} \quad \text{ou} \quad \log D_G = \sum_{i=1}^n f_i \log D_i$$

Équation 11

Une fois la répartition établie, les caractéristiques granulométriques de la population peuvent être déduites. Parmi ceux déjà mentionnés, les diamètres caractéristiques suivants sont les plus usités dans la physique des milieux divisés :

- Diamètre le plus fréquent ou « mode » : maximum de la courbe des fréquences relatives ou point d'inflexion de la courbe des fréquences cumulées.
- Diamètre médian ou  $D_{50}$  : correspond à la fréquence cumulée de 50% qui divise l'histogramme des fréquences relatives en deux parties de même aire.

De manière générale il est possible de retrouver le  $D_{10}$  et le  $D_{90}$  comme la représentation cumulée de 10% et 90% pour prévoir la taille représentative de la population appartenant à la portion de particules fines ou grosses. Cependant la granulométrie d'une poudre peut être multimodale, c'est-à-dire composée de plusieurs pics suivant chacun une loi de distribution.

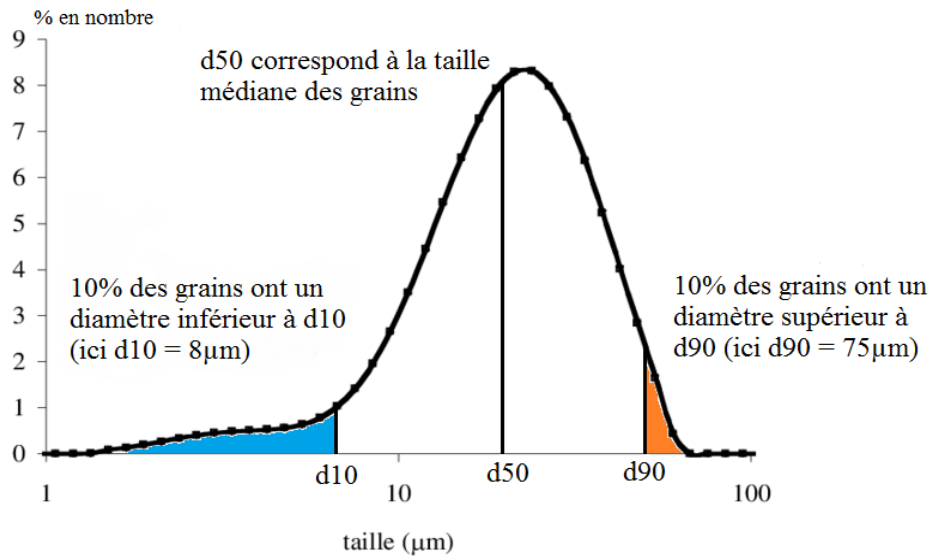


Figure 7. Exemple d'une distribution granulométrique monomodale. Identification du  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$

Plusieurs grandeurs permettant d'exprimer la taille d'une particule non-sphérique peuvent être définies. Traditionnellement cette caractérisation est rapportée à la sphère de même volume ou surface (notion du diamètre équivalent). Le Tableau 1 en donne quelques exemples.

Tableau 1-Exemples de diamètres équivalents exprimant la taille d'une particule non-sphérique

Symbole	Nom	Définition
$D_v$	diamètre volumique équivalent	Diamètre d'une sphère ayant le même volume que la particule
$D_s$	diamètre surfacique équivalent	Diamètre d'une sphère ayant la même surface que la particule
$D_{sv}$	diamètre surface-volume équivalent	Diamètre d'une sphère ayant le même rapport surface/volume que la particule

Certains auteurs s'intéressent spécialement à un type de diamètre équivalent surface/volume, le diamètre de Sauter. Il a été développé par le scientifique allemand J. Sauter dans les années 1920 et il est représenté par le terme  $D_{3,2}$  pour le rapport volume (dimension 3) sur la surface (dimension 2). Il est très utilisé dans les écoulement bi-phasiques liquide-liquide pour les bilans de populations de gouttes. Le diamètre de Sauter s'adresse ainsi à toute la population. Le rapport entre le  $D_{50}$  et le  $D_{3,2}$  est en effet un indicateur de la dispersion de taille.

La granulométrie laser, méthode couramment utilisée pour sa bonne répétabilité, permet l'obtention d'un diamètre équivalent volumique. Cette méthode se base sur l'intensité de lumière diffusée par les particules, qui est fonction du volume de la particule. Lorsque la source lumineuse rencontre une particule, elle est absorbée, diffusée ou bien les deux simultanément, cela va dépendre des caractéristiques optiques de la particule, de sa taille ainsi que de la longueur d'onde du laser (Lerche 2019). Ainsi, pour la caractérisation des particules microniques ( $>10\mu\text{m}$ ), il est couramment utilisé la théorie de diffraction de la lumière de Fraunhofer : Une sphère au plan focal d'observation présente une succession d'anneaux concentriques alternativement sombres et lumineux, les diamètres des anneaux sont inversement proportionnels aux diamètres des particules, l'indice de réfraction peut donc être négligé pour la détermination du diamètre volumique des grosses sphères rigides (cf. Figure 8). Pour les particules submicroniques ( $<1\mu\text{m}$ ), les ondes électromagnétiques incidentes provoquent des oscillations moléculaires qui permettent la diffusion du front lumineux sur différents angles. Une lentille de Fourier permet la concentration de la lumière diffractée sur les différents détecteurs et la théorie de diffusion de

la lumière de Mie est utilisée pour le calcul du diamètre équivalent (cf. Figure 9). Dans ce cas, connaître l'indice de réfraction du matériau testé est donc une obligation.

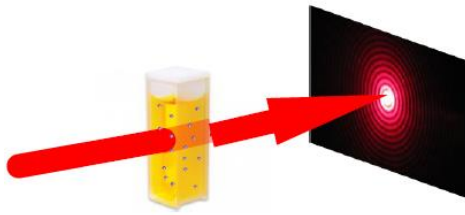


Figure 8. Représentation de la diffraction simple de la lumière (Cas de particules microniques, théorie Fraunhofer)

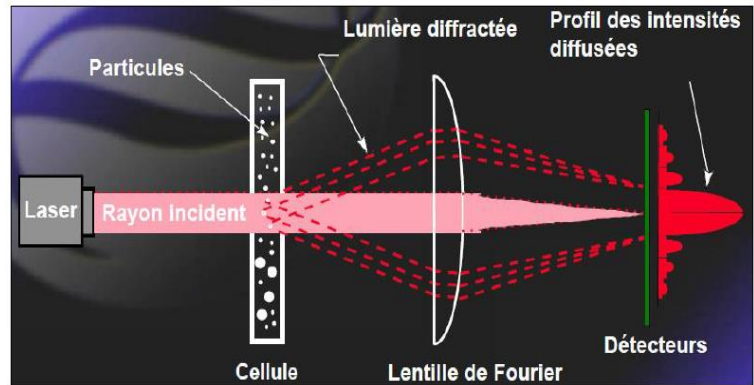


Figure 9. Représentation de la diffraction de la lumière par les particules en suspension, la focalisation par une lentille de Fourier et sa détection finale (Cas des particules submicroniques, théorie de Mie)

Le traitement et l'analyse d'images provenant d'observations individuelles effectuées par des caméras ou des microscopes sur les particules permettent également la construction d'une distribution granulométrique. Bourcier (Bourcier, Feraud et al. 2016) utilise la surface projetée de la particule pour proposer un diamètre équivalent circulaire (ECD). Rappelons que cette surface projetée est utilisée pour le calcul de la force de traînée. Il est possible d'effectuer un comptage grâce à une extraction de la particule par une méthode de seuillage et de segmentation (nécessaire pour séparer les particules qui se touchent). Une information 2D des particules individuelles est obtenue, c'est-à-dire leur surface projetée. Le ECD peut être donc calculée ainsi :

$$ECD = \sqrt{\frac{4A_{proj}}{\pi}}$$

Équation 12

La surface projetée peut être déterminée par pixellisation du grain ou du contour du grain. Par microscopie électronique à balayage (MEB), Bourcier (Bourcier 2015) quantifie la surface de particules et ensuite il analyse le groupe d'images pour étudier l'étendue granulométrique en volume, la transposition à la distribution granulométrique des particules volumiques repose sur l'hypothèse de sphéricité (cf. Figure 10 A)) :

$$V_{particule} = \frac{\pi ECD^3}{6}$$

Équation 13

ECD est le diamètre équivalent circulaire (m)

Cependant, d'autres paramètres peuvent être utilisés pour caractériser la taille des particules, comme le diamètre de Féret. Il mesure la distance entre deux tangentes au contour de la particule, dans une orientation bien définie. Ce « diamètre » est analogue à une mesure réalisée par un pied-à-coulisse (cf. Figure 10 B)).

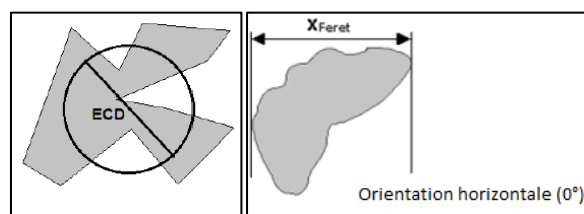


Figure 10. A) Représentation du diamètre circulaire équivalent (ECD) de la surface projetée obtenue par traitement d'images. B) Représentation de la mesure du diamètre de Féret par traitement d'images

Le traitement d'image des particules en chute libre, plutôt que déposées sur un support, réduit les biais liés à l'orientation de la particule (au regard du faisceau), ce qui permet de prendre plusieurs photographies de la même particule pour le calcul d'un diamètre de Féret moyen, à différentes orientations. Cette méthode est utilisée par certains équipements de caractérisation des poudres, comme certains morpho-granulomètres en voie sèche et/ou en voie humide (Lerche 2019). Les limites de détection de ces appareils sont fonction de la capacité d'enregistrement de leurs caméras, généralement contrebalancées par la qualité de l'image. Le nombre de particules analysées, tout en évitant l'agglomération dans la chambre d'analyse, est aussi une limitation de la méthode. L'observation à différentes orientations permet une meilleure quantification de l'écart à la sphéricité pour une appréciation de la forme de la particule (cf. section Distribution de la forme 2.2.2.2).

Une autre méthode pour la construction d'une distribution granulométrique en nombre (comptage des particules), est la détection électrique, principe utilisé par l'équipement Coulter Counter, connu pour la quantification des cellules du sang. Dans ce type d'appareil, une variation de résistance est mesurée lorsqu'une particule en suspension dans un électrolyte passe au travers d'un orifice calibré. Cette variation est sensiblement proportionnelle au volume de la particule. La dynamique de mesure est fixée par le diamètre de l'orifice, l'analyse est en principe faite particule par particule. Les détecteurs optiques d'agrandissement propres à cette méthode permettent la détection de gouttes d'émulsion de l'ordre de 60 nm (Dodds and Baluais 1993).

En revanche, pour l'appréciation des particules nanométriques, la technique la plus utilisée est la DLS (diffusion dynamique de la lumière), basée sur la réflexion temporelle de la position de la particule. La mobilité dans le mouvement Brownien, basée sur le coefficient de diffusion et la constante de Boltzmann permet la détermination de la force de trainée et avec celle-ci le calcul d'un rayon de la particule suspendue dans le liquide (Zhou, Su et al. 2017). Les informations obtenues par DLS sont ainsi analysées grâce à la relation Stokes-Einstein (Mouvement Brownien des particules lors d'une chute dense en collision). La limite de cette méthode est donc la stabilité colloïdale, en évitant la sédimentation.

Une autre méthode basée aussi sur la loi de Stokes, est l'analyse de la taille de particules par leur vitesse de sédimentation ou de centrifugation. Cette méthode est basée sur la détermination d'une distribution de vitesse de chute des particules en fonction de leur taille. L'utilisation d'un champ externe de centrifugation permet l'accélération de la sédimentation, parfois limitante lors du passage d'une suspension colloïdale, où les particules nanométriques (<100 nm) sont moins affectées par l'action de la gravité.

Afin de mesurer toute l'allure de la distribution granulométrique, le suivi du front de décantation s'effectue grâce à des dispositifs optiques qui permettent de reconnaître, au cours du temps, les changements de densité optique de l'échantillon (Lerche 2019). Le passage d'échantillons concentrés est donc écarté. La transmittance (ou transmission en anglais) étant le rapport entre l'intensité lumineuse initiale émise par la source lumineuse et l'intensité lumineuse reçue par les capteurs :

$$T_r = \frac{I_{\text{capteur}}}{I_{\text{initiale}}} \quad (7)$$

Équation 14

Où,

$T_r$  est la transmittance du faisceau lumineux

L'équipement de centrifugation mesure la distance parcourue par la particule dans un temps (t) donné, ce qui permet de calculer sa vitesse de chute :

$$u_s(R, t) = \frac{R_p - R_m}{t} \quad (8)$$

Équation 15

Où,

$R_m$  la position radiale initiale de la couche, le ménisque (m)

$R_p$  est la position radiale de la particule, dans le temps (m)

Les particules bougent sur une « hauteur » définie comme  $R_p - R_m$ .

$R_p$  et  $R_m$  peuvent être prises à partir du centre de rotation de l'équipement. La Figure 11 A) montre la transmittance de la lumière et sa traduction à une position dans le temps. Dans le coin inférieur gauche, une analogie à l'observation de la hauteur de décantation est aussi présentée. La Figure 11 B) montre la possible représentation graphique de la position de la particule. A 105 mm du centre de rotation, on retrouve le bouchon de la cellule, proche de 107 mm, le ménisque où l'interface air-liquide clair s'aperçoit, de 110 à 127 mm les différents profils de sédimentation dans le temps (rouges proche du temps  $t_0$  et verts proche du temps final) et à 130 mm le sédiment. A noter que la cellule est positionnée horizontalement et que l'accélération centrifuge est appliquée de gauche à droite.

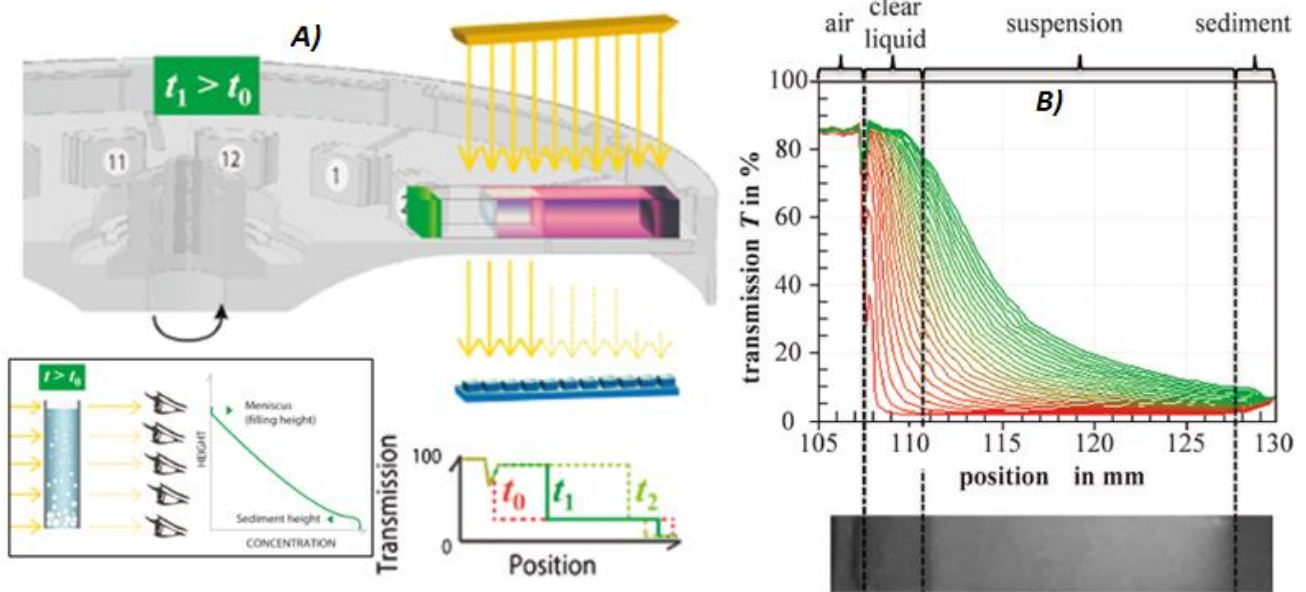


Figure 11. A) Position de la particule pour un temps supérieur au temps initial  $t_0$  captée par la transmittance de la lumière B) Position radiale en fonction de la transmittance dans une cellule et sa traduction en profils de sédimentation (modifié d'après (Lerche 2019))

L'hydrodynamique d'une particule rigide qui descend à l'équilibre dans un liquide correspond à un coefficient de frottement décrit par le régime d'écoulement de Stokes (discuté dans la section 2.2.1). L'équation suivante peut se dériver avec certaines conditions (fluide immobile, pas d'effet de paroi, pas de vitesse initiale) pour une particule non-sphérique :

$$u_s = \frac{R_p - R_m}{t} = \frac{K(\rho_s - \rho_L)D_p^2 g}{18 \mu}$$

Équation 16

Où,

$K$  le facteur rotationnel de sédimentation, vaut 1 pour une particule sphérique (-). Il est discuté dans la section 2.2.2.2.

Sur l'action de l'accélération centrifuge, les particules dont la taille est inférieure au micromètre seront toujours dans le régime de sédimentation de Stokes. L'accélération de la gravité est en fait négligeable devant



l'accélération centrifuge considérée depuis le centre de rotation. Ainsi, l'Équation 16 pour une particule sphérique devient :

$$u_s(t) = \frac{dR_p}{dt} = \frac{(\rho_s - \rho_L) D_p^2 a_c}{18 \mu} = \frac{(\rho_s - \rho_L) D_p^2 \omega^2 R_p}{18 \mu}$$

Équation 17

Où,

$a_c$  est l'accélération centrifuge (m/s<sup>2</sup>)

$\omega$  est la vitesse angulaire de rotation (tours/s)

Enfin, la spectroscopie acoustique, comme la granulométrie par diffraction laser, suppose que les particules sont des objets élastiques. Elle met ainsi en relation l'atténuation de l'onde acoustique émise, avec une caractérisation de la taille et de la concentration des particules en suspension. Le principal avantage de cette méthode est la possibilité de réaliser la mesure sur des suspensions concentrées (jusqu'à environ 30% volumique). Les modèles qui décrivent le comportement d'une particule dans une suspension traversée par une onde acoustique sont basés sur la théorie ECAH, qui a été développée par Epstein et Carhart en 1953 et revisitée par Allegra et Hawley en 1972. Elle décrit l'atténuation acoustique pour un système monodisperse de particules sphériques en tenant compte des quatre mécanismes de dissipation les plus importants : visqueux, thermique, de diffraction et intrinsèque. Ces phénomènes sont directement liés au diamètre de la particule (Zhou, Su et al. 2017).

La technique consiste à exciter les particules pour les faire vibrer. Leur oscillation est alors associée à une fréquence. La plage de fréquence des ondes utilisées est large en variant de 0 à 10 MHz. La mesure de cette oscillation permet de produire un spectre de résonance acoustique des particules. Cette technique permet d'analyser des objets très petits, qui peuvent faire partie de l'échelle du millimètre, jusqu'à de gros objets de la gamme du mètre. Les spectres sont quantifiés à l'aide d'une transformée de Fourier. La Figure 12 montre le coefficient d'atténuation (CA) en fonction du diamètre de la particule. Pour des fréquences proche d'un mégahertz, un pic peut être observé (100 nm -1000 nm). Avec l'augmentation de la fréquence ce pic se décale vers la détection de particules plus petites, d'où l'intérêt de cette méthode pour l'analyse de particules nanométriques en suspension.

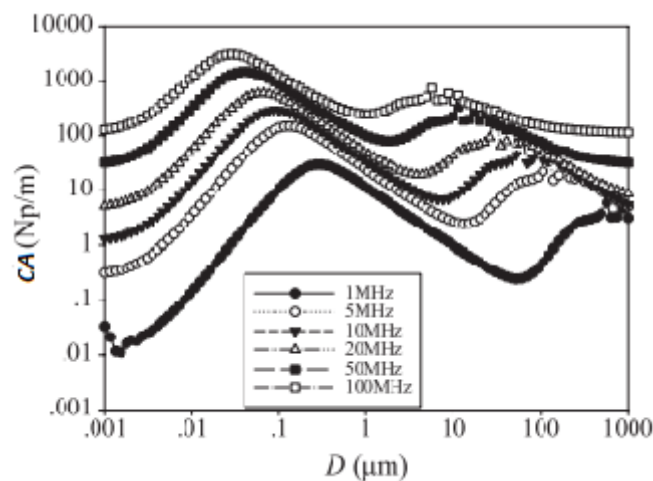


Figure 12. Coefficient d'atténuation acoustique en fonction de la taille de particules pour des fréquences d'onde allant de 1 MHz à 100 MHz (Zhou, Su et al. 2017).

Le Tableau 2 résume les différentes méthodes de mesure granulométrique et leurs principales caractéristiques.



Tableau 2. Descriptions des techniques granulométriques pour la caractérisation de particules autour du micromètre, gamme de taille d'intérêt pour le procédé visé

Technique	Gamme de taille	En Concentré ?	Etat de l'échantillon	Information	Remarque
Diffraction de la lumière	0,1 à 2000 $\mu\text{m}$	Non	Sec et Humide	%vol ou % masse ( $D_v$ )	Mesures répétables, rapides
Diffusion dynamique/statique de la lumière	1 nm à 6 $\mu\text{m}$	Non	Humide	%vol ou % masse ( $D_v$ )	Limite supérieure de la taille dépendant de la densité du solide
Analyse d'images	> 1 $\mu\text{m}$	Non	Sec et Humide	% nombre ( $D_s$ )	Riche en informations 2D, limites liées à la représentativité statistique de l'échantillon et à la capacité d'observation de la caméra
Détection électrique	1 à 100 nm	Oui	Humide	% nombre ( $D_{sv}$ )	
Sédimentation	100 nm à 300 $\mu\text{m}$	Non	Humide	% masse ( $D_{sv}$ )	Mesures relativement longues
Centrifugation	10 nm à 30 $\mu\text{m}$	Non	Humide	% masse ( $D_{sv}$ )	
Spectrométrie acoustique	10 nm à 1000 $\mu\text{m}$	Oui	Humide	%vol (% masse) ( $D_v$ )	

#### 2.2.2.2. Distribution de la forme

Selon les conditions de synthèse utilisées, les particules peuvent posséder des formes différentes. Donner une définition de la forme d'un groupe de particules est difficile. On peut se contenter de mettre en évidence certains types de formes globales, qui seront désignés du nom « Faciès » (Ravier 1988).

Ces faciès (allure des cristaux) formés sont souvent à l'origine de comportements physiques différents, notamment lors de la séparation solide-liquide. Ainsi les paramètres de forme peuvent varier selon le point de vue des spécialisations. Ingénieurs procédés et cristallographes n'ont pas les mêmes définitions (Bourcier, Feraud et al. 2016).

Traditionnellement, les ingénieurs procédés s'intéressent à quantifier et modéliser la variation de la taille en fonction de la forme. Le facteur de forme, qui représente le degré d'éloignement à la sphère, est calculé et intégré aux différents calculs granulométriques. Le calcul de ce facteur de correction, qui sera la représentation des faciès, doit s'appuyer sur des paramètres de taille faciles d'accès (Bourcier, Feraud et al. 2016). Le classement le plus récurrent des facteurs de forme est :

- Le facteur de forme surfacique : compare le volume de la sphère de même surface au volume réel de la particule.
- Le facteur de forme volumique : compare la surface de la sphère de même volume à la surface réelle de la particule
- Le facteur de forme surface/volume (surface spécifique) : compare la surface de la sphère de même rapport surface/volume que la particule à la surface réelle de la particule.

Les cristallographes vont plutôt définir des longueurs caractéristiques de cristaux selon la croissance et l'orientation des plans du cristal (largeur, longueur et profondeur) et à partir de ces possibles dimensions mesurées, proposer des facteurs de forme comme le rapport d'aspect (aspect ratio en anglais ( $AR$ )), c'est-à-dire le rapport entre les deux dimensions mesurées par imagerie 2D, communément le Féret max et le Féret min. Si :

$$AR_1 = \frac{F_{min}}{F_{max}}$$

Équation 18

Ou,

$$AR_2 = \frac{F_{max}}{F_{min}}$$

Équation 19

La connaissance d'un facteur de forme pour chaque particule constituant la population permettra de faire une analyse statistique du faciès. Le traitement d'image est donc la méthode la plus utilisée pour la construction d'une distribution de facteur de forme. L'écart-type d'une possible distribution de la forme permettra la connaissance de son étalement : plus il est grand, plus la population est hétérogène vis-à-vis d'un facteur de forme choisi.

Bourcier (Bourcier, Feraud et al. 2016) propose le calcul suivant pour déterminer un facteur de forme de sphéricité ( $\phi$ ), qui rapporte la surface de la particule à la surface de la sphère :

$$\phi = \left( \frac{A_{sphère}}{A_{particule}} \right) \approx \frac{\pi ECD^2}{4A_{proj}}$$

Équation 20

Où,

$A_{proj}$  est la surface projetée de la particule ( $m^2$ ) expliquée pour l'Équation 12

ECD est le diamètre équivalent sphérique par traitement d'images de l'Équation 13

Ainsi, à titre d'illustration, pour des particules sphériques, la valeur de  $\phi$  est égale à 1, pour les cubes à 0,81, pour les plaquettes autour de 0,46. Cette proposition de facteur de forme, basée sur un traitement d'images MEB, nécessite l'analyse d'un grand nombre de particules (le plus élevé possible) pour calculer un facteur de forme moyen.

Une autre approche, dite de la « boîte » (Blott and Pye 2008), consiste à construire une boîte parallélépipédique contenant entièrement la particule. Cette boîte peut être choisie de manière à ce que son volume soit minimal, et on considère ensuite les trois dimensions du parallélépipède ainsi obtenu : la grande dimension (Large), la petite dimension (Small) et la dimension intermédiaire (Intermediate). A partir de ces trois grandeurs, des descripteurs simples peuvent être construits :

$$\frac{Small}{Intermediate} = "flatness" (aplatissement)$$

$$\frac{Intermediate}{Large} = "equancy" (elongation)$$

Ils représentent toute une gamme de combinaisons de ces trois dimensions. Ces descripteurs ne sont pas faciles à déterminer de manière précise car l'opération d'ajustement de la boîte requiert la connaissance de la forme de la particule dans l'espace, qui est généralement inconnue.

La circularité est le facteur de forme le plus utilisé car le rapport à la sphère (au disque sur une image 2D) est le plus aisé à obtenir, mais sa définition peut être ambiguë. Certains auteurs font référence à la sphère inscrite à l'intérieur de la particule, d'autres à la sphère circonscrite de la particule (Blott and Pye 2008). En général, le plus facile est de faire référence au cercle qui possède le même périmètre que la particule, car par traitement d'image il est aisé de faire la pixellisation du contour de la particule :

$$circularité = \frac{P_{sphère}}{P_{particule}} = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P} = \frac{\pi ECD}{P}$$

Équation 21

Où,

P est le périmètre de la particule (m)

Le groupe de recherche de l'ETH de Zurich propose une méthode optique basée sur la projection orthogonale (principe des miroirs) pour la quantification des trois dimensions d'une particule (Schorsch, Ochsenbein et al. 2014), afin déterminer les distributions de taille et de forme pour tout type de particules (symétriques, allongées, aplaties) et valider un étalonnage. L'objectif est de pouvoir maîtriser les dimensions réelles des particules éloignées de la sphère, comme les particules d'acide  $\beta$  L-Glutamic dont la forme allongée rend la filtration difficile (Schorsch, Hours et al. 2015). Cependant, cet équipement a des limites de détection liées à la reconnaissance des petites particules (<2  $\mu$ m) et à l'observation dans un milieu concentré. Un compromis doit être trouvé entre le coût de l'estimation et la nécessité d'une représentation statistique précise.

La géométrie des particules entre en compte dans le facteur rotationnel de sédimentation ( $K$ ) de la loi de Stokes et donc dans le calcul de la distribution granulométrique par vitesse de décantation. En effet, l'intensité du frottement d'une particule en chute dans un liquide, diffère en fonction de sa surface projetée. Le facteur de forme de sédimentation est égal à 1 pour la sphère et inférieur à 1 pour des particules non-sphériques mais isotropes, il peut être calculé par (Happel and Brenner 1983) :

$$K = 0.843 \log_{10} \frac{\phi}{0.065}$$

Équation 22

Où,  $\phi$  est le critère de sphéricité défini par l'Équation 20

Pour les particules non symétriques, l'orientation modifie la force de frottement lors de la décantation. Le rapport d'aspect de ce type de particules (allongées) est supérieur à 1, elles peuvent décanter avec une vitesse réduite sous l'effet de l'augmentation de la surface de frottement, ou vice-versa. La Figure 13, issue de Happel et al. (Happel and Brenner 1983), permet de déterminer un facteur de correction à la surface projetée des particules (i.e. à l'orientation dans la direction de l'écoulement), pour différents types de particules.

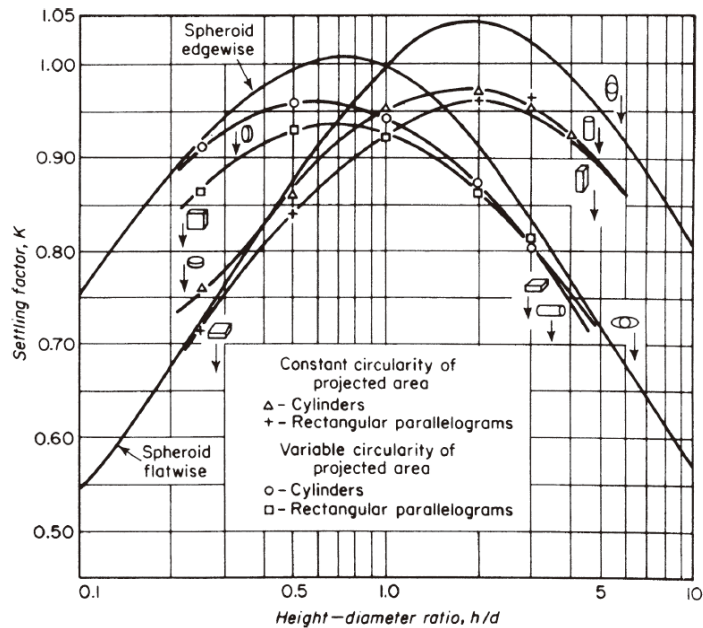


Figure 13. Influence du rapport d'aspect des particules sur le facteur de sédimentation  $K$  (Happel and Brenner 1983)

Une approche alternative aux descripteurs de forme classiques consiste à représenter les caractéristiques statistiques du contour d'un grain sous forme de spectre. Cette méthode peut s'automatiser numériquement sous la forme d'algorithmes. Elle consiste à discrétiser (« déplier ») le contour projeté du grain. Pour chaque point du contour repéré par un angle  $\theta$  en coordonnées polaires, la distance au centre de la particule est calculée. Un signal discret est ainsi obtenu,  $2\pi$ -périodique, qui donne le rayon en fonction de l'angle  $\theta$ . Ce signal est ensuite soumis à une transformée de Fourier pour obtenir un spectre complexe et le module de ce spectre (cf. Figure 14). Les amplitudes de chacun de ses modes sont nommées "Descripteurs de Fourier" (Mollon and Zhao 2012).

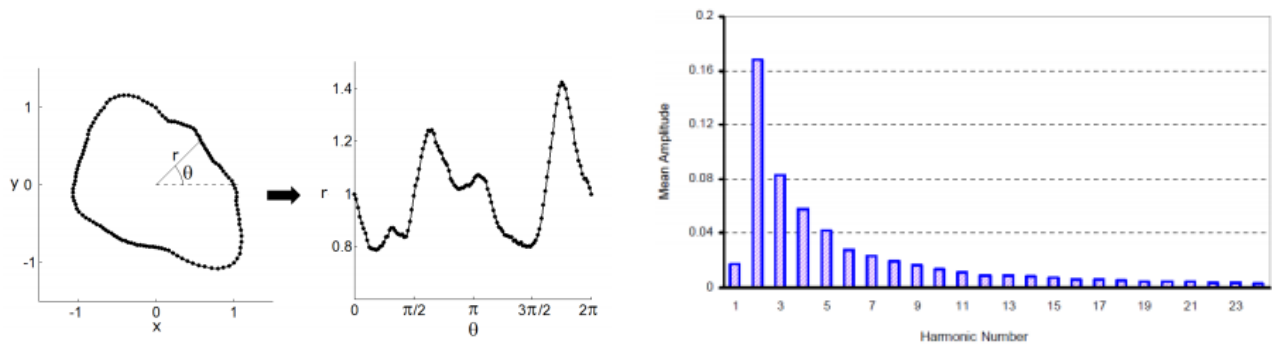


Figure 14. Signal de Fourier discret en coordonnées cartésiennes, polaires et l'analyse fréquentiel (Bowman, Worden et al. 2000)

Après normalisation par rapport au premier mode, et si le centre de la particule a été correctement choisi, un critère entre 0 et 1 peut être appliqué à certains paramètres de la forme, selon ces descripteurs de Fourier (Mollon and Zhao 2014). Plus important est le mode, plus importante est l'irrégularité. Il est possible de donner les éléments suivants :

- Le mode  $D_0$  est égal à 1 (critère normalisé externe, représentant le périmètre)
- Le mode  $D_1$  est égal à 0 (critère normalisé interne, représentant le centre)
- Le mode  $D_2$  représente l'élongation de la particule
- Les modes  $D_3$  à  $D_7$  représentent les irrégularités les plus importantes, liées à la non-circularité
- Les modes supérieurs à  $D_8$  représentent la rugosité de la particule, l'angularité

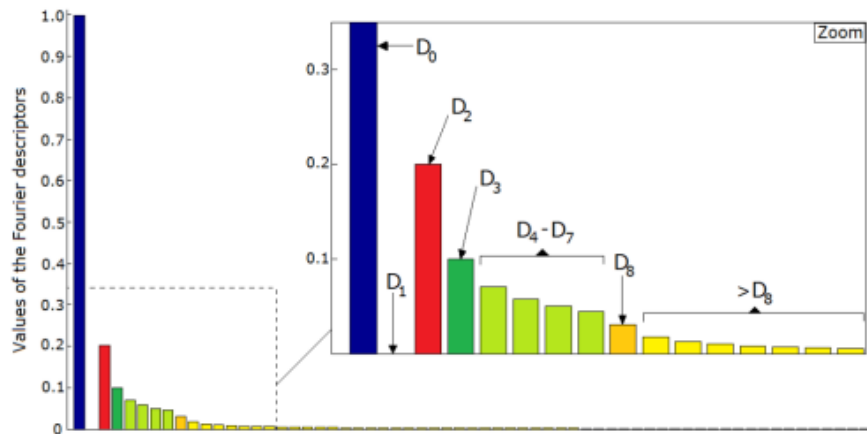


Figure 15. Valeurs des descripteurs de fourier pour l'analyse de la taille et la forme des particules. (Mollon and Zhao 2012)

Un tel spectre, lorsqu'il est appliqué à une particule seule, ou moyenné sur un nombre de particules, permet de synthétiser en un seul objet un grand nombre de propriétés morphologiques, allant des propriétés globales (les premiers modes d'élongation ou circularité) aux propriétés locales de la surface du grain (les modes élevés).

### 2.2.3. Caractérisation de la structure d'un amas de particules

Afin de caractériser les empilements réels de grains, il existe plusieurs grandeurs pour qualifier le réarrangement des particules : le taux de vide, la fraction de solide et la densité granulaire.

Pour évaluer ce niveau d'empilement, il existe un lien entre les contraintes appliquées sur le système et son niveau de compaction. Le VER (Volume Élémentaire Représentatif) est une notion systématique qui permet la transposition des propriétés locales d'un milieu aux propriétés macroscopiques ou moyennes. Il s'agit d'un concept dont on a besoin dès lors que le matériau étudié présente des hétérogénéités à petite échelle. Un VER est une région de l'espace composée d'une partie du matériau étudié, et qui doit être aussi petite que possible (afin de conserver un caractère "local" vis-à-vis de l'échelle du système global étudié), mais néanmoins suffisamment grande par rapport à la taille des constituants micromécaniques du matériau pour permettre une description statistique correcte de son comportement. Le choix de ce VER est parfois subjectif (cf. Figure 16), nous présentons quatre concepts pour comprendre les nuances de cette caractéristique du milieu poreux constitué de solides divisés.

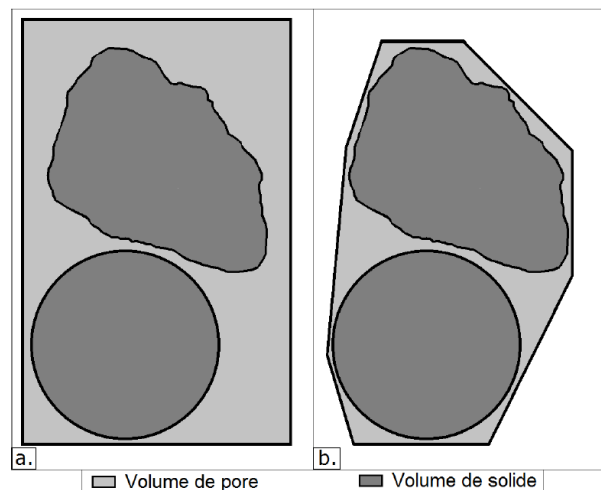


Figure 16. Représentation du volume du taux de vide. a) Le choix d'un volume régulier contenant les particules crée un volume de pore important. b) Le choix d'un volume très proche du contour des particules crée un volume de pore réduit (modifié d'après (Bourcier 2015))

### 2.2.3.1. Porosité

La matière solide constituant une particule n'occupe pas obligatoirement la totalité du volume défini par le contour externe de celle-ci. En effet, les particules solides peuvent comporter des cavités appelées pores, ouvertes ou non sur l'extérieur. La porosité interne (ou porosité intraparticulaire),  $\chi$ , d'un grain est définie comme :

$$\chi = \frac{V_{\text{pore interne}}}{V_{\text{particule}}} = \frac{V_{\text{particule}} - V_{\text{solide effectif}}}{V_{\text{particule}}}$$

Équation 23

L'IUPAC (international union of pure and applied chemistry), propose trois catégories de pores : les micropores (taille usuellement inférieure à 2nm), mésopores (taille usuellement entre 2 - 50 nm), macropores : taille de pores usuellement supérieure à 50 nm (Greil 2002).

De la même manière, le volume d'un amas de particules comprend le volume des particules, y compris leur porosité interne, ainsi que le vide interparticulaire (espace interstitiel laissé entre les particules). La porosité externe d'un lit de poudres est définie par :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{particules}} + V_{\text{vide}}}$$

Équation 24

Il existe aussi le terme compacité (taux de compaction  $\varepsilon_s$ ), qui à l'inverse de la porosité qualifie la fraction de solide (dense) dans le milieu. Son utilisation est liée aux mesures de compression de la fraction volumique occupée seulement par le solide. Ainsi, le terme porosité est plus utilisé dans le domaine des écoulements en milieu poreux et de la filtration et la compacité dans le domaine de la mise en forme.

$$\varepsilon + \varepsilon_s = 1$$

Équation 25

Dans ce texte, la fraction volumique de solide sera donc  $\varepsilon_s$ , et la fraction volumique de vides sera  $\varepsilon$ . Pour cette étude, les solides utilisés ne présenteront pas de porosité interne. Le liquide vient occuper la totalité des vides interparticulaires. Le terme de taux de rétention volumique (expliqué dans la section 2.2.1) est essentiellement la fraction volumique du solide, c'est-à-dire la compacité  $\left(\frac{\sum V_{\text{particule}}}{V_{\text{total}}} \approx \varepsilon_s\right)$

### 2.2.3.2. Masse Volumique

La masse volumique est une grandeur caractéristique du milieu poreux. Pour un liquide, ou un solide massif, la masse volumique correspond à la masse d'une certaine unité de volume. Mais cette notion devient plus complexe lorsque le milieu est divisé et constitué de particules solides rigides. On pourrait penser donc à deux types de masse volumique une liée à l'espace occupé par le solide rigide et une autre à l'espace occupé par l'amas de particules (y compris la porosité inter-granulaire).

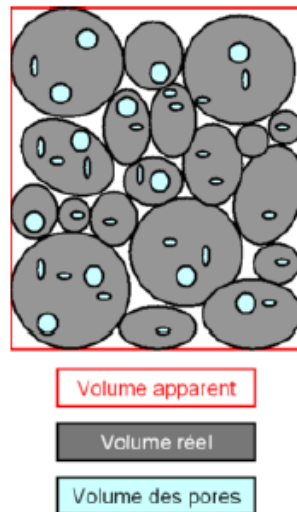


Figure 17. Représentation graphique de la masse par volume (densité) d'un amas de particules d'après (Bourcier 2015)

Dans le domaine des matériaux céramiques, où la mise en œuvre de poudres peut impliquer différentes définitions de l'espace occupé, il existe 4 concepts de masse volumique :

- **Masse volumique théorique** : Déterminée par un calcul à partir de la composition chimique et de la structure cristalline du matériau solide
- **Masse volumique absolue** : Calculée à partir de la mesure de la masse et du volume occupé par le solide. Il s'agit de la densité « réelle » du matériau excluant la porosité interne du matériau.
- **Masse volumique vraie** : Il s'agit de la densité du solide divisé pour laquelle la porosité fermée est incluse dans le volume mesuré.
- **Masse volumique apparente** : Il s'agit de la densité du solide divisé pour laquelle la porosité totale (inter et intraparticulaire) est incluse dans le volume mesuré.

### 2.2.3.3. Agglomération

Le phénomène d'agglomération n'est possible que lorsque les forces d'adhésion interparticulaires deviennent supérieures à celles qui pourraient individualiser les particules par action du milieu externe. En fonction de la nature de cette force d'attraction, il peut exister une différence entre le terme agrégat et agglomérat. Pour notre cas l'agglomération est due à des forces de cohésion faciles à casser.

Une réduction de la taille de ces agglomérats ou une individualisation des particules est généralement obtenue par broyage (Rice 1990). Elle est nécessaire car ces paquets de particules créent un chemin de fissure lors du frittage de la pièce. Ces bords de rupture sont liés aux défauts d'empilement des particules dues à un chevauchement désordonné.

Les agrégats peuvent présenter des formes irrégulières généralement incompatibles avec une représentation par la théorie classique euclidienne et décrites comme des fractales. Un agrégat fractal dispose de propriétés  $\hat{P}$ , comme la masse ou la surface spécifique, qui évoluent selon une loi puissance de la dimension fractale.

$$\hat{P} \propto l^{D_f}$$

Équation 26

$l$  est un descripteur de taille (rayon, périmètre, largeur)

La dimension fractale  $D_f$  est un nombre adimensionnel, elle vaut 1 pour une chaîne et 3 pour une sphère

La taille de particules agglomérées et agrégées est généralement corrélée à la mesure de la distribution de taille et à la quantification de la dimension fractale. Cependant, la dimension fractale est une caractéristique globale de la population et son interprétation physique est parfois débattue. Guérin et al. (Guerin, Coufort-Saudejaud et al. 2017) proposent ainsi l'utilisation d'une distribution de taille et d'une distribution de forme d'agglomérats pour une étude de l'influence de l'agglomération sur les procédés de séparation. Ils proposent une interprétation bidimensionnelle (taille et forme) des particules de latex dans leur réacteur de type Taylor-Couette, où elles sont cisailées à différentes vitesses pour créer une agglomération et désagglomération continue. Les auteurs démontrent que seule la prise en compte conjointe de la distribution de taille (dans ce cas par diamètre circulaire équivalent) et d'une distribution de forme (dans ce cas via la circularité), permet de prévoir le comportement des agglomérats. Ce résultat est particulièrement intéressant pour les procédés nécessitant une formulation de la suspension, comme la floculation, pour prédire et/ou contrôler l'écoulement, la séparation et la compaction de la matière solide en suspension.

#### 2.2.3.4. Empilements des particules

Afin de caractériser les empilements réels, il s'avère intéressant de les positionner par rapport à des assemblages modèles, soit parfaitement ordonnés, soit parfaitement aléatoires. Les assemblages ordonnés constituent une classe analogue à celle des empilements construits à l'échelle cristallographique. Les plus intéressants sont l'hexagonal compact et le cubique face centrée. Pour ces réseaux, la maille élémentaire est un tétraèdre régulier et chaque sphère possède 12 contacts avec ses voisines. Ces assemblages sont ceux pour lesquels la compacité est maximale ( $\varepsilon_s = 0,74$ ) (Mollon and Zhao 2012).

Bien que l'empilement régulier de sphères selon un réseau hexagonal corresponde au minimum d'énergie potentielle en présence de gravité, ils sont très difficiles à réaliser en pratique, sauf à disposer chaque sphère à la bonne place manuellement. Par exemple, si on fait vibrer verticalement un ensemble aléatoire de billes dans un récipient pour compacter l'empilement, une compacité dite critique est obtenue de  $\varepsilon_s = 0,64$ . Cette situation est appelée l'empilement aléatoire le plus dense. Sans vibration, par opposition avec l'empilement aléatoire le plus dense, l'empilement statique le plus lâche est défini, dont la compacité pour les sphères monodisperses est inférieure à 0,55 (Mollon and Zhao 2012).

#### 2.2.4. Techniques de caractérisation de la porosité des matériaux

Jaffel (Jaffel 2006), lors de ses travaux de caractérisation de la porosité du plâtre, analyse les différentes méthodes pour la caractérisation de la porosité d'un milieu constitué (cf. Figure 18). Cette analyse est reprise par (Moussa-Ragueh 2011) et par (Bourcier 2015). Pour le choix de la méthode, il est nécessaire de comprendre les principes de la mesure pour savoir si l'analyse est compatible avec un milieu non consolidé où elle est destructive pour assurer l'échantillonnage.

En effet, pour certains systèmes, la seule connaissance de la porosité et la masse volumique n'est pas suffisante. La connectivité des pores interparticulaires est nécessaire pour évaluer les chemins de vide à l'intérieur du volume poreux total. Le rapport entre la longueur du pore traversant et la hauteur du lit est appelé tortuosité du milieu poreux. Il est souvent utile d'avoir recours à plusieurs techniques afin de bien caractériser les différents phénomènes observés.



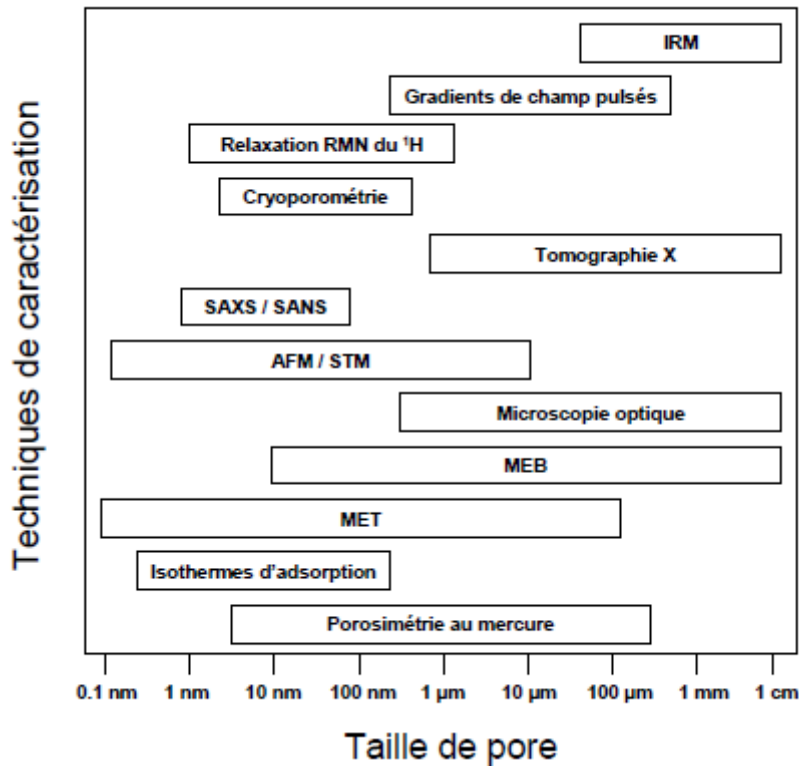


Figure 18. Domaine de taille pour laquelle une technique de caractérisation de porosité est recommandée (Jaffel 2006)

#### 2.2.4.1. Techniques d'imagerie

Les techniques de microscopie les plus usuelles pour l'analyse de la morphologie sont : la microscopie optique, la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Le MEB et MET présentent un caractère destructif, lié à la technique de préparation de l'échantillon.

Si elles donnent une idée de la structure des milieux poreux, ces techniques ne fournissent généralement pas d'informations tridimensionnelles directes, sauf pour le MEB à sonde ionique focalisée (FIB). Ce dernier utilise un faisceau d'ions focalisés, généralement du gallium, pour enlever des couches de l'échantillon et « observer » par traitement d'images toute la structure poreuse.

L'interprétation des images (2D) en série permettent de construire la morphologie 3D du système. Sans l'observation de plusieurs couches du matériau, l'interprétation de la porosité peut être faussée (cf. Figure 19).

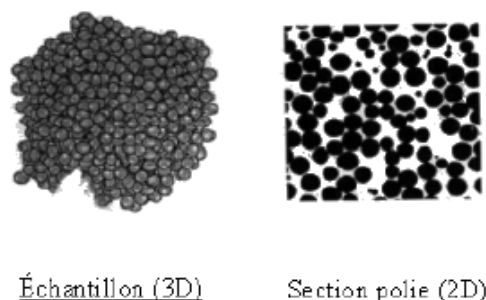


Figure 19. Représentation 3D d'un milieu poreux à partir d'une observation 2D (Jaffel 2006)

Depuis quelques années il est possible de reconstituer des images 3D en utilisant des techniques plus performantes telles que : la stéréoscopie, la microscopie optique confocale, la tomographie X, l'IRM (imagerie par résonance magnétique). Bien qu'innovantes ces techniques ont aussi des limites (Bourcier 2015).

En tomographie X, la résolution est fonction de la taille de l'échantillon. La durée d'acquisition peut être importante d'où la nécessité d'avoir des empilements stables de particules. Ceci est d'autant plus difficile pour des fortes porosités. Ainsi les appareils les plus récents (EasyTom XL 150/160-RX-solutions, France) permettent une résolution de 500 nm pour un échantillon de 1 mm de diamètre et une durée d'acquisition d'au moins 5 heures. Passer à un échantillon de 10 cm de diamètre comme un gâteau de filtration du type de ceux obtenus au laboratoire fait chuter la résolution à 6  $\mu\text{m}$  pour une durée d'acquisition de 1 heure. Accroître la durée pour gagner en résolution entraîne souvent une dégradation du rapport signal/bruit (Grenier, Duval et al. 2019). Si on considère un lit de particules de tailles comprises entre quelques microns et 50  $\mu\text{m}$ , le diamètre des pores peut s'étendre du domaine submicronique à une dizaine de microns. On ne pourra donc observer un tel empilement de particules que dans un tube millimétrique.

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est adaptée aux expériences de vélocimétrie en milieu poreux et à la visualisation de pores de taille millimétrique (Moussa-Ragueh 2011).

#### 2.2.4.2. Porosimétrie mercure et porosimètre par adsorption

La méthode consiste à faire pénétrer dans les pores ouverts un liquide ou un gaz inerte. La détermination du diamètre de pores est liée à la tension de surface du fluide, la pression d'injection et l'angle de contact, comme c'est le cas pour les modèles de capillarité de Kelvin ou de Washburn. Cette dernière est utilisée pour la porosimétrie par intrusion de mercure. Dans cette méthode le mercure est injecté dans les pores du matériau, en exerçant des pressions croissantes contrôlées. A chaque pas de pression, le volume qui pénètre dans les pores est mesuré après stabilisation grâce à la position du ménisque dans le capillaire du pénétromètre (Jaffel 2006).

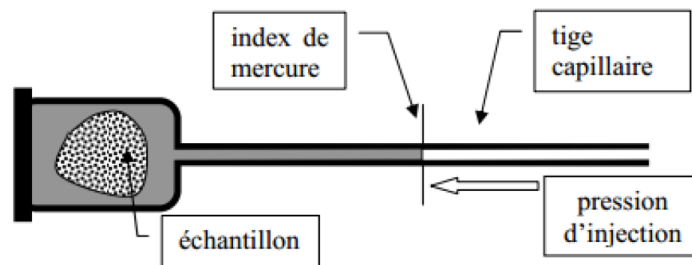


Figure 20. Représentation graphique de la mesure de porosimétrie mercure(Jaffel 2006)

L'hypothèse majeure sur la mesure est la forme cylindrique des pores. La loi de Washburn permet donc de calculer la distribution de diamètre de pores et le pourcentage de porosité totale, l'équation est :

$$D_{pores} = \frac{-4Y \cos(\theta)}{\Delta P_c}$$

Équation 27

Où,

$Y$  est la tension de surface, 0,48 N/m pour le mercure

$\theta$  est l'angle de contact entre le mercure et la surface du solide poreux, généralement 140°

$\Delta P_c$  est la pression capillaire exercée sur le liquide, en Pa (loi de Laplace)

D'autres méthodes d'adsorption utilisent des liquides organiques ou de gaz inertes comme l'azote ou l'hélium. Il est possible de lier le volume adsorbé à la surface et à la nature des liaisons, grâce à des représentations graphiques appelées isothermes d'adsorption-désorption. Les différents procédés utilisant l'adsorption de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmet et Teller, plus connus sous les initiales BET (Brunauer, Emmett et al. 1938).

#### 2.2.4.3. Techniques de champ

Ce type de mesures permet la visualisation de l'intérieur du matériau poreux sans destruction ni intrusion d'une sonde (Moussa-Ragueh 2011).

Les techniques de diffusion aux petits angles utilisent soit un rayonnement de neutrons (SANS), soit des rayons X (SAXS). Elles consistent à mesurer et analyser les modulations de l'intensité diffusée par un faisceau de rayons traversant l'échantillon. L'avantage de récupérer l'information à des angles très proches du faisceau est la possibilité de caractériser les motifs structuraux de tailles importantes et réaliser de mesures sur des milieux concentrés. L'analyse des propriétés interfaciales du matériau peut s'étendre sur des échelles allant du nanomètre au micromètre.

La résonance magnétique nucléaire (RMN), est une technique généralement utilisée pour suivre les fluides dans les pores et le confinement poreux. Le noyau le plus utilisé est le RMN du proton. Cette méthode consiste à mesurer le temps de relaxation qui correspond au temps de retour à l'équilibre du noyau après la perturbation. Le caractère poreux va modifier ce temps de retour à l'équilibre, associé aux pertes énergétiques entre les protons et le milieu environnant, et au déphasage entre protons. Plus le confinement est important, plus la relaxation est rapide.

La cryoporosimétrie RMN se base sur le fait que le point de fusion d'un liquide confiné diffère de celui d'un liquide hors confinement. La mesure de la variation de volume de l'échantillon donne alors des informations sur la distribution de la taille de pores : plus la taille de pore est faible, plus le point de solidification du liquide est bas. En utilisant des séquences d'impulsion RMN il est possible de quantifier la quantité du liquide dans les pores.

### 2.3. Formulation d'une suspension pour la mise en forme céramique

Le processus de fabrication d'une pièce céramique peut être simplifié et réduit à i) une étape de mise en forme de la pièce crue à partir d'une poudre d'intérêt et ii) un traitement thermique de frittage de la pièce. Cette dernière étape permet la densification de la céramique par élimination de la porosité et s'accompagne par conséquent d'un retrait. Pour améliorer le résultat final de ce procédé de fabrication simplifié (mise en forme + densification) dans le cas de la voie liquide, l'utilisation d'adjuvants s'avère nécessaire lors de l'étape de préparation de la suspension de coulage. Une suspension homogène (sans agglomérat ou gros grain) et stable (sans sédimentation) crée un cru peu poreux et lisse, permettant l'obtention d'un fritté sans macroporosité ou macrodéformation. Le choix des adjuvants est fonction des propriétés de la poudre, des caractéristiques à conférer à la pièce, et du procédé de mise en forme retenu. Les principaux mécanismes de fonctionnement de ces adjuvants sont illustrés sur la Figure 21.

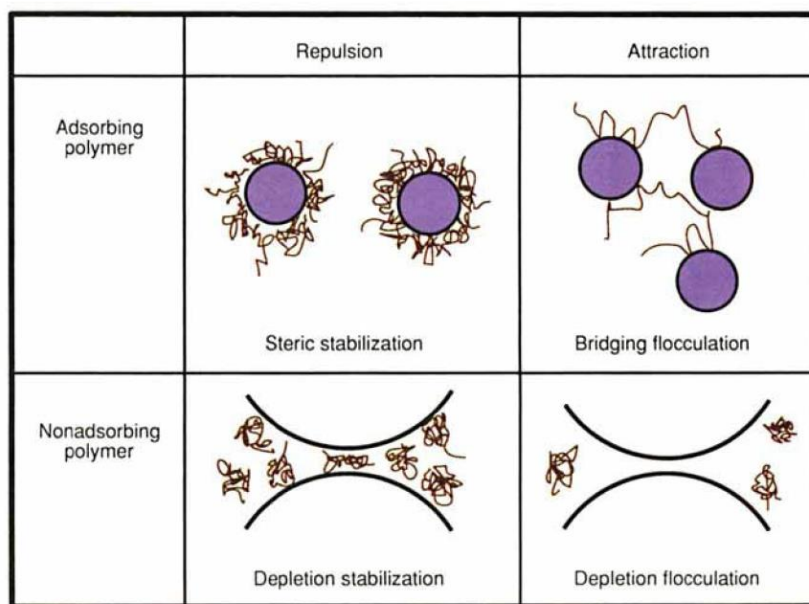


Figure 21. Représentation des possibles interactions entre les chaînes des polymères et les particules mises en suspension (Horn 1990)

Quand il s'agit de polymères simples, dissous dans un solvant adéquat, les polymères n'adhèrent pas aux particules. Dans ce cas-là, il existe deux situations : d'une part, une chaîne de polymère en solution entre les surfaces sera compressée dans un volume plus petit, diminuant l'entropie de configuration de la chaîne et augmentant ainsi l'énergie libre. Il en résulte alors une force de répulsion entre les surfaces (stabilisation par déplétion). D'autre part, le système peut perdre moins d'entropie si la chaîne de polymère est expulsée de la région située entre les surfaces (floculation par déplétion). Avec plus de chaînes de polymères en dehors de la zone entre les surfaces, il existe une différence de pression osmotique qui résulte en une force attractive (cf. Figure 21). Il y a un autre effet possible qui résulterait d'une forte adsorption à faible concentration en polymère dans un solvant appauvri, en particulier avec un polymère de haut poids moléculaire. Il est possible qu'une même molécule de polymère puisse s'adsorber sur plus d'une particule à la fois, formant ainsi un lien qui maintient les particules ensemble. Cet effet, appelé floculation par pontage, peut déstabiliser la suspension (Horn 1990). Il existe donc un point optimal à rechercher lors du choix des additifs (formulation).

Dans les voies liquides, les leviers permettant d'optimiser le procédé peuvent être (Greenwood and Kendall 1999) :

1. L'utilisation d'un dispersant pour assurer l'individualisation des particules, et d'un liant pour assurer la consistance du cru (sans l'émietter).
2. L'utilisation d'un solvant organique pour changer la tension superficielle ou la viscosité et assurer la mise en suspension (en remplacement de l'eau, usuellement utilisée).
3. L'utilisation d'adjuvants comme les plastifiants ou les lubrifiants pour améliorer le comportement rhéologique (réduction des frottements lors de la compression).
4. Eviter l'utilisation de floculants pour éviter la formation d'un cru poreux et l'obstruction des tubes d'injection.
5. Etudier le comportement rhéologique de la suspension. La formulation de la suspension peut modifier les interactions solide-liquide et solide-solide et modifier son régime d'écoulement.
6. Faire un prétraitement thermique avant le frittage (séchage + déliantage), afin de limiter les problèmes mécaniques et texturaux du produit final.

Le déliantage est un cycle thermique visant à la dégradation et à l'élimination des additifs organiques utilisés pour la mise en forme et démoulage du cru. L'avantage de la voie liquide est l'élimination d'excès d'adjuvants lors du séchage/évaporation sans décomposition thermique. En effet, un traitement thermique plus sévère pour éliminer ces adjuvants peut endommager la pièce (Su and Button 2009). En plus, pour certaines applications où la contamination de la pièce par le carbone résiduel est spécifiée dans le cahier de charges, l'élimination de ces additifs organiques peut être une étape supplémentaire de la fabrication du matériau.

### 2.3.1. Dispersants

Les particules céramiques de taille submicronique ( $<1\mu\text{m}$ ) généralement forment, dans un fluide porteur, des suspensions colloïdales. Les particules présentent une charge en surface lorsqu'elles sont en milieu aqueux. Ces charges sont dues à la chimie de surface des particules, la dissociation des ions en surface et l'adsorption d'ions de la solution. Le potentiel électrique « apparent » des particules peut être mesuré et représente la stabilité d'une suspension colloïdale : c'est ce qu'on appelle le potentiel zêta ( $\zeta$ ).

Les dispersants sont classés selon leur mécanisme d'action, une possible division peut être : la dispersion électrostatique, la dispersion stérique et/ou la dispersion électrostérique.

La dispersion stérique est généralement due à l'adsorption d'une ou plusieurs chaînes de polymère plutôt longues et/ou encombrantes qui forment une couche autour de la particule. Selon l'affinité relative du polymère avec la surface et le milieu suspendant, l'épaisseur de la couche de dispersant peut empêcher, de par l'espace qu'elle occupe, le rapprochement des particules, ce qui stabilise l'état dispersé (Loiseau, Doerr et al. 2003). Le plus souvent des polymères en structure de peigne sont utilisés, tel que schématisé sur la Figure 22. Sur ce schéma, la chaîne principale en bleu est un acide polycarboxylique, les chaînes latérales en vert et rouge peuvent comprendre des chaînes, plus ou moins longues, de polyéthylène glycol et de polymères ioniques (polyélectrolytes). L'intérêt d'ajouter plusieurs polyélectrolytes sur les chaînes latérales est d'ajouter une contribution électrostatique pour assurer une dispersion maximale. Les dispersants stériques les plus rencontrés sont les super-plastifiants pour ciments (Ezzat, Xu et al. 2019).

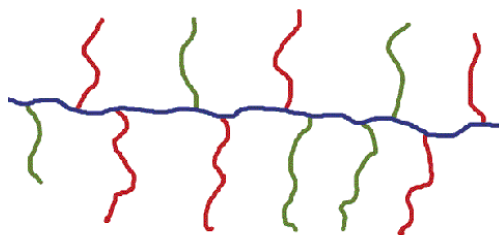


Figure 22. Représentation schématique de la structure d'un copolymère en peigne. La chaîne principale est un acide polycarboxylique. Les chaînes latérales peuvent comprendre des chaînes de polyéthylène glycol et de polymères ioniques (polyélectrolytes).

La dispersion électrostatique consiste à augmenter la valeur absolue du potentiel zêta des particules chargées, afin d'accroître les forces de répulsion et ainsi pouvoir stabiliser la suspension, c'est-à-dire prévenir la floculation sur un temps un temps suffisamment long. Communément, des valeurs de  $\pm 40\text{mV}$  ou supérieures assurent une bonne stabilité (Larsson, Duffy et al. 2012). Pour cela des polyélectrolytes sont utilisés, ces derniers sont des polymères qui disposent de chaînes courtes contenant des groupements chargés. Les dispersants purement électrostatiques, les plus efficaces, sont les polystyrènes sulfonates (Hidber, Graule et al. 1997). Leur structure contient un cycle styrène, qui ne permet pas ou peu de changement de conformation, minimisant ainsi la dispersion stérique pour privilégier la dispersion électrostatique.

Pour la dispersion électrostatique, les contributions des deux mécanismes précédents s'ajoutent. Le polyélectrolyte vient s'adsorber en surface de la particule, et ses chaînes, selon leur affinité avec le milieu, vont plus ou moins être libres de prendre des configurations minimisant leur énergie libre, tout en libérant leurs ions électrolytiques (Palmqvist, Lyckfeldt et al. 2006). Les polyélectrolytes les plus souvent rencontrés dans la littérature sont les acides polycarboxyliques, les polyphosphates, les polyphosphonates et les polyacrylamides. L'étude bibliographique indique une efficacité plus élevée pour les acides polyacryliques pour un grand nombre de céramiques (Tari, Ferreira et al. 1998). Leur efficacité est de plus améliorée lorsqu'ils sont ajoutés sous forme de sels anioniques comprenant des ions ammoniums quaternaires ou des métaux alcalins (K, Na).

### 2.3.2. Liants

Les liants sont des additifs utilisés pour améliorer la tenue mécanique de la pièce crue. En créant des ponts entre les particules de céramique, ils permettent de renforcer la cohésion de l'empilement granulaire. Ce sont plutôt des polymères à haute masse moléculaire : les ramifications de la chaîne et la densité de groupes d'ancrage sont suffisantes pour assurer l'adsorption sur plusieurs sites d'une même particule, ainsi que sur plusieurs particules à la fois, créant un réseau tridimensionnel structuré (Nylander, Samoshina et al. 2006).

Les liants doivent pouvoir être éliminés efficacement et à des températures suffisamment basses lors de l'étape dite de « déliantage », pour ne pas polluer chimiquement la pièce frittée. Un autre aspect à prendre en compte dans le choix du liant est l'évolution induite sur la viscosité et les propriétés rhéologiques de la phase liquide (Otsubo 1995). Ce changement de comportement est dû à la structure de ces polymères à chaîne longue. Lorsque la chaîne principale est longue, l'influence du liant est suffisante pour augmenter significativement la viscosité de la phase liquide. En revanche, à masse molaire égale, une chaîne ramifiée ou repliée sur elle-même (lorsqu'elle a peu d'affinité avec le milieu) aura une sphère d'influence moindre et l'augmentation de la viscosité sera plus limitée (Su and Button 2009). Dans le cas de liants aqueux, le fluide peut passer d'un comportement newtonien à pseudoplastique<sup>2</sup>. Lorsque la phase liquide contenant le liant est soumise à une contrainte mécanique, les chaînes du liant ont tendance à s'aligner pour faciliter l'écoulement. En revanche, dès l'arrêt de la contrainte, elles reprennent leur conformation initiale. Ce comportement rhéologique du liant, confère à la pâte la capacité de s'écouler sous le cisaillement engendré par le procédé. Une courbe d'écoulement (viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement) s'avère donc nécessaire pour connaître ce seuil d'écoulement.

### 2.3.3. Analyse de la stabilité d'une suspension constituée des particules microniques (>1 $\mu\text{m}$ )

Les suspensions, sont instables dans le temps, principalement du fait des différences de densité entre les phases continues et dispersées. L'objectif de l'ingénieur de développement du produit est de connaître la durée durant

---

<sup>2</sup> Un fluide est dit newtonien si sa viscosité ne dépend pas de la contrainte mécanique qui lui est appliquée (dans un domaine donné). Un fluide est dit pseudo plastique (ou rhéofluidifiant) lorsque sa viscosité diminue sous l'effet d'une contrainte mécanique

laquelle sa proposition technologique peut être utilisée (vie utile du produit). La formulation d'une suspension céramique doit rester « stable » lors du stockage et du transport, pour assurer que lors de la mise en forme, le cru gardera la caractéristique de dispersion homogène de particules. Une suspension stable générera un cru uniformément poreux, adéquat pour le frittage final de la pièce.

La plupart des formulations subissent une séparation de phases, par sédimentation, due à la différence de densité de constituants. Pour le cas des suspensions concentrées (sauf pour les suspensions colloïdales qui suivent le mouvement brownien), la gravité peut être suffisante pour une séparation solide-liquide. La contrainte de cisaillement exercée sur le fluide lors de l'injection dans la chambre de mise en forme peut augmenter cette division de phase et la ségrégation des particules, laquelle sera fonction aussi du caractère polydispense de la population. Afin de prévoir la stabilité des formulations, des tests accélérés permettent la séparation de phase à une forte contrainte et ensuite une extrapolation aux conditions réelles peut s'effectuer.

Traditionnellement, les deux techniques de tests accélérés les plus simples pour l'analyse de la stabilité des mélanges, sont la mise en haute température et la séparation par centrifugation (Bröckel, Meier et al. 2013).

Avec l'augmentation de la température, la viscosité du système décroît et les forces de cohésion qui maintenaient stable le mélange se perdent, accélérant la séparation des phases. Une des suppositions les plus courantes pour analyser la stabilité des émulsions qui suivent la loi d'Arrhenius, est que si le système supporte une température de 50°C pendant un mois, ce système pourra supporter les températures ambiantes pour plus d'une année. Pour les systèmes solide-liquide, les forces de séparation mécaniques accélérées sont plus adéquates pour l'analyse de stabilité (Bröckel, Meier et al. 2013). Nous en énonçons deux, la centrifugation et les contraintes rhéologiques.

### 2.3.3.1. Centrifugation

Lors de la sédimentation statique d'une suspension formulée, la séparation peut être décrite par l'observation de deux profils qui séparent trois phases : (i) une phase liquide surnageante claire (ii) une phase opaque intermédiaire constituée des particules solides encore dispersées dans le liquide par action de l'adjuvant, (iii) et dans le fond un lit de particules décantées. Sous l'accélération centrifuge la suspension peut se comporter différemment. A faible accélération cette phase opaque intermédiaire peut encore s'observer. En revanche, sous une forte accélération un seul profil de décantation se distingue. L'utilisation d'une photo-centrifugeuse, comme celle décrite dans la Figure 11 permet le suivi de la décantation en fonction de la transmittance, ainsi la stabilité de la suspension sera fonction du niveau de clarification (Detloff, Sobisch et al. 2013). Le concept d'indice d'instabilité permet de donner un critère plus pertinent aux suivi de cette clarification :

Reprenons le concept de la hauteur de décantation dans une centrifugeuse,  $R_p - R_m$  et transposons-le à un profil de transmittance  $T_{r_i} - T_{r_m}$  :

$$T_{r_i}^{diff} = T_{r_i} - T_{r_m}$$

Équation 28

Où,

$T_{r_m}$  est la transmittance pour la première observation, lié au premier profil de séparation (à  $t=0$  et très proche du ménisque)

$T_{r_i}$  est la transmittance de chaque observation, le profil de clarification à un instant donné

La clarification totale est calculée comme la somme de chaque profil de décantation, soit une accumulation de  $T_{r_i}^{diff}$  :



$$\Delta T_{r_i} = \sum_{R_m}^{R_i} T_{r_i}^{diff}$$

Équation 29

En sachant que la transmittance maximale dans une photo-centrifugeuse est de 90%, une clarification maximale peut se calculer :

$$\Delta T_{r_{max}} = (90 - T_{r_1}^{diff})(R_{final} - R_m)$$

Équation 30

L'indice d'instabilité sera donc le rapport entre la transmittance de la clarification à chaque profil de décantation, sur la transmittance de la clarification maximale :

$$\text{Indice d'instabilité} = \frac{\Delta T_{r_i}}{\Delta T_{r_{max}}}$$

Équation 31

L'indice d'instabilité compare l'aire maximale de la courbe, au calcul de l'intégrale par la somme des valeurs discrètes. La valeur de l'indice d'instabilité sera comprise entre 0 et 1. Plus la valeur est proche de l'unité, moins la suspension est stable et plus la formulation proposée sera inadéquate, indiquant que les adjuvants utilisés devraient être changés pour assurer la stabilité de la suspension.

### 2.3.3.2. Contraintes rhéologiques

L'ajout des adjuvants crée dans la suspension un système élastique (en pseudo-équilibre). Dans ce système, les particules, qui par gravité essayent de bouger vers le fond du récipient, exercent une contrainte de cisaillement individuelle sur le fluide (généralement inférieure à 0,1 Pa). A faible cisaillement, il est recommandé que la valeur de la viscosité soit la plus haute possible pour maintenir le pseudo-équilibre de la suspension formulée. Une courbe du profil de décantation en fonction de la viscosité peut être un bon indice du choix de l'adjuvant (Bröckel, Meier et al. 2013).

Cependant, lors du transport, la suspension ne subit pas seulement la contrainte de la chute des particules, mais aussi le cisaillement lié aux frottements du fluide aux parois de la canalisation et lors de l'injection à l'accélération locale créée par la réduction subite de la section de l'écoulement. L'utilisation d'une technique rhéologique, comme les tests rotationnels, permet non seulement l'évaluation de la formulation au repos, mais aussi de faire un suivi de son comportement en fonction de la contrainte de cisaillement.

Dans un rhéomètre rotationnel, la contrainte appliquée  $\sigma_{xy}$  provoque une déformation  $\gamma$ . Le liquide n'arrête cependant pas de se déformer avec le temps. Le taux de cisaillement qui est la dérivée de la déformation en fonction du temps ( $\dot{\gamma}$ ), semble plus pertinent pour comprendre le niveau de déstructuration de la suspension. Le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement  $\sigma_{xy}$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , est la viscosité apparente, laquelle est aussi fonction de la structuration interne du matériau  $\mu(\dot{\gamma})$  :

$$\sigma_{xy} = \mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$$

Équation 32

Afin de relier l'évolution de la viscosité à sa structure macroscopique, le modèle de Herschel-Bulkley (Huang 2007) classiquement utilisé avec les suspensions céramiques, permet d'établir la relation entre la viscosité apparente et son état de structure. Il fait apparaître 3 paramètres :



- Une contrainte seuil  $\sigma_{xy_0}$  à partir de laquelle le fluide commence à s'écouler (si la contrainte appliquée est inférieure, le matériau se comportera comme un solide),
- L'indice d'écoulement  $p$  qui permet de reconnaître l'évolution de la viscosité sous le cisaillement. Si la viscosité du matériau augmente sous cisaillement il est considéré rhéoépaississant ( $p > 1$ ), en revanche si la viscosité du matériau diminue en fonction de la contrainte il est appelé rhéofluidifiant ( $p < 1$ ), ou simplement si l'évolution de la viscosité est linéaire ( $p = 1$ ) il s'agit d'un fluide newtonien,
- Le coefficient de consistance  $b$  qui représente l'évolution cinétique de la structure du matériau. Plus il augmente, plus rapidement le fluide évoluera sous le cisaillement.

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xy_0} + b\dot{\gamma}^p$$

Équation 33

La Figure 23 présente les caractéristiques d'un matériau thixotrope modèle, graphiquement représentées par la méthode de la boucle thixotropique. Cette approche consiste à appliquer successivement une rampe de taux de cisaillement croissante suivie d'une rampe décroissante. Ainsi, il y aura deux courbes d'écoulement à analyser. Quand les deux courbes d'écoulement ont une allure différente, elles constituent une boucle d'hystérésis et la surface entre elles représente l'étendue des effets thixotropes. Notons que l'on peut ainsi vérifier que les viscosité initiale et finales sont similaires, ce qui traduit que la suspension est retournée dans le même état de dispersion au repos.

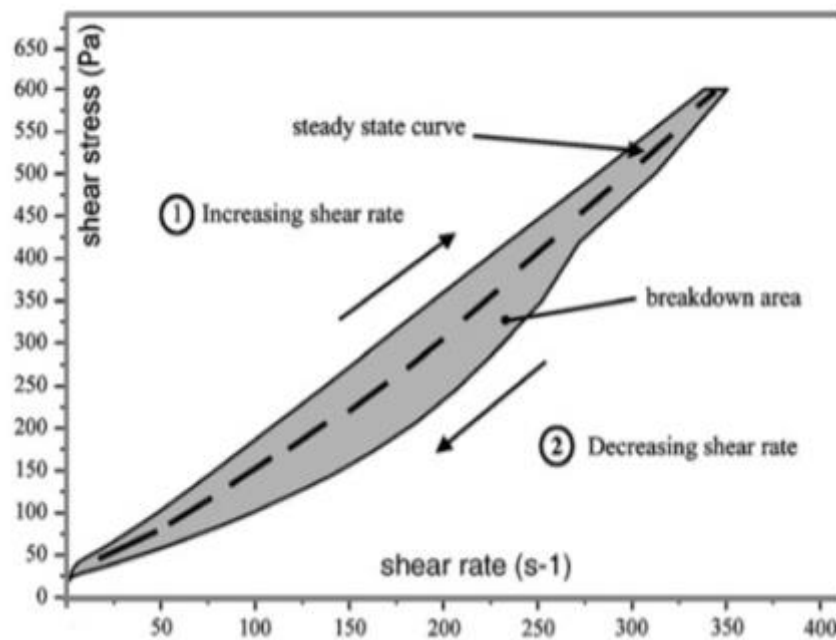


Figure 23. Représentation graphique de la boucle thixotropique d'un matériau modèle pour la mise en évidence du phénomène de déstructuration-structuration cherché. D'après (Thiene 2018)

## 2.4. Caractérisation d'un cru

En termes de qualité du produit et afin de faire un lien entre les paramètres de production et la qualité de l'objet obtenu. Une caractérisation des dimensions du cru permet son évaluation vis-à-vis de la géométrie finale souhaitée et une caractérisation de sa résistance mécanique permet d'évaluer son aptitude au transport vers les étapes ultérieures de densification ultime.

### 2.4.1. Mesure des cotes par profilomètre laser

Cet équipement est appelé ainsi du fait à son déplacement qui collecte des données de hauteur (ou de diamètre) le long d'une ligne laser plutôt qu'en un point. Le balayage sur toute la hauteur de la pastille détermine un diamètre moyen à partir d'un grand nombre de mesures (autour de 500). Pour plus de précision un second balayage peut s'effectuer en pivotant la pastille de 90° sur son axe de symétrie. La Figure 1Figure 24 présente la méthode classique de mesure par profilométrie laser :

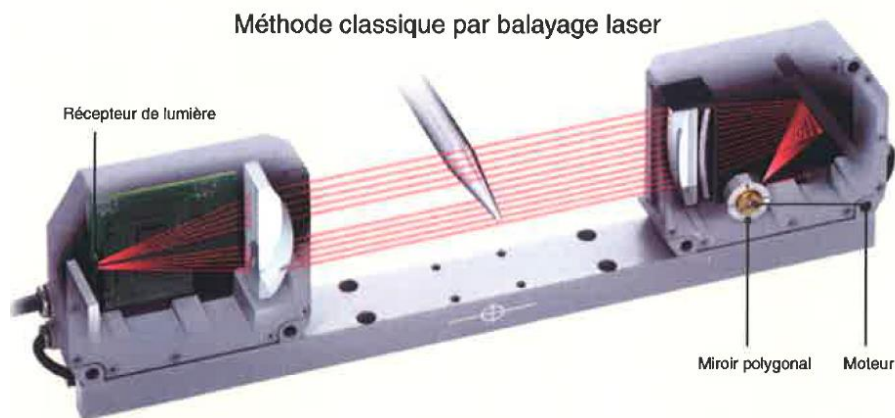


Figure 24. Schéma du principe de mesure dans un profilomètre laser

Dans la représentation Figure 24 le faisceau laser est projeté sur un miroir polygonal rotatif, la lumière réfléchie balaye la plage de mesure puis pénètre dans le récepteur. Une valeur mesurée telle qu'un diamètre extérieur est déterminée en mesurant la différence de synchronisation entre les zones claires et sombres créées par le balayage du faisceau laser.

### 2.4.2. Mesure des cotes des pastilles par traitement d'images

Les profilomètres sont à leur origine dotés d'une pointe très fine qui lit (par exemple) l'altitude lorsqu'on la déplace le long de la surface. Ce principe est toujours très utilisé, mais il est aujourd'hui complété par nombre de dispositifs optiques.

Afin de mieux prendre en compte les potentiels défauts liés au démoulage et au séchage, nous présentons un équipement de mesure de cotes par traitement d'images. L'équipement effectue une course dans le plan XY et dans l'axe Z. Au moyen d'un capteur de lumière blanche, il effectue un traitement d'images sur des observations prises sous différents angles de l'échantillon.

La Figure 25 montre la vue de dessus de la pastille et schématise le protocole de mesure. La caméra reconnaît une partie du bord de la pastille par analyse des niveaux des gris, ensuite l'équipement place des points de référence à la périphérie pour tracer le périmètre de la pastille. Au moment de revenir sur le premier point de

référence tracé, il a déjà construit un cercle sur lequel il calcule le rayon de la pièce et place le centre de la pastille. La hauteur est déterminée comme la différence entre la distance de la caméra focalisée sur la pastille et la distance de la caméra focalisée sur le point référence de la vitre. Chaque zone verte dans la Figure 25 est un nuage de points qui permet la détermination de 37 hauteurs, 36 dans la périphérie de la pastille et 1 dans le centre. A la fin de l'analyse, un diamètre moyen, un diamètre maximal, un diamètre minimal et une hauteur moyenne sont fournies par l'appareil.

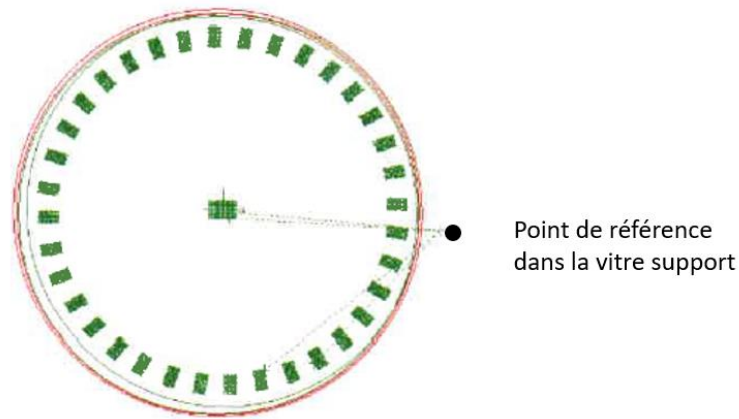


Figure 25. Vue de dessus de la pastille avec les 37 zones de mesure de sa hauteur. Les lignes pointillées entre chaque zone et le point référence sur la vitre font référence au protocole de mesure

#### 2.4.3. Mesure de résistance mécanique pour des crus considérés fragiles

Au sein d'une pièce coulée, le contact interparticulaire permet la consistance du milieu constitué. Par souci de simplicité, ces éléments de contact seront considérés dans le cas où le milieu granulaire 2D est composé d'un ensemble de disques de différents diamètres. Son extension à un ensemble de sphères 3D présente quelques complications supplémentaires liées aux degrés de liberté en rotation. L'évaluation la plus simple de la tenue mécanique d'un cru est la compression axiale. Cependant, les matériaux fragiles soumis à une contrainte axiale sont en général détruits avant d'avoir obtenu les informations sur leur comportement élastique en déformation.

Le test diamétral de résistance mécanique en compression, couramment appelé « test brésilien » est un essai de compression transversale (CT). Le principe est d'écraser l'échantillon cylindrique entre deux mors d'une machine de traction-compression. Il est montré grâce à la Figure 26. Pour un matériau isotrope, il se développe au sein du matériau une contrainte de traction  $\sigma_{CT}$  dans la direction perpendiculaire au chargement (échantillon couché) :

$$\sigma_{CT} = \frac{2 F_{CT}}{\pi D_{cru} e}$$

Équation 34

Où,

$F_{CT}$  est la force de compression transversale appliquée (N)

$D_{cru}$  est le diamètre de la pastille démoulée (m)

$e$  est l'épaisseur de l'échantillon, dans notre cas la hauteur de la pastille (m)

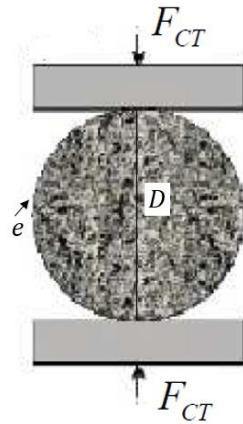


Figure 26. Schéma de principe de l'essai de compression transversale

C'est un essai complexe dans le sens où les champs de contrainte et de déformation ne sont pas homogènes dans l'échantillon. L'Équation 34 est en effet valide lorsque le contact de chargement se fait sur une zone plate de faible dimension. De même, le rapport  $e/D_{cru}$  joue un rôle majeur car il influence la rapidité de la rupture, une pastille très haute (épaisseur) a une rupture importante car plus de surface comprimée, condition à éviter pour les matériaux fragiles, possible avantage pour notre rapport  $e/D_{cru}$  d'environ 1.

Ce type de test a été choisi car il permet d'estimer la limite d'élasticité d'un matériau fragile, avec cette géométrie de pastille. Les tests de traction ou de compression simple conduisent à des ruptures précoces, en raison des vecteurs de contraintes qui s'y développent. Ce test est utilisé pour mesurer la contrainte à la rupture de comprimés pharmaceutiques par exemple les travaux de Juban et al. (Juban, Briancon et al. 2017).

## 2.5. La filtration : un cas particulier d'écoulement en milieu poreux

Dans le domaine du coulage sous pression, la suspension est chargée en particules solides (avec une interaction forte entre elles créée par l'addition d'adjuvants), de sorte que l'écoulement peut être considéré comme une seule phase. Les particules ou agrégats sont uniformément dispersées et se déplacent avec le liquide comme un milieu homogène équivalent. En outre, l'écoulement est supposé unidirectionnel.

Bien que l'écoulement d'une suspension concentrée soit considéré comme un écoulement idéal (avec notamment une réparation homogène des phases), l'analyse de la séparation solide-liquide est compliquée car l'interaction interparticulaire provoque des variations difficiles à prévoir. Nous allons donc démarrer l'analyse de la séparation solide-liquide, pour l'étude de faisabilité du procédé de coulage sous pression, par une modélisation de l'écoulement de la phase liquide seule dans le gâteau déjà constitué.

Dans le milieu poreux on supposera que les particules sont immobiles et n'ont donc pas de mouvement relatif les unes par rapport aux autres et que le fluide chemine dans les interstices laissés libres par le solide, contrairement à la filtration où le gâteau se construit à mesure de l'écoulement de la suspension (avec arrêt de particules solides). Les écoulements en milieu poreux sont la base théorique de l'étude de la filtration, et sont donc introduit dans cette section au préalable à la filtration.

### 2.5.1. Introduction aux écoulements en milieu poreux : loi de Darcy

Ce paragraphe définit les principales relations mises en jeu lors des écoulements au sein d'un milieu poreux. En effet, les lois de la filtration sur support, discutées par la suite, sont obtenues à partir de loi de Darcy. Cette équation empirique (dont l'Équation 35 donne une forme différentielle, directement applicable à la filtration), indique une relation linéaire entre le débit du liquide et la perte de pression par frottement à la traversée d'un lit poreux de longueur  $z$ .

$$\frac{dV_L}{dt} \frac{1}{A} = \frac{k}{\mu} \frac{\partial P_L}{\partial z}$$

Équation 35

Le coefficient de proportionnalité définit la perméabilité  $k$  qui représente l'aptitude du milieu à se laisser traverser par un fluide, c'est une propriété propre à ce milieu poreux. L'unité historique est le Darcy. Un Darcy vaut  $10^{-12} \text{ m}^2$  et représente la perméabilité d'un cube de 1 cm de côté traversé par un fluide de viscosité  $10^{-3} \text{ Pa.s}$  (1 cP) ayant un débit de  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  sous une différence de pression d'une atmosphère.

Différentes approches ont été proposées pour estimer la perméabilité. Bourcier (Bourcier 2015) propose un brève revue des différents modèles de perméabilité existants. Nous allons garder deux des plus importants pour leur analyse. Un modèle basé sur l'analogie avec l'écoulement dans un faisceau de capillaires (Kozeny Carman) et un modèle basé sur l'analogie avec la sédimentation homogène (Brinkman).

#### 2.5.1.1. Modèle de perméabilité de Kozeny-Carman

La loi de Poiseuille décrit l'écoulement laminaire d'un liquide visqueux dans une conduite cylindrique. Cette relation exprime la perte de charge par frottement pariétal à la traversée de la conduite, en fonction de la vitesse du fluide, de sa viscosité, de la longueur et du diamètre de la canalisation :

$$\Delta P_c = \Delta P = \frac{32\mu u_c Z_c}{d_c^2}$$

Équation 36

Où,

$Z_c$  est la longueur du capillaire (m)

$u_c$  est la vitesse d'écoulement dans le capillaire (m/s)

$d_c$  est le diamètre du capillaire (m)

Kozeny (Kozeny 1927) propose de modéliser la perméabilité d'un lit des particules par analogie avec un faisceau de pores cylindriques de diamètre identique. Le milieu poreux est assimilé à un solide traversé par un faisceau de capillaires de même volume que le volume poreux total et de même surface interne que la surface des grains du lit (i.e. l'ensemble des capillaires offre la même perte de charge que le milieu poreux) (cf. Figure 27). Avec ces hypothèses, il obtient l'expression suivante pour la perméabilité connue sous le nom de relation de Kozeny-Carman :

$$k = \frac{1}{S^2 h_k} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

Équation 37

$S$  est la surface spécifique par unité de volume des particules, i.e le rapport de l'aire d'une interface à un volume. Si on suppose que les grains sont sphériques :

$$S = \frac{A_{particule}}{V_{particule}} = \frac{\pi D_p^2}{\frac{1}{6} \pi D_p^3} = \frac{6}{D_p}$$

Équation 38

Ou pour une population de sphères :

$$S = \frac{6}{D_{32}}$$

Équation 39

Avec,

$D_{32}$  le diamètre de Sauter (m)

La surface spécifique est l'interface par unité de volume pour le transfert de quantité de mouvement. Pour un lit constitué de particules pleines (sans porosité interne), elle représentera ainsi la surface mouillée qui est directement liée au frottement avec le fluide traversant le milieu poreux. En reprenant l'Équation 37,

$h_k$  est la constante de Kozeny (Kozeny 1927), qui propose que,

$$h_k = 2\xi\tau^2$$

Équation 40

Où,

$\xi$  : coefficient de circularité des pores (forme des sections transversales des capillaires)

$\tau$  : tortuosité (rapport entre la longueur des pores et la distance effective parcourue par un fluide dans les pores)

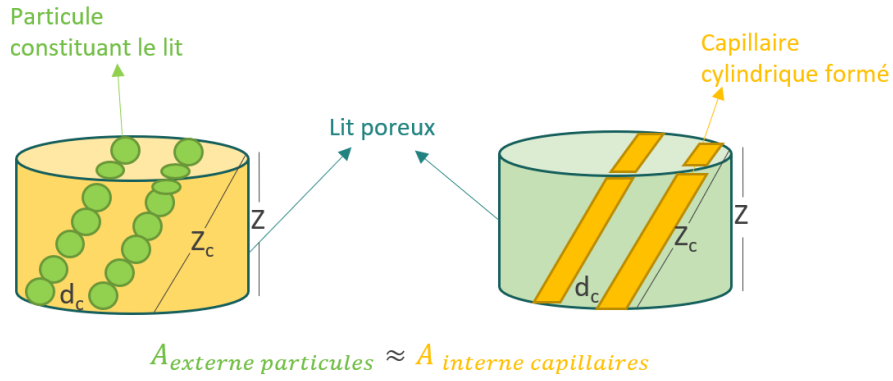


Figure 27. Description graphique du modèle de Kozeny-Carman

Si  $Z$  représente la longueur du milieu poreux, il est possible de remarquer que la longueur des capillaires est supérieure ( $Z_c > Z$ ). Le facteur de tortuosité peut alors être introduit comme suit :

$$\tau = \frac{Z_c}{Z} \approx \frac{\pi}{2} \rightarrow Z_c = \tau \cdot Z$$

Équation 41

Cette constante  $h_k$  a une valeur comprise entre 4 et 5 (Carman 1937) pour des lits de sphères de porosité allant de 0,3 à 0,6. Dans ce cas l'expression de la perméabilité, Équation 37, devient :

$$k \approx \frac{D_p^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

Équation 42

### 2.5.1.2. Modèle de perméabilité de Brinkman

En reprenant le bilan des forces à l'équilibre dans le régime de Stokes énoncé pour l'Équation 4, Brinkman (Brinkman 1947) a mis en évidence que la force de trainée d'une particule sphérique dans un essai en écoulement gêné est supérieure à celle d'une particule isolée dans le fluide ;

$$F_D = 3\pi\mu D_p u \left( 1 + \zeta + \frac{\zeta^2}{3} \right)$$

Équation 43

$\zeta$ , est un coefficient empirique qui lie la fraction volumique de solide à la perméabilité, déterminé par une régression expérimentale.

La vitesse superficielle du liquide dans un essai de particules de compacité  $\varepsilon_s$ , peut donc se définir selon:

$$u = \frac{2D_p^2}{9} \left[ \frac{1}{\varepsilon_s} + \frac{3}{4} \left( 1 - \sqrt{\frac{8}{\varepsilon_s} - 3} \right) \right] \frac{\Delta P}{\mu z}$$

Équation 44

Par analogie entre cette relation et la loi de Darcy, la perméabilité peut être exprimée ainsi :

$$k = \frac{2D_p^2}{9} \left[ \frac{1}{(\varepsilon_s)} + \frac{3}{4} \left( 1 - \sqrt{\frac{8}{(\varepsilon_s)} - 3} \right) \right]$$

Équation 45

Ce modèle a été revisité par Happel et al. (Happel and Brenner 1983). Les auteurs ont analysé la décantation de particules sphériques dans un cylindre. Avec ce dispositif, les particules peuvent être suivies individuellement, mais elles interagissent entre elles et avec les parois du cylindre. Les auteurs ont établi la relation suivante entre la perméabilité et la compacité :

$$k = \frac{2D_p^2}{9} \frac{6 - 9(\varepsilon_s)^{0,33} + 9(\varepsilon_s)^{1,67} - 6(\varepsilon_s)^2}{\varepsilon_s(3 + 2(\varepsilon_s)^{1,67})}$$

Équation 46

### 2.5.1.3. Limites de deux modèles de perméabilité

Compte tenu des nombreuses hypothèses des modèles présentés (tortuosité constante, porosité uniforme, écoulement laminaire dans un capillaire / écoulement de Stokes), il est important de connaître les conditions opératoires pour faire le choix du modèle le plus adapté. Il est surtout indispensable de faire de mesures de perméabilité et de les comparer aux valeurs théoriques calculées à partir des modèles.

Comme le rapportent Lin et Keller (Lin and Kellett 1998), l'équation de Kozeny-Carman (Équation 37) ne peut être appliquée que dans certaines situations limites. Cette équation a été déterminée, et donc limitée aux conditions suivantes : (i) Aucun pore n'est bouché. (ii) Les pores sont distribués au hasard. (iii) Les pores sont de taille raisonnablement uniforme. (iv) La porosité n'est pas trop élevée. Comme le rapportent Lange et Miller (Lange and Miller 1987), les modèles de perméabilité basés sur le diamètre des particules présentent systématiquement des valeurs bien supérieures aux valeurs mesurées. D'autres expressions reliant la perméabilité ( $k$ ) au diamètre de particules ( $D$ ) sont disponibles dans la littérature. Lin et Kellett (Lin and Kellett 1998) fournissent certaines de ces expressions. Néanmoins l'Équation 37 reste largement utilisée dans la littérature pour des suspensions de particules submicroniques. Enfin, pour des particules nanométriques dispersées en suspension et filtrées à haute pression (>20 bars) à l'aide d'un piston mécanique, Hirata et Tanaka (Hirata and Tanaka 2008) discutent du modèle de Kozeny-Carman, concluant que ce modèle est applicable en début de filtration.

Happel démontre que le modèle de Brinkman peut s'utiliser aussi bien pour des systèmes dilués que concentrés, mais en sachant que les corrélations proposées par Brinkman ont été calculées empiriquement, son modèle ne peut pas être regardé comme une solution mathématiquement rigoureuse. Quand la porosité du milieu est de 1/3, nous pouvons confirmer grâce à l'Équation 44 que le calcul de la perméabilité par le modèle de Brinkman tend vers zéro, ce qui implique non-écoulement dans le milieu (Happel and Brenner 1983).

De même, Happel discute la valeur de la constante de Kozeny pour différents systèmes dans lesquels les particules sont gênées entre elles et par les parois d'un ou plusieurs cylindres. En utilisant un rayon hydraulique pour différentes configurations spatiales, telles que l'écoulement parallèle et perpendiculaire aux cylindres, il propose de lier la constante de Kozeny à la fraction de vide (porosité) pour démontrer que la valeur de  $h_k$  peut varier selon les frontières définies. La Figure 28 présente l'évolution de  $h_k$  en fonction de la porosité du lit pour 5 configurations différentes. Les configurations d'Emerseiben et de Sparrow and Loeffler sont des propositions analytiques pour un écoulement parallèle à des cylindres circulaires de rayons égaux formant entre eux, un carreau, un triangle ou un triangle d'angles droits. Pour des empilements de solide compressibles, la valeur de  $h_k$  peut être ainsi corrigée, mais pour une porosité entre 0,4 et 0,7, la valeur constante de 5 induit une erreur négligeable. Pour des valeurs supérieures de porosité la constante de Kozeny diverge, et pour des valeurs inférieures la résolution peut être impossible (Happel and Brenner 1983).



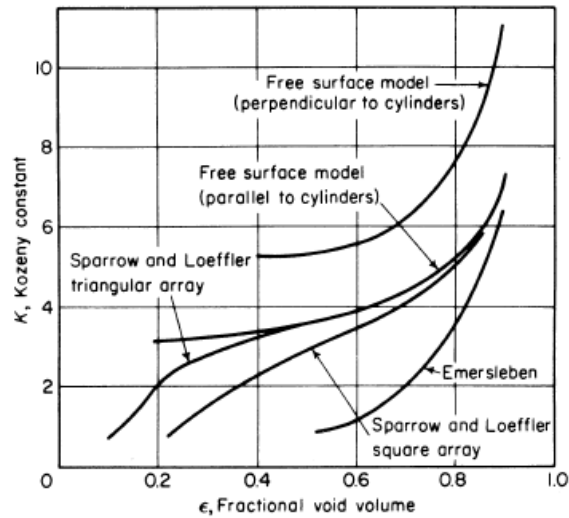


Figure 28. Valeur de la constante de Kozeny en fonction de la porosité du milieu constitué (Happel and Brenner 1983)

Veerapaneni en 1996 (Veerapaneni and Wiesner 1996) a analysé numériquement l'hydrodynamique des agglomérats sphériques fractals. Il analyse les deux modèles (Kozeny-Carman et Brinkman) et il démontre que pour une seule dimension fractale, la perméabilité augmente avec le rayon de l'agglomérat. Quand la dimension fractale augmente l'écoulement à travers l'agrégat est très limité. La pertinence de ces modèles pour la modélisation de la perméabilité d'un lit d'agglomérats est approuvée pour les dimensions fractales adéquates, car la rugosité de la surface des agglomérats peut également avoir un effet important sur le frottement lors de l'écoulement.

Finalement, si lors de l'utilisation du modèle de Kozeny-Carman, la valeur de  $h_k$  est fixée, il n'y a pas de correction liée à l'évolution de la porosité et/ou de la tortuosité. Il serait ainsi intéressant de lier la porosité volumique  $\epsilon$  d'un amas de particules au diamètre et/ou le facteur de forme moyen de la population pour avoir une seule variable due à la caractérisation des particules. Tiller et Tsai (Tiller and Tsai 1986) ont proposé un graphe empirique qui lie la taille, la forme externe et l'agglomération des particules à la porosité du lit. Les floccs de diamètre inférieur au micron forment un lit de porosité de 0,9. Les particules irrégulières sont différenciées des sphères à partir de 10 microns et leur lit a une porosité proche de 0,6. Yu et Standish (Yu and Standish 1993), à partir d'une relation entre le diamètre de pore équivalent d'un empilement de particules sphériques et le diamètre de pore d'un lit de particules allongées proposent une équation qui corrige la porosité initiale (à une contrainte nulle) du lit en fonction de la sphéricité moyenne des particules.

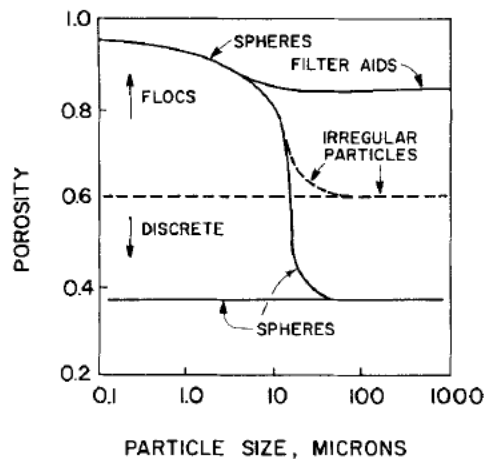


Figure 29. Variation de la porosité du lit en fonction de certains paramètres des particules en suspension (Tiller et Tsai 1986)

### 2.5.2. Description de la Filtration

La filtration consiste à réaliser une séparation entre une phase liquide et une phase solide. Le produit valorisé peut être soit la phase liquide (notamment cas du retraitement des eaux) soit la phase solide, ce qui est le cas dans le cadre de ces travaux. La filtration sur support est explicitée ici. Un cycle de filtration industriel typique, peut se décomposer suivant 6 étapes :

1. Formation des premières couches : une pression est appliquée sur la suspension, les premières particules de solide sont plaquées sur le media filtrant. L'orientation de la construction du gâteau se produit. C'est dans cette étape que les particules les plus fines risquent d'obstruer le media filtrant (ou support), l'interaction avec le média filtrant peut-être importante si les particules ont une énergie de surface importante, comme pour le cas des suspensions formulées (utilisation d'adjuvants).
2. Formation du gâteau : le solide recouvre entièrement le media filtrant, la perte de charge due au gâteau augmente progressivement. Dès que le milieu poreux est homogène, la perte de charge se stabilise.
3. Réarrangement : il se produit si le temps d'application de la pression est suffisamment long. L'écoulement du liquide et la compression excessive provoquent des contraintes qui réarrangent le lit. Dans ces conditions, la diminution de porosité provoque une diminution de la perméabilité du milieu poreux.
4. Drainage : dans certains cas, quand la suspension est filtrée, le liquide restant dans le milieu poreux peut être éliminé en provoquant un écoulement d'air dans le gâteau construit. Le drainage permet de réaliser un pré-séchage qui réduit l'humidité du produit final.
5. Débâtissage : le gâteau est séparé du support de filtration et du média filtrant par une action mécanique et/ou une action pneumatique. Opération appelée démoulage pour d'un procédé de mise en forme.
6. Nettoyage : le support de filtration est nettoyé pour éviter l'accumulation de particules fines avant de commencer le cycle de filtration suivant.

D'une manière générale, les médias filtrants sont constitués d'un ensemble de fibres ou de fils séparés par des vides plus ou moins importants. Ces espaces vides constituent leur porosité, l'une des caractéristiques essentielles des médias, dépendante de la forme, de la structure, de la dimension et du nombre de fibres. Au cours du processus de filtration, les particules de dimension supérieure aux dimensions des pores du média sont arrêtées et une fraction de particules plus fines reste bloquée à l'intérieur par accrochage sur les fils ou par adsorption. Ces deux phénomènes cumulés conduisent à diminuer progressivement le seuil de filtration et à augmenter la perte de charge due au media filtrant. C'est le phénomène de colmatage (Bourcier 2015).

La représentation graphique d'une filtration sur support peut s'observer grâce à la Figure 30. Les particules provenant de la suspension sont retenues par le média filtrant (ou support) et construisent un gâteau de filtration. La construction de ce gâteau cause une chute du débit de filtrat à une pression de filtration constante.

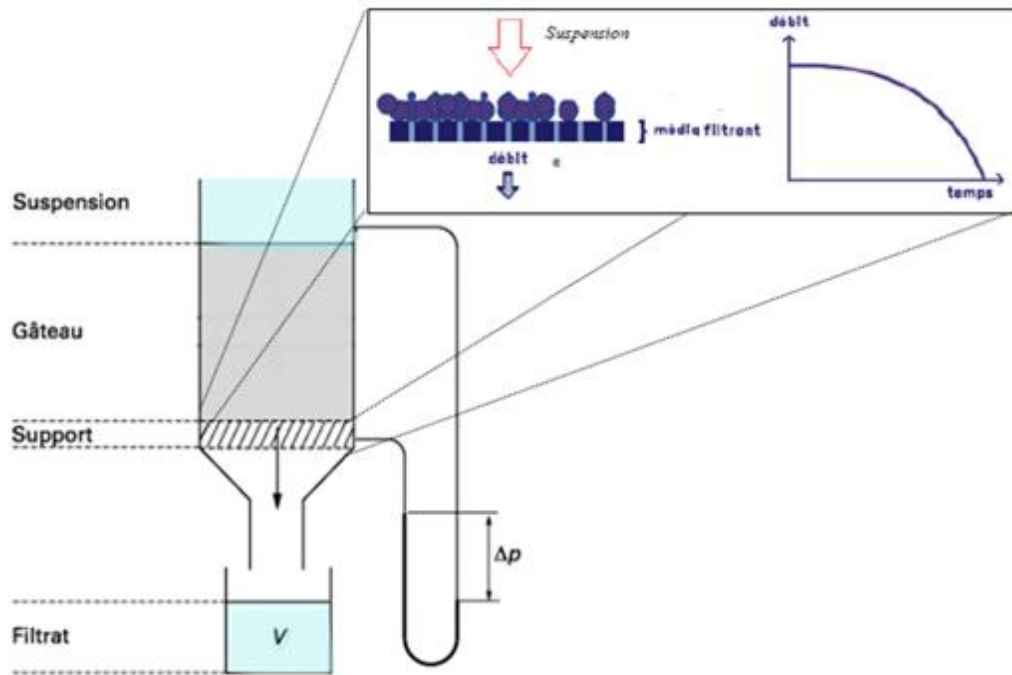


Figure 30. Représentation graphique d'une filtration sur support. La suspension s'écoule vers le média filtrant, le gâteau se construit au fur et à mesure que l'on récupère un filtrat. La force motrice de cette séparation est la perte de charge (modifiée d'après D. Bourcier)

Une analogie peut s'effectuer entre la filtration et la séparation solide/liquide par sédimentation. La décantation statique ou sédimentation est un procédé où la séparation se fait grâce à la différence de masse volumique des deux phases dans un récipient. La phase liquide étant moins dense que la phase solide, les particules chutent dans le liquide. La loi de Stokes est généralement appliquée pour déterminer la vitesse terminale de chute. Le lit qui se forme par sédimentation aura une perméabilité qui va évoluer jusqu'à ce que le milieu poreux soit constitué. Ce lien entre la filtration et la sédimentation renforce notre intérêt pour l'étude du modèle de perméabilité de Brinkman et sa comparaison avec le modèle de perméabilité de Kozeny-Carman. Si la constante de Kozeny est définie comme ci-dessous,

$$h_k = \frac{\varepsilon^3}{2 \left[ \left( \varepsilon_s + \frac{3}{4} \varepsilon_s^2 \right) \left( 1 - \sqrt{\frac{8}{\varepsilon_s} - 3} \right) \right]}$$

Équation 47

la perméabilité de Brinkman sera retrouvée. Cette relation cesse d'être valable pour des porosités inférieures à 0,5 (Happel and Brenner 1983).

### 2.5.3. Equations fondamentales de la filtration

Du point de vue de la mécanique des fluides pour un écoulement en milieu poreux, Olivier et al. (Olivier, Vaxelaire et al. 2007) proposent de concevoir le système comme l'écoulement d'un liquide qui parcourt un amas de solides individuels regroupés, en considérant que :

1. Le système est isotherme,
2. Le solide ne se dissout pas dans le liquide,
3. Il n'y a pas de réaction entre les deux phases,
4. Le domaine est unidirectionnel (variation uniquement dans la direction axiale de l'écoulement),
5. La section d'écoulement est constante.

L'expression de la conservation de la masse du liquide ( $M_L$ ), en régime transitoire dans le VER (après simplification de la section) s'écrit :

$$\frac{\partial \dot{M}_L}{\partial z} dz = \frac{\partial M_L}{\partial t}$$

Équation 48

Où

$$M_L = V_L \rho_L = z \varepsilon A \rho_L$$

Équation 49

Et

$$\dot{M}_L = u_L \varepsilon A \rho_L = q_L A \rho_L$$

Équation 50

$\dot{M}_L$  est le débit massique du liquide (kg/s)

$z$  est l'épaisseur du milieu poreux (m)

$A$  est la section d'écoulement (m<sup>2</sup>)

$V_L$  est le volume du liquide (m<sup>3</sup>)

$u_L$  est la vitesse interstitielle du liquide  $\frac{\dot{V}_L}{\varepsilon A}$  (m/s)

$q_L$  est la vitesse superficielle du liquide  $\frac{\dot{V}_L}{A}$  (m/s)

En injectant l'Équation 49 et l'Équation 50, l'Équation 48 peut se récrire :

$$\frac{\partial q_L A \rho_L}{\partial z} dz = \frac{dz \partial \varepsilon A \rho_L}{\partial t}$$

Équation 51

Ou encore,

$$\frac{\partial q_L}{\partial z} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$$

Équation 52

De la même façon, la conservation du solide dans le VER s'écrit :

$$\frac{\partial \dot{M}_s}{\partial z} dz = \frac{\partial M_s}{\partial t}$$

Équation 53

$$\frac{\partial q_s}{\partial z} = \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t}$$

Équation 54

Si l'on reprend la définition de la porosité et de la compacité, Équation 25, la somme de l'Équation 52 et l'Équation 54 est donc :

$$\frac{\partial q_L}{\partial z} + \frac{\partial q_s}{\partial z} = \frac{\partial (\varepsilon + \varepsilon_s)}{\partial t} = 0$$

Équation 55

Du point de vue de Rietema (Rietema 1982), la conservation de la quantité de mouvement d'un système multiphasique peut être écrite pour chaque phase de la manière suivante :

$$\rho_i \varepsilon_i \frac{d}{dt} u_i = -\sigma_i + H_i + F_{ij}$$

Équation 56

L'indice  $i$  peut représenter la phase liquide ou la phase solide,  $\sigma_i$  est la contrainte de pression exercée sur la phase  $i$ ,  $H_i$  est la force inertielle, et  $F_{ij}$  est la force d'interaction entre les deux phases (ici la force de frottement de l'une sur l'autre).

Pour certains écoulements en milieu poreux, les forces inertielles peuvent être négligeables devant les forces de frottement, et en remarquant que  $F_{ij} = -F_{ji}$ , le bilan de l'Équation 56 appliqué aux phases  $i$  et  $j$  devient :

$$\sigma_i + \sigma_j = 0$$

Équation 57

Dans un système à deux phases de ce type, les mouvements sont liés à deux forces de déplacement : la pression de liquide à travers les pores ( $P_L$ ) et la contrainte de pression exercée par les particules de solides constituant le gâteau ( $P_s$ ). Le comportement de la suspension à la contrainte  $\sigma_{ij}$  (Équation 57), peut se représenter ainsi :

$$\text{Type 1 : } dP_L + dP_s = 0$$

$$-\frac{dP_L}{dP_s} = 1$$

Équation 58

Si le transfert de quantité de mouvement entre les deux phases est proportionnel à l'interface liquide-solide, l'égalité  $F_{ij} = -F_{ji}$  se discute. Le comportement de la suspension à la contrainte de pression peut varier en fonction de la porosité du milieu (Willis, Shen et al. 1974). D'autres types de bilans peuvent ainsi se retrouver :

$$\text{Type 2 : } \varepsilon dP_L + dP_s = 0$$

$$-\frac{dP_L}{dP_s} = \frac{1}{\varepsilon}$$

Équation 59

$$\text{Type 3 : } \varepsilon dP_L + \varepsilon_s dP_s = 0$$

$$-\frac{dP_L}{dP_s} = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon}$$

Équation 60

Dont le cas extrême est l'écoulement dans un milieu fortement compressible :

$$\text{Type 4 : } d(\varepsilon P_L) + d(\varepsilon_s P_s) = 0$$

$$-\frac{dP_L}{dP_s} = \frac{\varepsilon_s f(P_s)}{\varepsilon f(P_L)}$$

Équation 61

Si le concept de pression liquide  $P_L$ , ou pression hydrodynamique, est plutôt naturel, celui de la pression solide  $P_s$  est nettement moins intuitif. L'origine de cette pression solide, appelée pression de compression du gâteau,

s'explique par la présence de la force de traînée. Les particules étant cloitrées dans un milieu contigu et soumises individuellement aux forces de traînée dues au flux liquide, ces forces s'accumulent et donnent naissance à une pression de compression du gâteau (Bourcier 2015).

L'Équation 58 permet de tracer un profil de pression au sein du gâteau de filtration. En effet, en tout point du gâteau, la somme de la pression solide et de la pression liquide est constante. Le profil suivant est alors obtenu :

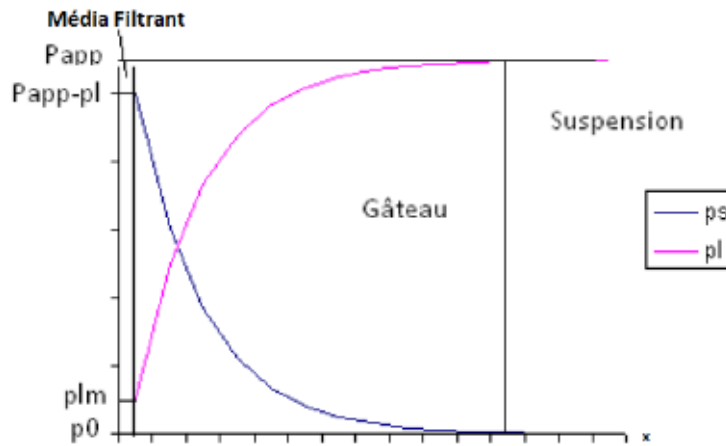


Figure 31. Evolution de la pression solide ( $P_s$ ) et liquide ( $P_L$ ) dans le gâteau de filtration quand le bilan de forces suis le type 1 de relation, d'après (Bourcier 2015)

Le mouvement du fluide dû au gradient de pression hydraulique entraîne un transfert de quantité de mouvement par frottement à l'interface solide-liquide. Puisque l'écoulement dans le gâteau est laminaire, ce transfert est principalement dû à la force de traînée. Si les dimensions des particules sont telles que la géométrie du lit peut supporter cette force de traînée sans mouvement particulaire, le lit conservera une porosité constante qui n'influencera pas l'écoulement. La force de traînée ne se produit que s'il y a un mouvement relatif entre le solide et le fluide. Dans la suspension, les particules sont supposées portées par le liquide et ne subissent pas cette traînée, par conséquent, cette traînée est nulle à l'interface gâteau-suspension. A l'interface gâteau-média filtrant les particules subissent non seulement les frottements du fluide environnant, mais aussi la traînée cumulée de toutes les particules en amont, la force de traînée est donc maximale.

Ainsi, en modifiant l'Équation 35 (loi de Darcy), une relation entre  $P_L$  et  $P_s$  peut être obtenue (Tien, Teoh et al. 2001):

$$\frac{\mu}{A} \frac{dV_L}{dt} \varepsilon_s \rho_s = k \varepsilon_s \rho_s \frac{dP_L}{dz}$$

Équation 62

$$\frac{\mu}{A} \frac{dV_L}{dt} \varepsilon_s \rho_s dz = k \varepsilon_s \rho_s \left( -\frac{dP_L}{dP_s} \right) dP_s$$

Équation 63

#### 2.5.4. Notions caractéristiques de la filtration

Pour le cas spécifique de l'écoulement dans un gâteau constitué sur un média filtrant, la perte de pression est due à deux contributions :

$$\Delta P_o = \Delta P_g + \Delta P_m$$

Équation 64

Où,

$\Delta P_g$  est la perte de pression à travers le gâteau (Pa)

$\Delta P_m$  est la perte de pression à travers le média filtrant (Pa)

A l'interface entre le gâteau et le média filtrant, les conditions aux limites inférieure et supérieure de l'Équation 63 s'écrivent :

$P_s = 0$  à  $z = Z$  (hauteur totale du gâteau)

$P_s = P_{smax}$  à  $z = 0$

Il est donc possible d'intégrer l'Équation 63, quel que soit le rapport  $-\frac{dP_L}{dP_s}$  (Équation 58 à Équation 61) pour représenter un système dynamique, comme la filtration:

$$\frac{\mu}{A} \frac{dV_L}{dt} \int_0^Z \varepsilon_s \rho_s dz = \int_0^{P_{smax}} k \varepsilon_s \rho_s \left( -\frac{dP_L}{dP_s} \right) dP_s$$

Équation 65

#### 2.5.4.1. Concentration de solide déposée par volume du filtrat

La première intégrale de l'Équation 65 représente la masse de solide dans le gâteau par unité de surface de filtration, par définition  $w$  :

$$dw = \varepsilon_s \rho_s dz = W \frac{dV_L}{A}$$

Équation 66

$W$  est la masse de solide déposée par unité de volume de filtrat, elle peut se calculer par :

$$W = \frac{\rho_L x}{1 - \bar{m}x}$$

Équation 67

Où,

$x$  est la fraction massique du solide dans la suspension d'alimentation (-)

$\bar{m}$  est le rapport de la masse de gâteau humide (pores remplis de filtrat) et de la masse du gâteau séché, celui-ci peut être exprimé ainsi :

$$\bar{m} = 1 + \frac{\int_0^Z \varepsilon \rho_L dz}{\int_0^Z \varepsilon_s \rho_s dz}$$

Équation 68

De façon empirique, Rivet (Rivet 1981) remarque que la connaissance du coefficient d'humidité  $\bar{m}$ , est indispensable pour des suspensions chargées en solide. Pour le mesurer, il faudrait prélever sans le laisser s'égoutter un échantillon de gâteau humide, le peser et le repeser une fois qu'il est séché à l'étuve. Le rapport entre les deux valeurs sera :

$$\bar{m} = \frac{m_{\text{gâteau humide}}}{m_{\text{gâteau sèche}}} \approx 1 + \frac{\varepsilon \rho_L}{\varepsilon_s \rho_s}$$

Équation 69

Dès que les gâteaux sont tant soit peu compressibles, la valeur de  $\bar{m}$  dépend de la pression de filtration, les mesures devront être faites avec les mêmes pressions que celles envisagées en pratique. Cette opération étant généralement délicate (récupération difficile du gâteau), Rivet (Rivet 1981) propose de négliger l'effet du changement de la porosité avec la hauteur du gâteau. A basse pression, cette hypothèse est généralement justifiée. Pour une suspension très diluée, l'auteur propose aussi d'utiliser  $W = \rho_L x$ . Quand la concentration de la suspension est importante, la compressibilité du milieu peut rapidement évoluer et l'évaluation rigoureuse de la variation de  $W$  prend sa valeur. Des propositions pour un calcul plus rigoureux de  $W$  en fonction de la concentration, sont présentées en Annexe 6.1.2.

La première notion importante à prendre en compte lors de l'analyse de la filtration est la charge en solide (fraction volumique). Une fluctuation importante de la concentration de solide dans la chambre de filtration industrielle peut causer des dérives importantes lors du contrôle et de la simulation du procédé (Tiller and Anantharamkrishnan 1980).

#### 2.5.4.2. Résistance à l'écoulement

La deuxième intégrale de l'Équation 65 est liée à un terme inversement proportionnel à la perméabilité : c'est la résistance spécifique à l'écoulement d'un gâteau de filtration. Elle mesure la difficulté du gâteau à se laisser percoler. Usuellement, elle est désignée par la lettre grecque  $\alpha$ . En tout point du gâteau, la résistance spécifique locale  $\alpha$  à l'écoulement dans cette couche constitutive est :

$$\alpha = \frac{1}{k \varepsilon_s \rho_s}$$

Équation 70

La connaissance de cette résistance à l'écoulement, pourra orienter le choix d'une technologie pour la séparation solide-liquide. Si  $\alpha < 10^9$  m/kg, la filtration est dite facile. Si  $\alpha > 10^{10}$  m/kg, la filtration est dite difficile (Feraud, Bourcier et al. 2013).

La résistance à l'écoulement du liquide à travers tout le gâteau de filtration (liée aux pertes de charge dans le gâteau  $\Delta P_g$ ), peut être déterminée par :

$$\alpha_g = \frac{\Delta P_g}{\int_0^{\Delta P_g} \frac{1}{\alpha} \left( -\frac{dP_L}{dP_s} \right) dP_s}$$

Équation 71

Evaluer la résistance locale à l'écoulement et faire l'intégration tout le long de la hauteur du gâteau, permet le calcul de la résistance spécifique globale ( $\alpha_g$ ) du gâteau. Par analogie avec les méthodes numériques pour calculer l'intégrale d'une fonction continue dans un intervalle [a, b] à partir d'une fonction définie par valeurs discrètes, le lit est assimilé à un empilement de couches successives de résistance locales  $\alpha$  et une résistance moyenne pourra se calculer grâce à l'Équation 71. Pour les gâteaux non-compressibles il est possible de supposer, sans erreur majeure, que la résistance locale à l'écoulement a la même valeur que la résistance globale, car l'empilement de couches ne modifie pas la capacité du lit à se laisser percoler (Bourcier 2015).

Mattsson et al. (Mattsson, Sedin et al. 2011) ont utilisé des capillaires de différentes tailles à l'intérieur d'un filtre sous pression mécanique pour mesurer le gradient local de pression et un équipement émetteur de rayonnement  $\gamma$  pour mesurer la compacité ( $\varepsilon_s$ ) locale par atténuation. Ce suivi a permis la détermination d'un profil de résistance à l'écoulement dans le gâteau et le calcul d'un  $\alpha_g$  par l'Équation 71. Grâce à cette analyse, ils ont mieux compris l'influence du potentiel  $\zeta$  dans l'évolution de la résistance à l'écoulement locale en fonction de la



perte de charge. L'agglomération de particules de  $\text{TiO}_2$  à faible potentiel  $\zeta$ , lors de la construction du gâteau, crée des effets d'énergie de surface qui provoquent une rapide évolution de la résistance locale à l'écoulement.

### 2.5.4.3. Résistance du média filtrant

Un média filtrant est constitué de pores à travers lesquels le fluide peut circuler tandis que les particules solides restent bloquées à la surface. Le seuil de coupure d'un filtre correspond à la taille de ses pores. Pour pouvoir choisir un média filtrant pour une suspension, il faut connaître la granulométrie de la poudre et choisir une toile avec un seuil de coupure inférieur à la taille des particules les plus petites (e.g  $< D_{10}$  de la distribution granulométrique). Néanmoins, le seuil de coupure, paramètre de fabrication du filtre, ne permet pas de remonter à sa perméabilité. Une étude sur les différents mécanismes de colmatage (Wakeman and Tarleton 2005) montre que la capacité du média filtrant à se laisser traverser (ou pas) par la suspension est fonction du type de filtre, du régime d'écoulement et du type de suspension.

On peut écrire la loi de Darcy (Équation 35) pour l'écoulement du liquide à travers le média filtrant :

$$\frac{dV_L}{dt} \frac{1}{A} = \frac{\Delta P_m}{\mu \Omega}$$

Équation 72

Où,

$\Omega$  est la résistance à l'écoulement du média filtrant ( $\text{m}^{-1}$ ), les unités sont différentes de celles du  $\alpha$

Les premières couches du gâteau interagissent avec la membrane et la suspension. Pour une filtration uni-axiale, la pression de filtration devient stable lors de cette étape de construction. Afin de simuler l'influence du média filtrant sur le procédé, Wakeman et Koenders (Koenders and Wakeman 1996) proposent un modèle de comportement de la première couche d'un gâteau de  $\text{TiO}_2$  en prenant en compte une force de répulsion qui est fonction de la concentration de solide et du potentiel  $\zeta$  (pH). Selon ces auteurs, il existe une évolution de la résistance du média filtrant ( $\Omega(t)$ ) qui peut s'évaluer par une droite quand le temps de filtration tend vers 0 :

$$\frac{V_L}{t} = \bar{x} + \bar{y}t^{1/2}$$

Équation 73

Où,

$$\bar{x} = \frac{\Delta P}{\Omega}$$

Équation 74

Et,

$$\bar{y} = -\frac{\Delta P^2}{\Omega^3} \left. \frac{\delta \Omega}{\delta \varepsilon_s} \right|_{\varepsilon_s = \varepsilon_{s0}} \frac{4}{3A} \sqrt{\frac{-B_0 \varepsilon_{s0}}{\Phi_0 \pi (1 - \varepsilon_{s0})}}$$

Équation 75

Où,

$\Delta P$  est la perte de pression à travers le milieu (Pa)

$B_0$  est appelé coefficient de traînée. Il est évalué à  $t_0$  et il prend en compte l'évolution de la force de traînée en fonction de la fraction volumique :

$$B = B(\varepsilon_{s0}) + \frac{\delta B}{\delta \varepsilon_s}$$

Équation 76

$\Phi_0$  est appelé coefficient de répulsion. Il est évalué à  $t_0$  et il prend en compte la dépendance de la force de répulsion à la concentration de solide et aux charges ioniques de la suspension (potentiel  $\zeta$ )

$$\Phi = \Phi(\varepsilon_{s0}) + \frac{\delta \Phi}{\delta \varepsilon_s}$$

Équation 77

A l'équilibre,

$$B(u_L - u_s) + \Phi \frac{\delta \varepsilon_s}{\delta Z} = 0$$

Équation 78

L'ordonnée à l'origine du graphique de  $\frac{V}{t}$  en fonction de  $t^{1/2}$  permet donc de prévoir la résistance propre du média filtrant. C'est un bon outil pour quantifier le colmatage du média filtrant et éviter des dérives du procédé de filtration.

### 2.5.5. Théorie conventionnelle de la Filtration

Avec l'équation modifiée de Kozeny-Carman (Équation 42) et la définition de résistance spécifique du gâteau (Équation 70), la résistance à l'écoulement pourrait s'exprimer à partir des propriétés des particules en suspensions, ainsi :

$$\alpha = \frac{1}{k \varepsilon_s \rho_s} \approx \frac{180(1 - \varepsilon)^2}{\rho_s \varepsilon^3 D_p^2}$$

Équation 79

Grace (Grace 1953) a montré que la résistance spécifique à la filtration augmentait plus rapidement avec la pression, ce qui ne pouvait pas être expliqué par l'équation de Kozeny-Carman, qui n'est pas fonction de la pression de filtration. L'analyse conventionnelle de filtration cherche à comprendre et à modéliser l'évolution dans le temps de la perte de charge, qui n'est autre que la force motrice de la séparation, et en conséquence sur la résistance à l'écoulement.

Ruth (Ruth 1946) a conçu un test de compression-perméabilité afin de faire une étude paramétrique qui puisse lier l'écoulement en milieu poreux constitué, au procédé de filtration (où le gâteau se construit). Depuis le développement de cet équipement, qui permet d'étudier l'effet de la pression de compression sur la porosité et la perméabilité d'un gâteau compressible, plusieurs études comme celles de Tiller et al. (Tiller 1953, Tiller and Leu 1980) ou de Shirato et al. (Shirato, Aragaki et al. 1968) (Shirato, Sambuichi et al. 1969) ont permis le développement de la théorie conventionnelle de la filtration, basée sur la dérivation de la loi de Darcy.

Reprenons l'Équation 64 en utilisant les termes de, concentration de solide, résistance du gâteau et résistance du média filtrant, décrits dans la section antérieure :

$$\Delta P_o = \frac{\mu}{A} \frac{\int_0^Z \varepsilon_s \rho_s dz}{\int_0^{\Delta P_g} k \varepsilon_s \rho_s \left( -\frac{dP_L}{dP_s} \right) dP_s} \frac{dV_L}{dt} + \frac{\mu \Omega}{A} \frac{dV_L}{dt}$$

Équation 80

Ou encore,

$$\Delta P_o A t = \mu \alpha_g \frac{W V_L^2}{A} + \mu \Omega V_L$$

Équation 81

L'équation précédente suppose que (i) la chute de pression à travers le gâteau est essentiellement la même que la pression appliquée, (ii) le rapport de masse entre le gâteau humide et le gâteau sec est constant, (iii) la vitesse des particules à l'intérieur du gâteau est faible par rapport à la vitesse du filtrat (Teoh, Tan et al. 2006).

Pour un système donné, les différents paramètres de cette équation ( $\mu$ ,  $W$ ,  $\alpha_g$ ,  $\Omega$ ) doivent être évalués, généralement de façon empirique, avant de réaliser une modélisation et/ou une optimisation du procédé. Ruth (Ruth 1946) propose une relation parabolique entre l'instant initial ( $t = t_o$ ,  $V_L = V_{Lo}$ ) et l'instant final de la filtration :

$$(V_L + V_{Lo})^2 = C (t + t_o)$$

Équation 82

La détermination de cette constante  $C$  à partir de la mesure du volume de filtrat en fonction du temps, permet de déterminer la résistance à l'écoulement du gâteau. Cette équation de filtration parabolique, peut décrire à la fois un comportement incompressible ou compressible d'un gâteau de filtration.

En effet, Tiller en 1953 (Tiller 1953) démontre les limites de cette modélisation en mettant en évidence une évolution de la résistance spécifique moyenne avec la pression de filtration. Cette variation est appelée compressibilité et peut se modéliser empiriquement par une régression de type puissance.

Du point de vue industriel, une légère surpression sur un gâteau trop compressible peut suffire à causer des contraintes mécaniques importantes qui risquent d'endommager le filtre ou les appareils de contrôle. A l'échelle du laboratoire, un gâteau qui s'arrange très rapidement en fonction de la pression de filtration, induit une chute de la perméabilité qui correspond à l'atteinte d'un diamètre moyen de pore très petit (Bourcier, Feraud et al. 2016). Pour notre cas, un gâteau compressible est donc potentiellement un cru qui pourra se densifier rapidement grâce à une possible porosité fermée.

Cette théorie dite conventionnelle, propose donc de considérer la résistance à la filtration d'un gâteau comme étant uniquement due à l'accumulation des forces de traînée des particules (la somme de  $P_s$  et  $P_L$ , c'est-à-dire la pression de filtration, laquelle est constante de  $t_o$  à  $t$ ), ce qui permet une modélisation locale de la filtration, puis une analyse de la restructuration du gâteau par l'évolution de la résistance à l'écoulement en fonction de la contrainte appliquée (la compressibilité). Cette évolution peut s'analyser grâce aux équations constitutives.

Les équations constitutives du système sont les relations entre la perméabilité, la résistance à l'écoulement ou la porosité, d'une part, et la pression locale de compression, d'autre part. La forme la plus courante proposée par la théorie conventionnelle de la filtration pour déterminer la variation de la porosité, et donc de la perméabilité, est une loi puissance :

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{s0} \left(1 + \frac{P_s}{P_a}\right)^\delta$$

Équation 83

$$k = k_o \left(1 + \frac{P_s}{P_a}\right)^{-m}$$

Équation 84

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

$$\alpha = \alpha_o \left(1 + \frac{P_s}{P_a}\right)^n$$

Équation 85

$\varepsilon_o$ ,  $k_o$ ,  $\alpha_o$  sont des paramètres, déterminés par régression sur les courbes expérimentales à partir des valeurs respectives de la porosité, de la perméabilité et de la résistance à l'écoulement sous une contrainte nulle, généralement choisie à 1 bar car c'est la contrainte la plus faible à laquelle le gâteau peut être construit.

$P_a$  est un paramètre pour ajuster la pression à la régression puissance (-)

L'exposant  $n$  est un paramètre pour ajuster la régression, lié à la compressibilité du gâteau, notamment  $n = -\delta + m$ .

Quand la suspension est assez diluée,  $P_s \gg P_a$ , de l'Équation 83 à l'Équation 85, il est possible de simplifier :

$$\varepsilon = \varepsilon_o \Delta P_o^{-\delta}$$

Équation 86

$$k = k_o \Delta P_o^{-m}$$

Équation 87

$$\alpha = \alpha_o \Delta P_o^n$$

Équation 88

A remarquer que de l'Équation 86 à l'Équation 88, la notion de pression n'est plus liée à la pression de compression du solide, mais à la pression appliquée sur le système ( $\Delta P_o$ ). Les trois dernières équations constitutives sont généralement utilisées sur des mesures de filtration et non de compression mécanique. En effet, le groupe de recherche de séparation solide-liquide de l'université de Singapour, a démontré expérimentalement (Teoh, Tan et al. 2002) et numériquement (Tien and Bai 2003), que quand la suspension filtrée (à pression constante) est assez diluée et constituée par des solides qui forment un gâteau non compressible, il est possible d'utiliser sans beaucoup d'erreur ces dernières régressions simplifiées de type puissance.

Pour le cas de la filtration-compression (« expression » en anglais) Shirato et al. (Shirato, Murase et al. 1986) dérivent l'équation de la compressibilité à partir de la forme différentielle de la loi de Hooke. Par une analogie mécanique, le gâteau est en effet assimilé à un ressort pour représenter la réaction du système à une action mécanique. La proposition est :

$$\varepsilon = c_1 - c_2 \ln(P_s)$$

Équation 89

Avec,

$c_1$  et  $c_2$  sont des constantes de régression

$\epsilon$  est le taux de vide local qui représente le rapport entre la porosité et la compacité (-) :

$$\epsilon = \frac{\epsilon}{\epsilon_s}$$

Équation 90

### 2.5.6. Modélisation de la filtrabilité à partir d'une distribution de la taille et de la forme des particules

L'effet de la taille des particules, de la concentration des solides et de la chimie de surface dans un procédé de coulage en moule a déjà été étudié par Tari et al. (Tari, Ferreira et al. 1998). En général, quand la taille tend vers le domaine submicronique (<1 $\mu$ m), le paramètre de « forme » est moins important que le paramètre « d'interaction interparticulaire ». A l'inverse, quand les particules sont de l'ordre de quelques micromètres les interactions interparticulaires se réduisent, mais l'organisation spatiale liée à la forme des particules commence à être importante (Smith and Haber 1992). En ce qui concerne la caractérisation finale du cru, la taille et la forme des particules semblent avoir aussi une importance sur la résistance mécanique de la pièce frittée (Schaffoner, Dietze et al. 2017). Nous nous intéressons donc aux études de la filtration qui essayent de corrélérer les propriétés des particules en suspension, à la capacité de cette suspension de se laisser filtrer.

Richard Wakeman, en 2007 (Wakeman 2007), fait une étude de l'influence des propriétés des particules dans un procédé industriel de filtration. L'influence de la taille sur la résistance spécifique du gâteau, sur les cycles de filtration, sur le lavage, sur le drainage et sur le colmatage de filtre est bien analysée. Néanmoins, la polydispersité (influence de l'étendue de la distribution) et la forme ne sont pas qualifiées précisément. De même, pour quantifier l'influence de la forme des particules, l'auteur propose l'utilisation de la surface spécifique de chaque géométrie et le calcul de filtrabilité par le modèle de Kozeny-Carman. Il considère ainsi que la surface spécifique d'un cube est le rapport 6/D, celle d'un cylindre est 4/D et celle d'une plaquette est proche de 100/D. D est le diamètre mesuré par diffraction laser, c'est-à-dire, la cote la plus longue de la particule qui pourrait caractériser son volume équivalent sphérique. Ces différences de surface entre le cube, le cylindre et la plaquette, expliquent les difficultés rencontrées lors de la filtration ou du drainage des particules de type « plaquette ».

L'influence de la quantité de particules dans des amas constitués de sphères monodisperses a été analysée par Zaman et Jalali (Zaman and Jalali 2010). Ils utilisent un logiciel générateur d'empilement de sphères appelé GAMBIT, qui produit des scénarios aléatoires par la méthode de Monte Carlo et simulent ensuite l'écoulement à travers ces systèmes par mécanique des fluides numérique. Lorsque la quantité de particules utilisées pour la simulation diminue, les corrélations proposées fluctuent, mettant en évidence les limites du calcul pour prédire la perméabilité globale à partir des propriétés locales de l'écoulement.

Un des modèles utilisés par Zaman et Jalali en 2010, pour la comparaison modèle-expérience est le modèle de Rumpf et Gupte (Rumpf and Gupte 1971). Ces derniers proposent un modèle empirique grâce à des mesures de perméabilité sur un bloc de boules de polyuréthane comprimé jusqu'à atteindre une porosité comprise entre 35 à 70%. Ce modèle de perméabilité s'écrit :

$$k = \frac{\epsilon_s^{5.5} D_p^2}{5,6}$$

Équation 91

La prédiction de la perméabilité d'un amas de particules en fonction de la polydispersité de sphères a été analysée par Osterroth et al. (Osterroth, Preston et al. 2016). Ils utilisent une méthode phénoménologique basée sur le rapport entre la quantité de sphères retenues par le média filtrant et celles traversant avec le filtrat. En comparant les résultats avec des modèles de perméabilité existants, basés sur une taille de particule unique, ils démontrent la nécessité de prendre en compte l'étendue de la distribution granulométrique lors de la modélisation de la filtration.

Un des modèles testés par Osterroth et al. en 2016, pour leur comparaison modèle-expérience, est le modèle de perméabilité proposé par Garcia et al. (Garcia, Akanji et al. 2009), donné dans l'Équation 92. Grâce à une modélisation discrète, ils prennent en compte les effets, non seulement de la polydispersité, mais aussi de la forme des particules (irrégularités d'une forme), sur la perméabilité d'un amas de sable compact (32% de porosité). Ils en déduisent une équation simple qui relie la fraction volumique solide  $\varepsilon_s$  et le diamètre circulaire équivalent moyen  $D$ , à la perméabilité d'un gâteau constitué de particules irrégulières :

$$k = 0.11\varepsilon_s^{5.6}D_p^2$$

Équation 92

La comparaison de l'Équation 91 et l'Équation 92 indique une similitude remarquable. Deux modèles construits de façon très différents (empirique vs. numérique), avec des hypothèses différentes (sphéricité), pour des porosités différentes (entre 0.35 - 0.7 vs. Porosités entre 0.3 et 0.4) semblent prédire la perméabilité de façon correcte à partir d'un terme lié à la porosité et d'un terme lié au diamètre moyen des particules.

En 1998, Endo et al. (Endo, Chen et al. 1998) soulignent l'importance de garder dans le calcul de la perméabilité, un facteur qui prend en compte l'étendue de la distribution granulométrique, et un facteur qui prend en compte la forme des particules. C'est une étude expérimentale pour analyser la formation et structuration des gâteaux sur des filtres à poussière. Ils analysent aussi la compressibilité des gâteaux constitués de particules pulvérulentes, comme la force de traînée qui doit être légèrement supérieure à la force d'adhésion entre les particules qui permettent au gâteau de se construire. Cette force cohésive, liée aux contraintes d'interactions interparticulaires au sein du gâteau est calculée par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\varepsilon_s}{\pi} \kappa \frac{F_{VDW}}{D_p^2}$$

Équation 93

Où,

$\kappa$  : nombre de coordination qui peut se calculer par :

$$\kappa = 13,87 - \sqrt{232,6\varepsilon - 56,9}$$

Équation 94

$F_{VDW}$  : force d'attraction de Van der Waals

Ce concept de compressibilité peut s'utiliser seulement pour des interactions d'attraction existantes dans une poudre, liées à la mécanique des milieux coulombiens dont la taille des particules constituantes est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . La force interparticulaire dans le gâteau est ainsi inversement proportionnelle au diamètre des particules. Un gâteau constitué de petites particules aura donc une force de compression importante qu'il faudra dépasser pour assurer la séparation.

Ensuite, en 2001, Endo et al. (Endo, Chen et al. 2001) construisent une installation expérimentale pour mesurer la perméabilité en régime stationnaire d'une suspension colloïdale, la perte de charge était assurée par une pompe à vide. Ils proposent ainsi une équation générale (écoulement d'air et écoulement d'eau) pour le calcul de la résistance à l'écoulement :

$$\alpha = \frac{9 K}{2D_G^2 e^{(4\ln^2 \sigma_G)}} \frac{\varepsilon^2}{f(\varepsilon)}$$

Équation 95

Avec,

$D_G$  : diamètre géométrique moyen en nombre (m)

$\sigma_G$  : écart-type géométrique de la distribution en taille (-)

$K$  : facteur rotationnel de sédimentation de la loi de Stokes, décrit par l'Équation 22

$f(\varepsilon)$  : fonction des vides, qui prend en compte l'effet des frottements interparticulaires

Pour le milieu aqueux :

$$f(\varepsilon) = \frac{10(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}$$

Équation 96

Pour l'air :

$$f(\varepsilon) = 1190 \frac{\varepsilon^2 e^{-7.68\varepsilon}}{(1 - \varepsilon)}$$

Équation 97

Pour un écoulement d'eau dans un lit constitué de sphères monodisperses, l'Équation 95 est analogue au modèle de perméabilité de Kozeny-Carman.

Endo et al. ont fait les hypothèses suivantes pour établir leur modèle :

- La forme des particules est uniforme dans tout le volume du lit,
- L'écoulement autour de la particule dans le milieu constitué est dans le régime de Stokes ce qui permet l'utilisation de la force de traînée de Stokes,
- La perte de charge à travers le gâteau est égale à la résultante des forces de traînée sur toutes les particules constituant le gâteau,
- La force de traînée est liée à la quantité de particules dans le milieu constitué,
- La quantité de particules est liée à la fraction volumique (porosité) par une distribution granulométrique log-normal (distribution géométrique).

Par rapport à la compressibilité, Endo et Alonso (Endo and Alonso 2001) proposent l'union de l'Équation 86 et l'Équation 88 pour l'évaluation des équations constitutives :

$$\alpha = \alpha_0 \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{-\frac{n}{\delta}}$$

Équation 98

L'exposant  $-\frac{n}{\delta}$  peut changer drastiquement le calcul de la résistance à l'écoulement. En effet, les auteurs remarquent que la détermination du coefficient de compressibilité est fonction du type de force exercée sur le gâteau pour effectuer la mesure. La détermination de la compressibilité effectuée par leur filtre à vide, n'est pas la même que celle effectuée par Grace (Grace 1953) avec une cellule de compression perméabilité (pression maximale de 6,9 bars). La détermination expérimentale des facteurs de la loi puissance pour la modélisation de la compressibilité peut varier en fonction de la méthode utilisée.

Plus récemment, Bourcier (Bourcier, Feraud et al. 2016) propose une modélisation de la filtration à partir d'une évaluation de l'étendue de la distribution granulométrique des grains. Pour ce faire, il se base sur le modèle de perméabilité de Kozeny-Carman :

$$\alpha = 180 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{1}{\rho_s (\phi D)^2}$$

Équation 99

Où,

$D$  est calculé par le diamètre circulaire équivalent (m), décrit pour l'Équation 12,

$\phi$  est le facteur de forme volumique de sphéricité décrit pour l'Équation 20, considéré constant (-)

Une résistance spécifique globale est alors calculée en pondérant par la probabilité de présence d'une particule de diamètre donné à la valeur de la résistance spécifique associée :

$$\alpha_g = \sum p(D) \alpha(D)$$

Équation 100

De même, Bourcier utilise la loi puissance de compressibilité décrite pour l'Équation 88, et il propose un calcul du facteur de compressibilité sur la base d'un plan d'expériences :

$$n = \left( \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \right)^\gamma \left( \frac{\sigma}{D_m} \right)^\beta$$

Équation 101

Avec :

$\sigma$  : l'écart-type de la distribution (m)

$D_m$  : le diamètre moyen de la population (m)

$\gamma$  et  $\beta$  : paramètres de régression en fonction du type des particules

Et en fait  $\frac{\sigma}{D_m}$  correspond au coefficient de variation de la distribution granulométrique (CV) (-)

Ainsi,

$n$  augmente avec la porosité, d'autant plus que la valeur de  $\gamma$  est élevée

$n$  augmente avec le coefficient de variation de la distribution, d'autant plus que la valeur de  $\beta$  est élevée

Beck et al. ont noté l'influence de la forme de cristaux de L-acide glutamique sur la filtrabilité (Beck, Hakkinen et al. 2009). Ils ont remarqué que le changement de certains paramètres (tels que la sursaturation de la solution de cristallisation) changeait considérablement la filtrabilité des cristaux, à cause d'une modification de taille et de forme de particules lors de leur génération (Hakkinen, Pollanen et al. 2005). Ils ont donc décidé de travailler avec un solide « modèle » ( $\text{CaCO}_3$ ) pour prévoir d'une façon plus précise l'effet de la morphologie sur la filtration (Beck and Andreassen 2012). Ailleurs, ils proposent une méthode statistique (partial least square PLS) pour modéliser la résistance spécifique à l'écoulement (Beck, Svinning et al. 2010). Dans ce but, ils réalisent 49 expériences de filtration et une analyse de sensibilité pour trouver les variables influençant la filtration. Grâce à cette analyse de sensibilité paramétrique, ils remarquent que la filtrabilité est influencée par la pression et la taille de particules, et faiblement influencée par la porosité initiale du gâteau. Dans leurs derniers travaux ils proposent que :

$$\alpha = \frac{36}{\rho_s \varepsilon_s} \frac{h_k \varepsilon_s^2}{\psi \varepsilon^3} \frac{1}{D_{32}^2}$$

Équation 102



Avec,

$D_{32}$  : diamètre de Sauter (m),

$\psi$  : facteur de forme (-), calculé comme :

$$\psi = \frac{D_{SV}}{D_{32}}$$

Équation 103

$D_{SV}$  : diamètre équivalent surface/volume (m), décrit dans le Tableau 2

La mesure du diamètre de Sauter étant effectuée par impédance à l'aide d'un Coulter Counter (Beckman Coulter) le ratio  $\psi$  est très proche du ratio  $\emptyset$ .

Dans ces travaux de 2012, ils analysent le coefficient  $\frac{h_k}{\psi}$  supposé être égal à 5 pour les particules sphériques de vatérite. En retrouvant presque le double lors du calcul de la pente de la régression linéale de  $\rho_s \varepsilon_s \alpha$  en fonction de  $\frac{\varepsilon_s^2}{\varepsilon_s^3} \frac{1}{D_{32}^2}$ , ils reconnaissent l'importance de l'étendue de la distribution granulométrique qui pourrait accroître la valeur de  $h_k$ . De même ils remarquent que la forme des particules n'est pas parfaitement sphérique, ce qui pourrait modifier la valeur du coefficient directeur de la droite.

En ce qui concerne l'analyse de la filtrabilité, Beckman et al. (Beck and Andreassen 2012) retrouvent que la suspension la plus facile à filtrer est celle composée par les cristaux sphériques de vatérite. A une porosité de 0,58 (assez faible), la calcite en plaquette présente une filtrabilité médiocre par rapport à cette population sphérique, ce qui est en accord avec sa surface spécifique. En revanche, malgré la surface spécifique importante des aiguilles d'Aragonite, cette population ne présente pas une filtrabilité médiocre. Le problème de ce type de population est la fragilité des cristaux susceptible d'engendrer le colmatage du média filtrant à cause de l'apparition de fines par rupture des gros cristaux. L'utilisation d'un facteur de taille de type largeur (cote la plus grande) a permis d'améliorer cette analyse pour les particules allongées. Ainsi, ils proposent que la voie de synthèse devrait être celle qui permettra la formation des grands cristaux symétriques.

Basés sur les travaux de ce groupe de recherche norvégien et sur les travaux de Bourcier, Perini et al. (Perini, Salvatori et al. 2019) présentent leurs progrès sur la pertinence d'utiliser une PSSD (particle size and shape distribution) plutôt qu'une simple PSD (Particle size distribution) lors de leur analyse de filtrabilité. Ils ont caractérisé, par traitement d'images, deux populations différentes de cristaux en forme d'aiguille et ils ont développé un système de filtration pour faire une comparaison modèle-expérience. Pour les mesures en filtration, ils se fixent un critère de stabilité après plusieurs percolations (lavages), afin d'assurer le régime stationnaire, car la résistance à l'écoulement évoluait en fonction du cycle de récupération. Par rapport au traitement d'images, ils expliquent que la résolution de leur caméra est limitée à la dizaine de micromètres. Ils proposent ainsi de garder les deux distributions (PSD et PSSD) pour modéliser la résistance à l'écoulement par PLS (partial least square). Pour les PSD, les critères d'analyse sont les quantiles de la distribution ( $D_5, D_{10}, \dots, D_{95}$ ), et pour la PSSD, ils utilisent des critères statistiques comme, les différentes moyennes, les co-variances, un coefficient semblable au rapport  $\frac{\sigma}{D_m}$  d'aplatissement de la distribution (appelée kurtosis) ou l'écart à l'asymétrie des particules, entre autres, pour avoir 20 prédicteurs de taille-forme. Pour les grosses particules allongées, l'utilisation d'une PSSD améliore la modélisation de la résistance à l'écoulement.

### 2.5.7. Dispositifs expérimentaux pour la caractérisation de la séparation solide-liquide

La séparation solide-liquide grâce à une compression mécanique (filtration-compression) est connue en anglais par le terme « expression » (Wakeman and Tarleton 2005). La séparation est causée par le mouvement d'un mur

de rétention qui comprime directement et d'une façon homogène la suspension (écoulement de type piston). Cette opération mécanique peut se diviser en 4 parties : (i) Alimentation de la suspension dans la chambre de filtration à une pression de pompage faible, (ii) Formation du gâteau à une pression croissante, (iii) Formation du gâteau à pression constante suite à l'atteinte de la pression maximale de la pompe, et (iv) Compression du gâteau et homogénéisation pour le drainage final. En général, cette technologie est utilisée pour la séparation de suspensions concentrées en solides ou composées de fines particules qui ne sédimentent pas. C'est pour cette raison que l'utilisation d'un filtre sous pression de type piston est utilisé à l'échelle du laboratoire pour prévoir le comportement du coulage sous pression, car le phénomène et les conditions d'utilisation sont assez proches (Lyckfeldt O. 1994) (Kellett and Lin 1997).

Cependant, le fait d'appliquer une pression mécanique homogène sur le système cause une montée de la pression hydraulique uniforme à travers la suspension, cette pression hydraulique sera équivalente à la pression mécanique de compression et le début de la séparation sera régi par le même principe de filtration (Wakeman and Tarleton 2005). Afin de comprendre ce phénomène d'écoulement homogène lié à la filtration-compression, nous allons d'abord étudier l'écoulement à deux phases dans deux équipements à basse pression, qui permettent de quantifier l'aptitude à la séparation solide-liquide des suspensions : la cellule de compression-perméabilité et la cellule de filtration.

### 2.5.7.1. Cellule de compression-perméabilité

Pour comprendre le principe de la cellule de compression perméabilité, il faut comprendre le concept de la contrainte de compression du solide, mieux connue comme la pression du solide ( $P_s$ ), et son influence sur des gâteaux épais (provenant de suspensions concentrées). Dans une approche conventionnelle, Tiller et Huang (Tiller and Huang 1961) expliquent que, dans le sens purement physique,  $P_s$  est une force divisée par la surface d'opération : Le liquide transfère sa « force » d'écoulement au solide ; le piston, l'air comprimé ou le vide transfèrent leur « force » de drainage au solide. Pour le cas d'une filtration d'une population de sphères rigides uniformes, entourées par un liquide limpide, l'hypothèse d'un régime permanent pourrait être faite et faire un bilan de quantité de mouvement, comme celui effectué pour l'Équation 57 :

$$dF_s + A_L dP_L = 0$$

Équation 104

Où,

$F_s$  : force de drainage (N)

$A_L$  : surface de particules en contact avec le liquide lors de son parcours (surface liée à la force imprimée par le liquide lors de la filtration) (m<sup>2</sup>)

En faisant l'hypothèse que  $A_L$  est égale à l'aire totale des particules présentes dans le milieu poreux, L'Équation 104 peut devenir :

$$P_s + P_L = \Delta P \approx \Delta P_o$$

Équation 105

Ainsi le rapport  $-\left(\frac{dP_L}{dP_s}\right)$  entre la pression du liquide et la contrainte de solides est de Type 1, Équation 58.

Les corrélations entre la pression du liquide dans les pores ( $P_L$ ) et la contrainte de compression du solide ( $P_s$ ) ont permis la mise en place de modèles de filtration plus récents (Buscall and White 1987), (Landman, Sirakoff et al. 1991), (Kellett and Lin 1997). Ces interactions ont permis le développement de la théorie de la rhéologie de compression. Cette théorie fait la remarque que pour un milieu concentré, dans lequel les écoulements sont

denses, les contraintes agissant sur le milieu ne sont pas uniquement dues au frottement mais aussi aux forces visqueuses.

Schématiquement, la cellule de compression perméabilité est constituée d'un cylindre transparent vertical, ouvert à sa partie supérieure et fermé à sa partie inférieure par une plaque poreuse. Dans le cylindre un gâteau se forme par sédimentation, à partir d'une suspension dont la masse de solide est connue. Un piston creux vient, sous l'effet de son propre poids, écraser le gâteau sous une certaine pression mécanique du solide ( $P_s$ ). Un liquide limpide, alimenté via le piston creux, s'écoule au travers de ce gâteau déjà stabilisé. Une mesure de la perméabilité est réalisée par le suivi du débit de percolation, en appliquant la loi de Darcy, Équation 35. Si l'écoulement est effectué par gravité, alors on écrit :

$$P_L = \rho_L g h_L$$

Équation 106

Où,

$g$  : l'accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{ m/s}^2$ )

$h_L$  : la hauteur de la colonne du liquide (m)

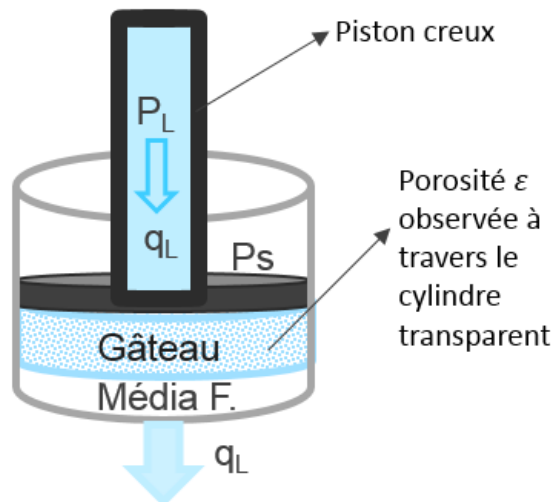


Figure 32. Schéma de l'intérieur d'une cellule de compression-perméabilité et représentation des magnitudes intervenantes

Pour une évolution progressive de la pression de compression, la compressibilité du gâteau pourra se quantifier grâce à l'Équation 84 ou à l'Équation 87. Ces variations de structure se traduiront par des variations locales de la porosité. La mesure de la porosité du gâteau s'effectuera à partir de l'acquisition de la hauteur du gâteau, mesurée à l'extérieur du cylindre transparent et par l'équation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{M}{A Z \rho_s}$$

Équation 107

Où,

$M$  : masse du solide connue ou récupérée et séchée à la fin de la mesure (g)

$Z$  : hauteur finale du gâteau (m)

Dans ce type de cellule le rapport Longueur/Diamètre ( $L/D$ ) du gâteau est à optimiser. En effet, l'égalité des forces pour l'Équation 105 réside aussi sur l'hypothèse qu'il n'existe aucun frottement du gâteau contre les parois

ou le filtre, cette approximation sera acceptable si le gâteau formé a une hauteur relativement faible. Cette possible friction engendre une compression non homogène du gâteau (Le Lec 1971). De même, la hauteur du liquide ( $h_L$ ) pour assurer l'écoulement doit être assez forte pour assurer la mouillabilité homogène du gâteau, dû au fait que la perte de charge du liquide ( $P_L$ ) est liée à cette hauteur (Équation 106). Pour assurer un écoulement homogène, il est au contraire préférable d'avoir un gâteau peu large et assez haut, le but est d'avoir un écoulement uniforme sur toute la section du lit. En effet, lors des tests sur différentes épaisseurs de gâteau, Lu et al. (Lu, Huang et al. 1998) ont démontré la forte dépendance de la détermination de la résistance à l'écoulement en CP, en fonction du (L/D) à une charge de compression constante dans le piston. Lors du développement d'une cellule multifonctionnelle, pour une étude sur la théorie classique de la filtration, Zhao et al. remarquent que le rapport hauteur/diamètre du gâteau à l'intérieur de leur cellule a une valeur optimale proche de 0,5 (Zhao, Wang et al. 2003).

Si le bilan de forces est assuré par les bonnes dimensions du gâteau dans la cellule,  $-\left(\frac{dP_L}{dP_s}\right)$  se fixe à 1, et avec l'Équation 71, il est possible de proposer un calcul de la résistance moyenne à l'écoulement du gâteau :

$$\alpha_g = \frac{\Delta P_g}{\int_0^{\Delta P_g} \frac{1}{\alpha} dP_s}$$

Équation 108

En général, le rapport  $-\left(\frac{dP_L}{dP_s}\right)$  égal à 1 est le plus utilisé pour éviter des calculs coûteux sur la détermination du vrai bilan des forces. Néanmoins, Teoh et al. (Teoh, Tan et al. 2006) ont démontré que certains produits avec des caractéristiques très éloignées de solides incompressibles ( $TiO_2$ , Kaolin, Kromasil), ne suivent pas ce rapport conventionnel de  $-\left(\frac{dP_L}{dP_s}\right)$ . En effet, le caractère compressible des gâteaux et la dépendance du système à l'étendue de l'interface liquide-solide, pourrait modifier les interactions solide-solide, très fortes dans une cellule de compression-perméabilité. Dans une cellule multifonctionnelle ils retrouvent les mêmes valeurs de résistance à l'écoulement en filtration et en compression-perméation, si le bon rapport  $-\left(\frac{dP_L}{dP_s}\right)$  est choisi.

En ajoutant certains critères propres à la mécanique de sols (module de Young, coefficient de Poisson), Zhao et al. (Zhao, Wang et al. 2003) ont divisé les essais en CP en deux parties : (i) une partie élastique au début de la mesure, fortement liée aux pertes de pression par friction avec les parois et (ii) une partie plastique, fortement liée au module de Young (compressibilité des gâteaux). Les solides incompressibles et moyennement compressibles étaient moins affectés par la partie plastique (les changements lors de la compression et la relaxation sont moins visibles), en démontrant ainsi les raisons de la limitation de la théorie conventionnelle de la filtration pour prévoir le comportement d'un gâteau compressible. La modélisation numérique leur a permis de considérer le comportement anisotrope des particules, et faire une simulation 2D du comportement dans le gâteau (distribution de solides, de contrainte de compression et de pression du liquide).

### 2.5.7.2. Cellule de filtration

Une cellule de filtration est un équipement de diamètre connu (en veillant à un diamètre suffisant vis-à-vis de la taille moyenne des particules pour éviter les effets de parois) qui travaille à  $\Delta P_0$  constante. La suspension circule continuellement pour supprimer les risques de sédimentation et pouvoir considérer la concentration en particules  $W$  constante lors de chaque mesure (Équation 67). Des grilles de distribution peuvent être installées après le démarrage de l'injection pour éviter tout contact avec la paroi pouvant provoquer un écoulement préférentiel et donc engendrer une structure non uniforme du gâteau (Bourcier 2015).

Nous utilisons un dispositif d'étude appelé FPT. Il s'agit d'une cellule de filtration miniaturisée, développée pour la détermination de la filtrabilité (résistance + compressibilité) d'un gâteau en construction, basée sur la loi de Darcy. Contrairement à une cellule de filtration classique, les acquisitions dans cet équipement miniaturisé sont rapides (minutes vs heures) et nécessitent peu de matière (mL vs L de suspension) (Feraud, Bourcier et al. 2013), ce qui facilite l'étude de produits dangereux (i.e radioactifs) ou à forte valeur ajoutée.

On reprend donc le concept de la théorie conventionnelle de la filtration et on considère le comportement du gâteau à l'intérieur de cette cellule de filtration, dans une phase métastable pendant laquelle les conditions de la séparation suivent un phénomène en régime quasi-stationnaire. La résistance spécifique à l'écoulement est déterminée par la représentation graphique de l'équation suivante :

$$\frac{t}{V_L} = \frac{\mu\alpha_g W}{2\Delta P_o A^2} V_L + \frac{\mu\Omega}{P_o A}$$

Équation 109

A noter que l'Équation 109 est identique à l'Équation 81. Elle demeure l'équation la plus employée pour des études académiques et industrielles.

La représentation graphique de  $\frac{t}{V_L}$  en fonction de  $V_L$  peut se diviser en trois parties. La première est la phase de construction du gâteau, représentée par une courbe croissante qui part proche de l'origine, démontrant que la résistance à la filtration commence à s'élever au fur et à mesure que le gâteau de filtration se construit. Une fois que le gâteau est formé, nous pouvons apercevoir la deuxième phase d'écoulement à travers ce gâteau qui vient de se consolider (la droite de l'Équation 109). Et finalement une dernière étape où le gâteau est drainé, ou lavé à l'eau pour être extrait et donner suite à un autre cycle de filtration, avec une nouvelle construction du gâteau. Nous pouvons apercevoir ces étapes de la filtration dans la Figure 33 (Wakeman and Tarleton 2005).

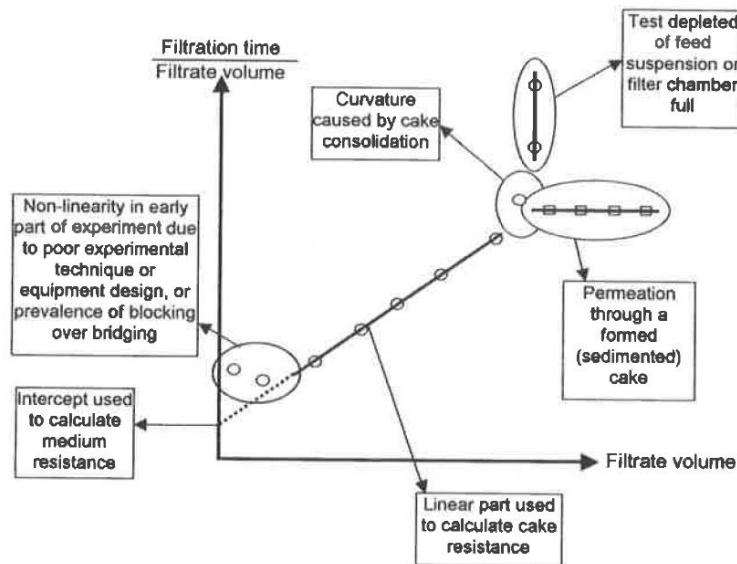


Figure 33. Graphique de  $t/V$  en fonction de  $V$  pour la description d'une filtration à pression constante (Wakeman and Tarleton 2005)

Dans cette cellule de filtration il est possible aussi d'effectuer des mesures de porosité grâce à l'Équation 107. Soit, la cartouche est usinée dans un matériau transparent avec un jaugeage pour contrôler la consolidation du gâteau, soit la cartouche est opaque et après remplissage le gâteau est démoulé et sa hauteur mesurée.

### 2.5.7.3. Comparaison des deux dispositifs pour l'analyse à la filtrabilité

La cellule CP a été développée afin de proposer des corrélations théoriques sur la perméabilité par Ruth (Ruth 1946). Il avait rapporté que la mesure de la résistance spécifique à l'écoulement, déduite de cette mesure de perméabilité pour son système Eau-CaCO<sub>3</sub>, était 10-15 % inférieure à celle faite dans une cellule de filtration à pression constante. Depuis ces travaux, nous pouvons retrouver trois études « récentes » sur les écarts existants entre les résultats obtenus en cellule de compression et en cellule de filtration :

#### 1. Travaux du groupe de recherche sur la séparation solide-liquide de l'université de Singapour :

En 2000, Wu et al. (Wu, Lee et al. 2000) ont remarqué que la mesure de compression-perméabilité effectuée dans deux cellules dont la géométrie et le matériau de construction étaient différents, montraient plus de 10% d'écart. Afin de mettre en place une modélisation rigoureuse de la séparation solide-liquide, Tien et al. (Tien, Teoh et al. 2001) ont développé une cellule multifonctionnelle qui peut travailler en régime stationnaire (cellule compression-perméabilité) et en régime dynamique (cellule de filtration à pression constante) (Teoh, Tan et al. 2002). La Figure 34 montre les différences dans l'équipement pour faire les deux essais phénoménologiques. Leur objectif est de réduire les incertitudes lors des mesures et de pouvoir comparer l'analyse de la filtrabilité d'une suspension de CaCO<sub>3</sub>, de Kaolin et de TiO<sub>2</sub> par les deux protocoles opératoires. Ils ont remarqué que pour les produits incompressibles les résultats d'analyse de filtrabilité par les deux régimes n'étaient pas éloignés. Mais, la cellule de compression-perméabilité n'était pas recommandée pour des mesures à basse pression, à cause de forts effets de frottement.

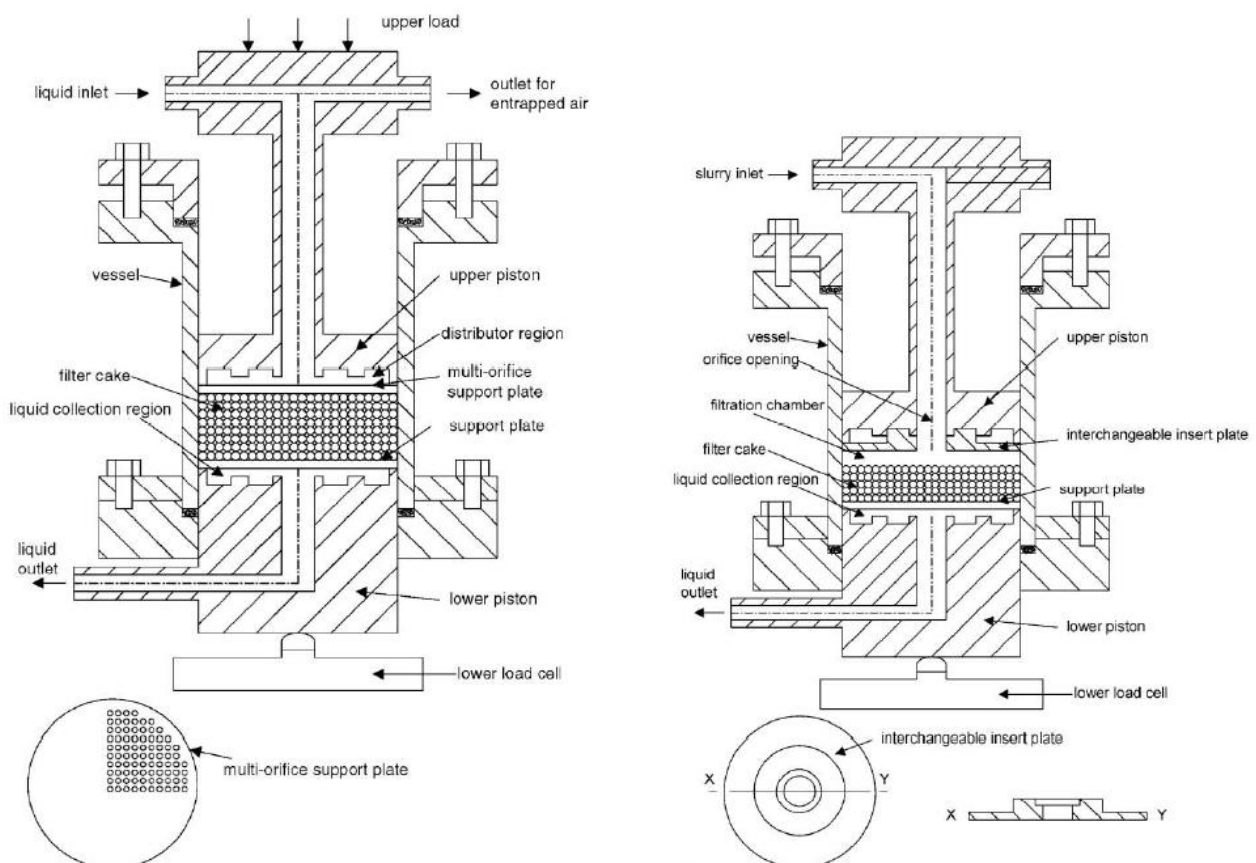


Figure 34. Cellule multifonctionnelle pour des mesures en compression-perméabilité et en filtration (Teoh, Tan et al. 2002)

De même, si la perte de charge dans la cellule de compression-perméabilité se voit influencée par la porosité et compacité du lit, les effets de réarrangement sont importants. Ces effets sont moins perceptibles dans une cellule de filtration en raison du régime dynamique de mesure. Pour ces types de cas, le rapport  $-\left(\frac{dP_L}{dP_S}\right)$  lors du



traitement des données de la cellule CP, est probablement différent de 1. La proposition de ces auteurs est d'exprimer  $-\left(\frac{dP_L}{dP_S}\right)$  dans l'Équation 63 au moyen de l'Équation 59, l'Équation 60 ou l'Équation 61 pour obtenir des valeurs de résistance à l'écoulement qui correspondent plus précisément aux valeurs acquises en cellule de filtration (Teoh, Tan et al. 2006).

## 2. Travaux du centre de traitement des fluides particulaires de l'université de Melbourne :

Buscall et White (Buscall and White 1987), ont développé une théorie de contraintes rhéologiques pour la clarification de suspensions floculées. Leur étude est basée sur deux propriétés du matériau : le point maximum de contrainte  $P_V(\varepsilon_S)$  et le facteur d'entrave de la particule  $r(\varepsilon_S)$ . En reprenant le concept de fraction volumique de gélification de l'Équation 6, il est possible de comparer une suspension chargée en solide à un réseau de particules plus au moins interconnectées. Chaque particule, dans ce réseau particulaire entrave l'écoulement liquide ( $r(\varepsilon_S)$ ) et cette résistance peut augmenter en fonction de la contrainte de cisaillement  $P_V(\varepsilon_S)$ . A une contrainte maximale, la restructuration du réseau des particules sera similaire à celle du point de gélification.

Plus tard ces deux facteurs ont été reliés à la pression de compression ( $P_S$ ) et à la résistance à l'écoulement ( $\alpha$ ) (Landman and White 1992) (Landman and White 1994) (Green, Eberl et al. 1996). Cette nouvelle théorie de filtration qui unifie la mécanique des fluides et la géomécanique a été mise en place à partir de mesures de contraintes mécaniques et est connue sous le nom de « rhéologie de compression ».

Pour expliquer le fait que le procédé de filtration dépend en même temps de la compressibilité et de la perméabilité des gâteaux, Landman et White (Landman and White 1997) proposent le concept de la diffusivité de filtration. Cette notion est aussi liée au fait de dériver le phénomène de la filtration en coordonnées Lagrangiennes plutôt qu'en coordonnées Eulériennes. Basé sur le fait que l'épaisseur du gâteau change en fonction du temps, une coordonnée volumique  $\vartheta$  (représentant le volume du solide déposé dans le gâteau à un épaisseur  $z$  par surface de filtration) est définie :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{\vartheta} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_z + \frac{q_S}{\varepsilon_S} \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)_t$$

Équation 110

Une notion d'entrave du matériau à cette diffusivité est ainsi proposée, la fonction d'obstruction  $R(\varepsilon_S)$ . Celle-ci est considérée comme la résistance hydrodynamique à travers le réseau des particules de la suspension (Green, Landman et al. 1998). Elle peut donc être liée à la perméabilité traditionnelle par :

$$k(\varepsilon_S) = \frac{\mu}{R(\varepsilon_S)} \frac{1 - \varepsilon_S}{\varepsilon_S}$$

Équation 111

Récemment (Höfgen, Kühne et al. 2019) ont réalisé une étude phénoménologique pour comparer la quantification de la filtrabilité du carbonate de calcium (calcite) dans trois équipements différents. Ils utilisent la théorie conventionnelle de la filtration et la rhéologie de compression pour comparer l'utilisation i) d'une cellule de compression perméabilité, ii) d'un filtre Nutsche et iii) d'un filtre sous pression mécanique (piston). Le filtre Nutsche est un filtre-sécheur. La perte de charge s'effectue par l'injection d'air comprimé sous pression. En plus, la chambre de filtration du filtre Nutsche est assez large (diamètre 2 fois plus important que la hauteur) pour permettre la diffusion d'air à travers le lit et réaliser un drainage du gâteau par soufflage, ce qui réduit le cout énergétique dans les séchoirs/étuves.

Pour l'analyse de la filtration par la théorie de la rhéologie de compression, l'auteur considère deux types de fonction d'obstruction  $R(\varepsilon_S)$ . Une liée à l'écoulement en milieu poreux (perméabilité en régime stationnaire) et l'autre liée au réarrangement des particules (compressibilité des gâteaux).

Ainsi, pendant la perméation, le calcul de la fonction d'obstruction  $R(\varepsilon_s)$  peut s'écrire :

$$R(\varepsilon_s) = R_{perméation}(\varepsilon_s) = \frac{\Delta P (1 - \varepsilon_s)^2}{z \varepsilon_s} \frac{dt}{dV}$$

Équation 112

Et donc la résistance à l'écoulement dans un régime « d'équilibre » est :

$$\alpha_{g,perméation}(\varepsilon_s) = \frac{R(\varepsilon_s)}{(1 - \varepsilon_s)^2 \mu \rho_s}$$

Équation 113

Pendant la formation, la résistance du gâteau est affectée par le réarrangement des particules, l'auteur propose ainsi :

$$\alpha_{g,formation}(\varepsilon_s) = \frac{2}{d\beta^2} \frac{1}{\mu \rho_s} \left( \frac{1}{\varepsilon_{s0}} - \frac{1}{\varepsilon_{s\infty}} \right)$$

Équation 114

$\beta^2$  est la pente du graphe  $\frac{t}{V_L}$  en fonction de  $V_L$ , ou de  $t$  en fonction de  $V^2$ , la pente est traitée graphiquement en fonction de la pression pour obtenir une loi puissance, et cette dernière est dérivée pour remplacer le terme  $\frac{d\beta^2}{d\Delta P}$ .

Selon l'auteur, la filtration et la perméation sont des phénomènes d'écoulement diphasique proches. Cependant, si une analyse en profondeur doit s'effectuer sur un de ces phénomènes, le choix de l'équipement d'analyse est primordial.

Un point important à remarquer est que la percolation du liquide, à travers le gâteau construit dans leur cellule de compression-perméabilité, ne se faisait pas au moyen d'une hauteur de colonne d'eau, mais par un dispositif de pompage de liquide leur permettant d'atteindre 6 bars. Cette forte pression de percolation produit une migration importante de fines à travers la membrane du support. Par ailleurs, ils remarquent que l'utilisation délicate de la cellule de compression-perméabilité rend cette méthode moins intéressante pour des analyses industrielles, où la rapidité de la prédiction est importante. Néanmoins, cet équipement est le plus adéquat pour comprendre le lien entre les deux méthodes de modélisation de la filtration, la théorie conventionnelle de la filtration et la théorie de la rhéologie de compression. En effet, en théorie conventionnelle, la compressibilité est décrite comme la dépendance de la porosité à la pression (équations constitutives), tandis que dans la rhéologie de compression, la compressibilité est évaluée à la contrainte limite de  $P_V(\varepsilon_s)$ . Ces deux protocoles d'analyse sont difficilement observables dans le filtre Nutsche.

Selon Höfgen et al. (Höfgen, Kühne et al. 2019), le filtre Nutsche est peu propice pour l'analyse de la compressibilité. Les gâteaux construits dans cet équipement ne sont pas homogènes, les mesures de compressibilité ont une répétabilité médiocre et les estimations de la fraction volumique ne sont pas en accord avec les changements de concentration (Bilan matière+ conservation de mouvement). Cet équipement, dont les dimensions sont avantageuses pour une filtration-drainage rapide, n'est pas optimal pour faire des études paramétriques. Il peut donc être considéré simplement comme un estimateur de l'ordre de grandeur de la filtrabilité industrielle.

En revanche, pour un milieu très concentré où les interactions solide-solide (en termes rhéologiques) sont importantes, un équipement de type filtre sous pression mécanique (piston) semble plus adéquat pour remarquer l'importance de la contrainte des solides ( $P_S$ ). Des produits traditionnellement considérés comme



non-compressibles ( $\text{CaCO}_3$ ) présentent dans une suspension colloïdale stable, de fortes interactions, ce qui rend le système compressible à une contrainte mécanique uniforme.

3. Les travaux de l'institut de filtration et techniques séparatives (IFTS), basés sur la thèse de Pierre LE LEC de l'université de Lorraine :

Nous avons remarqué grâce à l'Équation 66 qu'il existe un lien entre la concentration de solide dans la suspension et la porosité du gâteau. Le Lec (Le Lec 1971) propose une analyse du réarrangement des particules lors de la compression : « Comme une éponge comprimée, le milieu poreux va expulser une partie de son liquide interstitiel piégé en fermant les connections existantes ». La porosité réelle dans une cellule de compression-perméabilité sera ainsi inférieure à celle d'un gâteau en construction dans une cellule de filtration (Le Lec 1971). Une porosité moyenne du gâteau est donc proposée à partir du lien entre résistance à l'écoulement, la fraction de solides et la porosité :

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\int_0^{\Delta P} \frac{dP_s}{\alpha}}{\int_0^{\Delta P} \frac{dP_s}{\alpha \varepsilon_s}}$$

Équation 115

De même, Le Lec étudie l'hydrodynamique du remplissage et son effet lors des premières étapes de construction du gâteau dans un régime dynamique. Quand le remplissage s'effectue par une pression d'injection de liquide ( $P_L$ ), l'hydrodynamique à l'intérieur de la chambre de filtration peut être décrite par deux cas extrêmes : l'écoulement de type piston et l'écoulement de type mélange parfait. A basse pression, l'injection pousse la suspension de façon laminaire, en revanche à haute pression l'injection cause un choc de la suspension sur le support causant une turbulence de mélange. Le réarrangement des particules par compression est contrebalancé par un désordre causé par cette turbulence.

Pour corriger cet écart entre la mesure en cellule de filtration et cellule de compression perméabilité, un calcul d'une résistance à l'écoulement et porosité moyenne à partir d'une résistance à l'écoulement et une porosité locale peut être proposé (Le Lec 1971). Dans une cellule de compression-perméabilité, pour un gâteau de porosité entre 0,3 et 0,7, le modèle de compressibilité proposé par l'IFTS est :

$$\alpha_m = \alpha_o(1 - n)P_o^n$$

Équation 116

$$\varepsilon_m = 1 - \varepsilon_o \frac{(1 - n - \delta)}{(1 - n)} P_o^\delta$$

Équation 117

En sachant que la résistance à l'écoulement est souvent surestimée en cellule de compression perméabilité, l'IFTS préconise une durée de compression d'environ 20 minutes pour l'atteinte du régime stationnaire, ce qui est un bon compromis entre la durée de compression initiale et la durée totale de la manipulation. Cette proposition confirme l'analyse proposée par Endo en 2001, la compressibilité déterminée de façon empirique est dépendante de la méthode utilisée pour la quantification du coefficient de compression de type puissance. Si le mécanisme de compression cause un réarrangement important des particules, l'augmentation de la tortuosité causera une perméabilité réduite à une porosité similaire.

## 2.6. Application de la modélisation classique de filtration au procédé de coulage sous pression

Adcock et McDowall (Adcock and McDowall 1957) ont réalisé une étude expérimentale des mécanismes de drainage en utilisant des suspensions d'argile dans un filtre sous pression mécanique et dans un équipement de coulage en moule poreux (plâtre). Ils suivent l'évolution de la hauteur de gâteau en fonction du temps, ce qui revient à suivre l'évolution temporelle du volume (ou de la masse) de filtrat (en supposant que la concentration en solide est constante). Les données sont traitées avec l'hypothèse que la résistance du media filtrant est négligeable vis-à-vis de la résistance de la couche consolidée. Les données mesurées dans les deux équipements (filtre sous pression et moule) peuvent être représentées par une expression de construction du gâteau qui est équivalente à la loi de filtration basée sur l'équation de Kozeny-Carman. Le mécanisme de déshydratation dans un moule de plâtre suit donc bien une cinétique de drainage et il est comparé aux résultats obtenus grâce à une filtration-compression. L'expression cinétique proposée par Adcock et McDowall (Adcock and McDowall 1957) pour un volume de porosité constante est :

$$Z^2 = \frac{2\Delta P t}{\mu S^2 h_k} \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_s^2} = \frac{2k\Delta P t}{\mu} \frac{1}{\varepsilon}$$

Équation 118

Lyckfeldt et al. (Lyckfeldt O. 1994) remarquent l'importance de la rhéologie, du potentiel  $\zeta$  et d'une cinétique de coulage pour la fabrication céramique de formes complexes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et d'alumine par coulage sous pression. Les cycles de compression de la suspension ont été mis en place à partir de mesures de perméabilité dans un filtre sous pression mécanique. Une procédure similaire a été mise en place par Fennelly et al. (Fennelly T. J. 1972), par Greil et al. (Greil, Gruber et al. 1992), ou par Salomoni et al. (Salomoni, Stamenkovic et al. 1996) pour des oxydes ou pour de mélanges d'oxydes (Salomoni, Moreno et al. 2001). La modélisation plutôt empirique du procédé est effectuée grâce à un bilan matière pour suivre le solide et à la loi de Darcy pour suivre le fluide et en considérant que la couche consolidée (c'est-à-dire le gâteau déposé) est incompressible :

$$Z^2 = \frac{2k}{\mu} \frac{\varepsilon_{s_0}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{s_0}} \int_{t_{i-1}}^{t_i} \Delta P(t) dt$$

Équation 119

Ainsi pour un procédé de mise en forme en utilisant 2 niveaux successifs de pression de coulage,  $P_1$  et  $P_2$  (Figure 35), l'expression de la perméabilité finale de la couche consolidée peut s'écrire (Lyckfeldt et al. 1994) :

$$k = \frac{Z^2 \mu \left( \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{s_0}} - 1 \right)}{P_1 t_2 + P_2 (2t_3 - t_2 - t_1)}$$

Équation 120

Où,

$\varepsilon_{s_0}$ ,  $\varepsilon_s$  sont les fractions volumiques du solide initiale dans la suspension et finale dans le gâteau respectivement (-)

Mesurant la hauteur  $Z$ , la viscosité  $\mu$  du liquide, les niveaux 1 et 2 de pression, les durées  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  et les fractions volumiques du solide, Lyckfeldt et al. (Lyckfeldt O. 1994) calculent une perméabilité moyenne du gâteau dans le filtre.

Ils rapportent aussi qu'il est préférable d'avoir une taille de pores du moule assez importante malgré les risques de colmatage, afin de ne pas subir une résistance à l'écoulement à cause du moule et ainsi ralentir le procédé de

coulage. De plus le coulage de formes complexes nécessite d'optimiser les niveaux de pression afin d'éviter la fissuration due à des gradients de contraintes.

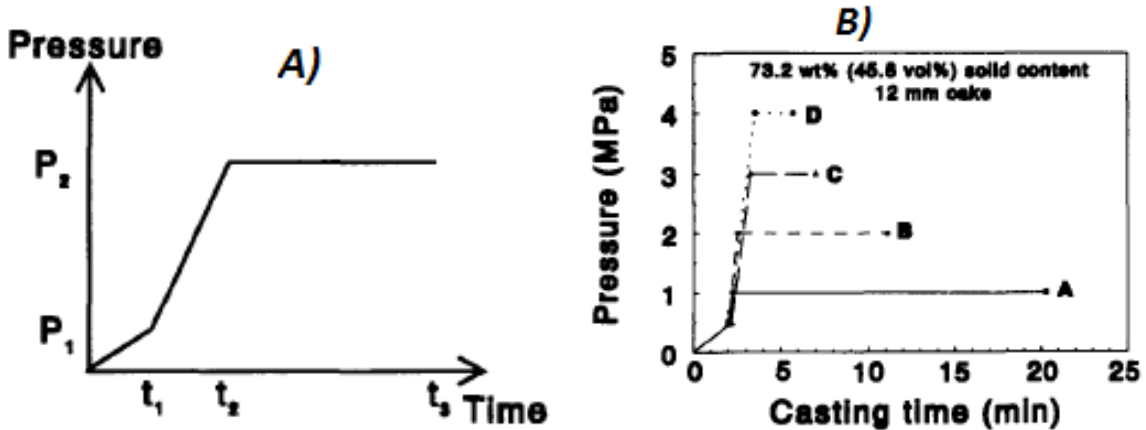


Figure 35. Protocole de mise en forme proposé par (Lyckfeldt O. 1994): A) Les niveaux de pression, une pression faible d'injection et une pression haute de consolidation. B) Lien entre le temps de mise en forme et la pression de consolidation, pour une même pression d'injection, pour une barbotine à 45,8 %v

L'équipe de Tiller, a fait deux études de la séparation solide-liquide spécialement focalisées sur le procédé céramique de coulage en moule. Le premier dans le sens axial (Tiller and Tsai 1986) et le deuxième dans un sens radial (Tiller and Hsyung 1991). Lors de la première étude, ils prennent une approche similaire à celle d'Adcock et McDowall (Adcock and McDowall 1957), en incluant dans l'expression cinétique de l'évolution de la hauteur de gâteau en fonction du temps, les caractéristiques de porosité et de perméabilité du moule, en complément de celle de la couche constituée par les particules filtrées :

$$Z^2 = \frac{2\Delta P_{totale}t}{\mu} \frac{1}{\left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{s_0}} - 1\right) \left(\frac{1}{k} + \left(\frac{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{s_0}} - 1}{\epsilon_{media}k_{media}}\right)\right)}$$

Équation 121

Pour leur deuxième étude, ils proposent une mise en forme dans un cylindre, sur une surface radiale soit à l'extérieur du moule, soit à l'intérieur. Quand le dépôt s'effectue à l'intérieur du moule, ils proposent l'équation cinétique suivante qui est équivalente à la précédente en dépôt axial :

$$Z^2 = \frac{2\Delta P_{totale}t}{\mu} \frac{\epsilon_{media}k_{media}}{\left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{s_0}}{\epsilon_{s_0}}\right) \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{s_0}}{\epsilon_{s_0}} + \left(\frac{\epsilon_{media}k_{media}}{k}\right)\right)}$$

Équation 122

Où,

$\epsilon_{media}$  et  $k_{media}$  : porosité et perméabilité du moule (-)

$\Delta P_{totale}$  : perte de charge totale (pression de succion capillaire), à travers le moule et la couche constituée (Pa)

L'Équation 121 et l'Équation 122 ont été développées pour des gâteaux incompressibles. L'utilisation de ces expressions dans le cas de gâteaux modérément compressibles peut être envisagée. En revanche, l'emploi de suspensions concentrées constituées de particules flocculées conduit à des gâteaux très compressibles. Les équations ci-dessus ne peuvent plus représenter la réalité (Tiller and Hsyung 1991).

Tiller et Tsai (Tiller and Tsai 1986) s'attachent à évaluer l'impact du diamètre des pores du moule sur la vitesse de dépôt du gâteau. En supposant que la pression capillaire générée par le milieu poreux qui constitue la paroi du moule est inversement proportionnelle à un diamètre moyen typique de pore de ce milieu et que la perméabilité est directement proportionnelle au carré de ce diamètre moyen, il existe un diamètre moyen optimum de pore du moule permettant d'obtenir une perte de charge maximale de succion et par voie de conséquence une vitesse maximale de dépôt. Un faible diamètre de pore du moule permet une pression capillaire d'aspiration élevée, au détriment d'une faible perméabilité du moule, et inversement.

Plus récemment (Klippel, Aneziris et al. 2011) utilisent une population millimétrique de particules pour la production de produits réfractaires (pièces de grande surface) par coulage sous pression. Lors du coulage, le suivi au cours du temps du volume de filtrat permet d'obtenir la résistance du gâteau construit et de celle du moule, en utilisant la régression linéaire de l'Équation 109.

## 2.7. Conclusions

Le coulage sous pression est un procédé répandu pour la mise en forme de céramiques. Les aspects de formulation qui lui sont liés, l'utilisation d'adjuvants pour l'amélioration de la qualité du cru sont dans un état mature de développement. Dans le cadre de cette thèse, concernant l'emploi d'un tel procédé pour la mise en forme de pastilles de combustible, nous nous concentrons donc sur l'impact des caractéristiques des systèmes dispersés et des milieux poreux qui sont constitués dans le moule. Nous retenons les points suivants pour la réalisation de l'étude :

1. Les propriétés intrinsèques des particules (taille, faciès) ainsi que leur état de dispersion (particules unitaires ou agglomérées) ont un impact important sur la structure du milieu poreux qui est créé lors de la séparation solide-liquide, et par conséquent sur la perméabilité, la résistance à l'écoulement et la compressibilité de ce milieu. Pour des suspensions constituées de particules microniques ( $>1\mu\text{m}$ ) comme c'est le cas dans cette étude, la forme des particules influence les procédés de séparation solide-liquide. L'hydrodynamique de l'écoulement à travers le milieu constitué est fonction de la porosité globale et de la connectivité des pores (tortuosité). Ces porosité et tortuosité sont fonctions des particules constituants ce milieu poreux au travers de leur empilement.
2. Les lois d'écoulement en milieu poreux sont obtenues à partir de l'équation de Darcy, faisant apparaître la perméabilité du milieu. Le modèle de Kozeny-Carman représente alors le milieu poreux sous forme d'un bloc parcouru de capillaires cylindriques identiques. À l'aide d'hypothèses simplificatrices, il est possible de relier la perméabilité à des caractéristiques du milieu poreux (porosité, tortuosité et surface spécifique des particules). Ce modèle simple est encore aujourd'hui très utilisé dans le domaine de la séparation solide / liquide dès lors que le milieu est moyennement poreux (porosité volumique de 0,4 à 0,6). La mesure directe de la perméabilité s'effectue au moyen d'une cellule de compression-perméabilité sur un milieu poreux constituée (régime permanent). Elle permet de connaître la variation de la perméabilité selon la pression mécanique appliquée sur le milieu poreux. Les effets de réarrangement progressif de particules au sein du milieu poreux peuvent en modifier sa perméabilité.
3. La filtration frontale est un des cas de l'écoulement en milieu poreux sous pression liquide. L'usage est d'exprimer une résistance spécifique à l'écoulement engendrée par le gâteau de filtration en construction pendant l'opération. Il est possible de relier la perméabilité à cette résistance spécifique. L'estimation de cette résistance spécifique est réalisée au moyen d'une cellule de filtration dans laquelle se reproduit l'écoulement du liquide dans le gâteau en cours de construction. Compte tenu des conditions opératoires, le régime d'écoulement est transitoire et la résistance spécifique obtenue est une valeur moyenne. Dans cet équipement il est possible d'observer l'évolution de la résistance à l'écoulement en fonction de la pression de filtration.

4. La perméabilité et la résistance spécifique peuvent se déduire l'une de l'autre par une expression analytique. Mais la perméabilité mesurée en cellule de compression perméabilité peut être différente de celle mesurée en cellule de filtration pour une pression identique. En effet l'empilement des particules dans les milieux poreux de chaque expérience n'est pas toujours équivalent. Les porosités des milieux peuvent être similaires, mais la taille des pores et la connectivité des pores peuvent être très différentes. Des propositions pour l'analyse de l'écart entre la mesure en cellule de perméation et en cellule de filtration sont basés sur deux théories de modélisation de la filtration. La première est une modification de la théorie conventionnelle de la filtration (couramment et pratiquement plus utilisée) et la théorie de la rhéologie de compression. De même, la compressibilité qui traduit l'impact de la pression sur la perméabilité (ou la résistance à l'écoulement) du milieu poreux peut différer selon l'évolution de structure du milieu poreux en pression.
5. Des auteurs du domaine du procédé de coulage sous pression emploient une cellule de filtration-compression, en utilisant un piston qui pousse mécaniquement la suspension pour avoir une application plus uniforme de la pression sur le gâteau en cours de construction. Ceci permet ainsi d'appliquer des niveaux élevés de pression comme ceux qui surviennent dans un procédé de coulage sous pression. Ces auteurs indiquent aussi que la loi Kozeny-Carman permet de modéliser l'évolution de la hauteur du gâteau même à des pressions aussi élevées. Ils tiennent compte des perméabilités de la couche déposée et du moule poreux, comme il est possible de le faire en filtration frontale en prenant en compte la résistance du média filtrant si celle-ci est significative. Notons que la présence de floccs en suspension est à proscrire pour éviter un dépôt trop compressible dans le moule et surtout pour éviter des défauts microstructuraux dans la pièce finale. La formulation de la suspension prend donc toute son importance.

# Chapitre 3

Séparation solide-liquide des suspensions modèles



### 3. Séparation solide-liquide des suspensions modèles

En raison de leur radioactivité, les matières nucléaires (U et Pu) doivent être travaillées dans des conditions contraignantes, peu propices à la multiplication des essais nécessaires pour la compréhension phénoménologique. Pour faciliter leurs études, les chercheurs utilisent des solides qui simulent une ou plusieurs propriétés du plutonium ou de l'uranium. La disponibilité de suspension ou de solides modèles permet alors d'éviter la manipulation d'échantillons contenant des radionucléides dans les premières phases d'étude et de mise au point.

La première étape a été donc de chercher les systèmes solide / liquide, présentant :

1. Des caractéristiques de faciès de solide et de distribution de taille de particules qui puissent représenter les matériaux d'actinide mis en œuvre pour produire le MOX. Cela nécessite de considérer des faciès symétriques (sphères, cubes) et dissymétriques (bâtonnets, feuillets), des structures agglomérées et dés-agglomérées (correspondant à des particules unitaires) et des étendues de taille micronique (autour de la dizaine de  $\mu\text{m}$ ),
2. Une stabilité dans le temps pour que les solides ne changent ni de taille ni de forme externe lors de la mise en suspension. Il est nécessaire de s'assurer lors du choix du système (liquide porteur + solide) que les phénomènes de nucléation, croissance, agglomération et dissolution des cristaux sont absents,
3. Une faible toxicité chimique et une absence de radioactivité pour faciliter la manipulation, l'observation et la mesure au laboratoire,
4. Une synthèse de particules reproductible ou l'accessibilité aux lots commerciaux de masse suffisante, permettant de réaliser une caractérisation globale répétable et une analyse fiable des résultats de filtrabilité (Séparation solide-liquide).

La seconde étape est la caractérisation de ces systèmes particuliers et l'analyse des effets de la dispersion granulométrique selon les faciès des systèmes analysés.

Dans un troisième temps, il convient de réaliser des essais de compression-perméabilité sur ces différents systèmes dans un premier dispositif expérimental (cf. section 3.3 de ce chapitre). Le milieu poreux est déjà constitué, ces essais permettent de mesurer la perméabilité de ces milieux poreux lorsqu'un régime d'écoulement permanent est établi. Finalement, la filtrabilité de ces suspensions a été mesurée dans un dispositif de filtration frontale miniaturisé. Cette fois ci, l'analyse de la séparation solide/liquide s'effectue en régime transitoire, car le gâteau se construit au fur et à mesure de l'écoulement du liquide à travers le milieu poreux. Ces résultats sont regroupés dans la quatrième section de ce chapitre.

Une comparaison des résultats obtenus en mode permanent et transitoire sera discutée dans la cinquième partie.



### 3.1. Dispositifs expérimentaux, synthèse/obtention de particules et protocoles de dispersion

Nous avons disposé de deux sources de particules : la première constituée de particules que nous avons nous même synthétisées au laboratoire par précipitation, et la deuxième de lots de particules déjà synthétisées. Cette section décrit les dispositifs de synthèse, les matières premières utilisées et les protocoles opératoires mis en œuvre. Nous nous sommes aussi intéressés aux protocoles de dispersion pour ensuite évaluer l'influence de l'étalement granulométrique sur les caractéristiques de la séparation solide/liquide.

#### 3.1.1. Présentation des systèmes divisés et de leur obtention

Le premier solide modèle choisi est le carbonate de calcium. Il est assez facile à synthétiser, n'implique pas de risque chimique, et il est possible de le synthétiser avec plusieurs faciès (Bourcier 2015). Ce solide minéral présente néanmoins des propriétés d'énergie de surface (potentiel  $\zeta$ ) éloignées de l'uranium ou du plutonium. Nous étudions ainsi deux produits plus proche de l'activité nucléaire, l'oxyde de titane et l'oxalate de cérium.

##### 3.1.1.1. Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )

Dispositif de précipitation : A l'instar des travaux précédents (Bourcier 2015), plusieurs lots de  $\text{CaCO}_3$  ont été synthétisés dans un réacteur double enveloppé de 3 litres (diamètre interne de  $T = 0.146$  m) muni de 4 contre-pales en polytétrafluoroéthylène, principalement pour éviter la présence d'un vortex et l'entrée de bulles d'air dans la suspension. Le mobile d'agitation est une turbine de 3 pales inclinées à  $45^\circ$  de type TA3 (diamètre de  $d=0,06$  m). Le ratio  $d/T$  est de 0,4. La température de réaction est contrôlée par l'écoulement d'un fluide caloporteur (eau) dans une double enveloppe et par un thermostat Lauda Master Proline P8. Un schéma de la cuve avec ses principales dimensions et une photographie d'un des montages pour la synthèse des faciès de carbonate de calcium sont présentées en Figure 36.

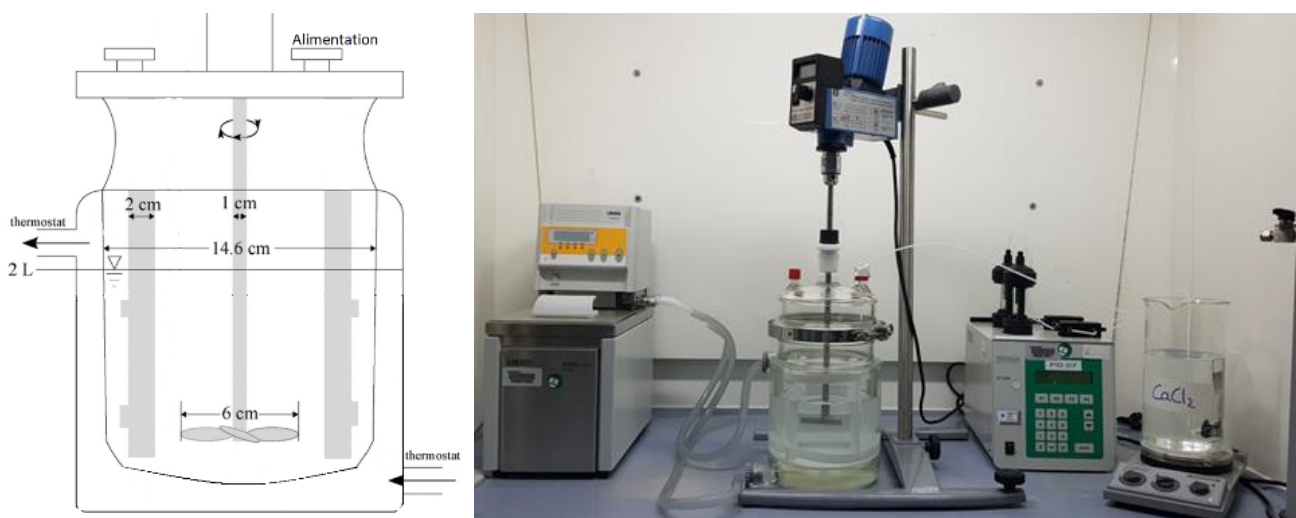


Figure 36. A) Schéma de la cuve utilisée pour les expériences de précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . B) Montage de précipitation pour le faciès d'Aragonite bâtonnets

**Protocole de précipitation :** La précipitation du carbonate de calcium est très étudiée du fait de ses larges domaines d'application. Le carbonate de calcium précipite à l'état amorphe ou cristallin (plusieurs formes polymorphiques sont connues) avec une composition chimique anhydre ou hydratée. Il existe trois formes cristallines anhydres du carbonate de calcium qui fournissent des faciès différents. A savoir qu'à la pression atmosphérique, il existe une forme stable (la calcite) quelle que soit la température, et deux formes métastables (l'aragonite et la vaterite). L'aragonite a un faible écart de stabilité thermodynamique avec la calcite, ce qui explique qu'elle peut être conservée longtemps en suspension (Wang, Sondi et al. 1999). En revanche la vaterite évolue rapidement vers l'une ou l'autre forme, selon la température, soit par une transition solide/solide (Nehrke, Van Cappellen et al. 2006), soit par un processus de dissolution/recristallisation (Beck and Andreassen 2010).

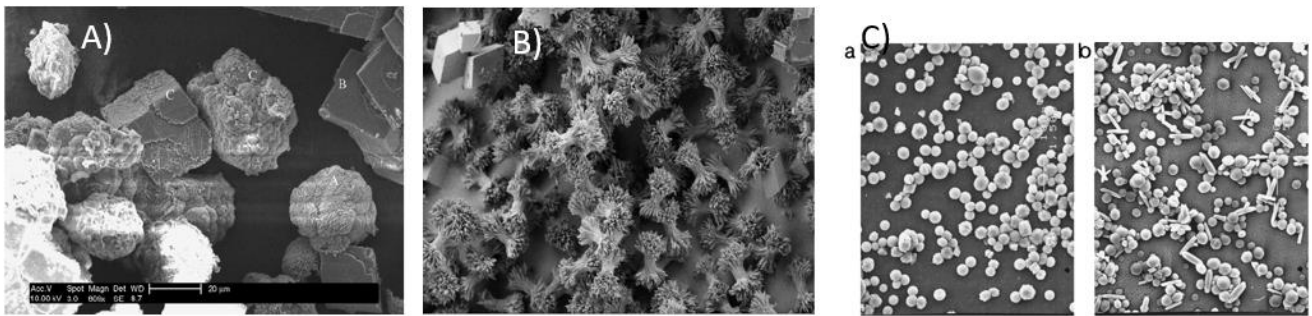


Figure 37. A) Transition solide-solide framboïdale de la vaterite en calcite (Nehrke, Van Cappellen et al. 2006). B) Recristallisation par sphérules de la vaterite en calcite (Beck and Andreassen 2010). C) Deux exemples de l'état métastable de l'aragonite en solution (Wang, Sondi et al. 1999)

Les particules de calcite présentent un faciès de cubes ou de plaquettes/feuilletés (cubes aplatis). Les particules d'aragonite sont en revanche sous forme de bâtonnets ou d'aiguilles (particules allongées aciculaires). La vaterite présente un faciès plutôt sphérique. C'est cette variabilité de faciès qui constitue l'intérêt de ce matériau particulière. Pour confirmer la structure cristalline des faciès obtenus, une analyse DRX s'avère nécessaire (cf. Figure 38).

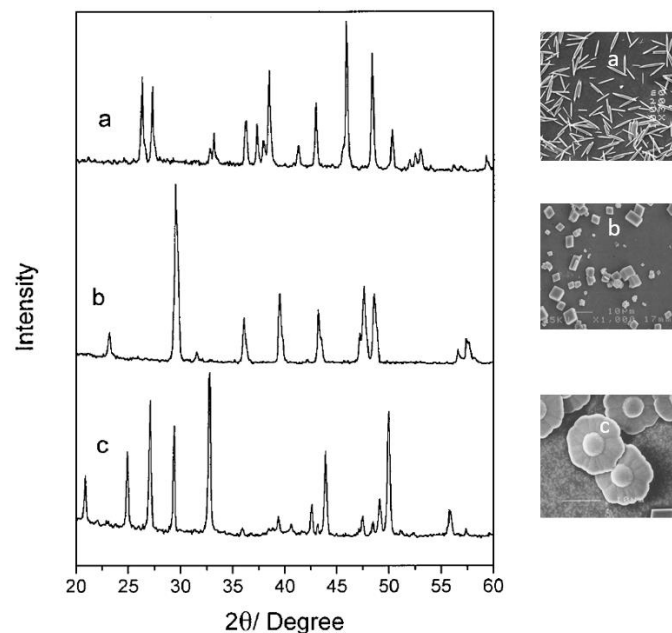


Figure 38. Clichés MEB et diagramme de diffraction des rayons X (DRX) pour le faciès allongé d'aragonite (a), les rhomboèdres de calcite (b) et les particules sphériques de vaterite (c). Modifié d'après (Wang, Sondi et al. 1999)

La synthèse sélective de ces faciès peut être obtenue en maîtrisant plusieurs paramètres opératoires : la nature chimique des réactifs et leur stœchiométrie, la vitesse d'ajout d'un des réactifs et surtout la température du milieu. L'apparition des différents faciès du carbonate de calcium dépend en grande partie de la température à laquelle la synthèse a été effectuée. La Figure 39 représente la répartition de ceux-ci à partir d'une synthèse en milieux aqueux. La calcite domine à basse température, puis la vaterite à température intermédiaire et l'aragonite à plus haute température. Notons qu'il est possible d'avoir un mélange de faciès. Les conditions de synthèse doivent donc être suivies scrupuleusement.

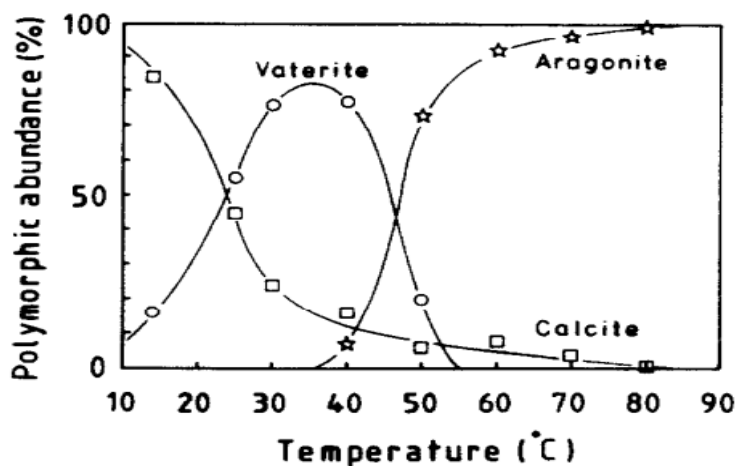


Figure 39. Abondance des différents faciès de carbonate de calcium en fonction de la température de synthèse (Beck and Andreassen 2010)

Nous avons repris une proposition de la littérature (Beck and Andreassen 2012) qui donne des conditions opératoires pour l'obtention de ces diverses particules. La synthèse calcite cubique et de vaterite sphérique est assez simple, comme indiqué dans le Tableau 3. Pour les feuillets Beck et al. (Beck and Andreassen 2012) proposent une addition instantanée de 0,2 L d'une solution contenant 0,2 mol de  $\text{CaCl}_2$  et 1,2 mol de  $\text{LiCl}$  à 1,8 L d'une solution de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  à 0,2 mol. La température de cristallisation est de 45 °C, la vitesse du mobile est de 2000 tr/min et la durée de cristallisation de ce faciès est de 64h. Les particules se présentant avec un faciès en bâtonnet sont cristallisées dans une phase métastable qui est la plus sensible aux conditions de synthèse. Celles-ci sont synthétisées en additionnant 1L d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,2 molaire, à 120 mL/h grâce à une pompe (pour notre cas DESAGA KP 2000), à 1L d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,2 molaire, pendant 8 heures à 90°C et une agitation de 500 tr/min.

Notons que la vitesse d'agitation qui est préconisée dans chacun de ces modes opératoires est donnée pour une hélice marine (Beck and Andreassen 2012). Dans le domaine de la précipitation, c'est plutôt une puissance spécifique dissipée qui est retenue, ce qui traduit les conditions de macromélange. Ainsi dans le cas où le volume de synthèse ou le mobile d'agitation est modifié, il est possible de calculer la nouvelle vitesse d'agitation à partir de la puissance dissipée souhaitée. Dans cette étude, les synthèses réalisées avec une turbine à pales inclinées devraient être conduites à une vitesse de 2000 tr/min, vitesse très élevée et difficile à mettre en œuvre en laboratoire. Nous avons donc réduit cette vitesse tout en conservant le mode d'écoulement turbulent adéquat pour chaque faciès. Les calculs de vitesse d'agitation sont présentés en Annexe 6.1.1.

Les essais exploratoires du stockage des particules ont permis de comprendre la possible modification des faciès synthétisés par l'action de certains solvants (eau) et l'agglomération des particules quand le stockage s'effectue dans d'autres solvants (éthanol). Pour éviter ces possibles interactions interparticulaires, les particules sont stockées à sec. Une fois synthétisée, la population de particules est rincée à l'eau et à l'éthanol pour ensuite être séchée à basse température (55°C environ).

Le Tableau 3 récapitule les différentes conditions de synthèse pour l'obtention sélective de l'un des faciès de  $\text{CaCO}_3$  pour une suspension de 2L. La forme cristalline était confirmée par diffraction de rayon X (cf. Annexe 6.3.1). Nous conserverons dans la suite du chapitre la désignation calcite, vatérite et aragonite.

Tableau 3. Conditions de précipitation des faciès de  $\text{CaCO}_3$  pour un lot de 2L, à nos conditions de synthèse

Source de $\text{CO}_3^-$	Source de $\text{Ca}^{2+}$	Réactif catalyseur	Agitation (rpm)	Addition (mL/h)	T(C°)	t réaction	Faciès
1L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ à 0.2M (Sigma Alrich, anhydre 99,9%)	1L $\text{CaCl}_2$ à 0.2M (Sigma Aldrich, dihydrate Ph. Eur)		230	Instantané	10	22h	Calcite cubique
1.8L $\text{Li}_2\text{CO}_3$ à 0.2M (Sigma Alrich, 99,99%).	0.1L $\text{CaCl}_2$ à 1M (Sigma Aldrich, dihydrate Ph. Eur)	0.1L $\text{LiCl}$ à 6M (Sigma Alrich, 99%)	1500	Instantané	45	64h	Calcite plaquette
1L $\text{K}_2\text{CO}_3$ à 0.2M	1L $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 0.2M		1500	Instantané	30	15min	Vatérite sphérique
1L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ à 0.2M (Sigma Alrich, anhydre 99,9%)	1L $\text{CaCl}_2$ à 0.2M (Sigma Aldrich, dihydrate Ph. Eur)		375	120	90	8,5h	Aragonite bâtonnet

### 3.1.1.2. Oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

L'oxyde de titane est largement utilisé comme solide modèle pour des études d'énergie de surface-adsorption. Sa solubilité dans l'eau est négligeable et son point de charge nulle (potentiel  $\zeta$  ayant une valeur de 0 mV) étant proche d'un pH de 7 permet d'avoir de la variabilité des propriétés électrocinétiques en suspension dans une large gamme de pH (Kosmulski 2002).

Les formes cristallographiques du  $\text{TiO}_2$  sont l'Anatase, le Rutile et la Brookite. Elles sont différentes dans leur synthèse et leurs propriétés. Le rutile et l'anatase sont les phases les plus couramment synthétisées en raison de leurs caractéristiques thermodynamiques et de leurs propriétés physiques. La phase rutile a une structure cristalline tétragonale plus compacte avec un indice de réfraction et une constante diélectrique plus élevés. Dans la recherche sur la catalyse, le rutile a une bonne absorption mais l'anatase est électro-cinétiquement plus active. De ce fait, les suspensions d'un des deux ou d'un mélange de deux dans une gamme assez large de solvants sont couramment étudiées (Gossard, Frances et al. 2017).

Pour les études simulant de mise en forme en inactif de l'industrie nucléaire, La Lumia et al. (La Lumia, Ramond et al. 2019) utilisent la phase anatase comme solide modèle de l'oxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ). Leurs granulats de nano-sphères ont une taille, un faciès et un point de charge nulle proche de ceux de l'oxyde d'actinide. Le point de charge nulle est lié aux propriétés électrocinétiques des particules en suspension, ce qui permet de proposer des formulations stables pour la mise en forme de pastilles de combustible. La Lumia et al. proposent le mélange du  $\text{TiO}_2$  et de l'oxyde d'Yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (simulant du  $\text{PuO}_2$ ) dans une proportion relative 85:15.

Pour notre cas, nous nous sommes intéressés à l'obtention d'une granulométrie micronique ( $>1 \mu\text{m}$ ) contrôlée des granulats d'oxyde de titane. Les sphères commercialisées par TAMI industries sont uniformes en termes de taille et de forme, car elles sont en général produites par granulation humide contrôlée. La forme externe est globalement sphérique (cf. Figure 40). Les poudres TAMI de différentes tailles sont apparues comme un bon choix pour ce type de faciès.

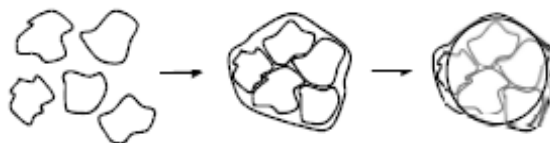


Figure 40. Description graphique de la granulation humide. Fabrication de granules de  $\text{TiO}_2$  à partir des particules individuelles de taille inférieure

Afin d'analyser l'influence de la taille des particules lors de la séparation solide-liquide, 3 lots différents de granulats d'oxyde de titane ont été commandés auprès de TAMI industries. Une appréciation visuelle de ce système granulaire peut être effectuée grâce aux clichés MEB et aux granulométries par diffraction laser présentées dans la Figure 41.

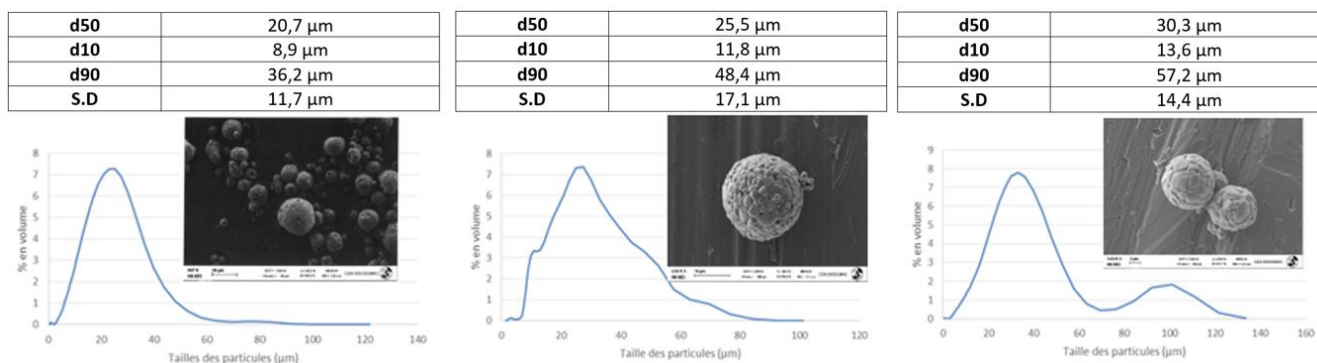


Figure 41. Caractérisation de la forme par observation MEB et analyse de la taille par granulométrie laser de 3 lots commerciaux de  $\text{TiO}_2$  rutile

### 3.1.1.3. Oxalate de cérium ( $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ )

L'oxalate de cérium est le lanthanide modèle le plus utilisé dans l'industrie nucléaire pour simuler les étapes de refabrication de combustible nucléaire. Industriellement. A la fin du procédé PUREX de retraitement du combustible nucléaire, le nitrate de plutonium subit une étape de conversion en milieu oxalique avant d'être filtré puis calciné en oxyde. Le choix du cérium comme simulant du plutonium impose une certaine prudence vis-à-vis des propriétés à analyser car les oxalates intermédiaires sont de faciès différents. Nous nous intéressons à la forme plutôt lamellaire des cristaux. Notons que les cristaux sont agglomérés et présentent un caractère collant liés à la présence des ions oxalates en solution (Rivenet, Arab-Chapelet et al. 2014).

#### Protocole de précipitation :

Dans un réacteur à effet vortex, répliqué de celui utilisé industriellement à la Hague (l'usine de retraitement de combustible nucléaire usé), contenant 250 mL d'une solution d'acide nitrique et d'acide oxalique, nous alimentons à 750 mL/h une solution de nitrate de cérium et une solution d'acide oxalique (les concentrations des réactifs sont calculées à l'instar de (Borda, Brackx et al. 2011)). La récupération du précipité s'effectue par débordement. Plusieurs lots de récupération peuvent s'effectuer, correspondant à un nombre de



renouvellements complets du volume de cet appareil continu. Ainsi, afin d'imiter le procédé continu de précipitation, les premiers lots récupérés sont écartés afin de conserver les lots prélevés lorsque le régime permanent de précipitation est atteint. Le réacteur est équipé d'une double enveloppe pour réguler la température de réaction à 20°C et l'agitation est maintenue à 500 tr/min par action d'un barreau magnétique. La Figure 42 présente le dispositif expérimental de synthèse.



Figure 42. Photo du montage expérimental pour la précipitation d'oxalate de cérium

Les lots récupérés issus de six taux de renouvellement étant assez similaires en termes de distribution granulométrique, ils ont été finalement réunis dans un seul lot pour leur caractérisation au MEB. Nous confirmons le faciès lamellaire, caractéristique des oxalates (cf. Figure 43).

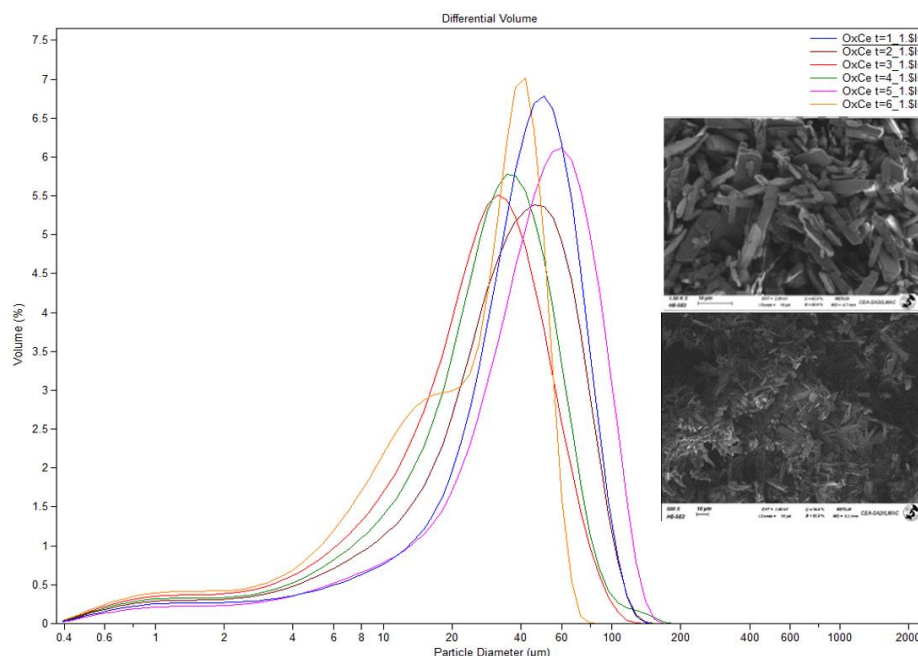


Figure 43. Distribution volumique par granulométrie par diffraction laser et observation au MEB des six lots de synthèse d'oxalate de cérium.

Par ailleurs, l'oxalate de cérium(III) de Sigma Aldrich et d'Alpha-chimie (fournisseurs commerciaux) ont aussi été étudiés. Ils ont des structures hydratées. Le degré d'hydratation est d'environ 9. Cet oxalate présente un faciès en 2D (plaquettaire). Néanmoins, la taille et la forme sont assez dépendantes du fournisseur (cf. Figure

44). L'oxalate provenant d'Alpha-chimie a une taille moyenne 5 fois inférieure à celle du Sigma Aldrich et ce dernier semble avoir une agglomération plus importante de particules. En effet, il peut être observé par microscopie MEB que les lamelles d'oxalate de Sigma Aldrich semblent s'agglomérer entre elles, alors que celle provenant d'Alpha-Chimie sont plutôt individualisées (cf. Figure 44).

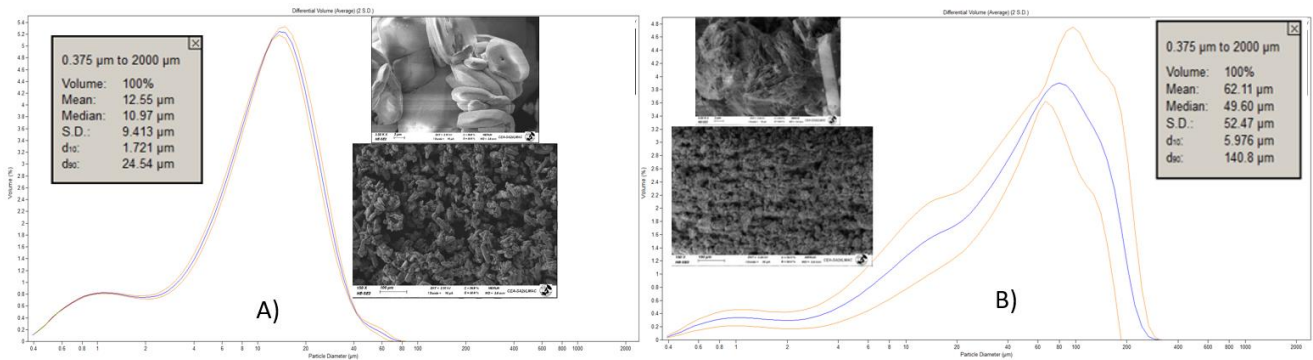


Figure 44. Caractérisation de la taille et du faciès, par granulométrie par diffraction laser et imagerie MEB, des deux lots d'oxalate de cérium, provenant de deux fournisseurs commerciaux différents. A) Alpha-chimie. B) Sigma Aldrich

### 3.1.2. Protocole de dispersion des suspensions

Pour étudier l'influence de la distribution de taille et de forme sur la performance d'un procédé de séparation solide-liquide, nous avons étudié la dispersion des particules dans le liquide porteur (eau). Les particules sont en effet à l'état individualisées ou agglomérées, en fonction de leur méthode d'obtention. La dispersion en phase aqueuse avec une agitation mécanique peut permettre une première désagglomération, mais elle n'est souvent que partielle. L'application d'un traitement ultrasonique permet de poursuivre cette désagglomération.

La propriété de dispersion des ultrasons trouve son origine dans le phénomène de cavitation. Lors de la propagation des ultrasons au sein d'un liquide chargé, le milieu va subir une alternance de pression élevée et de pression faible. Le nombre de cycles dépend de la fréquence utilisée. Lorsque le milieu sera à basse pression, des bulles de gaz dissous ou de vapeur vont se former au sein du fluide. Ces espaces vont grossir puis s'effondrer lors d'une période de re-compression à haute pression. Cette implosion va projeter localement des jets de fluide à haute vitesse créant ainsi des courants causant des collisions entre les différents agglomérats en suspension. Il résulte de ceci une fragmentation des agglomérats et donc une réduction de l'étendue granulométrique. Il est possible de faire varier plusieurs paramètres de l'onde sonore : l'amplitude, la fréquence et la durée d'application ce qui a une influence sur l'efficacité du phénomène (Navarro 2012).

Pratiquement, dans une armoire antibruit, la suspension diluée (30 g/L) contenue dans un bécher est agitée magnétiquement et soniquée grâce à une sonde Ultrasonic Processors CV 334. Nous avons fixé l'amplitude de l'onde à 30%, dissipant ainsi 25 Watt d'ondes ultrasonores, avec un temps d'immersion de 20 minutes. Ces conditions de sonication que nous avons choisies permettent un apport d'énergie de l'ordre de 55 kWh/kg. Les granulés de TiO<sub>2</sub> ne se sont pas déformés par cette sonication. Par contre une population d'Aragonite Bâtonnets a été soumise à une énergie de sonication de l'ordre de 110 kWh/kg, ce qui a peut-être causé des fissures sur les pointes des cristaux. Cette sonication pourrait donc s'optimiser en fonction du faciès, mais dans le cadre de cette thèse la valeur choisie de 55 kWh/kg, est un bon compromis pour assurer la désagglomération sans destruction du faciès souhaité.

### 3.1.3. Caractérisation des solides divisés

Les particules étant synthétisées et dispersées plus ou moins finement, il convient de connaître leurs caractéristiques de forme et de taille. Nous avons caractérisé nos populations de solides divisés dans 2 morphogranulomètres, dans une photo-centrifugeuse, dans un granulomètre par diffraction laser et par imagerie MEB. Nous avons gardé les deux méthodes les plus répétables : la granulométrie par diffraction Laser et le traitement d'images MEB.

Les images MEB acquises sont traitées par un logiciel de traitement d'images INCA Feature. Il permet d'extraire les différents paramètres géométriques des particules dont la distribution granulométrique et les descripteurs de forme. L'opérateur indique au logiciel un modèle géométrique représentatif de la particule observée. Compte tenu du modèle géométrique, différents descripteurs de taille et de forme sont calculés par une expression appropriée.

Grace aux traitements d'image nous pouvons récupérer 3 descripteurs de taille : le diamètre de Féret max, le diamètre de Féret min et l'ECD. Appliqué à l'ensemble des particules, l'ECD en distribution en nombre a été obtenu. La distribution d'ECD en volume nécessite d'une hypothèse de la géométrie spatiale (cf. section 2.2.2.1). L'hypothèse de sphéricité peut bien représenter un cube, mais l'anisotropie d'une plaquette ou un bâtonnet peut être limitante (cf. Figure 45). De même, l'utilisation du diamètre de Féret max comme critère de taille peut surestimer (ou sous-estimer si c'est le diamètre de Féret min qui est utilisé) la taille moyenne réelle de la particule. Le diamètre par diffraction laser est ainsi parfois préféré.

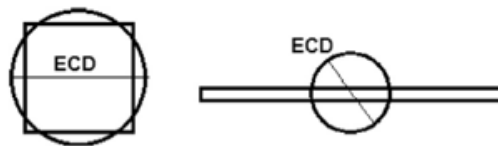


Figure 45. Définition du diamètre circulaire équivalent (ECD) et sa représentation pour différentes particules s'après (Bourcier 2015)

Une fois obtenus ces paramètres de taille, nous pouvons choisir le facteur de forme le plus adéquat pour la caractérisation de nos particules. Les facteurs de forme conservés pour cette analyse sont : le rapport d'aspect  $AR_1$  expliqué dans la Distribution de la forme grâce à l'Équation 18 et la circularité expliqué grâce à l'Équation 20.

En ce qui concerne le diamètre volumique, l'appareil utilisé est un granulomètre LS 13320 de Beckmann Coulter. Il permet de mesurer des particules ayant un diamètre compris entre  $0,37 \mu\text{m}$  et  $2000 \mu\text{m}$ . Une distribution en volume (volume occupé par la particule pour diffracter la lumière) est ainsi obtenue. La mesure s'effectue par voie humide, proche des conditions de mesure en écoulement diphasique (cf. section 2.2.2.1). En complément de cette méthode et afin d'avoir une connaissance sur la forme de la particule, nous avons observé les particules au microscope optique avec 4 objectifs différents pour avoir une appréciation globale et individuelle des particules. Grâce à une mire de résolution, nous avons eu accès aux dimensions d'un groupe de particules.



### 3.2. Caractérisation et sélection de solides modèles\*

Afin d'avoir une bonne continuité de stock de solides à mettre en suspension, nous cherchons des solides modèles aptes pour cette étude de la séparation solide-liquide. Nous allons donc présenter les différents solides analysés, leur description macroscopique et leur pertinence d'utilisation.

#### 3.2.1. Influence des paramètres de synthèse et de stockage sur le choix des solides à faciès souhaités

La production de particules solides de caractéristiques physicochimiques maîtrisées constitue un enjeu majeur dans cette étude de faisabilité. La relation entre ces caractéristiques et les propriétés d'application du procédé visé pourra s'analyser aisément, seulement si nous arrivons à réduire l'influence de l'échantillonnage. Les phénomènes impliqués dans la génération de particules seront peu analysés, nous nous intéressons juste à la méthodologie pour la sélection de solides divisés modèles.

##### 3.2.1.1. Forme sphérique : Vatérite (Carbonate de Calcium)

La Figure 46 présente une distribution granulométrique obtenue par traitement d'images MEB d'un lot de vatérite synthétisée au laboratoire. Deux populations de particules sont présentes. Une première population de particules de faciès sphérique et de taille de quelques microns. On distingue déjà quelques particules de faciès cubique parmi les sphères, probablement des particules de calcite. Une seconde population est ensuite visible de particules unitaires cubiques de plus de dix microns. Certaines de ces particules constituent des agglomérats de cubes. La dimension de ces agglomérats est au moins dix fois supérieure à la taille de particules unitaires. Maintenir le faciès sphérique dans un liquide qui empêche la dissolution est difficile, car la transformation des sphères en agrégats ramifiés de calcite, difficiles à caractériser en taille et faciès, même par MEB, est rapide sitôt la synthèse en milieu aqueux réalisée. En raison de la présence de deux faciès et de particules unitaires et agglomérées de taille très différente, nous écartons la synthèse de vatérite pour l'obtention de grandes quantités de sphères.

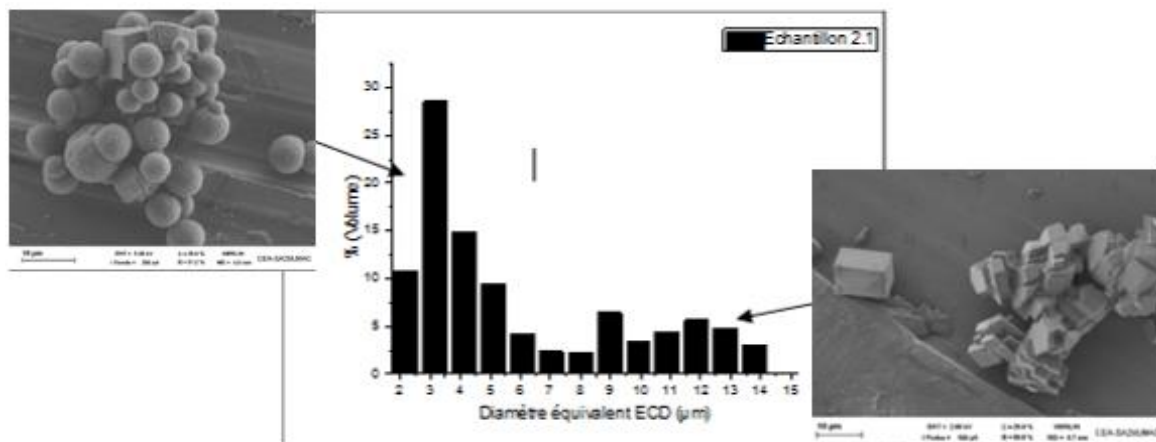


Figure 46. Granulométrie par traitement d'images MEB d'un lot de vatérite sphérique.

### 3.2.1.2. Forme cubique : calcite (carbonate de calcium)

La calcite cubique synthétisée présente aussi une forte agrégation. La Figure 47 montre comment nos agrégats framboïdaux de vaterite se transforment en calcite (un phénomène aperçu auparavant (Nehrke, Van Cappellen et al. 2006)), rendant difficile son traitement d'images. En plus de l'individualisation de ces agrégats par sonication, deux populations résultent, disques (2D) et cubes (3D). Afin d'analyser des formes symétriques (régulières) en grande quantité, nous avons finalement décidé d'utiliser de la calcite commerciale (Sigma Aldrich, BioXtra 99% et BioUltra 99%).

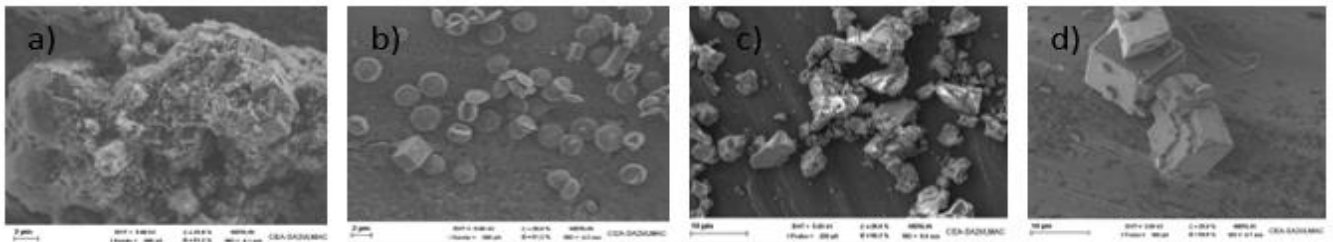


Figure 47 a) Agrégats framboïdaux vaterite-calcite. b) Populations après la sonication d'agrégats. c) Calcite BioUltra. d) Calcite BioXtra

### 3.2.1.3. Formes allongées et aplaties (prolate et oblate) : Aragonite et Calcite (Carbonate de Calcium)

Nous avons conservé l'aragonite bâtonnet et la calcite plaquette synthétisées car il est difficile d'avoir des lots commerciaux disposant de ces faciès. Cependant, la Figure 48 montre que nos synthèses ne sont pas exemptes de variations dans les faciès allongés (agglomération d'aragonite en étoiles) ou des faciès mixtes (aiguilles + cubes). L'application d'un traitement d'images sur des observations de ces particules conduit parfois à une distribution granulométrique polydisperse, éloignée d'une loi normale ou log-normale.

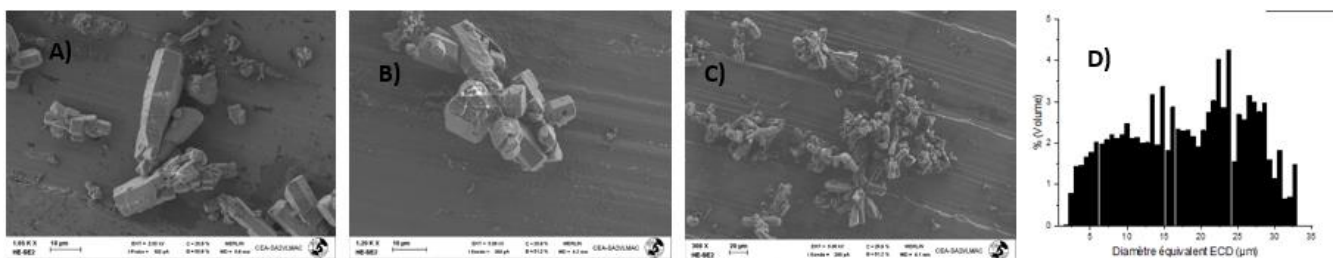


Figure 48 A) Synthèse d'aragonite bâtonnet présentant une agglomération latérale, B) présence de faciès cubique dans la population d'aragonite, C) Synthèse d'aragonite en agglomérat étoilé. D) Distribution granulométrique non-normale

### 3.2.1.4. Solides divisés plus proches de l'activité nucléaire : agglomérats d'oxalate de cérium et granulats d'oxyde de titane

La difficulté de faire des mesures au MEB sur les trois références commerciales d'oxyde de titane acquises auprès de TAMI industries ont conduit à faire le choix d'une seule population. La population centrée à 25  $\mu\text{m}$ , qui présente la plus grande étendue granulométrique, a été conservée.

Lors des premières synthèses d'oxalate de cérium, une légère modification de la couleur des cristaux (origine inconnue) suite au séchage en étuve a été observée. La Figure 49 indique l'appréciation visuelle du lot, A) récemment synthétisée et B) suite au séchage en étuve ventilée. En plus de cette incertitude de la qualité du produit synthétisé, il serait nécessaire d'éviter les possibles variations de la distribution granulométrique en fonction du taux de renouvellement, observées dans la Figure 43. Dans ces conditions, les lots commerciaux ont été préférés aux lots synthétisés.

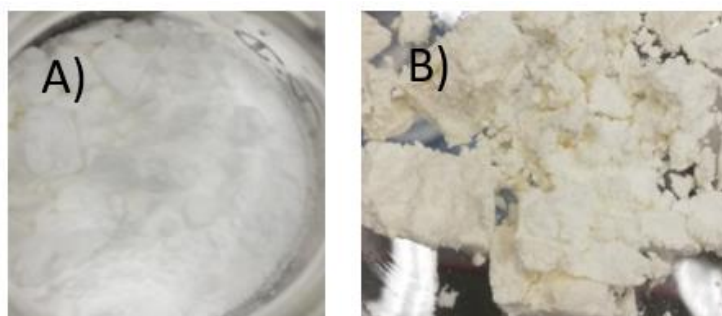


Figure 49. Appréciation à l'œil nu, d'une possible modification surfacique des lots d'oxalate de cérium synthétisés in situ. A) Appréciation suite à la synthèse. B) Appréciation suite au séchage en étuve ventilé.

En plus des différences en granulométrie et en forme, observées entre les deux lots commerciaux d'oxalate de cérium, nous avons également observé un écoulement granulaire différent. « A sec », la poudre coulait de façon différente, celle issue d'Alpha industries étant plus collante et celle de Sigma Aldrich plus pulvérulente (cf. Figure 50). Afin d'éviter une manipulation difficile liée à une agglomération excessive (peut-être liée au caractère hygroscopique de la poudre), et pour analyser l'influence de l'agglomération des particules (observées dans le lot du Sigma Aldrich), nous avons choisi ce dernier comme lot commercial pour notre étude.

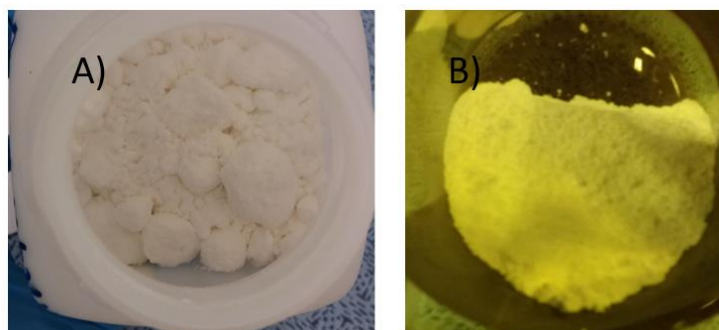


Figure 50. Appréciation de l'état agglomérant/collant de la poudre commerciale d'Oxalate de cérium. A) Fournisseur Alpha-Chimie B) Fournisseur Sigma Aldrich

### 3.2.2. Analyse de la caractérisation de la taille et de la forme des poudres choisies

La Figure 52 présente la caractérisation de la taille et de la forme des 5 lots de poudre utilisés pour cette section de l'étude. La calcite BioUltra est réservée pour l'étude postérieure du chapitre 4.

Nous utilisons un code couleur pour améliorer l'appréciation des résultats. Chaque graphe aura une couleur en ton plus foncé et un autre plus clair. Les couleurs claires représentent les populations traitées par sonication (dispersées ou individualisées). Les couleurs plus foncées sont les populations non soniquées (non-dispersées ou non-individualisées). Ainsi, nous pouvons remarquer certaines modifications de la distribution de taille et de la distribution de forme liée à l'opération de dispersion des particules. La dispersion de particules peut

créer non-seulement une réduction du diamètre moyen de la population, mais aussi un resserrement de l'étendue de la distribution granulométrique. La description du faciès se voit aussi affectée par la dispersion des particules, les populations dispersées tendent à avoir une description plutôt symétrique (sphérique, cubique) avec une circularité proche de 1. En ce qui concerne le rapport d'aspect, les particules semblent garder leur proportion originale lors de la dispersion.

Selon la méthode de mesure granulométrique utilisée (diffraction laser ou mesure de surface projetée), différentes valeurs de diamètre moyen peuvent être obtenues. Par exemple, pour les particules allongées comme les bâtonnets (aragonite) ou les agglomérats de lamelles (OxCe), le diamètre volumique laser peut être 3 fois supérieur au diamètre ECD.

Bien que le traitement d'images soit le seul moyen d'accéder aux descripteurs de forme, l'ECD est un descripteur de taille à utiliser avec soin. En effet, la quantification de l'ECD repose sur une hypothèse de sphéricité. En plus, les observations au MEB s'effectuent sur des particules déposées sur une surface dont la dispersion est difficilement assurée (chevauchement des particules lors de la mesure).

En revanche la mesure par granulométrie laser est en milieu humide, dans des conditions plus proches de la séparation solide/liquide. L'analyse est plus rapide et donc plus accessible pour notre étude. La Figure 51 montre 5 lots utilisés pour cette étude de faisabilité. Nous pouvons noter qu'il y a une légère différence entre les lots montrés dans la Figure 52 et la Figure 51. En effet l'échantillonnage peut avoir une influence lors de la caractérisation des lots. Pour cette raison, chaque lot a été caractérisé avant chaque mesure de filtrabilité ou perméabilité. Grâce à la Figure 51 nous pouvons remarquer que, bien que le diamètre moyen reste assez proche pour les différentes populations, les faciès et les distributions de taille sont différents, ce qui est suffisant pour avoir une large gamme de solides divisés et analyser l'influence de leur propriétés lors de la séparation solide-liquide.


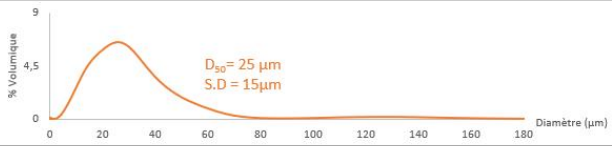

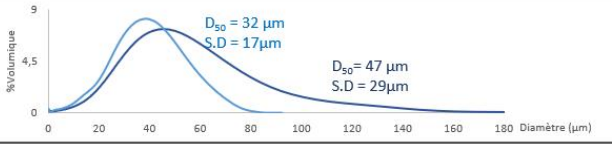

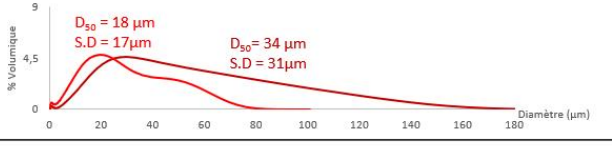

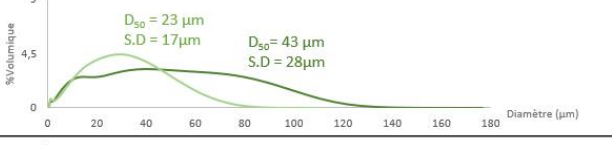


	Formule	Faciès (T. Images)	DRP (Diff. Laser) à étalement différent
<b>Granulats Rutile (TAMI Industries)</b>	$\text{TiO}_2$ $\rho=4300\text{Kg}/\text{m}^3$	 Granulats sphériques (Circularité moy. = 0,91)	
<b>Calcite BX (Sigma Aldrich)</b>	$\text{CaCO}_3$ $\rho=2900\text{Kg}/\text{m}^3$	 Cubes (Circularité moy. = 0,83)	
<b>Aragonite Bâtonnets (Synthèse)</b>	$\text{CaCO}_3$ $\rho=2900\text{Kg}/\text{m}^3$	 Bâtonnets (Circularité moy. = 0,64)	
<b>Agglomérats d'OxCe (Sigma Aldrich)</b>	$\text{Ce}_2[\text{C}_2\text{O}_4]_3$ $\rho=2650\text{Kg}/\text{m}^3$	 Agglomérats de lamelles (Circularité moy. = 0,86)	
<b>Calcite Feuilletés (Synthèse)</b>	$\text{CaCO}_3$ $\rho=2900\text{Kg}/\text{m}^3$	 Feuilletés (Circularité moy. = 0,86)	

Figure 51. Description résumée des solides sélectionnés. Masse volumique, formule chimique, description du faciès et représentation graphique de la distribution de taille en granulométrie laser.



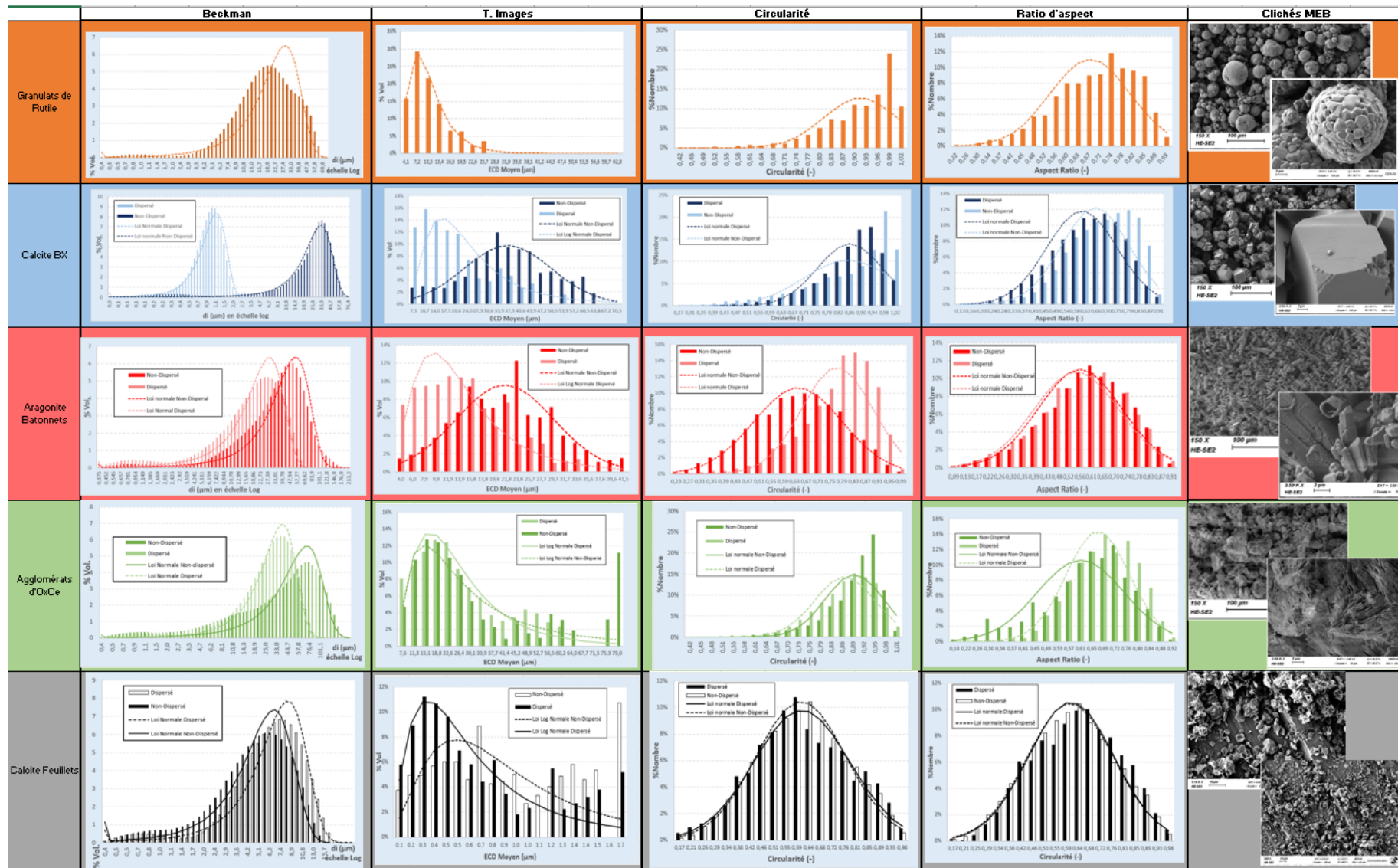


Figure 52. Propriétés de solides divisés (caractérisation de la taille et de la forme), sélectionnés pour l'étude expérimentale de l'influence de la taille et la forme sur la filtrabilité. De gauche à droit : distribution %vol mesurée par le granulomètre laser, distribution en %vol de l'ECD, distribution en nombre de la circularité, distribution en nombre du rapport d'aspect et deux images MEB. De haut en bas : les sphères de granulat rutile (orange), les cubes de calcite BioXtra (bleu), les bâtonnets d'aragonite (rouge), les agglomérats d'oxalate de cérium (vert) et la calcite feuilletés (grise). Dans chaque graphique la couleur foncée représente la population non-soniquée (Non-dispersée) et la couleur pâle la population soniquée (dispersée)

### 3.3. Etude de la compression-perméabilité des gâteaux

Nous cherchons à simuler l'expérience de Darcy. Dans un équipement de compressibilité, imposant une pression de percolation, pour un gâteau dont le volume poreux est constant, il est possible de connaître la perméabilité de ce milieu poreux en mesurant la vitesse d'écoulement du liquide. La filtration étant considérée comme un cas quasi-stationnaire d'écoulement en milieu poreux, nous pourrions faire des observations d'un liquide traversant plusieurs lits constitués des particules, dont les propriétés granulométriques sont différentes.

#### 3.3.1. Mise au point de la mesure en cellule compression-perméabilité (CP)

La cellule CP a été développée par Ruth dans les années 40 afin de proposer des corrélations théoriques sur le phénomène de filtration (Ruth 1946). Le principe de cet outil repose sur la loi de Darcy, donc un régime permanent d'écoulement s'impose. La Figure 53 donne un schéma général de ce type de cellule. Le gâteau constitué de particules solides (caractérisées auparavant) est comprimé par un système mécanique (P compression). Ce gâteau est traversé par un liquide à une pression fixe et maîtrisée ( $P_f$ ). La mesure du débit de liquide qui s'écoule au travers du système poreux permet d'obtenir la perméabilité du gâteau formé.

Comme expliqué dans la section 2.5.7.1, le rapport entre la longueur et le diamètre du gâteau ( $L/D$ ) influence l'équilibre souhaité du régime permanent, car la distribution du liquide peu changer en fonction du volume à percoler. Par principe, nous cherchons à établir les conditions de mesure pour assurer une distribution uniforme du liquide, à travers un gâteau dont la porosité est liée aux propriétés du solide. Ensuite une analyse de la perméabilité et de la compressibilité en fonction des propriétés de particules est réalisée.

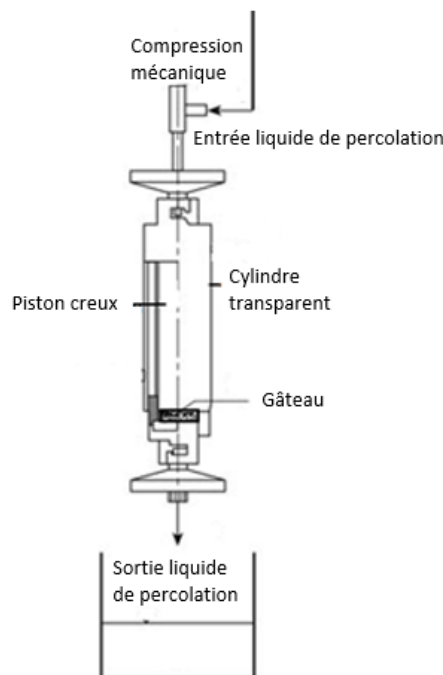


Figure 53. Schéma général d'une cellule CP

Le montage dans lequel nous avons réalisé nos expériences, est la mise à niveau effectuée par l'Institut de Filtration et de Techniques Séparatives (IFTS), d'une ancienne cellule de l'Université de Lorraine (Le Lec 1971). Le châssis de l'équipement a des rails sur lesquels la cellule peut se plaquer sous un fléau. La cellule est composée d'un support en acier avec tirants qui tient un cylindre en verre. Sur le support, une toile est disposée et un gâteau est construit par décantation. Un piston creux traversant le cylindre vient compresser ce gâteau, par action du fléau, à une pression mécanique fixée ( $P_{\text{compression}}$  max 3 bars) et mesurée par un manomètre qui se trouve dans la base du châssis. Sur cette base, une balance mesure le débit du filtrat sortant de la cellule. Le liquide de percolation a une pression causée par une colonne de liquide ( $P_L = \rho_L g h_L$ ). La hauteur du vase de débordement peut être modifiée au moyen d'une barre métallique placée à côté du châssis (cf. Figure 54).

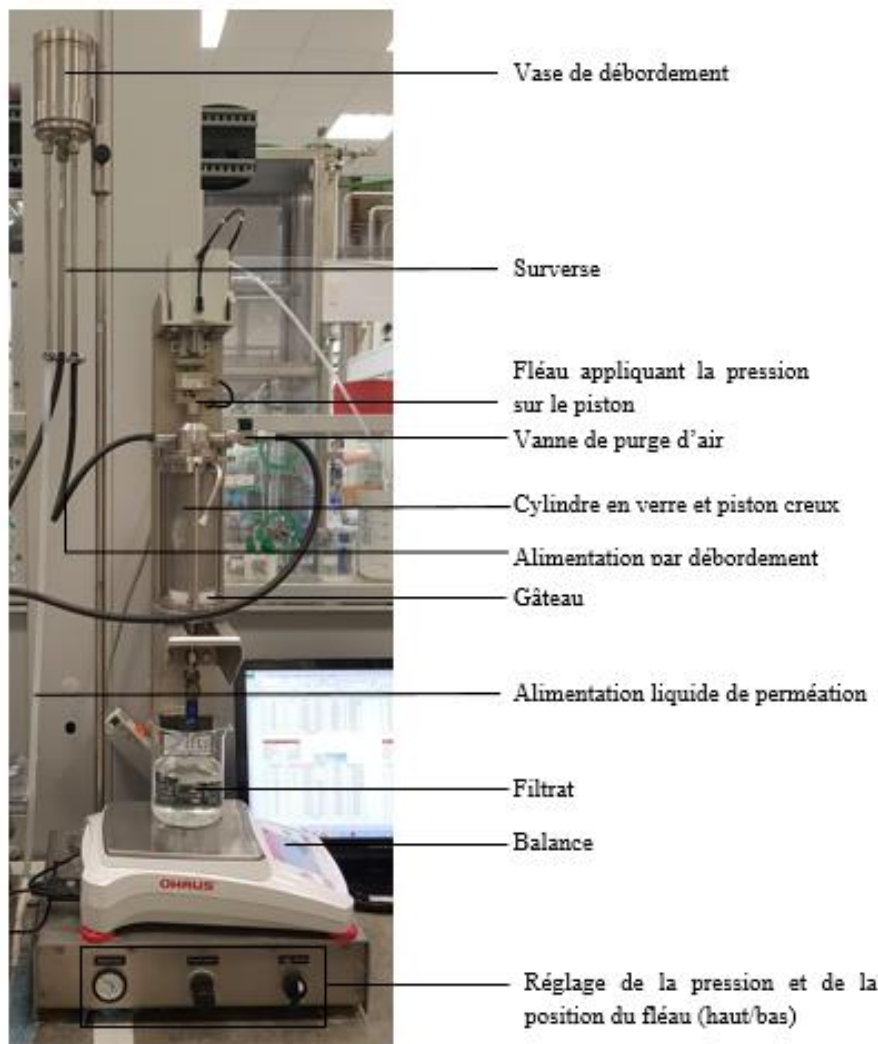


Figure 54. Description détaillée de la cellule de compression-perméabilité, provenant de l'Institut de Filtration et des Techniques Séparatives (IFTS)

La perte de pression due aux frottements avec les parois peut se réduire si le diamètre du gâteau est suffisamment large pour éviter les effets de parois et que sa compression se réalise de façon homogène. En contrepartie, pour assurer une percolation uniforme, le gâteau doit être aussi suffisamment haut pour éviter les chemins préférentiels de liquide. En outre, la détermination de la porosité présente un écart important lorsque la hauteur du gâteau est réduite. Les dimensions du fléau et du piston étant fixes, le rapport (L/D) de nos gâteaux est toujours proche de 0,2. Ainsi, **(i)** la hauteur de la colonne et **(ii)** le temps de compression initial, pour la percolation de chaque gâteau de populations différentes, sont les paramètres à analyser pour assurer

une mesure représentative de l'écoulement en milieu poreux. Certains auteurs proposent, par exemple, un temps de compression de 24 heures avant de démarrer une mesure de percolation (Tien, Teoh et al. 2001) et d'autres proposent une durée de juste 1 heure (Höfgen, Kühne et al. 2019).

En effet, lors d'une analyse préliminaire sur deux populations de particules (différentes en faciès), nous avons remarqué une variation du débit d'écoulement qui engendrait des doutes sur le régime permanent souhaité. Afin de réduire ces variations nous avons décidé de :

1. Laisser percoler le gâteau pendant 15 minutes avant le démarrage des mesures afin d'assurer l'imprégnation du liquide,
2. Faire un relevé du débit tous les 2 minutes et considérer que la stabilité est atteinte lorsque 5 mesures consécutives de perméabilité ont un écart-type inférieur à 0,001%. La moyenne est considérée comme la valeur de perméabilité. Ceci permet un compromis raisonnable entre le temps adéquat de mesure et la vérification du régime permanent.

Le mode opératoire suivant pour le choix de la hauteur de colonne d'eau et du temps de compression initial a été mis en place :

1. Fixer la pression mécanique à 3 bars -> La variation du débit de filtrat se réduit quand le gâteau est « tassé » (densité apparente non-lâche),
2. Faire varier, pour chaque population de particules, la hauteur de colonne d'eau : d'abord 0,5 m, ensuite 0,75m et puis 1m,
3. Recommencer la mesure (même gâteau) pour les trois hauteurs de colonne d'eau précédentes et calculer la moyenne globale des 6 mesures -> vérifier des dérives liées à la chronologie de la mesure (d'où les numéros verts dans les graphes de la Figure 55),
4. Laisser comprimer les gâteaux pendant 16h (ou plus) et refaire les points 2 et 3 -> Réduction de la perméabilité par action de la durée de compression (répétabilité vis-à-vis du réarrangement par la contrainte mécanique),
5. Refaire les 6 points précédents sur un autre gâteau du même lot de particules, soniqué si possible pour vérifier l'influence de l'étalement de la distribution granulométrique.

Nous présentons les résultats sous forme de carte de contrôle. Cette méthode statistique permet de détecter une dérive de la moyenne (pour notre cas de la perméabilité moyenne) et de vérifier si les mesures sont représentatives de cette valeur cible. Si la valeur est en dehors des limites de contrôle de la carte, cette condition opératoire devrait être évitée et la cause de son écart observé. Les numéros en vert indiquent la chronologie de la mesure, les points ronds représentent la première mesure, les losanges la deuxième mesure (répétabilité). La mesure est renouvelée le jour suivant pour vérifier si un réarrangement a lieu (points oranges et rouges) et on calcule une perméabilité moyenne des deux perméabilités moyennes (celle à 0h et celle à 16h). La ligne en tirets verts représente cette perméabilité finale et les tirets rouges représentent les limites de la carte de contrôle (le calcul de ces limites est présenté en Annexe 6.1.3). Au-delà de vérifier une condition de répétabilité, l'objectif de la carte de contrôle est de chercher les conditions de percolation optimales pour assurer un régime permanent d'écoulement.



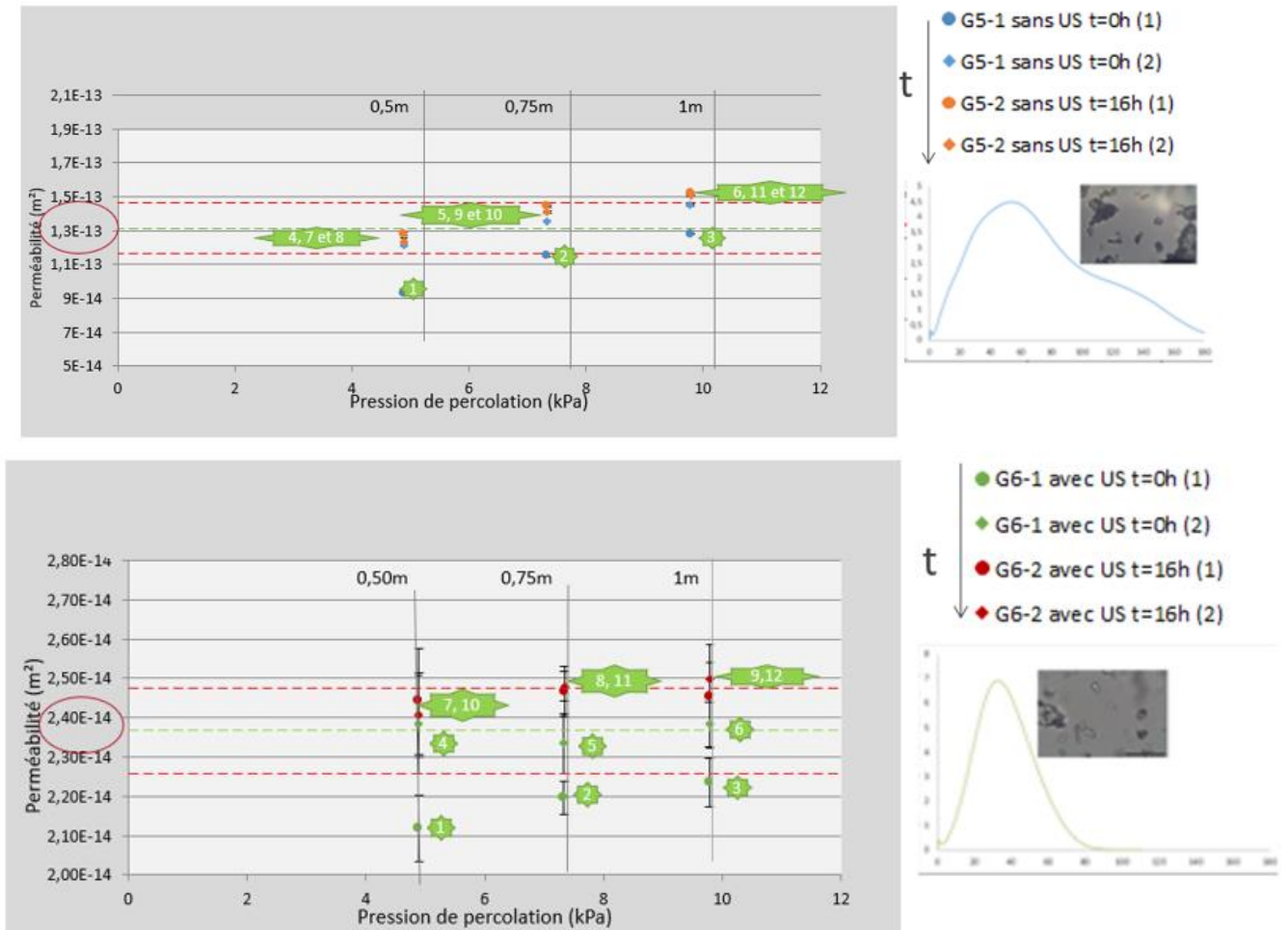


Figure 55. Carte de contrôle pour l'analyse des conditions opératoires de pression de percolation et de durée de compression en CP, d'un gâteau de particules d'OxCe. A) non-soniquées. B) soniquées

Par exemple, dans la Figure 55 nous présentons les résultats pour les agglomérats d'oxalate de cérium. Pour cette population la durée entre chaque mesure a une forte influence, il faudrait laisser le gâteau comprimé au moins 1,5 heure pour que les particules arrêtent de s'arranger et le milieu poreux soit considéré comme stable (3 mesures espacée de 30 min). La hauteur de colonne ( $h_L$ ) la plus répétable est 0,75m, ce qui peut être expliqué par l'absence d'écoulement goutte-à-goutte (observé à 0,5m qui, de fait, pénalise la précision de la mesure) et le possible déplacement des fines par le flux de liquide plus important (1m).

Le Tableau 4 indique les paramètres proposés pour chaque population analysée en cellule CP, obtenus grâce aux cartes de contrôles. Le temps initial est le temps de compression pour assurer le régime permanent de la mesure. La hauteur de colonne ( $h_L$ ) est la pression hydraulique de percolation recommandée. Par ailleurs, le réarrangement grâce à la sonication ( $\frac{k_{NS}}{k_S}$  sonication) et le réarrangement suite à une compression de 16h ( $\frac{\Delta k}{k_{o_o}}$  compression) sont aussi analysés.

$k_{NS}$  est la perméabilité moyenne de la population non soniquée (m<sup>2</sup>)

$k_S$  est la perméabilité moyenne de la population soniquée (m<sup>2</sup>)

$\Delta k = k_0 - k_{16}$  est la différence entre la moyenne à 0h et la moyenne à 16h (m<sup>2</sup>)

$k_{o_o}$  est la perméabilité moyenne à 0h (m<sup>2</sup>)

Bien que le rapport  $\frac{\Delta k}{k_{o o}}$  puisse se calculer pour une population soniquée et non-soniquée, nous avons décidé de garder seulement l'effet de la durée de compression pour les populations non-soniquées car l'influence était la plus notable.

Ainsi, dans la Figure 55 b) la perméabilité de particules désagglomérées est d'un rapport 6,2 plus faible que celle des particules agglomérées (Figure 55 a)) car les particules sont plus individualisées. Les pores sont probablement de diamètres réduits, ce qui diminue la perméabilité. En revanche, on peut considérer (grâce aux barres d'erreur) que la durée de compression de 16h a peu d'influence (baisse de 12% de la perméabilité).

Tableau 4. Paramètres de mesure en CP et analyse du réarrangement des particules à une pression de compression fixée à 3 bars

Population	temps initial (h)	$h_L$ (m)	$\frac{k_{NS}}{k_S}$ sonication (-)	$\frac{\Delta k}{k_{o o}}$ compression (%)
Granulés TiO <sub>2</sub>	1	0,5	1	25
Calcite cubique	0,5	0,75	1,3	45
Aragonite bâtonnet	2,5	0,75	2	55
Agglomérats OxCe	1,5	0,75	6,2	12
Calcite Feuillet	0	1	1,1	3

Pour l'optimisation de la colonne d'eau ( $h_L$ ), les valeurs conseillées démontrent que le comportement du milieu poreux, lors des mesures en CP, est lié aux propriétés du solide. Les granulats de rutile TiO<sub>2</sub> nécessitent une pression de percolation moins importante et la calcite feuillet est la population qui demande la hauteur de colonne la plus importante pour assurer la bonne mouillabilité de tout le gâteau avant de démarrer la mesure. En ce qui concerne la durée initiale de compression, nous confirmons l'influence du faciès. Les particules allongées nécessitent un temps important de mise en régime de mesure. Les gâteaux constitués de particules ayant des faciès feuillet peuvent être analysés sans compression initiale.

Une première appréciation du réarrangement des particules peut s'observer grâce à l'effet de la sonication et grâce à l'effet de la compression mécanique. Les populations les plus sensibles à la modification granulométrique ne sont pas forcément celles qui montrent le réarrangement le plus important. Ce qui implique que ce n'est pas seulement l'étalement de la distribution, mais aussi la forme qui modifie la perméabilité d'un gâteau comprimé à 3 bars. Les granulés de TiO<sub>2</sub> sont peu sensibles à la sonication et les feuillets de calcite sont les moins influencés par la compression mécanique. Les bâtonnets sont les particules qui semblent être les plus sensibles au réarrangement, autant causé par l'individualisation de particules (sonication) que par la compression mécanique. Mais cette observation de l'évolution de la perméabilité en fonction du faciès sera mieux analysée dans la section suivante. L'optimisation des conditions opératoires (encadré en noir du Tableau 4) est le résultat le plus important de cette section.

Cette optimisation des conditions opératoires met en évidence des limites à cet équipement. Des améliorations seront proposées dans l'Annexe 6.4.3.

### 3.3.2. Influence des propriétés des particules en suspension sur la perméabilité et la compressibilité des gâteaux en cellule CP

Les conditions de précipitation sont parfois modifiées selon les propriétés des particules générées, pour faciliter les opérations unitaires en aval, comme la filtration et le séchage. Dans certaines études précédentes de filtrabilité, l'influence des propriétés des solides divisés a été identifiée comme un des facteurs

prépondérants dans la résistance du gâteau (à une pression de filtration fixe). Cette influence a été largement étudiée auparavant (Beck, Svinning et al. 2010). Toutefois, l'évolution de la résistance à l'écoulement en fonction de la pression est peu analysée dans la littérature (sauf par une régression puissance de la compressibilité). Des propositions de modèles empiriques de compressibilité, basées sur des mesures locales et réduites sont proposées par deux auteurs (Endo and Alonso 2001),(Bourcier, Feraud et al. 2016). Dans notre étude expérimentale, deux types d'analyses ont été réalisées (en plus de celle faite pour la mise au point) :

- Une mesure de compressibilité en faisant évoluer la pression de compression,
- Une analyse du possible réarrangement de particules lors d'une longue durée de compression

Pour cette dernière analyse, l'influence de la durée de compression a été regardée. Cette durée a été obtenue lorsque la valeur de la perméabilité atteint un palier.

### 3.3.2.1. Compression-perméabilité, analyse du réarrangement des particules à l'intérieur des gâteaux de filtration selon la taille, la distribution de taille et la forme des particules

Pour cette expérimentation nous nous intéressons à l'évolution du milieu poreux en fonction de la pression appliquée afin de mieux comprendre le phénomène de compressibilité. Le gâteau est comprimé à 1, 1.5, 2, 2.5 et 3 bars de pression mécanique. La perméabilité est mesurée à une pression de percolation constante, choisie grâce aux résultats obtenus dans le Tableau 4 (hauteur de colonne d'eau, temps de compression initial). Dans certains cas, une fois réalisée la mesure à 3 bars de compression, nous avons laissé le gâteau 16h sous compression et une nouvelle mesure de perméabilité a été réalisée. Une analyse de l'évolution de la perméabilité et de la porosité en fonction de la pression est aussi effectuée.

En reprenant la description du modèle de filtrabilité d'Endo (Endo and Alonso 2001), l'auteur propose de modéliser la résistance à l'écoulement par la connaissance de 3 termes qui décrivent la surface spécifique de la population (Équation 95) (le diamètre géométrique en bleu, l'écart-type de la distribution géométrique en bleu foncé et le facteur de forme de sédimentation en bleu clair, dans l'Équation 123 et l'Équation 124 respectivement) et par une fonction de vide (en rose dans l'Équation 123 et l'Équation 124). Ce volume de vide, qui pourrait être mesuré globalement à chaque pression de filtration, n'est qu'une approche des connexions et continuités des pores réels à l'intérieur du gâteau formé et peut être aussi influencé par les propriétés des particules constituant le gâteau :

$$\alpha = \frac{1}{\rho_s} \frac{\kappa D_G^2 (4 \ln^2 \sigma_G)}{18} \frac{v(\varepsilon)}{\varepsilon^2}$$

Équation 123

Si la résistance du média filtrant est négligeable, nous pouvons reformuler le modèle d'Endo et proposer:

$$k = \frac{D_G^2 (4 \ln^2 \sigma_G)}{\kappa} \frac{\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon) 18 v(\varepsilon)}$$

Équation 124

L'auteur propose, pour la filtration de suspensions aqueuses, une fonction de vides qui ressemble à la proposition de Kozeny-Carman (Carman 1939). Cette approche générale ne peut pas prévoir le réarrangement du gâteau, lié à la taille et à la forme des particules. Pour mieux comprendre le phénomène de réarrangement, qui est probablement le principal élément influençant la compressibilité, des observations 3D de la tortuosité du milieu poreux s'avèrent nécessaires. Ces mesures peuvent être coûteuses et difficiles à réaliser. Pour cette

raison, nous avons analysé expérimentalement et séparément, l'influence de chaque terme en bleu de l'Équation 124, sur la perméabilité.

**Influence du diamètre moyen (cas des sphères) :**

Pour étudier l'influence du diamètre moyen sur l'évolution de la perméabilité et de la porosité globale du lit selon la pression de compression, 3 populations de granulats sphériques de rutile de taille moyenne différente mais d'écart type semblable (cf. Figure 41) sont considérées. La Figure 56 présente ces évolutions.

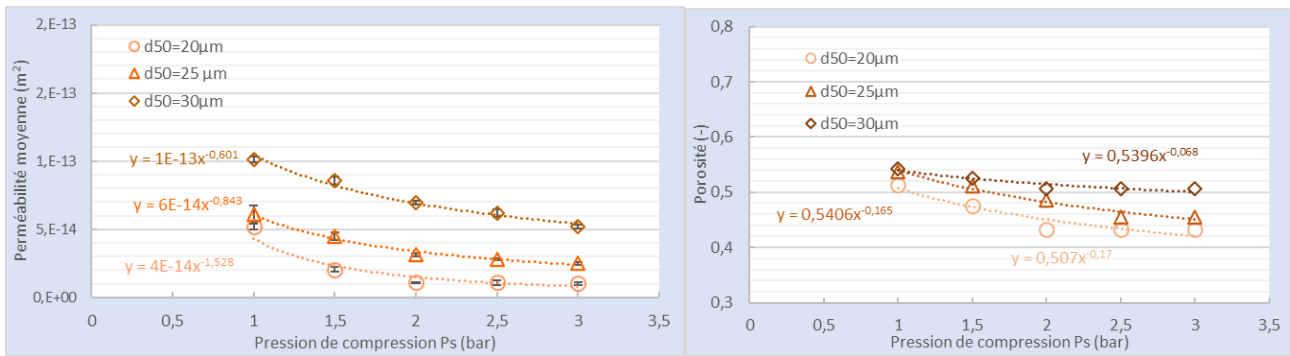


Figure 56 Evolution de la perméabilité et de la porosité en fonction de la pression de compression  $P_s$  pour trois lots de granulats sphériques de rutile.

Nous pouvons remarquer que le lit est 2,5 fois moins perméable quand le diamètre moyen est réduit d'un tiers (10 µm). Cette proportionnalité est en accord avec les prédictions proposées par Endo (Endo and Alonso 2001) ou par Bourcier (Bourcier, Feraud et al. 2016) à une porosité initiale de 0,54.

En ce qui concerne la compressibilité du gâteau, nous prenons les deux modèles revisités pour comparer le facteur de compressibilité  $m$  (énoncé dans l'Équation 84 de la section 2.5.5), avec nos résultats expérimentaux.

Premièrement nous considérons le modèle d'Endo et al. (Endo and Alonso 2001) (Équation 98 de la section 2.5.6) établi à l'aide d'un rapport de résistance spécifique. Nous l'explicitons avec un rapport de perméabilité :

$$k = k_0 \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{m}{\delta}}$$

Équation 125

En remplaçant par exemple les valeurs pour l'évolution de la perméabilité et de la porosité des sphères de rutile de diamètre de 30 µm (courbe marron dans la Figure 56) :

$$m = -0,068 \frac{\log \left( \frac{5 * 10^{-14}}{1 * 10^{-13}} \right)}{\log \left( \frac{0.501}{0.539} \right)} = -0,74$$

Équation 126

Deuxièmement nous reprenons le modèle de compressibilité de Bourcier (Équation 101), pour une population de sphères :

$$n = -m + \delta = \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_s} \right)^{0,76} \left( \frac{\sigma}{D_m} \right)^{0,292}$$

Équation 127

En remplaçant les valeurs de la population de 30 μm :

$$m = - \left[ \left( \frac{0,539}{0,461} \right)^{0,76} (0,58)^{0,292} \right] - 0,068 = -1,028$$

Équation 128

Grâce à la Figure 56, il est possible d’obtenir une valeur du facteur *m* par la régression puissance. Pour 30 μm cette valeur est de 0,6 environ (régression de la courbe marron).

Les modèles d’Endo et de Boursier fournissent des valeurs du coefficient de compressibilité (-0,74 et -1,0) différents de la valeur obtenue par la mesure (-0,6). La valeur de prédiction par la proposition d’Endo et al. est plus proche de la valeur mesurée. Les modèles d’Endo et Boursier ont été validés à partir de mesures de filtration dynamique alors que les mesures considérées l’ont été dans une cellule CP en régime permanent. La dépendance au dispositif de mesure de la compressibilité confirme un commentaire d’Endo (Endo and Alonso 2001) : La prédiction au laboratoire de la filtration est sensible au dispositif utilisé pour son analyse, les conditions finales du procédé devraient être similaires à celles fixées pour la prédiction. Ainsi une prédiction par une loi puissance de compressibilité, calculée dans une cellule de filtration, pourrait être différente de la compressibilité obtenue dans un équipement de coulage sous pression, d’où notre intérêt pour l’étude de la compressibilité en fonction des propriétés des suspensions.

Quant à la porosité, à l’instar de la perméabilité, elle diminue avec la réduction de la taille moyenne. Notons qu’à 1 bar, la porosité initiale de chacun des lits de poudre de TiO<sub>2</sub> est similaire. Cependant la diminution est d’autant plus significative que la taille moyenne est faible.

**Influence de la distribution de taille pour des particules de faciès similaires (cubes) :**

En travaillant avec une population de forme symétrique, comme celle des cubes (calcite BX), nous pouvons vérifier l’influence de la distribution de taille sur la perméabilité du lit. La Figure 57 montre l’étendue granulométrique et l’observation au microscope optique de deux populations provenant d’un même lot de particules. Leurs faciès sont similaires car leur circularité et rapport d’aspect sont très proches (cf. Tableau 5). La distribution de taille de particules traitées par sonication a été resserrée, le diamètre moyen et l’écart-type de la distribution ont été significativement réduits, mais le coefficient de variation ( $CV=\sigma/D$ ) est globalement conservé. Nous avons ainsi une population resserrée de plus fins cristaux, et une population plus étalée de plus gros cristaux. Mais les deux populations ont un étalement relatif similaire. Nous pouvons remarquer, sur les images, que la population étalée est constituée d’agglomérats de particules cubiques et que la plupart des cubes de la population soniquée est individualisée.

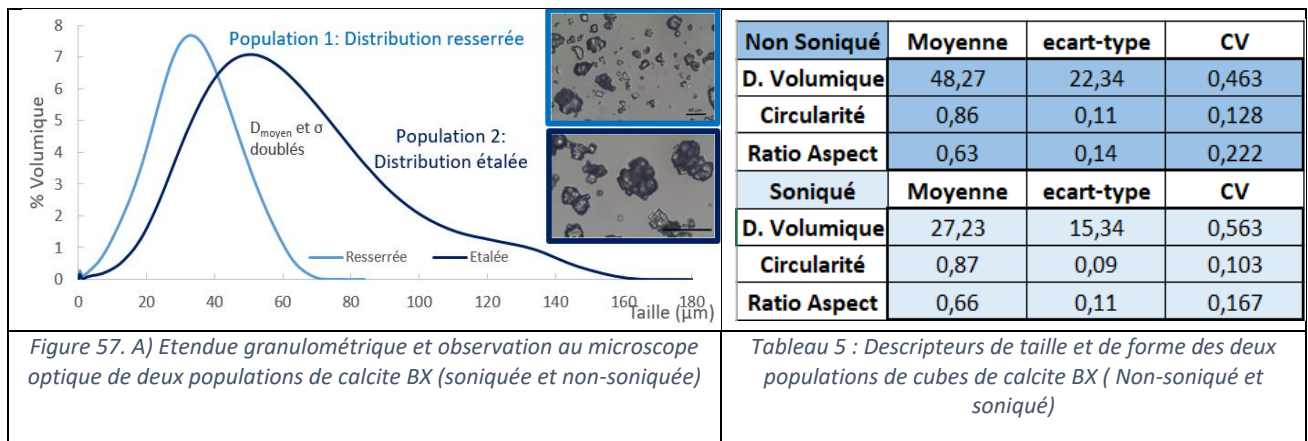


Figure 57. A) Etendue granulométrique et observation au microscope optique de deux populations de calcite BX (soniquée et non-soniquée)

Tableau 5 : Descripteurs de taille et de forme des deux populations de cubes de calcite BX ( Non-soniqué et soniqué)

La Figure 58 montre la mesure de perméabilité et porosité des deux populations présentées dans la Figure 57.

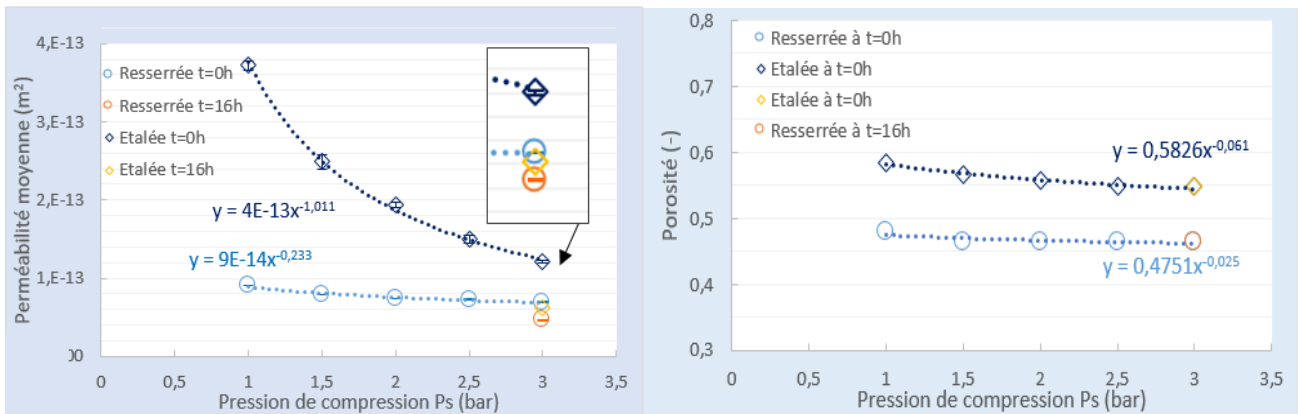


Figure 58. Evolution de la perméabilité et de la porosité en fonction de la pression de compression  $P_s$ , pour deux populations provenant d'un même lot de particules. Le première (bleu foncé) est la l'échantillon dont distribution granulométrique reste étalée, le deuxième (bleu clair) est l'échantillon dont distribution a été resserrée par sonication

Pour la population étalée d'agglomérats de cubes, la perméabilité du lit décroît en fonction de la pression de compression ( $P_s$ ) d'un facteur  $\approx 4$ . La valeur -1 de l'exposant traduit une forte compressibilité du lit. La compressibilité est aussi dépendante de la durée de compression d'un facteur  $\approx 2$  (déplacement du losange après 16h de compression). La porosité de ce lit se réduit en fonction de la  $P_s$  de  $\approx 4\%$  et elle est indépendante de la durée de compression.

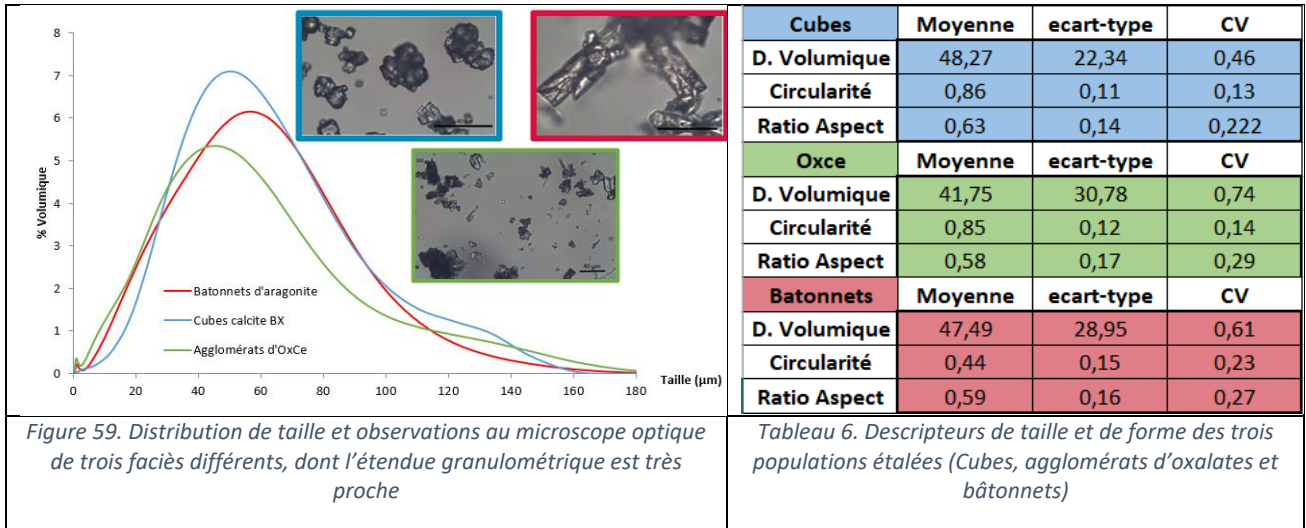
En revanche, la perméabilité du lit de la population resserrée de cubes plus petits et individualisés décroît en fonction de la pression de compression seulement d'un facteur  $\approx 1,2$ . Elle est légèrement dépendante de la durée de compression (facteur  $\approx 1,4$ ). La valeur -0,2 de l'exposant traduit une faible compressibilité du lit. La porosité de ce lit poreux se réduit en fonction de la  $P_s$  de  $\approx 1\%$  et elle est indépendante de la durée de compression.

Le lit de larges agglomérats doit présenter un réseau poreux moins tortueux et/ou avec de plus gros pores, ce qui se traduit par une meilleure perméabilité. En revanche dès que la pression de compression augmente, un réarrangement s'effectue, se traduisant possiblement par des pores plus fins et un réseau poreux plus tortueux. L'étendue relative de la distribution granulométrique (le CV) n'est pas un critère décisif, c'est l'étendue absolue qui l'est, en même temps que la taille des particules. Soulignons enfin que la porosité apparaît comme une caractéristique qui ne permet pas d'appréhender les évolutions de réarrangement de particules, ce qui est au contraire possible au moyen de la mesure de perméabilité.

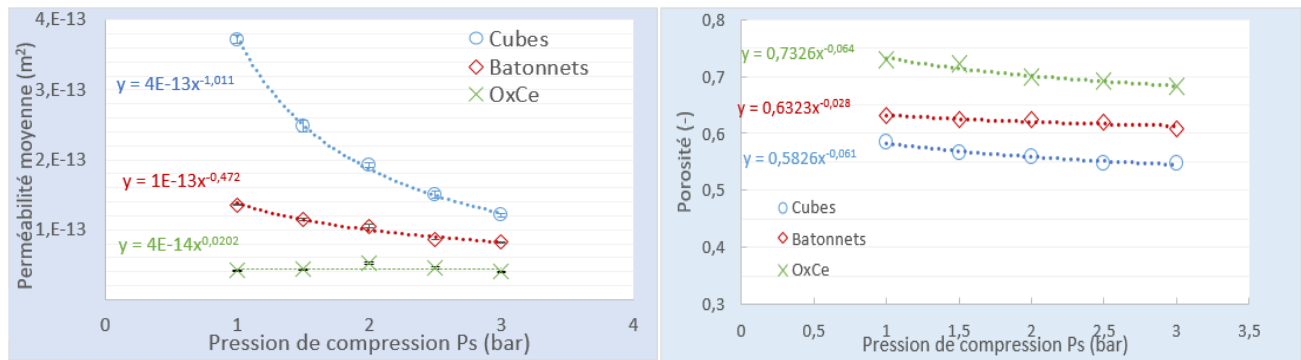
**Influence du faciès de particules (populations dont distribution de taille est étalée) :**

Afin de regarder l'influence du faciès de particule sur la perméabilité du lit, trois populations de particules de faciès différents mais dont les étendues granulométriques et les tailles moyennes sont proches, sont considérées. La Figure 59 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre les distributions de 3 populations de cubes de calcite BX, de bâtonnets d'aragonite et d'agglomérats d'oxalate de cérium, non-traitées par sonication. Les images au microscope optique indiquent que les populations sont constituées d'une large gamme de taille, peut-être grâce à l'agglomération de particules individuelles. Le Tableau 6 présente les caractéristiques de taille et de facteur de forme.





La Figure 60 présente la mesure de perméabilité-compressibilité effectuée sur les populations représentées par la Figure 59 et le Tableau 6.



L'évolution pour la population de cubes a déjà été décrite dans la section précédente. La perméabilité d'un lit de bâtonnets décroît en fonction de la pression de compression  $P_s$  d'un facteur  $\approx 1,5$ . La valeur  $-0,47$  de l'exposant traduit une compressibilité moyenne du lit. La perméabilité d'un lit d'agglomérats d'oxalate de cérium est constante, ce qui se traduit par une valeur quasi nulle de l'exposant de compressibilité. Si nous prenons la population de cubes comme référence, nous pouvons remarquer que la population de bâtonnets est d'un facteur  $\approx 3$  moins perméable à une pression de compression d'un bar et qu'à 3 bars, où ce facteur est de  $\approx 1,5$ . Si nous comparons les agglomérats d'oxalate de cérium, nous remarquons que le rapport entre les deux perméabilités (vis-à-vis des cubes) passe de  $\approx 9$  à  $\approx 3$ , en fonction de la pression de compression.

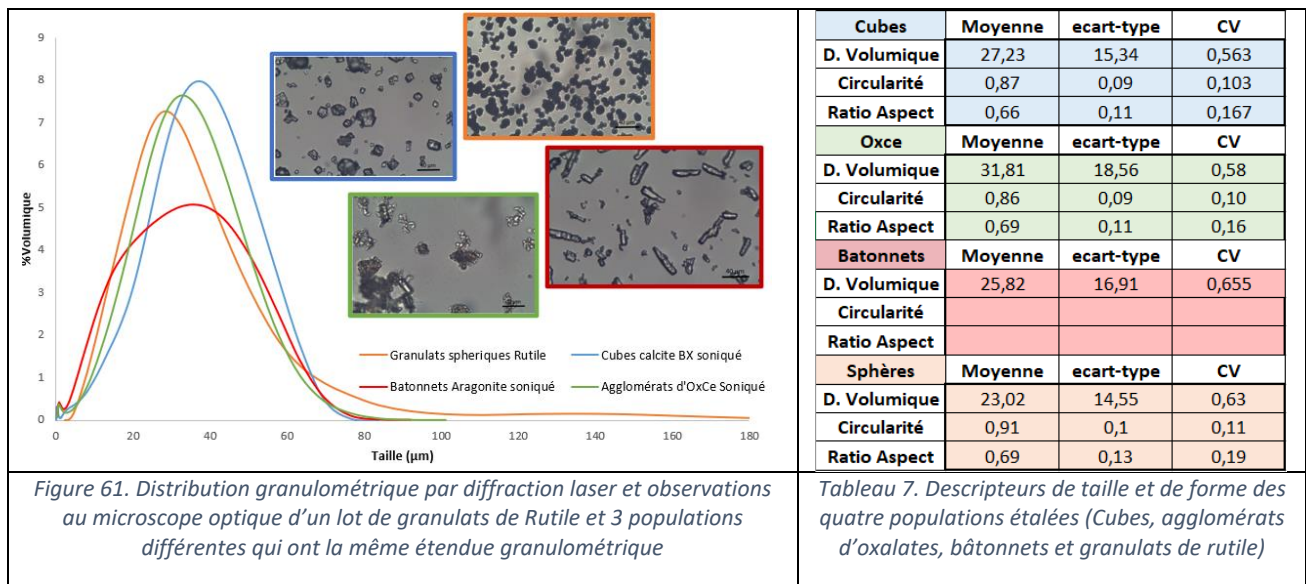
Selon  $P_s$ , la porosité baisse relativement de  $\approx 10\%$  à  $7\%$  selon le faciès. L'écart relatif de la porosité des deux populations cubes et oxalates passe de  $\approx 15\%$  à  $13\%$ .

Soulignons que les classements de la porosité et de la perméabilité sont inversés, à savoir que le lit le plus perméable est le moins poreux et inversement. La porosité n'est pas dans ce cas (populations de faciès différents pour des caractéristiques granulométriques similaires) un facteur pertinent pour classifier le comportement de l'écoulement à travers un lit de particules.

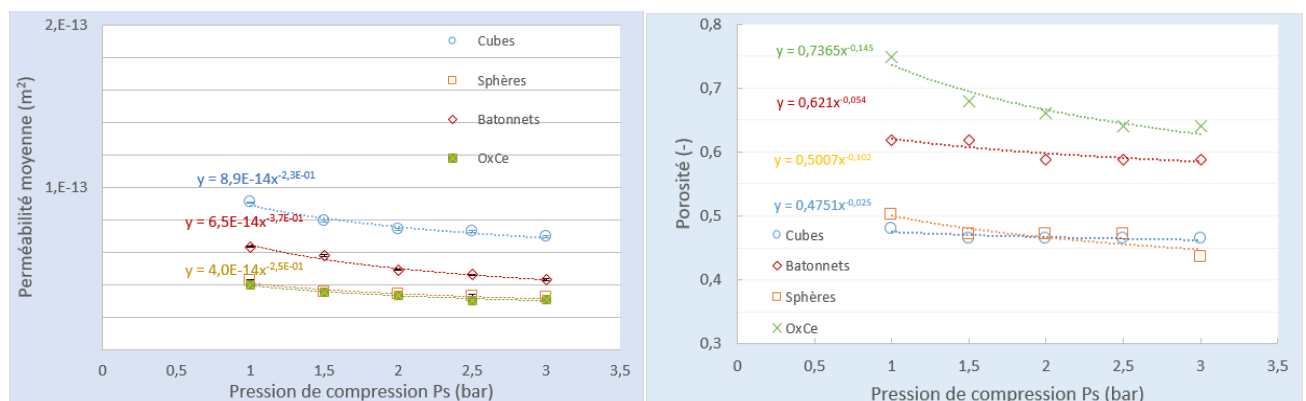
Les facteurs de forme (circularité et rapport d'aspect) ne sont pas un critère décisif pour classer la perméabilité et la porosité. Par exemple, les agglomérats d'oxalate de cérium présentent une circularité éloignée des bâtonnets (et donc plus proche de ceux des cubes). Néanmoins, la perméabilité est bien plus faible et la porosité bien supérieure.

***Influence du faciès des particules (populations dont la distribution de taille est resserrée) :***

L'étendue de la distribution de la taille des trois populations analysées dans la section précédente a pu être réduite par sonication, afin de pouvoir comparer l'influence du faciès dans le cas d'une distribution resserrée et analyser aussi la perméabilité du lit de granulats de rutile (lesquels ne sont pas sensibles à la sonication). La Figure 61 présente la description granulométrique de ces populations. L'observation au microscope optique et sa comparaison par rapport aux images de la Figure 59 indique une individualisation des particules. Le Tableau 7 présente aussi les propriétés des distributions de taille et de facteurs de formes.



La Figure 62 présente l'évolution de la perméabilité et de la porosité selon la pression de compression des populations présentées en Figure 61





A l'instar du faciès cubique, les valeurs de perméabilité des particules de faciès sphériques, bâtonnets et oxalate de cérium sont plus faibles avec les distributions resserrées qu'avec les distributions étalées.

Quel que soit le faciès, l'évolution est similaire, à savoir une réduction très progressive de la perméabilité. La compressibilité est faible, la valeur de l'exposant étant de -0,23 à -0,37. Ainsi les écarts de perméabilité sont à peu près constants avec la pression de compression et sont du même ordre de grandeur que ceux observés avec les populations plus étalées correspondantes (cf. section ci avant). Les granulats de rutile sphériques et les agglomérats soniqués d'oxalate de cérium présentent les mêmes valeurs de perméabilité. Et les particules symétriques (calcite cubique et granulats de rutile sphérique) ont des perméabilités bien différentes. Le classement des courbes de perméabilité (du plus au moins perméable) ne correspond pas au classement du faciès du plus au moins symétrique. Cela rejoint les conclusions obtenues avec les distributions étalées.

Considérons désormais l'évolution de la porosité qui diminue faiblement avec la pression de compression. Cette fois ci, le classement en symétrie du faciès correspond à celle de la porosité : les particules symétriques permettent d'obtenir un lit moins poreux que les particules plus dissymétriques. Comme déjà souligné avec les distributions étalées, la porosité n'est pas un indicateur pertinent de la perméabilité d'un lit.

Les populations de particules présentent des surfaces spécifiques assez proches car liées à leurs étendues granulométriques qui sont similaires. Ce facteur de surface spécifique n'est donc pas ici pertinent pour discriminer le niveau de perméabilité. Une question se pose : La prise en compte de la tortuosité ne serait-elle pas décisive pour expliquer les écarts de perméabilité entre populations de faciès différents et de granulométries semblables ?

### 3.3.2.2. Analyse d'une possible influence de la tortuosité. Cas simple des sphères (granulats de rutile)

En reprenant un modèle de perméabilité construit pour des particules symétriques, comme celui de Kozeny-Carman, nous avons décidé de reprendre la discussion effectuée par (Beck and Andreassen 2012) sur le calcul de la constante de Kozeny. En effet, cette constante est censée prendre en compte la distribution du diamètre des pores et de la tortuosité. Une prédiction de cette dernière pourra nous donner des indices sur les paramètres influençant la compressibilité des gâteaux. Nous avons donc représenté graphiquement la perméabilité en fonction des valeurs mesurées de porosité et du diamètre moyen (cf. Figure 63), pour calculer une pente qui permettra le calcul de la constante de Kozeny  $h_k$ . La valeur obtenue de 13,9 est 3 fois supérieure à la valeur attendue (environ 4,5), valeur qui est aussi éloignée de la valeur mesurée par Beck et Andreassen (Beck and Andreassen 2012), qui est de 8,4 pour des sphères de vatérite.

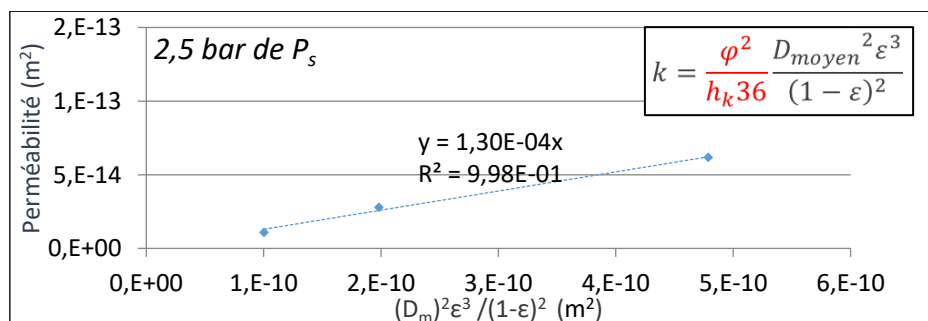


Figure 63. Perméabilité en fonction de la porosité et du diamètre moyen de la population, pour des lits constitués de granulats de rutile à une pression de compression de 2,5 bar

Le caractère framboïdal des granulats de TiO<sub>2</sub> pourrait modifier l'influence de la surface spécifique. Cette dernière est non seulement liée à la granulométrie de la population, mais aussi à la dimension fractale des

granulats. Pour pouvoir vérifier cette hypothèse, il faudrait faire une analyse plus approfondie lors du traitement d'images, afin d'estimer la surface des particules qui sera mouillée par le liquide de percolation. Cette donnée permettrait de savoir si le fait que les granulats sont constitués eux-mêmes par des particules plus petites, pourrait entraîner une modification de la tortuosité du gâteau construit et connaître l'influence de celle-ci sur la perméabilité.

### 3.3.2.3. Evolution temporelle de la perméation, influence de la durée de compression

Afin de savoir si la compression peut plus affecter le réarrangement vis-à-vis de l'individualisation de particules, des gâteaux constitués de particules non-soniquées ont été compressés pendant des longues durées (64h, 120h).

La Figure 64 indique que l'évolution de la perméabilité en fonction de la durée de compression de la population de cubes, de bâtonnets et de sphères a la même tendance : la perméabilité se réduit et atteint un palier après 2 jours de compression (48h). Les feuillets-plaquettes de calcite ne sont pas sensibles à la durée de compression et finalement, la perméabilité des agglomérats d'oxalate de cérium n'augmente que très légèrement en fonction de la durée de compression. Si nous traçons l'évolution temporelle de la perméation ( $dk/dt$ ), elle pourrait être considérée comme négligeable pour ces agglomérats d'oxalate de cérium. Ainsi le classement d'une évolution temporelle de négligeable à significative selon le faciès est le suivant : plaquettes et oxalates, cubes, bâtonnet, sphères. Ainsi, bien que la mesure de perméabilité se réalise dans un régime quasi-stationnaire dans la cellule CP, nous avons noté une évolution en fonction de la durée de compression et qui est aussi fonction des propriétés des solides en suspension.

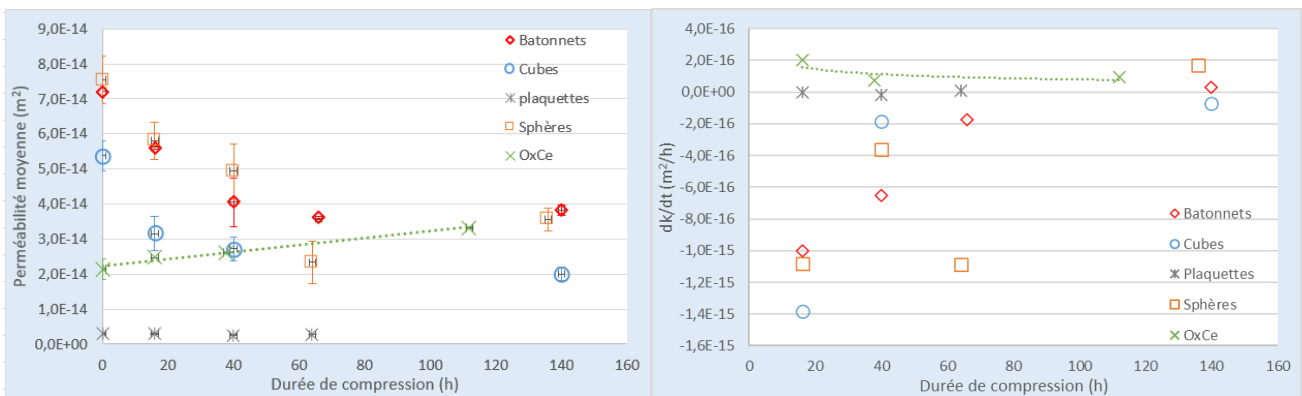


Figure 64. Evolution de la perméabilité en fonction de la durée de compression et vitesse d'évolution de la perméation, pour les 5 populations analysées en cellule de compression-perméabilité

Certains auteurs ont déjà remarqué une évolution de la filtrabilité en fonction du lavage du gâteau (Perini, Salvatori et al. 2019). Le lavage est dans un sens strict du procédé, la percolation du gâteau par un liquide qui permet l'évacuation des eaux de synthèse (eaux-mères) qui peut s'accompagner d'un réarrangement progressif des particules. D'autres auteurs affirment que la difficulté de la filtration d'une suspension constituée de particules allongées (comme les bâtonnets), est due à la fragilité de son faciès qui engendre l'apparition de fines et donc d'un réarrangement plus important des particules à l'intérieur du gâteau de filtration (Perini, Salvatori et al. 2019) (Beck and Andreassen 2012). Nous avons donc décidé d'analyser les données de granulométrie laser et l'aspect du faciès par observation au microscope suite à la mesure de l'évolution temporelle de la perméation dans la cellule CP. Ceci a pour but de déterminer l'influence de la compression sur les propriétés de solides ayant été comprimés.

La Figure 65 présente la granulométrie et les observations au microscope de la populations de bâtonnets suite à une longue compression. Nous pouvons remarquer que la granulométrie des bâtonnets s'est réduite significativement suite à une semaine de compression à 3 bars. Il faut remarquer que cette modification d'aspect des bâtonnets n'a pas été identifiée lors des premières mesures de compression-perméabilité suite à une courte durée de compression, ce qui pourrait indiquer que pour un procédé dynamique et rapide comme la filtration (en cellule FPT par exemple) cette évolution de granulométrie pourrait être négligeable.

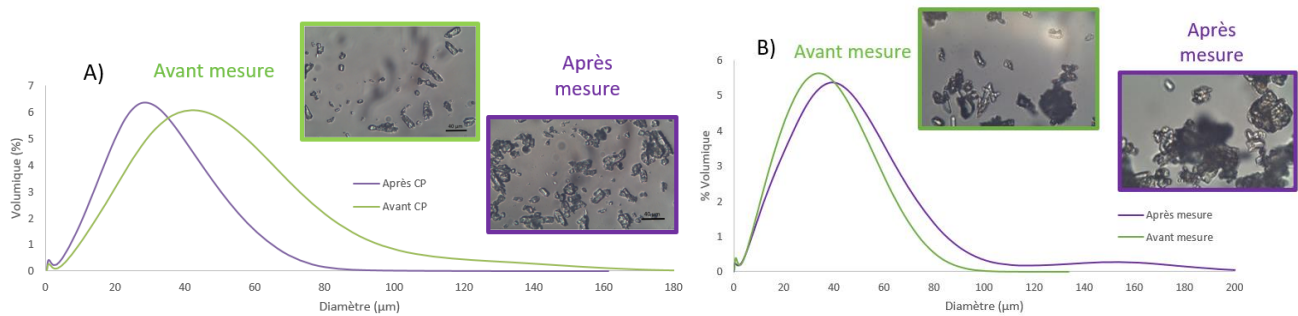


Figure 65. En vert l'observation au microscope optique et la granulométrie laser des populations avant la mesure de cinétique de perméation. En violet les mêmes observations après la mesure de cinétique de perméation. A) Bâtonnets d'aragonite. B) Agglomérats d'oxalate de cérium

Pour les agglomérats d'oxalate, les images et la granulométrie n'indiquent pas d'évolution significative de la granulométrie. En regardant plus attentivement la mesure de compression-perméabilité des oxalates de cérium, qui serait un zoom de la Figure 60 (cf. Figure 66), nous pouvons remarquer grâce à deux mesures effectuées (sur des échantillons différents) que la perméabilité augmente légèrement en fonction de la pression de compression jusqu'à 2 bars et ensuite diminue en fonction de la compression, ce qui permet l'observation d'un pic. Une proposition d'explication de ce comportement est la suivante :

- Grâce à l'effet de la pression de compression, jusqu'à 2 bars, l'amas d'oxalate de cérium se re-agglomère en créant des chemins préférentiels qui permettent une légère augmentation de la perméabilité,
- Ensuite l'excès de pression casse cette ré-agglomération et engendre un réarrangement qui diminue la perméabilité.

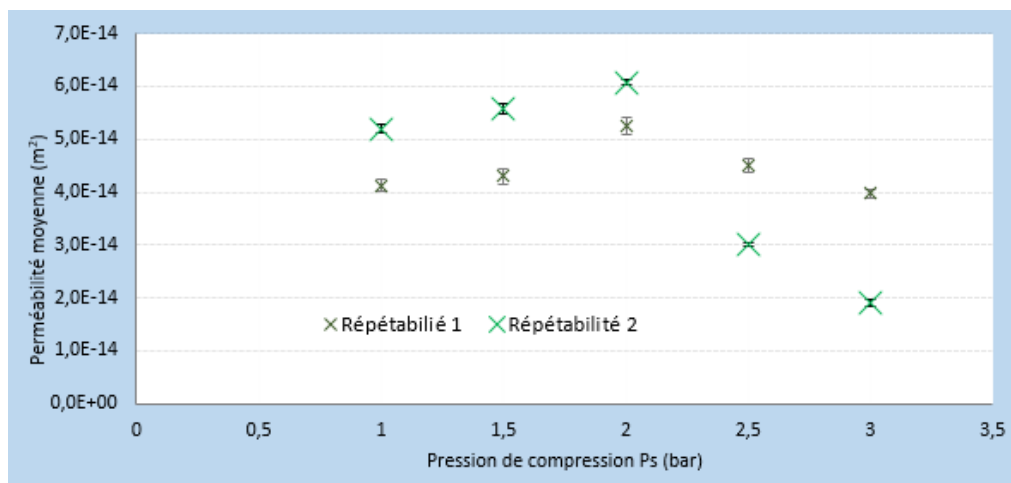


Figure 66. Répétabilité de la mesure de compression-perméabilité des oxalates de cérium non-soniqués.

### 3.3.3. Analyse globale des populations étudiées

Dans les paragraphes précédents, l'influence des distributions de taille et de forme a été mesurée avec un nombre limité de type de particules (4 max. par comparaison). Il s'agit ici d'étendre ces analyses à toutes les suspensions dont nous disposons (issues de neuf populations de particules).

La Figure 67 propose deux représentations graphiques de l'influence de l'écart-type de la distribution granulométrique et du diamètre moyen sur la perméabilité moyenne du lit mesurée en cellule CP. Une courbe de tendance (loi puissance) pour chaque représentation est tracée. Trois populations de particules (signalées par un cercle vert) s'écartent de ces deux courbes. Une question se pose : Pour ces populations soulignées, l'influence du faciès sur la perméabilité vient-elle s'ajouter de manière significative à celle de l'étalement de la distribution granulométrique et du diamètre moyen ?

Il est possible de mettre en avant :

- Pour les granulats de  $\text{TiO}_2$  une possible influence du caractère framboïdal des solides.
- Pour les particules d'oxalate de cérium, une influence du faciès complexe de l'agglomérat
- Pour les bâtonnets d'aragonite, le caractère allongé

En ce qui concerne l'analyse globale de la porosité en fonction du diamètre moyen de la population, la Figure 68 indique que la porosité du gâteau est prévisible à partir de la connaissance du faciès :

- La porosité des bâtonnets resserrés est similaire à celle de cubes étalés : L'individualisation de bâtonnets modifie leur caractère allongé en les rapprochant à l'aspect des cubes
- Les cubes resserrés et les granulats de  $\text{TiO}_2$  ont une porosité similaire en raison d'une similarité de leur circularité.

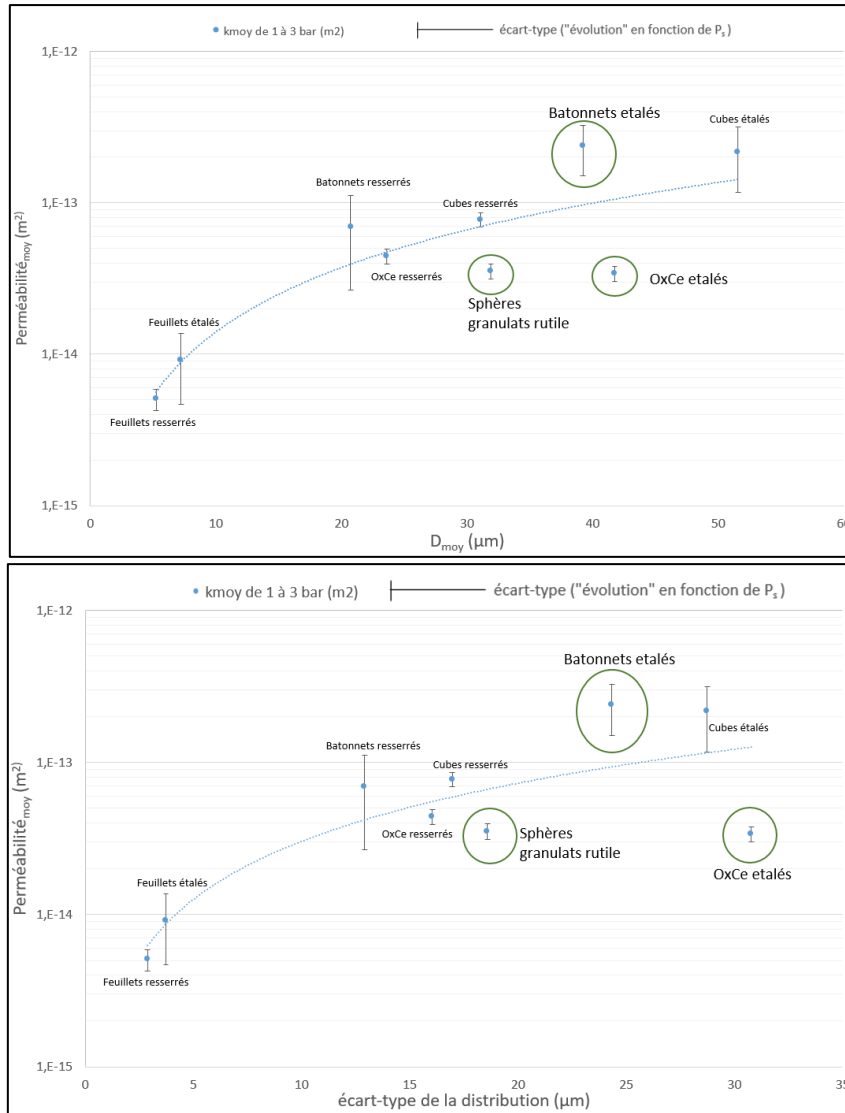


Figure 67. Perméabilité moyenne mesurée en CP, en fonction du diamètre moyen et de l'écart type de la population pour les neuf populations étudiées (étalées et resserrées). Trois populations s'éloignant de la tendance sont soulignées en vert

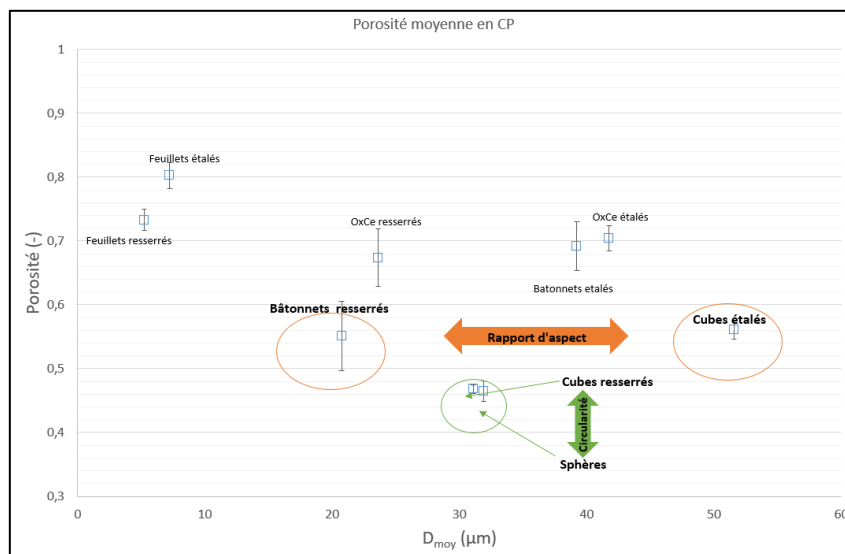


Figure 68. Porosité mesurée en cellule CP en fonction du diamètre moyen de la population pour les 9 populations étudiées (étalées et resserrées)

### 3.3.4. Conclusion des observations et mesures en cellule CP

Les points que nous retenons sont les suivants :

- La mesure en cellule CP doit s'effectuer en régime permanent. Néanmoins, pour assurer la répétabilité et la reproductibilité de la mesure, une mise en place d'un protocole de mesure est nécessaire. Celle-ci est liée au rapport L/D du gâteau constitué. Pour notre cas, ce rapport est quasiment fixe. L'influence de la pression de percolation (hauteur du liquide) et celle de la durée initiale de compression doivent être estimées au préalable. Il apparaît que cette mise au point est forcément liée aux propriétés des particules en suspension. Ainsi, les choix réalisés par des précédents auteurs pour assurer un régime stationnaire (une heure de compression (Höfgen, Kühne et al. 2019), et 24 heures (Tien, Teoh et al. 2001)) peuvent s'avérer trop courts ou au contraire excessifs. En fonction des caractéristiques de la population des particules, les paramètres de mesure pour assurer la répétabilité et leur reproductibilité peuvent changer.
- Nous avons voulu appliquer les modèles de prédiction du facteur de compressibilité issues de la littérature (Endo and Alonso 2001, Bourcier, Feraud et al. 2016) dans le cas le plus simple, à savoir des particules sphériques, dont la granulométrie est parfaitement contrôlée (granulats de rutile). Ces modèles fournissent des valeurs éloignées des valeurs issues des mesures. Très probablement, la structure initiale du gâteau formé dans la cellule CP diffère significativement de celle qui serait obtenue dans un dispositif de filtration dynamique, utilisé par ces auteurs pour valider leurs modèles. Ces modèles apparaissent dépendant du dispositif de mesure. Nous ne les avons donc pas appliqués aux autres populations de particules.
- Nous avons remarqué certaines limites, liées à la description du milieu poreux, surtout à propos de la surface spécifique des particules et de la tortuosité du milieu. Pour pouvoir proposer des corrélations ou des corrections aux modèles déjà existants, une connaissance de la structure du lit constitué (par exemple évaluation par micro-tomographie 3D) s'avérerait nécessaire.
- La synthèse contrôlée des particules a permis l'obtention de populations de faciès allongés, dont l'étendue granulométrique est similaire aux lots commerciaux de particules symétriques. Des observations sur l'influence des propriétés des particules sur la perméabilité de ces lits ont pu être réalisées. En modifiant un seul paramètre à la fois, nous avons remarqué que, quand (i) le diamètre moyen est réduit de moitié, le lit est 2.5 fois moins perméable, (ii) l'étendue granulométrique est réduite de moitié, le lit est 4 fois moins perméable. C'est surtout l'étendue granulométrique qui est un facteur de premier ordre influençant la perméabilité. En revanche, la corrélation de la perméabilité au moyen du facteur de forme est plus difficile.
- L'estimation de la constante de Kozeny dans le cas des sphères de rutile est éloignée de la valeur usuelle et plus proche de la valeur estimée par Beck et Andreassen (Beck and Andreassen 2012) sur des sphères de vatérite.
- Les mesures de perméabilité réalisées suite à une durée de compression élevée (plusieurs jours) font apparaître que la stabilité de la mesure n'est acquise que très progressivement. Ce retard est fonction (i) du faciès des particules ou (ii) d'une évolution granulométrique possible (cas des particules allongées pour lesquelles la distribution de taille se décale vers les fines et cas des particules d'oxalate de cérium qui ont tendance à se ré-agglomérer). Ceci indique des réarrangements progressifs de la structure du gâteau.
- L'oxalate de cérium, solide modèle dans le nucléaire, a un comportement complexe : le lit est très poreux mais peu perméable, l'évolution de la perméabilité avec la pression (croissante puis décroissante) peut s'expliquer par des effets d'agglomération puis de déstructuration de ces agglomérats lamellaires.
- Selon le test en CP, les faciès à recommander pour une perméation aisée sont ceux avec un aspect symétrique et avec une étendue granulométrique importante.

### 3.4. Etude de l'analyse de la filtrabilité dans une cellule de filtration miniaturisée

Une cellule de filtration est une chambre sous pression qui reçoit une suspension et qui permet la séparation des deux phases de façon contrôlée. A partir des mesures comme le débit du filtrat, la teneur de solide dans la suspension, l'humidité du gâteau, les dimensions du gâteau, il est possible déterminer des critères de dimensionnement ou d'optimisation de l'appareil industriel, tout en veillant aux limites de l'extrapolation (viscosité du liquide, stabilité des suspensions, stockage ou continuité du fonctionnement, sécurité ou propreté)(Rivet 1981). Ces critères de dimensionnement peuvent être :

- La résistance du support : la valeur mesurée avec une solution peut être sous-estimée, relativement à la valeur mesurée lors du passage de la suspension,
- La résistance à l'écoulement du gâteau : un des critères les plus utilisés pour l'aptitude à la séparation solide-liquide,
- La pression de filtration optimale : liée à la compressibilité du gâteau,
- Le SCFT (standard cake formation time) est le temps nécessaire pour obtenir un gâteau de filtration de 1 cm d'épaisseur sous une pression différentielle de 1 atmosphère.

Dans notre cas, le critère de dimensionnement le plus important est la résistance à l'écoulement (la perméabilité peut se déduire de cette résistance). Ce paramètre pourra être atteint en mesurant le débit de filtrat au cours d'une filtration à pression constante (utilisation de la loi de Darcy, cf. section 2.5.7.2).

#### 3.4.1. Présentation de l'équipement FPT et analyse de la répétabilité de la mesure en fonction des propriétés des particules en suspension

Afin de déterminer l'aptitude à la filtration de suspensions d'actinide, une cellule de filtration miniaturisée a été mise au point, garantissant la sécurité du procédé et la minimisation du volume de suspension utilisée. Sa répétabilité et reproductibilité sont cependant parfois difficiles à atteindre en raison des effets dynamiques de la mesure, comme la fissuration des gâteaux en construction (Feraud, Bourcier et al. 2013).

La cellule miniaturisée est schématisée grâce à la Figure 69 A). La cellule fait partie du dispositif d'analyse FPT schématisé grâce à la Figure 69 B) et il est constitué des éléments suivants :

- Un bac d'alimentation (250 mL), agité magnétiquement, qui garantit l'homogénéité des suspensions diluées ( $\approx 2\%$  vol) avant l'entrée dans la cellule,
- Un support de diamètre fixé à 1 cm, taille minimale conseillée pour limiter les effets de paroi,
- Une vanne à trois voies qui permet une reconfiguration rapide, pour alimenter en suspension (mode filtration) ou souffler de l'air (mode drainage),
- Une possibilité de réglage qui permet l'imposition d'une pression de filtration constante, allant de 0 à 5 bars,
- Une fabrication de la cellule dans un matériau transparent (en PMMA) pour pouvoir vérifier l'évolution du gâteau, sur la paroi de la cellule. Par ailleurs, un jaugeage permet la mesure de la hauteur,



- Un écran tactile qui permet à l'utilisateur d'accéder à la bibliothèque des données pour une personnalisation, de surveiller les possibles dérives et de choisir la zone du graphique pour l'analyse la résistance à l'écoulement à une pression donnée,
- Un peson ou balance qui permet la récupération de la masse du filtrat en fonction du temps.

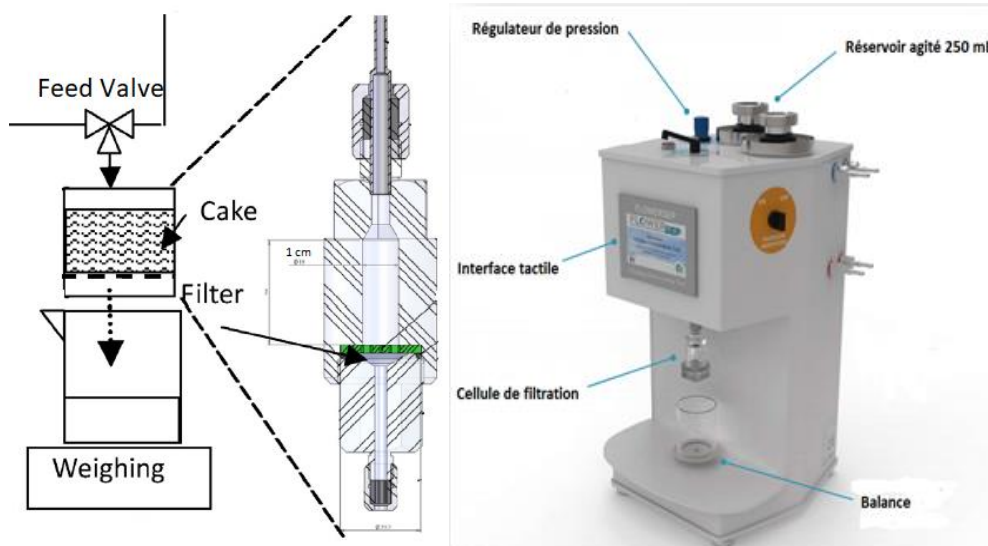


Figure 69. A) Schéma de la cellule miniaturisée B) Description de l'équipement FPT

Lors de la mesure, l'automate va tracer la courbe d'équation  $t/V = f(V)$  (cf. Figure 70), remontant au volume grâce à la masse mesurée et à la masse volumique du filtrat indiquée par l'opérateur. Il est possible ainsi de récupérer le coefficient directeur de la droite obtenue. La valeur de la résistance spécifique  $\alpha$  est calculée à l'aide de l'Équation 109 présentée dans le chapitre bibliographique en reprenant le premier terme :

$$\alpha = \frac{2\Delta P \cdot A^2}{\mu W} \cdot \text{pente}$$

Équation 129

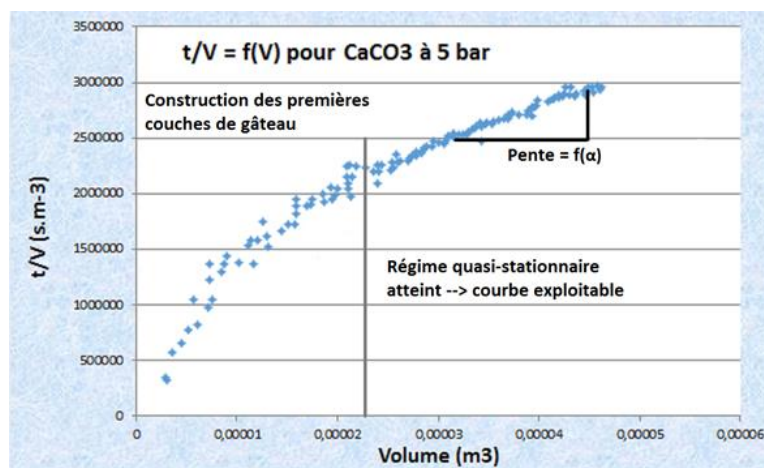


Figure 70. Exemple de courbe  $t/V = f(t)$

Lors des travaux préliminaires sur la cellule FPT, nous avons identifié des particularités de mesure à prendre en compte, liées à cette miniaturisation : (i) changer le diamètre de cellule pour des populations difficiles à filtrer (particules de taille  $<1\mu\text{m}$ ), (ii) impossibilité de réaliser de mesures à 4 ou 5 bars pour des diamètres de



solide supérieurs à 30  $\mu\text{m}$  (remplissage avant la fin de la mesure), (iii) difficulté d'assurer la mise en suspension pour des particules denses (comme le  $\text{TiO}_2$  dont la masse volumique est de  $4300 \text{ kg/m}^3$ ).

Malgré ces améliorations, des problèmes de répétabilité sont toujours existants, surtout pour les mesures à 1 bar. Nous proposons ainsi le protocole d'analyse suivant, afin de vérifier si les dérives sont toujours liées aux propriétés des solides dispersés en suspension :

1. Pour chaque droite, choisir (si possible) deux ou plus zones différentes pour étudier les possibles ruptures de pente. S'il y en a, observer sur le gâteau obtenu si une fissuration est apparue (hypothèse de fissuration proposée par Feraud et al. (Feraud, Bourcier et al. 2013)).
2. Si la rupture de pente est importante, analyser l'expression dérivée de l'équation pour mieux comprendre l'évolution de la construction du gâteau.

Dans cette étude, nous n'avons pas clairement observé l'occurrence de fissuration.

Nous allons analyser deux types de courbes obtenues avec de l'oxalate de cérium. Les valeurs mesurées de la résistance à l'écoulement des suspensions constituées de ces poudres présentent parfois des écarts-types de même amplitude, ce qui rend la mesure peu répétable.

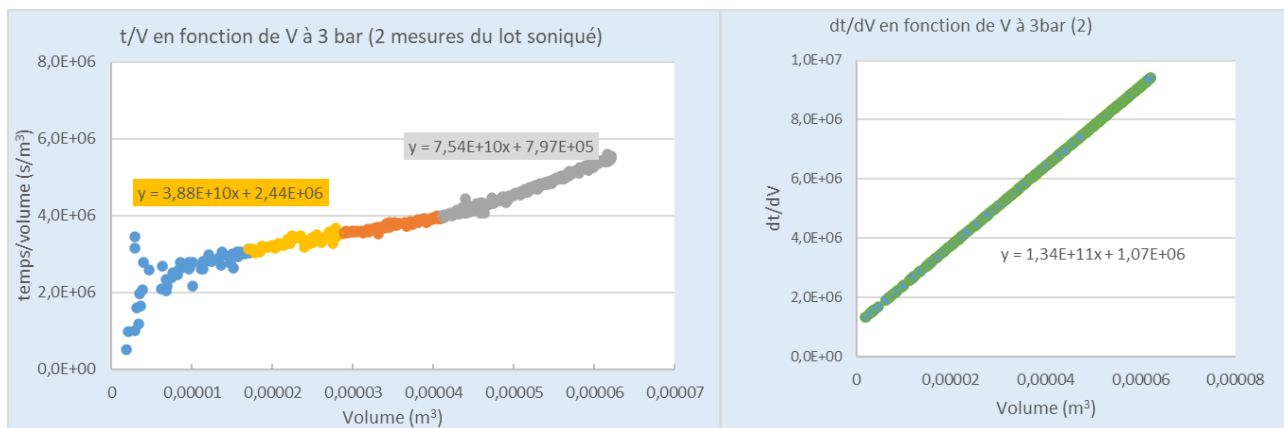


Figure 71. Population d'OxCe désagglomérée (soniquée). a)  $t/V$  en fonction de  $V$  pour le calcul de la résistance  $\alpha$ . b)  $d(t/V)$  en fonction de  $V$  pour le calcul de résistance  $\alpha$

La Figure 71 représente une reconstruction graphique des résultats bruts pour une suspension soniquée de particules d'oxalate de cérium. Ce type de représentation ( $t/v$  en fonction de  $V$ ) est la plus fréquente pour nos populations analysées. La droite verte est la représentation de la dérivée du temps en fonction du volume du filtrat, la représentation sans intégration permet de vérifier l'hypothèse du régime quasi-stationnaire.

Dans la Figure 71 a), nous pouvons noter que la représentation graphique n'est pas linéaire sur l'ensemble de l'acquisition. Feraud (Feraud, Bourcier et al. 2013), propose d'utiliser la première ou deuxième droite (courbe jaune et orange) et d'écarter la troisième qui a suivi la fissuration du gâteau formé. Comme la deuxième pente est deux fois supérieure à la première pente, la résistance spécifique est doublée ( $1,74 \cdot 10^{10}$  au lieu de  $8,96 \cdot 10^9$  ( $\text{m/kg}$ )). Cependant, la résistance calculée par la pente de la Figure 71 b) est de  $1,55 \cdot 10^{10} \text{ m/kg}$ . Cette valeur est plus proche de celle de la troisième pente (droite grise), c'est-à-dire proche de celle censée être rejetée. Nous avons calculé une valeur moyenne à partir des deux ou trois pentes identifiées pour prendre en compte toute l'évolution dynamique du gâteau dans la cellule.

Au contraire, pour les suspensions d'agglomérats d'oxalate de cérium non-soniquées, nous avons retrouvé une rupture de pente plus importante. Dans la Figure 72 a), nous pouvons noter deux droites (jaune et grise)

séparées par une « courbe » de transition (orange). La pente grise est supérieure de 3 ordres de grandeur. En analysant la Figure 72 b) nous apercevons un comportement plus inattendu. Ce type de courbe peut traduire une diffusion de fines à l'intérieur du milieu poreux, vers la membrane filtrante. Le déplacement des fines provoque une évolution de la structure du gâteau et sa résistance à l'écoulement augmente fortement. Les agglomérats d'Oxalate de Cérium non-soniqués ne suivent pas le régime quasi-stationnaire nécessaire pour exploiter la droite  $t/V$  en fonction de  $V$ .

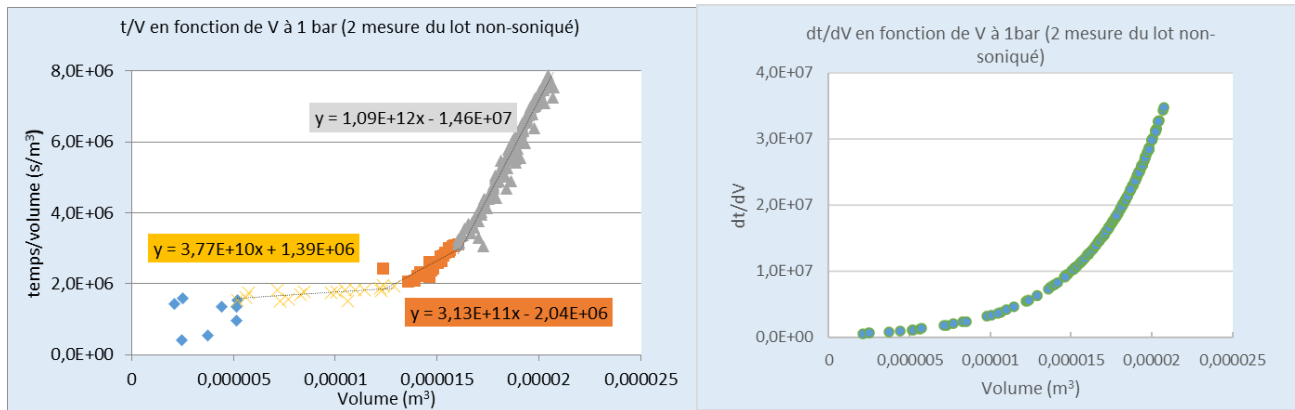


Figure 72. Oxalate de Cérium aggloméré. a)  $t/V$  en fonction de  $V$  pour le calcul de la résistance  $\alpha$ . b)  $dt/dV$  en fonction de  $V$  pour le calcul de résistance  $\alpha$

Grâce à la Figure 72, il est possible de remarquer que pour les oxalates non-soniqués, la première pente ( $3,77 \cdot 10^{10}$ ) coïncide avec l'ordre de grandeur des valeurs de pente pour les oxalates soniqués (cf. Figure 71). Pour les cas de forte rupture de pente, nous préférons donc la valeur de résistance à l'écoulement issue de la première droite.

En ce qui concerne l'analyse des autres populations (graphes en Annexe 6.3.2), pour les bâtonnets, les cubes et les sphères polydispersés nous n'observons aucune rupture de pente, le tracé de  $t/v$  en fonction de  $V$  permet l'obtention de la valeur de la résistance spécifique. En revanche, pour les feuillets les graphes présentent une légère rupture de pente, comme c'est le cas des oxalates de cérium soniqués (Figure 71). La forme aplatie peut peut-être créer de légers réarrangements entraînant une évolution de structure du gâteau lors de la filtration.

En prenant en compte ces possibles dérives de la mesure de la filtrabilité en FPT, nous allons maintenant analyser les résultats de résistance à l'écoulement, de porosité et de compressibilité effectuées dans la cellule miniaturisée. La porosité est mesurée après débâtissage grâce à l'Équation 107.

### 3.4.2. Filtrabilité en FPT

Une analyse similaire à celle de l'analyse de l'influence de la granulométrie et du faciès en cellule compression-perméabilité a été reconduite.

#### **Influence de la distribution de la taille :**

Tout d'abord, l'influence de la distribution de la taille a été analysée sur des populations de cubes de calcite BX, de faciès symétrique. Pour rappel, nous avons une population resserrée de cristaux plus fins (cubes individualisés), et une population plus étalée de plus gros cristaux (agglomérats de cubes) (cf. description granulométrique en Figure 57). La Figure 73 montre l'évolution de la résistance à l'écoulement à différentes

pressions. Le gâteau constitué de la population de distribution granulométrique resserrée est plus résistant à l'écoulement que celui constitué des particules de distribution étalée. Ce classement est cohérent avec la mesure de la perméabilité en cellule CP (une résistance spécifique plus forte correspond à une perméabilité plus faible). En prenant en compte la répétabilité de la mesure, les valeurs de résistance spécifique peuvent être considérées comme indépendantes de la pression pour chaque population. Cette évolution est contraire aux mesures en cellule CP (cf. section 3.3.2), surtout pour la population étalée pour laquelle une forte compressibilité avait été mesurée. En cellule FPT, quelle que soit la pression, la construction du gâteau est similaire. En cellule CP, le gâteau est construit par décantation, puis comprimé progressivement. La structure initiale du gâteau est différente et peut évoluer, car un temps d'attente est nécessaire pour obtenir un régime stationnaire de percolation. Ainsi le mode de construction du gâteau influe sur la structure du gâteau formé.

La population resserrée permet la construction d'un gâteau moins poreux, la taille plus faible des particules individualisées favorisant probablement un réseau de pores plus fins.

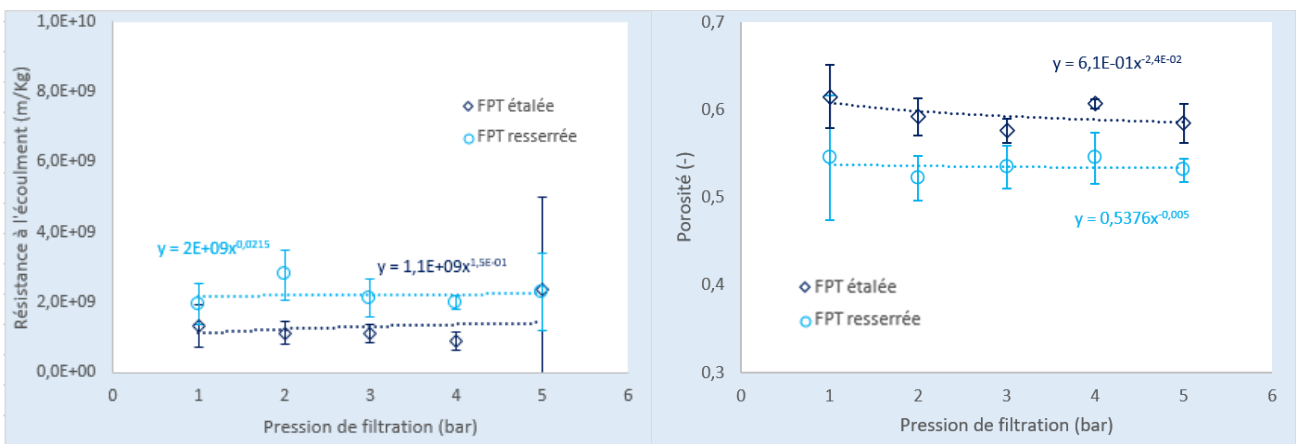


Figure 73. Evolution de la résistance à l'écoulement et de la porosité en fonction de la pression de filtration, des gâteaux construits à partir d'une suspension constituée des cubes, non-soniquée et soniquée

**Influence du faciès des particules (cas de distribution granulométrique étalée) :**

La Figure 74 présente les caractéristiques morfo-granulométriques de deux populations non-soniquées analysées dans cette cellule miniaturisée. La distribution de taille est très proche, la différence entre les deux populations provient du facteur de forme (circularité pour les cubes et bâtonnets de 0,86 et 0,44 respectivement).

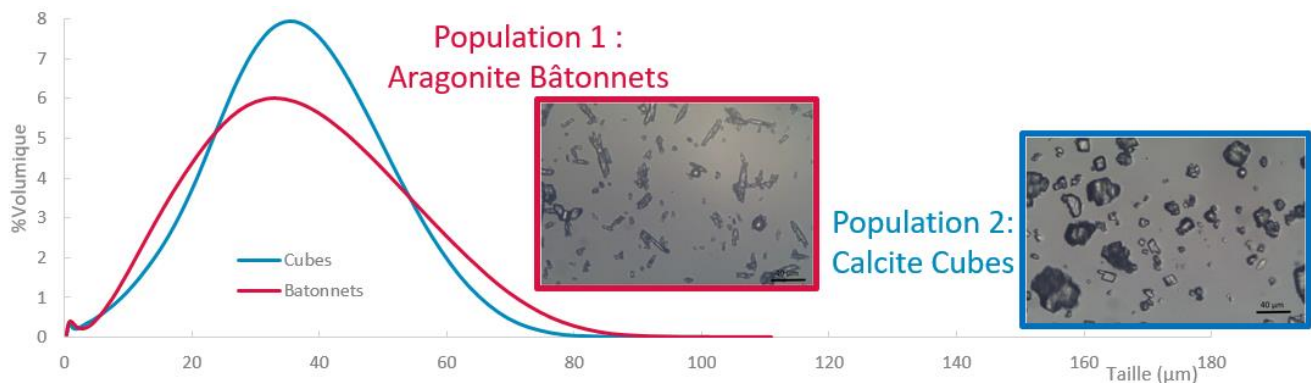


Figure 74. Distribution de taille et observations au microscope optique de deux faciès différents, dont étendue granulométrique est très proche, pour analyse en cellule de filtration

La Figure 75, indique que la mesure de résistance spécifique à l'écoulement entre les deux populations conduit à un écart de perméabilité d'un facteur proche de 2. Cependant, le comportement du gâteau est plutôt incompressible. En accord avec les observations effectuées en CP, la population de bâtonnets est plus résistante à la filtration que la population de cubes. Cette différence de résistance ne se traduit pas par une modification sensible de la porosité mesurée, qui reste très proche dans les deux cas.

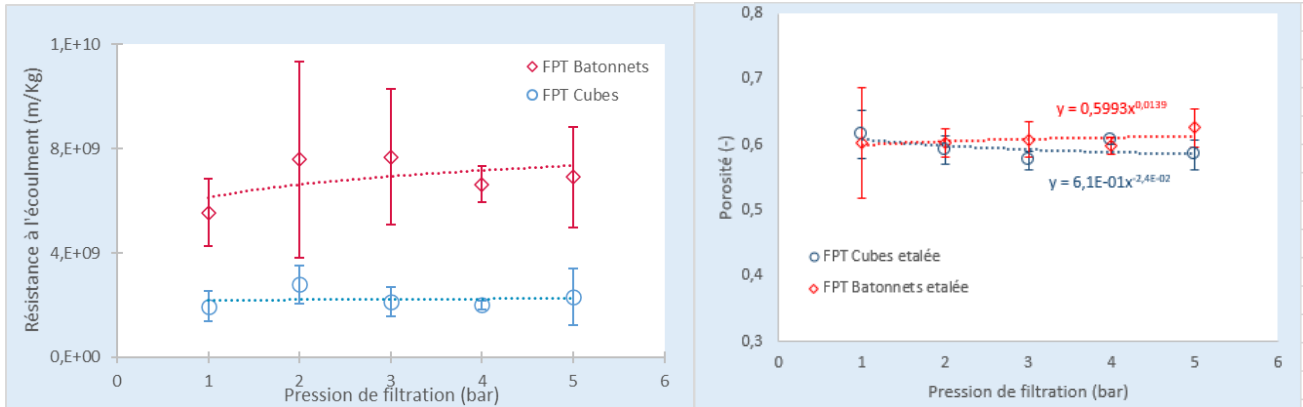
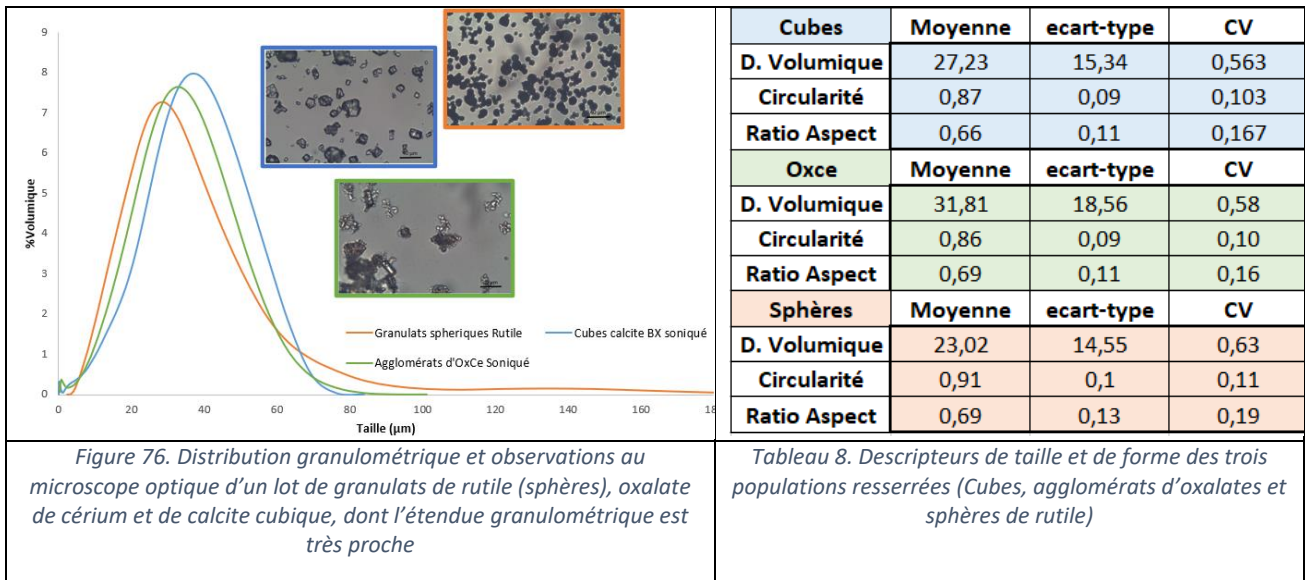


Figure 75. Evolution de la résistance à l'écoulement et de la porosité, en fonction de la pression de filtration, des gâteaux construits à partir d'une suspension constituée des particules non-soniquées ayant des granulométries proches mais des faciès différents

**Influence du faciès des particules (cas de distribution granulométrique resserrée) :**

Les populations commerciales analysées en CP ont été reprises pour les études en cellule FPT. La Figure 76 et le Tableau 8 rappellent les caractéristiques granulométriques.



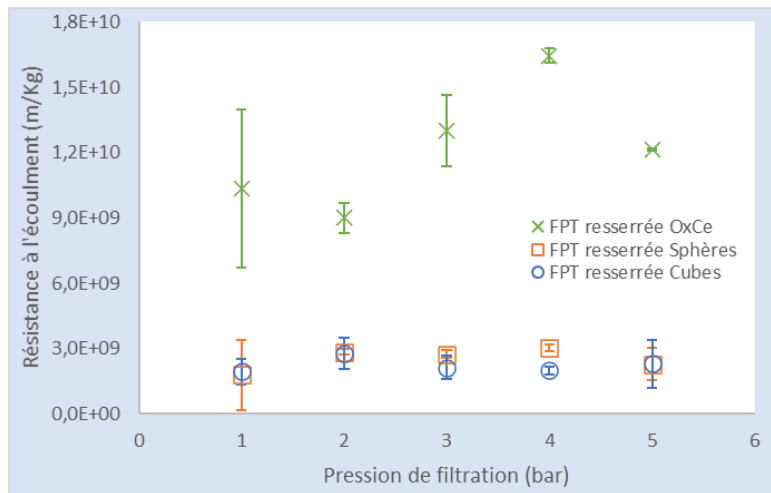


Figure 77. Evolution de la résistance à l'écoulement en fonction de la pression de filtration, des gâteaux construits à partir d'une suspension constituée des particules soniquées dont la granulométrie est proche mais dont le faciès diffère

En cellule FPT, les résistances à l'écoulement de lits de particules de faciès symétriques (cubes et sphères) sont très proches. Les lamelles d'oxalate de cérium, par contre, ont une valeur de résistance à l'écoulement 4 fois supérieure. Les trois populations ont un comportement incompressible.

### 3.4.3. Conclusion des observations et mesures en cellule FPT

En résumé, avec la cellule FPT, nous pouvons dire que :

- L'évolution de la résistance en fonction de la pression pour toutes les populations analysées est négligeable. Dans cet équipement un comportement incompressible est observé pour chaque suspension,
- Un étalement de la distribution permet d'obtenir une résistance spécifique à l'écoulement moindre. L'effet du faciès des particules est peu marqué.

Les faibles effets de réarrangement, issus du régime dynamique de filtration, ne permettent pas une différenciation claire de l'influence des propriétés des particules en suspension sur la séparation solide-liquide en FPT.

Une analyse globale de la mesure de résistance à l'écoulement en cellule miniaturisée, de toutes les populations étudiées, autour de leurs faciès et du resserrement de la distribution granulométrique est présentée sur la Figure 78. Nous avons regroupé les valeurs en ordre croissant. Les bâtonnets, les cubes et les sphères ont les résistances à l'écoulement les plus faibles. Les oxalates et les feuilletés ont les résistances les plus importantes. Nous proposons de diviser les résultats en deux groupes, d'un côté les populations présentant des faciès symétriques ou étoilés (exemple des bâtonnets agglomérés) qui ont les résistances à l'écoulement les plus faibles, et de l'autre les populations constituées de particules allongées ou aplaties, individualisées ou agglomérées qui ont des résistances à l'écoulement de 10 à 100 fois plus élevées.

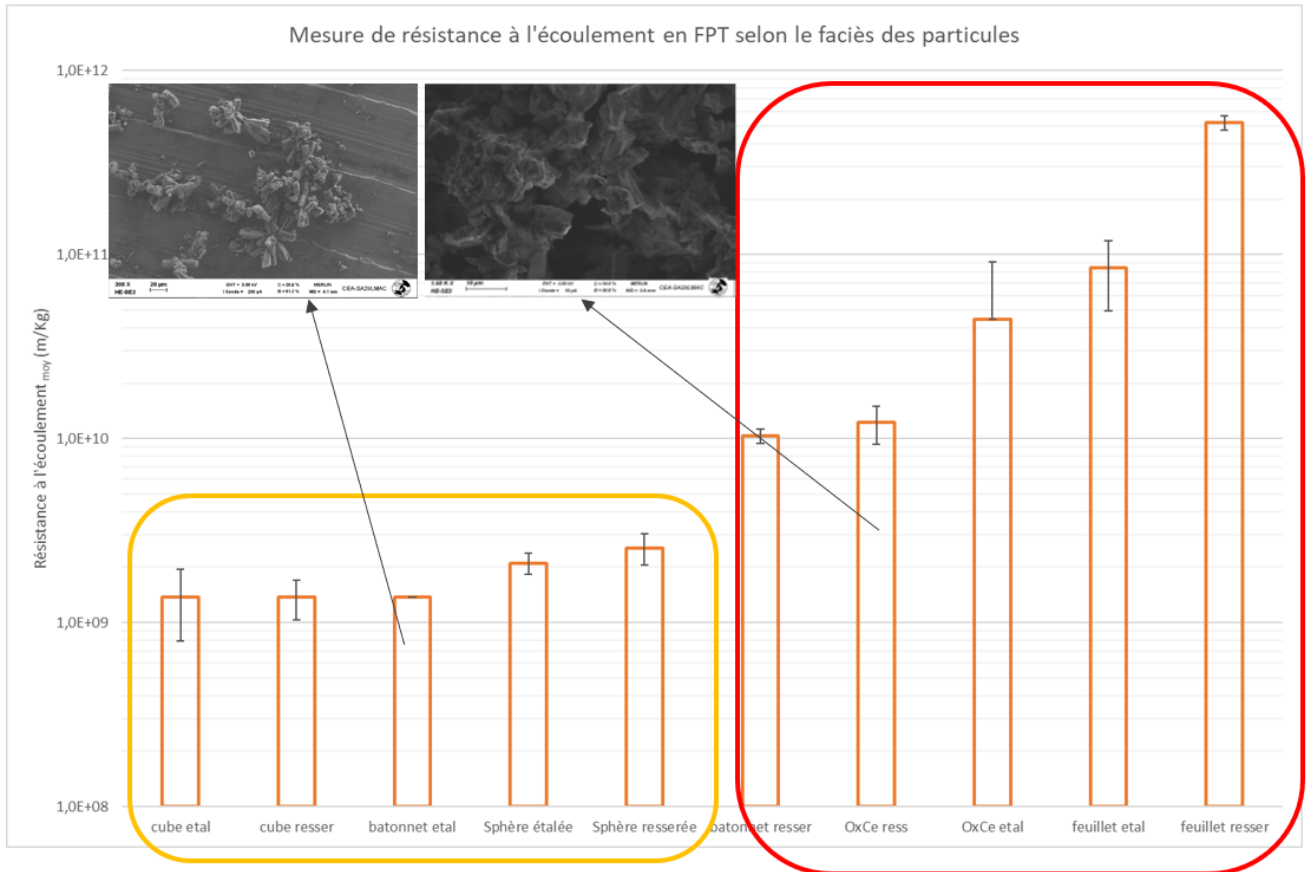


Figure 78. Organisation progressive du comportement de la résistance à l'écoulement, pour l'analyse de l'influence du faciès. Dans la zone jaune se trouve toutes les populations avec un faciès plutôt symétrique. Dans la zone rouge se trouve les agglomérats d'OxCe et les feuillelets.

### 3.5. Influence du dispositif de mesure pour l'analyse expérimentale de la filtration

#### 3.5.1. Comparaison des mesures en cellule CP et en cellule miniaturisée FPT

La perméabilité mesurée en CP, peut être transposée à une résistance à l'écoulement grâce à la connaissance de la porosité et la masse volumique (Équation 70 de la section 2.5.4.2). Les deux mesures de résistance à l'écoulement en CP et en FPT ainsi que les mesures de porosité ont été reportées dans la Figure 79 et la Figure 80.

Les valeurs de résistance spécifique issues des mesures de perméabilité (barres bleues dans la Figure 79) sont toujours significativement supérieures aux mesures en FPT (barres orange), à l'exception des populations d'oxalate de cérium étalées et de feuillets. L'écart se réduit avec l'accroissement de la résistance spécifique. Notons aussi que le classement des résistances en FPT proposée dans la figure précédente (Figure 78) est retrouvée quand on considère la résistance spécifique calculée à partir de mesure de perméabilité en statique dans la cellule CP.

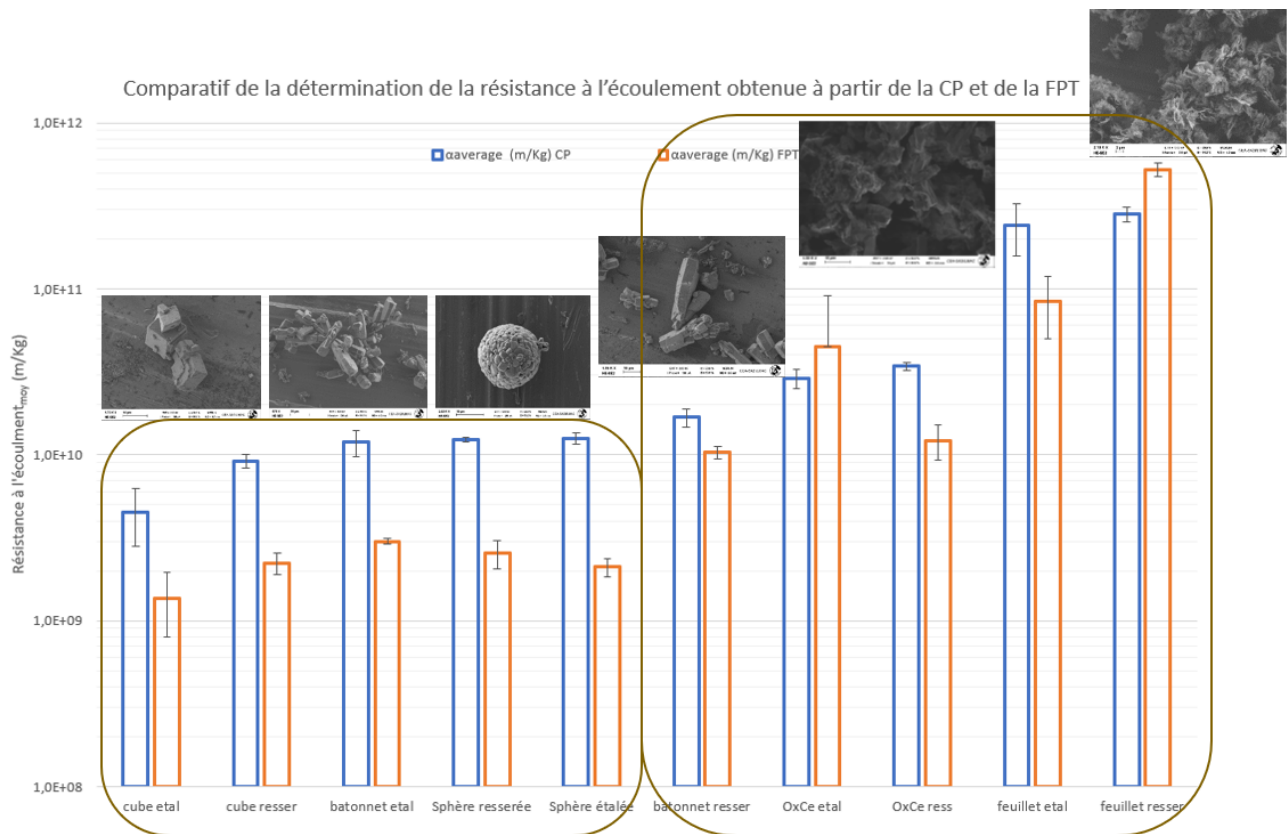


Figure 79. Résistance à l'écoulement moyenne mesurée en FPT et déterminée en CP, afin d'analyser l'influence du faciès

L'écart de mesure de la résistance spécifique en régime dynamique (cellule de filtration) et en régime quasi-permanent (CP) a été déjà étudiée auparavant sur quelques suspensions ( $\text{CaCO}_3$ , Kaolin,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ ) (Teoh, Tan et al. 2006). Dans cette étude, nous retrouvons nous aussi des écarts significatifs. Deux causes possibles de déviation de la mesure dans les deux dispositifs utilisés et liées au principe de mesure de chaque cellule sont proposées :

- En cellule FPT, le gâteau construit de façon dynamique est possiblement moins organisé que celui qui s’est progressivement arrangé et maintenu sous contrainte dans la cellule CP.
- En cellule CP, le comportement est proche de la géo-mécanique car les frictions liées au réarrangement sont plus importantes, ainsi nous pouvons mettre en évidence un rôle de la vitesse de construction du gâteau ou de la contrainte sur la détermination de l’aptitude à la filtration.

La Figure 80 montre les porosités obtenues dans les deux dispositifs. Pour la plupart des gâteaux, les valeurs obtenues ne sont pas significativement différentes. Ce sont les populations étalée et resserrée d’oxalate de cérium qui présentent des écarts de porosité les plus notables (écart plus marqué pour la population resserrée). De plus, la porosité en cellule CP est cette fois ci supérieure à celle mesurée en cellule FPT. Pour ces deux suspensions d’oxalate de cérium, le mode de construction du gâteau (décantation puis compression mécanique vs construction dynamique) est influent.

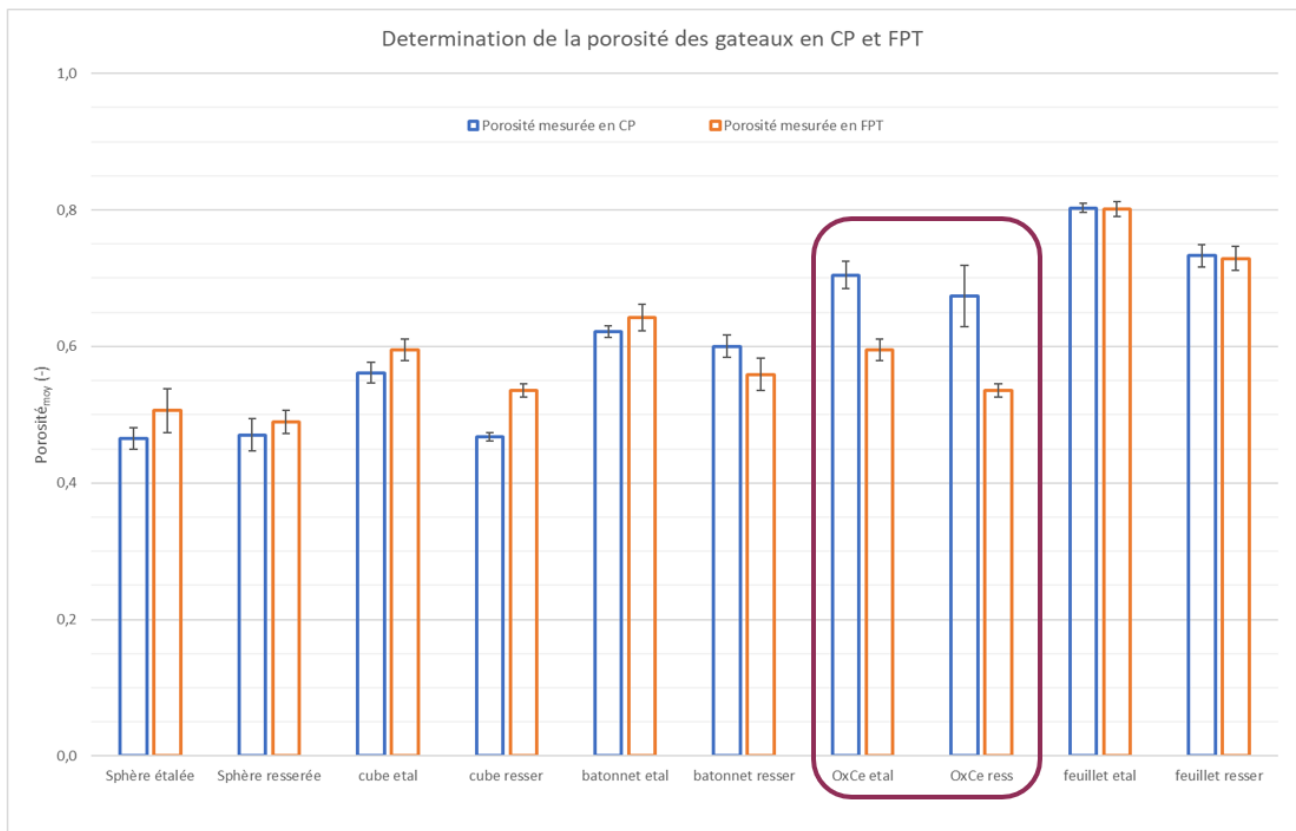


Figure 80. Porosité moyenne des gâteaux, mesurées en cellule CP et en FPT pour différents faciès afin de vérifier les paramètres influençant la porosité du lit

### 3.5.2. Correspondance des mesures en cellule CP et en cellule miniaturisée FPT

Plusieurs équipes ont essayé de faire correspondre les mesures réalisés dans ces deux types de cellule, bien que la construction du gâteau se fasse dans des régimes différents. Nous reprenons deux approches présentées dans la section 2.5.7.3 du chapitre 2.

La première approche, proposée par une équipe de l’université de Singapour est toujours basée sur la théorie conventionnelle de la filtration (Tien, Teoh et al. 2001) (Teoh, Tan et al. 2006). Elle consiste à reconsidérer la relation entre la pression liquide  $P_L$  et la contrainte de compression solide  $P_S$ . Ce sont l’Équation 58, l’Équation



59 et l'Équation 60 qui seront utilisées pour calculer la résistance spécifique équivalente à partir de la mesure de perméabilité en cellule CP. Rappelons que l'application de l'Équation 58 ( $-\frac{dP_L}{dP_s} = 1$ ) correspond à la loi de Darcy (Équation 108). La deuxième proposition développée par le centre de traitement des fluides particulaires de l'université de Melbourne (Höfgen, Kühne et al. 2019) repose sur la théorie de la rhéologie de compression (Buscall and White 1987). Cette dernière utilise le concept d'entrave à l'écoulement liquide par la présence des particules. Un facteur d'obstruction est calculé à partir du débit de perméat mesuré dans la cellule CP (Équation 112). La résistance spécifique équivalente est alors calculée à l'aide de ce facteur d'obstruction car il y a une relation de proportionnalité directe (Équation 113). **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et le Tableau 9 présentent pour 11 suspensions un comparatif entre la résistance spécifique mesurée directement en cellule de filtration FTP (symboles carrés) et les résistances spécifiques équivalentes calculées par les deux approches mentionnées ci avant (traits tirets).

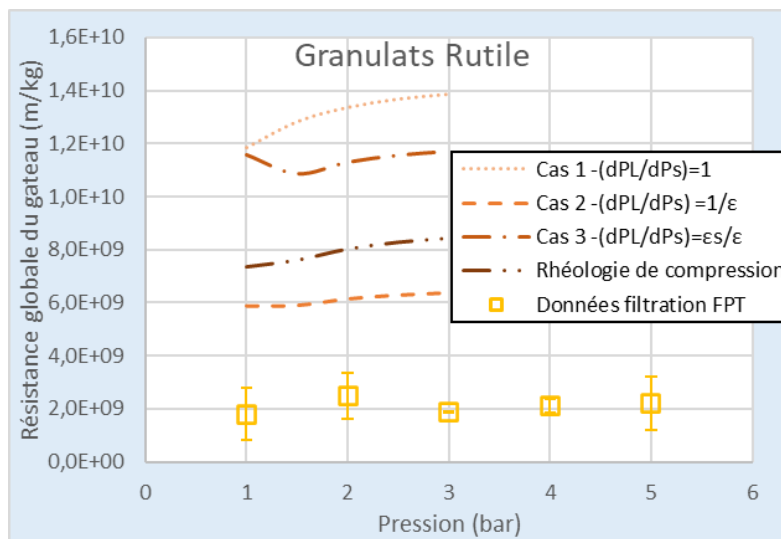
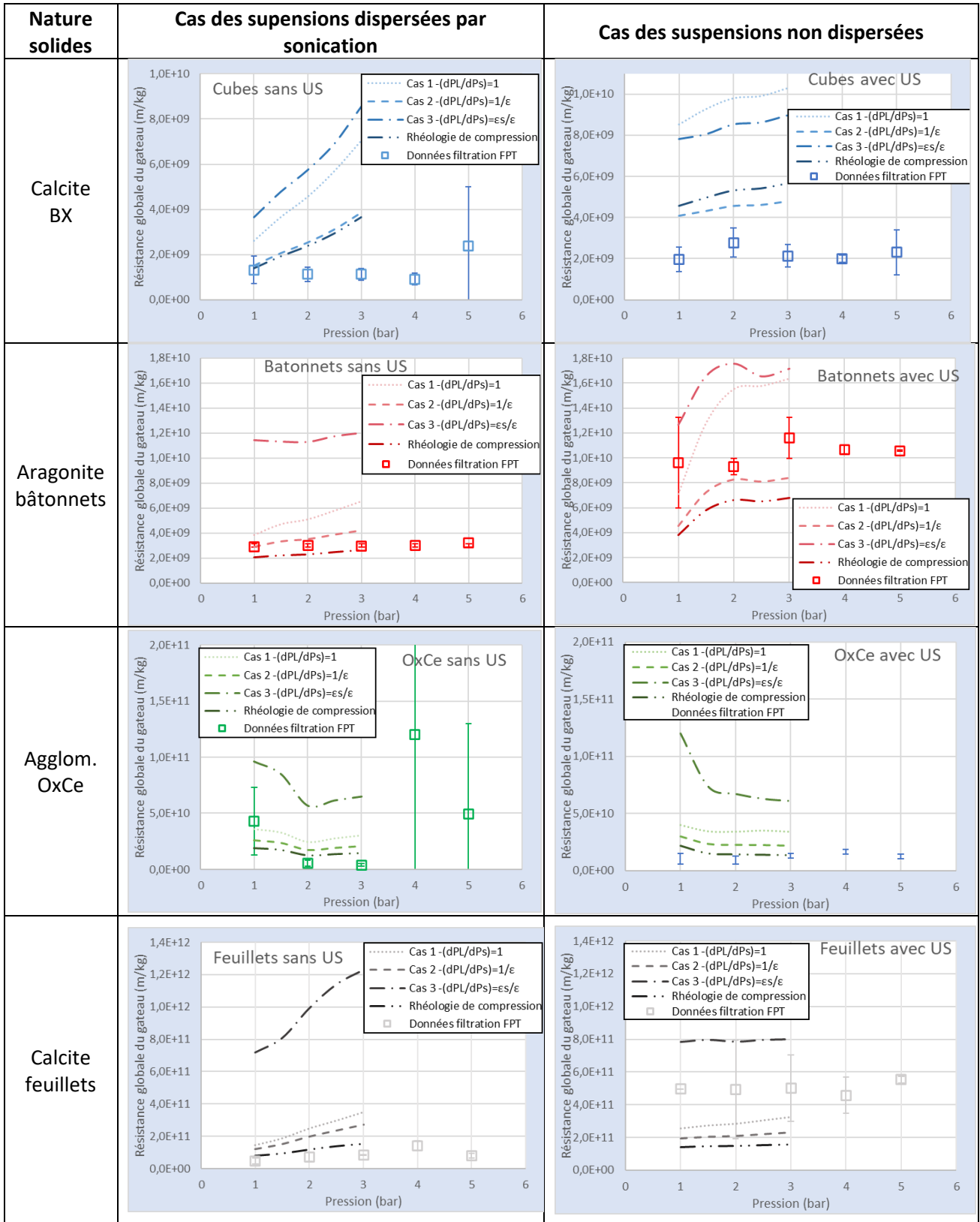


Figure 81. Représentation graphique des valeurs expérimentales en CP traitées par 4 propositions différentes et comparées avec les données obtenues en FPT pour l'analyse de l'influence du régime sur la population des granulats rutile (RG)

Pour tous les cas présentés dans le Tableau 9 et dans la Figure 81, les valeurs de résistance spécifique équivalentes traitées par le cas 1, à savoir  $-\frac{dP_L}{dP_s} = 1$ , sont très différentes des valeurs expérimentales mesurées en filtration. En revanche, quand les données en CP sont traitées en considérant la théorie de la rhéologie de la compression ou par une valeur du rapport  $-\frac{dP_L}{dP_s} = \frac{1}{\epsilon}$ , leurs valeurs se rapprochent des valeurs mesurées en FPT. Cette remarque est valable pour la plupart des populations analysées, à l'exception du cas de la calcite feuillet soniquée.

Tableau 9. Représentation graphique des valeurs expérimentales en CP traitées par 4 propositions différentes et comparées avec les données obtenues en FPT pour l'analyse de l'influence du régime sur les 8 populations traitées par sonication



### 3.6. Conclusion

La particularité des protocoles d'expérimentation en filtration pour le nucléaire nécessite d'avoir recours à l'utilisation de solides modèles non radioactifs. Pour faire suite aux travaux précédents (Bourcier 2015), nous avons élargi le champ d'études pour mieux analyser les propriétés des particules en suspension pour des procédés de séparation solide-liquide à forte perte de charge, comme le coulage sous pression.

Deux équipements ont été utilisés, la cellule de compression-perméabilité (CP) et la cellule de filtration miniaturisée FPT permettant respectivement de mesurer directement une perméabilité et une résistance spécifique à l'écoulement. Nous retenons les points suivants :

1. La mesure en cellule de CP est délicate à réaliser car la répétabilité des essais a nécessité d'optimiser un protocole opératoire. Le choix des paramètres de pression de percolation et de durée initiale de compression dépend du faciès des particules.
2. En cellule CP, quel que soit le faciès particulaire, la perméabilité augmente avec la polydispersité granulométrique. Une faible perméabilité peut être obtenue par un faciès symétrique lorsque l'étendue granulométrique est resserrée (cas des granulats de rutile). Le classement des courbes de perméabilité (du plus au moins perméable) ne correspond pas systématiquement au classement du faciès du plus au moins symétrique. La porosité n'est pas un indicateur pertinent de la perméabilité d'un lit. Ainsi un lit fortement poreux tel que celui obtenu à partir d'une suspension d'oxalate de cérium présente une perméabilité faible. Le critère macroscopique de porosité ne traduit pas la structure microscopique du lit. On peut supposer que les critères de tortuosité et/ou de surface spécifique sont plus pertinents.
3. Dans ce dispositif CP, il est possible d'observer un réarrangement progressif des particules sur une longue durée. Pour des populations polydispersées, ce sont les faciès les plus symétriques qui s'arrangent le plus rapidement. Au contraire, les faciès peu symétriques (feuilletés et agglomérats d'oxalate de cérium) n'entraînent pas de réarrangement sur une période de 64h.
4. En cellule FPT, la résistance spécifique est obtenue avec la méthode graphique classique de tracer  $t/V$  en fonction de  $V$ . Ceci convient pour traiter les essais de filtration de la totalité des suspensions, à l'exception de celle de l'oxalate de cérium. L'influence de la distribution granulométrique et du faciès sur la perméabilité (observées en cellule CP) est retrouvée sur la résistance spécifique à l'écoulement (en cellule FPT). Simplement les évolutions relatives sont inversées puisqu'il y a une relation proportionnelle inverse entre perméabilité et résistance spécifique. En revanche les gâteaux issus de suspensions polydispersées affichent un comportement incompressible.
5. L'écart constaté entre la résistance spécifique obtenue en cellule de filtration et en cellule CP traduit un arrangement particulaire du gâteau différent. Ce dernier est fonction du mode opératoire choisi pour réaliser la séparation-solide liquide. Le dispositif de mesure de la filtrabilité doit être choisi en fonction de la technologie de séparation solide/liquide visée.

Le principe du coulage sous pression se rapproche de celui d'une filtration. Au stade de l'étude, on peut recommander d'utiliser des populations de particules symétriques et de distributions granulométriques polydispersées afin d'assurer une séparation solide/liquide aisée. Cependant une question se pose : cette proposition est-elle compatible avec l'obtention de pastilles denses et mécaniquement résistantes ?

# Chapitre 4

Procédé de coulage sous pression



## 4. Procédé de coulage sous pression<sup>3</sup>

Dans ce chapitre nous étudions la conception, la réalisation, la fiabilisation et l'exploitation d'un pilote, proche de l'échelle 1 de production, pour la mise en forme en voie liquide et sous pression des suspensions contenant les composés d'actinide d'une possible voie ultra-directe de fabrication du combustible. Ce pilote est constitué de 2 sous-ensembles distincts :

1. Une cellule de mise en forme : son développement a été basé sur le principe d'une cellule de filtration miniaturisée (FPT). La géométrie radiale de cette chambre a été choisie pour les avantages suivants :
  - i. Construction d'un gâteau de filtration uniforme et cylindrique : cette géométrie de mise en forme est également compatible avec la fabrication des combustibles pour les réacteurs à neutrons rapides, qui nécessitent des pastilles creuses ;
  - ii. L'augmentation de la surface filtrante : ce changement permettra une évacuation plus rapide du liquide en augmentant la rapidité de la séparation ;
  - iii. La pastille fabriquée pourra être démoulée facilement par poussage.

Son fonctionnement a été testé à basse pression dans l'équipement FPT pour s'assurer de la bonne construction du gâteau (vis-à-vis de l'étanchéité, la capacité, et des dimensions).

2. Un bac d'alimentation et un circuit d'injection et de mise en forme sous pression : ce circuit doit garantir la bonne stabilité dans le temps de la suspension chargée en solide (30% volumique environ), son transport jusqu'à la chambre de mise en forme, et la possibilité de mettre sous pression (jusqu'à 40 bars) cette chambre pour finir la consolidation.

La démarche proposée est de reprendre la méthode des solides modèles utilisée dans le chapitre 3 pour l'analyse de la séparation solide-liquide et de l'appliquer ici aux systèmes plus concentrés considérés. Il conviendra donc d'évaluer l'adéquation de ces solides modèles avec le procédé de coulage sous pression. Grâce à l'étude d'une large gamme de produits, nous pourrions proposer un choix optimisé pour les propriétés des suspensions et des paramètres de fonctionnement pour obtenir la meilleure qualité de pastilles.

Dans le chapitre 3 nous avons remarqué que la séparation solide-liquide était favorisée par l'utilisation de particules symétriques (circularité proche de l'unité). Pour cette raison, deux produits commerciaux de calcite, mis en suspension, sont d'abord utilisés dans l'équipement FPT pour démarrer la fiabilisation du pilote :

1. Une suspension présentant une bonne filtrabilité ( $\alpha=10^9$  m/kg), constituée de calcite BioXtra.
2. Une suspension présentant une filtrabilité modérée ( $\alpha=10^{11}$  m/kg), constituée de calcite BioUltra.

Après validation du bon fonctionnement du pilote, nous avons entamé une étude paramétrique de l'influence des propriétés des suspensions (faciès des particules en suspension, stabilité, comportement rhéologique) et des conditions de mise en œuvre (méthode d'injection, pression de mise en forme, type de média filtrant) sur la qualité des pastilles obtenues (résistance à l'écoulement lors de la fabrication, densité apparente du cru, résistance mécanique par tests brésiliens).

<sup>3</sup> Le procédé de coulage sous pression utilise un moule pour la mise en forme des pièces à partir d'une suspension concentrée de particules (couramment de taille submicronique) alimentée sous pression. Nous en retenons le principe, mais le moule est remplacé par une cellule que nous dénommerons cellule ou chambre de mise en forme dans le texte.

## 4.1. Conception du pilote pour le coulage sous pression

Ce développement technologique a été divisé en deux parties. Une première, dédiée à la chambre de mise en forme et une deuxième, dédiée aux mécanismes et dispositifs permettant l'alimentation et le transport de la suspension vers la chambre, ainsi que la montée en pression dans cette chambre. L'ensemble constitue notre pilote de mise en forme par coulage sous pression. Avant de décrire ces deux sous-ensembles, nous allons nous attarder sur une partie essentielle de la chambre de mise en forme, qui est la membrane support.

### 4.1.1. Choix de la membrane support et outil de démoulage

Le cœur de notre cellule de mise en forme est la membrane support. Une des principales exigences de conception est d'assurer l'étanchéité de cette membrane dans la cellule. Elle doit non seulement permettre la séparation solide-liquide, mais aussi assurer la libération de la pastille (démoulage) et résister mécaniquement au procédé de mise en forme sous pression. Sa définition est complexifiée par l'utilisation de pressions élevées ( $\approx 40$  bars), l'emploi de suspensions constituées de particules avec une granulométrie étendue et l'utilisation de dispersants polymériques. Les propriétés de la suspension peuvent augmenter l'adhérence, influencer le colmatage et réduire la durée de vie du support.

Lors du 20<sup>ème</sup> symposium international de mise en forme, Pfeifer et al. (Pfeifer, Wang et al. 1999) présentent le développement d'un outil pour la mise en forme par coulage sous pression des formes complexes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les auteurs expliquent que le cru provenant d'un coulage humide par pression axiale possède une porosité non-uniforme, due au gradient de vitesse de la consolidation. Les premières couches sont donc moins poreuses. Pour s'affranchir de ce problème et à la fois augmenter la surface du moule pour améliorer la rapidité du procédé, ils proposent une chambre de mise en forme poreuse dans les trois faces inférieures. Ainsi, la consolidation ne s'effectue pas seulement axialement dans le sens opposé à la compression (ce qui serait le cas en filtration frontale), mais aussi dans la direction radiale sur toute la surface du moule. Pour la conception de ce moule, les auteurs proposent le polystyrène comme matériau de fabrication, qui est un matériau poreux assez résistant à la compression. Pour le suivi du filtrat ils mesurent le poids sec et humide du sable qui se situe à la sortie du filtrat, ainsi seulement le poids final du liquide est connu. Les forces d'adhésion sur les parois verticales et au niveau de la base se combinent. La libération du cru par une action mécanique simple était difficile et un démoulage par attaque chimique a été effectué. La Figure 82 présente les différentes propositions innovantes que les auteurs proposent pour obtenir un cru homogène de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

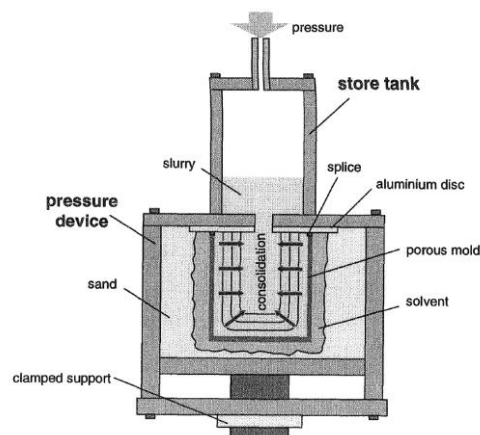


Figure 82. Dispositif pour le coulage sous pression des barbotines de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Etude de moulage et démoulage du cru pour augmentation de la surface filtrante et augmentation de la homogénéité du cru (Pfeifer, Wang et al. 1999)

Nous avons fait le choix, pour des raisons de simplification du pilote, d'une conception d'un support avec filtration radiale seule. Ce choix, simplifie le démoulage, la géométrie de la partie filtrante du moule et la conception générale de la chambre de mise en forme.

Nous avons démarré le développement avec 3 membranes appelées radiales (elles ont une géométrie cylindrique), choisies en raison du retour d'expérience du CEA. Ces membranes ont aussi été fabriquées sous forme de disque plat, afin de réaliser des tests préliminaires plus simples de mesure de porosité et d'écoulement frontal dans l'équipement FPT. Les membranes planes et cylindriques sont présentées sur la Figure 83 et leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 10.

La complexité du procédé de coulage sous pression et la dépendance de sa performance à un large nombre de paramètres nous a incité à chercher un référent industriel pour optimiser cette étape de conception et pour faire fabriquer une membrane en résine poreuse identique à celle des moules industriels. Il y a donc trois membranes différentes, la membrane INOX, la membrane céramique en  $TiO_2$  et la membrane en résine.

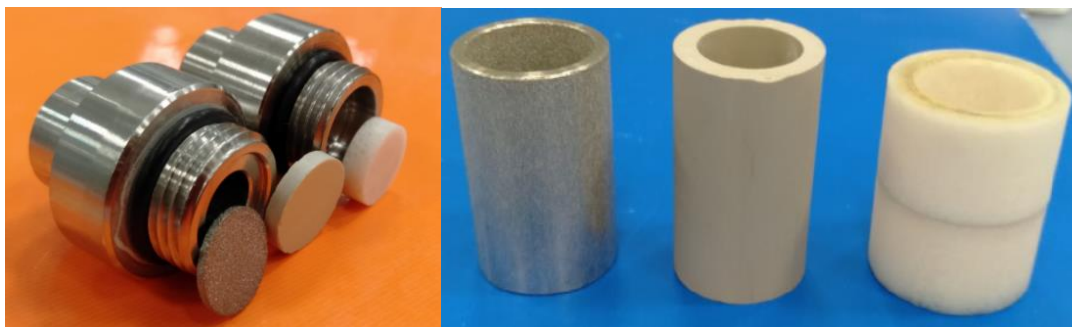


Figure 83. Membranes planes pour l'analyse de la résistance à l'écoulement du support par écoulement frontal (gauche). Membranes cylindriques dimensionnées pour la mise dans notre pilote, par écoulement radial (droite)

Tableau 10. Spécifications de trois types de membrane choisies comme matériaux support pour notre cellule pilote : dimensions en plat, en cylindre et mesure de porosité moyenne

Nomenclature et caractéristiques	Dimensions du disque	Dimensions du cylindre	Diamètre de pore	Porosité globale
Fritté <u>INOX</u> , matériau utilisé auparavant pour l'analyse à la filtrabilité en FPT	D : 12,7 mm * e : 1,0 mm	H : 33 mm* DI : 16 mm* DE : 20 mm	14 microns (ASTM 1294 réalisé par le fabricant) et 11 microns (ASTM 702 réalisé par le fabricant)	43% (ISO 30911-3 réalisé par le fabricant)
Membrane en $TiO_2$ , matériau support de « couche » utilisé auparavant dans le cadre de la filtration tangentielle	D : 13,9 mm * e : 2,3 mm	H : 35 mm* DI : 13,8 mm* DE : 23,55 mm	4 microns (Porosité Mercure réalisé dans le cadre de cette thèse)	35% (Porosité Mercure réalisée dans le cadre de cette thèse)
Membrane en résine polymérique utilisée industriellement	D : 12,7 mm * e : 4,0 mm	H : 32,6 mm* DI : 15,9 mm* DE : 19,6 mm	3 microns (Porosité Mercure réalisé dans le cadre de cette thèse)	41% (Porosité Mercure réalisée dans le cadre de cette thèse)

Trois méthodes sont utilisées pour analyser la résistance à l'écoulement du média filtrant  $\Omega$ . La première est un test de perméabilité à l'eau. Par un suivi du débit de filtrat à travers un gâteau déjà formé sous une différence



de pression connue, la loi de Darcy peut s'utiliser pour déterminer la perméabilité du média et donc sa résistance à l'écoulement.

Les deux autres (Équation 74 et Équation 109) méthodes nécessitent la construction d'un gâteau de filtration. Comme pour la mesure en cellule FPT expliquée en chapitre 3, l'ordonnée à l'origine de la droite  $t/V$  en fonction de  $V$  fournit une autre valeur de la résistance du média filtrant  $\Omega$  (Mesure par filtration frontale). Enfin, l'utilisation du modèle expérimental de Wakeman et Koenders (Koenders and Wakeman 1996), discuté dans la section du média filtrant du chapitre 2 de bibliographie (section 2.5.4.3), permet d'estimer une troisième valeur de la résistance  $\Omega$ . La suspension utilisée pour cette analyse est un des produits de calcite, le BioXtra, dont la filtrabilité ( $\alpha=1 \cdot 10^9$  m/kg) permettait une analyse rapide du comportement de la membrane.

Le Tableau 11 regroupe les valeurs de la résistance à l'écoulement du média pour les géométries disque plat.

Tableau 11. Mesures de résistance de support par 3 méthodes différentes, pour les membranes INOX, TiO<sub>2</sub> et résine en disque plat

<b>Résistance du support <math>\Omega</math> (Membrane en INOX)</b>			
<b>Pression (Bar)</b>	<b>Mesure par perméabilité à l'eau (m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mesure par filtration frontale (m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Estimation par modèle de Wakeman et Koenders (m<sup>-1</sup>)</b>
1	2,2E+09	2,5E+09	1,6E+10
2	2,6E+09	3,2E+09	2,1E+10
3	3,1E+09	4,1E+09	2,3E+10
4	2,9E+09	4,4E+09	2,9E+10
5	3,0E+09	4,9E+09	3,2E+10
<b>Résistance du support <math>\Omega</math> (Membrane en TiO<sub>2</sub>)</b>			
<b>Pression (Bar)</b>	<b>Mesure par perméabilité à l'eau (m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mesure par filtration frontale (m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Estimation par modèle de Wakeman et Koenders (m<sup>-1</sup>)</b>
1	1,1E+10	5,2E+10	3,7E+10
2	2,8E+10	7,3E+10	7,5E+10
3	4,1E+10	8,1E+10	1,3E+11
4	5,5E+10	8,6E+10	1,7E+11
5	6,9E+10	9,2E+10	2,2E+11
<b>Résistance du support <math>\Omega</math> (Membrane en résine)</b>			
<b>Pression (Bar)</b>	<b>Mesure par perméabilité à l'eau (m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mesure par filtration frontale (m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Estimation par modèle de Wakeman et Koenders (m<sup>-1</sup>)</b>
1	1,65E+09	3,00E+09	1,04E+10
2	1,58E+09	3,04E+09	1,84E+10
3	2,02E+09	3,69E+09	2,03E+10
4	2,55E+09	4,47E+09	2,88E+10
5	2,07E+09	4,96E+09	3,05E+10

Le calcul de  $\Omega$  par l'ordonnée à l'origine de la droite  $t/V$  en fonction de  $V$  (mesure par filtration frontale) ou du modèle de Wakeman et Koenders (Koenders and Wakeman 1996) indique que la valeur de cette résistance augmente lorsqu'une suspension est utilisée à la place de l'eau pour réaliser la mesure. Cette augmentation est moins remarquable pour les résultats de la mesure par filtration que pour ceux obtenus par le modèle expérimental. Cette différence est attribuée au colmatage de la membrane par les particules dès le début de l'expérimentation. Ce colmatage peut être en profondeur et/ou à la surface du support.

La résistance de la membrane de TiO<sub>2</sub>, mesurée par perméation à l'eau et par les données expérimentales lors de la construction du gâteau, est 10 fois supérieure à celle obtenue pour la membrane en INOX ou résine (cf. Tableau 11). L'évolution de la résistance à l'écoulement de la membrane TiO<sub>2</sub> en présence d'une suspension peut

indiquer une interaction entre les premières couches et ce média, car l'augmentation en fonction de la pression est légèrement supérieure par rapport à celles des membranes INOX et résine. Un colmatage peut, le cas échéant, non seulement réduire la performance de la séparation, mais aussi provoquer l'adhésion des particules au support, nuisant ainsi à la facilité de démoulage et provoquant un délaminage de la pastille. Cependant, son volume poreux nettement plus faible que celui des deux autres membranes peut expliquer l'augmentation de sa résistance (cf. Tableau 10).

Les comportements des membranes INOX et résine en présence d'une suspension sont très proches. La méthode de mesure à l'eau des deux membranes est aussi équivalente. Ceci est en accord avec la mesure de porosité globale des membranes qui sont similaires, bien que le diamètre moyen des pores de la membrane résine soit 4 fois plus petit que celui de la membrane INOX. La membrane en résine pourrait évacuer autant d'eau avec des pores plus petits et plus nombreux, ce qui devrait limiter les risques de colmatage.

Les résistances prédites par le modèle de Koenders et al. (Koenders and Wakeman 1996) sont éloignées des valeurs expérimentales obtenues par perméation d'eau à travers le média filtrant et par traitement des données expérimentales de filtration. Cette observation est confirmée par la littérature, qui indique que ce modèle est applicable à peu de cas (Teoh, Tan et al. 2006). Teoh et al. expliquent que bien que les études de Koenders et al. soient assez avancées dans la compréhension de la consolidation des premières couches des gâteaux de filtration provenant de suspensions diluées et de suspensions avec plus d'interactions interparticulaires, les matériaux céramiques comme le kaolin et la silice ou les matériaux minéraux comme la calcite ou l'oxyde de titane ne suivent pas la prédiction du modèle proposé par Koenders et al.

Démouler une céramique compressée représente aussi une étape clé pour nous. La maîtrise de l'opération de démoulage est nécessaire pouvoir récupérer une pièce intègre, mesurer ses cotes finales et quantifier des propriétés physiques comme l'état de surface. Nous avons conçu puis fabriqué un système de type bielle-manivelle, permettant d'extraire la pastille de la membrane par un mécanisme de piston (Figure 84). Le gâteau, une fois libéré restera sur la plateforme pour une mesure de dimensions.



Figure 84. Description de l'outil pour le démoulage des gâteaux

Dans ce système bielle-manivelle, la vitesse axiale de poussée est fonction de la vitesse angulaire (rpm), du rayon de la manivelle et de la longueur de la bielle. Nous pourrions donc avoir un ordre d'idée de la facilité de démouler le gâteau. Cependant, cette vitesse de rotation sera fonction de l'opérateur et la longueur étant fixe, nous pourrions avoir accès seulement à une force de démoulage maximale. Ces connaissances nous ont permis de proposer une amélioration de ce système d'analyse au démoulage, présentée dans l'Annexe 6.4.4.

#### 4.1.2. Développement d'une cellule radiale pour la mise en forme de pastilles

Comme indiqué dans le chapitre 3, une cellule de filtration est une chambre contenant une membrane qui permet la qualification de la séparation solide-liquide d'une suspension et l'obtention d'un gâteau de filtration. Ce concept de cellule de filtration est ici reconduit pour réaliser la mise en forme de pastilles. A une échelle proche du procédé actuel de pressage uni-axial à sec, nous avons démarré les dimensionnements avec un rapport d'aspect du gâteau (hauteur/diamètre) de 2 ( $\approx 33\text{mm} \times 16\text{mm}$ ). Si ce rapport n'a pas une influence importante, il serait envisageable augmenter la hauteur du pastillage afin de produire des barreaux. L'avantage de la production de barreaux est la cadence et l'homogénéité du lot de pastillage.

La validation de chaque proposition technologique de la cellule a été effectuée par des mesures d'écoulement dans l'équipement FPT. L'évolution détaillée de cette cellule radiale est présentée en Annexe 6.4.1. La chambre finale est appelée « Cellule radiale mono-chambre à hauteur réduite ». La Figure 85 présente une photo de cette cellule ainsi que deux schémas descriptifs, un en vue 3D et le dernier décrit les différentes parties constituantes de ce dimensionnement final.

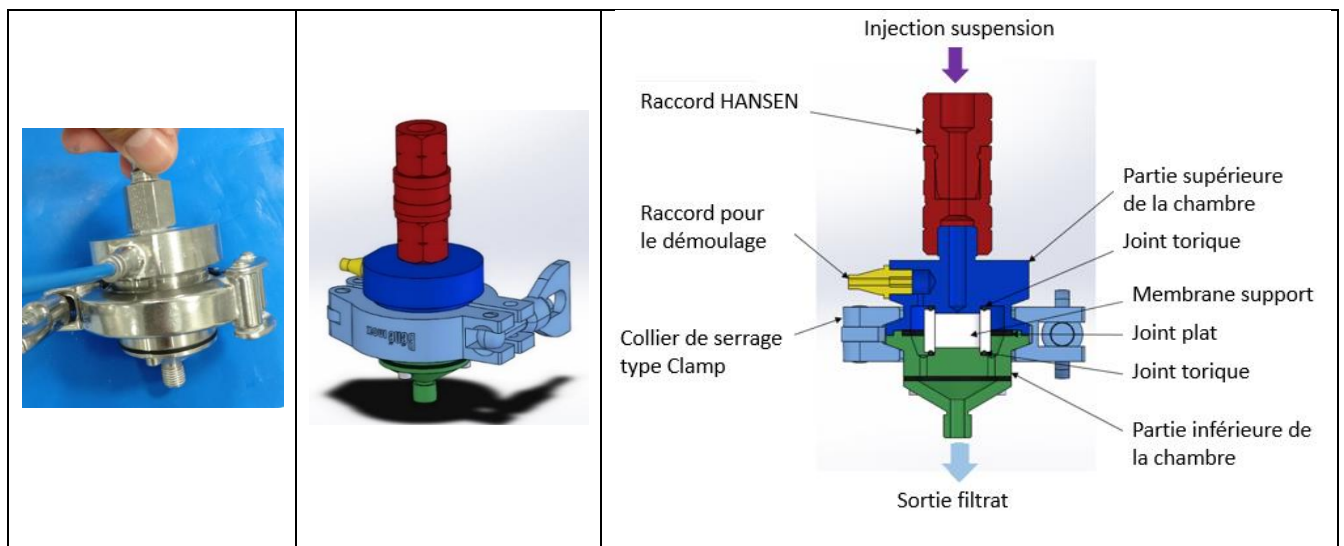


Figure 85. Cellule radiale mono-chambre à hauteur réduite : A) Photo. B) vue 3D C) Eclaté descripteur

Il est important de remarquer que le développement d'une cellule intermédiaire a permis de réaliser des observations sur la construction d'un cru de ratio H/D de 2 :

- Pour la membrane en  $\text{TiO}_2$ , nous avons remarqué que la seule fermeture de la cellule brisait cette membrane. Elle a donc été jugée trop fragile pour être adaptée à ce système sous pression. En additionnant ce problème de fragilité au problème de résistance hydraulique du média discuté dans le Tableau 11, nous l'avons écartée pour la suite des études.
- La Figure 86 montre le remplissage incomplet de la chambre à partir de deux suspensions à 2% massique, constituées soient de particules de  $\approx 30\mu\text{m}$  (BioXtra), soit de particules de  $\approx 10\mu\text{m}$  (BioUltra). Une différence dans la construction du gâteau est observée en fonction du produit mis en suspension. Les produits avec une tendance forte à la sédimentation construisent un gâteau de forme conique (non homogène dans l'épaisseur). En revanche, quand la suspension est constituée de petites particules, un gâteau uniformément cylindrique se construit.



Figure 86. Observations lors du remplissage incomplet de la cellule en faisant emploi des suspensions concentrées à 2% massique : A) Un gâteau cylindrique uniforme lors du passage de la suspension de BioUltra. B) Un gâteau conique lors du passage de la suspension de BioXtra (observation au-dessus et en dessous)

Un essai exploratoire a été réalisé en augmentant la concentration de la suspension BioUltra en solide (à 6 % massique). Dans ces conditions, la formation d'un gâteau de 3 centimètres, dont la récupération a été assez difficile en raison de l'effort nécessaire pour démouler, a été fabriquée. Nous avons aussi noté que le gâteau n'est pas uniforme, surtout vers la base qui a été en contact avec la plateforme de démoulage. Ainsi, pour éviter ce problème de remplissage non uniforme de la cellule et le problème de démoulage observé lors de mesures exploratoires avec la calcite BioUltra, nous avons décidé de nous rapprocher des dimensions d'une pastille industrielle (Hauteur de 1,2 cm environ). La hauteur de la cellule a été réduite de presque de la moitié (rapport H/D  $\approx$ 1).

La facilité du montage-démontage de la cellule a été optimisée, en utilisant un système Clamp® pour joindre les deux corps de cellule. Par ailleurs une injection d'air comprimé a été prévue sur le côté de la membrane pour une l'implémentation future du démoulage par contre pression. Les raccords Staubli® (limités à une pression de 16 bars) ont été remplacés par des raccord Hansen® ST (Straight through design), qui acceptent jusqu'à 520 bars de pression (cf. Figure 85).

Suite à la réduction de hauteur et en sachant que le dispositif doit à terme monter en pression (40 bars max.), nous avons vérifié l'influence du diamètre d'injection. Un orifice étroit peut créer une pression d'injection forte qui pourrait engendrer une construction non-uniforme du gâteau. Trois corps supérieurs de cellule avec 3 diamètres d'injection différents (5, 2,5 et 1,25 mm) ont été réalisés pour étudier l'effet d'une augmentation de la pression locale d'injection (cf. Annexe 6.4.1.3). Le diamètre d'injection a peu d'influence pour la construction du gâteau et nous choisissons arbitrairement de garder le diamètre de 1,25 mm pour la suite de nos travaux. Nous avons aussi décidé d'éviter le drainage par circulation d'air à travers le gâteau. L'utilisation de liants et d'un soufflage latéral d'air pour assurer le démoulage, semble plus adéquat.

#### 4.1.3. Conception du circuit d'injection

Le transfert d'une suspension au sein d'une unité industrielle peut se révéler problématique si la concentration de solide dispersé modifie significativement la viscosité de la suspension et son évolution en fonction de la contrainte de transport. La rhéologie peut étudier ce comportement (Bourcier, Kong et al. 2016) et nous allons mieux l'étudier dans la section 4.3.3. Cependant pour l'étape de conception notre contrainte de transport a été liée aux principales caractéristiques du procédé de coulage sous pression. Nous étudions donc la meilleure configuration pour permettre le transport d'une suspension chargée en particules de sa cuve de préparation vers la cellule de coulage puis de sa mise sous haute pression dans cette cellule.

Le premier circuit proposé, le plus simple en dimensionnement est l'injection directe de la suspension à basse pression. Le deuxième est l'injection de la suspension sous pression d'air suivi par une mise sous haute pression par pressurisation à l'eau.

#### 4.1.3.1. Premier Circuit d'injection

Lors du dimensionnement du circuit d'injection directe, notre cahier de charge contenait les critères suivants :

1. La cellule devrait se remplir à une vitesse assez lente pour éviter des phénomènes d'augmentation de la résistance à l'écoulement des premières couches, causés par une mise en pression abrupte. Un débit de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$  L/min est choisi, ce qui sera le débit nominal de la pompe,
2. La mise en forme doit pouvoir s'effectuer à haute pression, proche de 30 bars,
3. Dans le laboratoire, pour raison de sécurité, la pression ne doit pas dépasser 40 bars,
4. La suspension sera chargée en solide et une agitation dans le bac d'alimentation sera peut-être nécessaire.

Pour tenir les deux premiers objectifs, nous avons décidé de travailler avec une pompe à piston, plutôt qu'un système d'injection sous pression directe. Un mouvement d'aller-retour périodique avec une forte célérité, caractéristique des « coups de bélier », permet un écoulement contrôlé pour assurer une mise en haute pression.

#### Pompe :

Dans la phase de dimensionnement notre choix s'est porté sur une pompe de type FEDOS E03 de JESCO. Cette pompe à piston, dont la pression maximale est de 100 bars et le débit maximal de 5 mL/min, aspire grâce à un ressort de rappel à 500 mbar et pousse grâce à un disque de limitation de course qui peut être réglé entre 0 et 100% d'excentricité pour adapter le débit. Quand le disque est excentrique (>0%) le ressort prend plus d'espace pour augmenter la course. La Figure 87 montre ce principe de fonctionnement. Durant la manipulation, nous allons maintenir la pression nécessaire manuellement avec un bouton de type on/off alimentant la pompe.

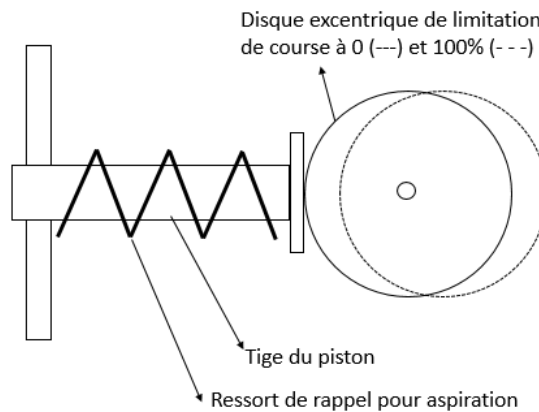


Figure 87. Schéma du principe de fonctionnement de la pompe à piston choisie pour assurer transport et mise en pression

#### Canalisations :

Les canalisations 4/6 (D interne/ D externe) en acier inoxydable ont été choisies afin de limiter le volume de solution mobilisée dans le circuit et de permettre la montée en pression.

#### Raccords et vannes :

Les raccords et vannes du circuit d'injection de type Swagelock®, facilement manipulables, permettent de travailler dans la gamme de pression de notre étude.

#### Capteurs et soupapes de pression :

- Une soupape à ouverture proportionnelle à ressort (HAM-LET –France), tarée à l’air à 40 bars, joue le rôle de soupape de sécurité.
- Un pot d’amortissement de 90 cm<sup>3</sup> fabriqué par HIDRACAR S.A permet de limiter la pulsation de pompage et de stabiliser le débit du liquide.
- Deux capteurs de marque Carabar® avec un adaptateur de type Loopview®, permettent le suivi de la pression avec une bonne précision. Un premier capteur de sécurité P1 permet le contrôle de la dérive de pression dans la première partie du circuit et le deuxième capteur P2 indique la pression à l’entrée de la cellule de mise en forme.

**Balances :**

La précision de l’affichage d’une balance est généralement contrebalancée par sa capacité de mesure et par sa durée de stabilisation. En effet, l’ajout d’un chiffre significatif nécessite une durée d’équilibre importante pour que l’équipement puisse estimer avec précision le poids récupéré. Pour une mesure de débit assez continue, une indication à 0,1g peut être suffisante.

Nous avons donc décidé d’utiliser une balance OHAUS® AX4201/E avec une capacité de 4200 g et une durée de stabilisation inférieure à 1,5 seconde. Et pour les mesures en mode hors ligne on a préféré une lisibilité de 0,01g, proposée par une balance SARTORIUS® TE310 2S de capacité maximale de 3100 g.

La Figure 88 résume les différents choix technologiques pour le procédé de mise en forme sous pression.

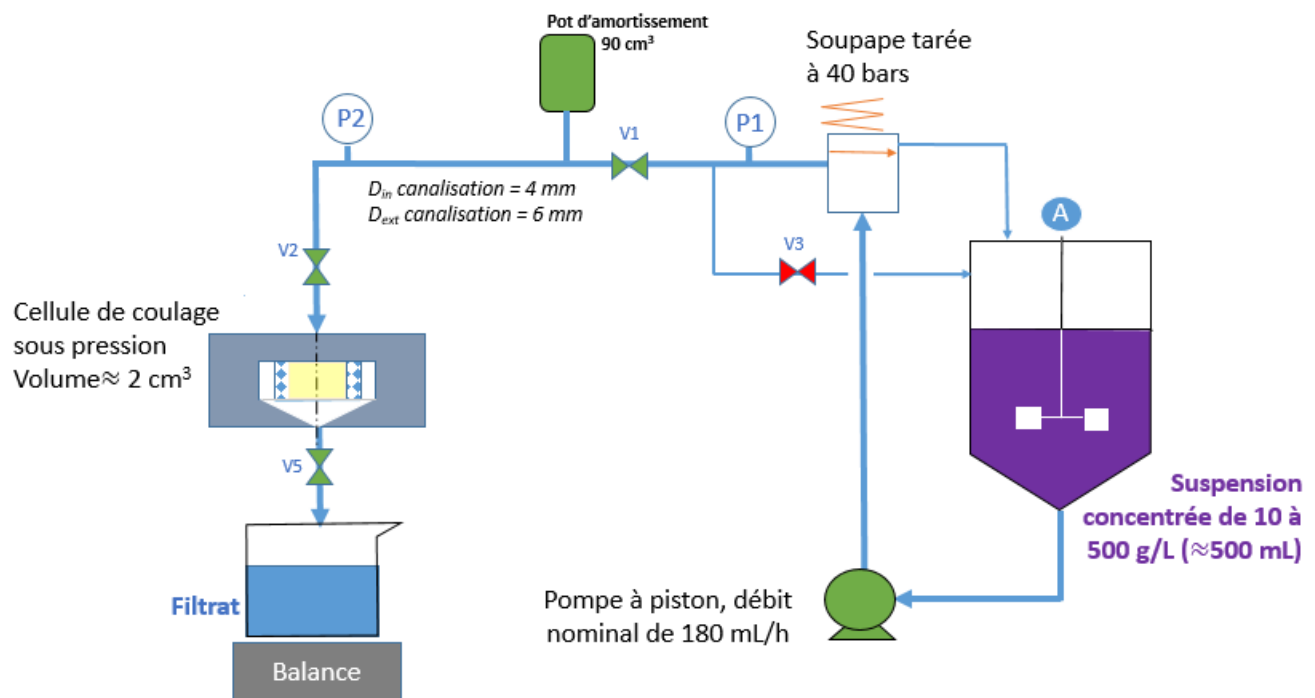


Figure 88. Première proposition pour le circuit de transport et mise en forme sous pression

Bien que le dispositif de pompage assure la spécification principale de faible débit et de mise en haute pression que nous nous étions fixés, les pompes à piston ne sont pas recommandées pour le transport de suspensions chargées en solide. Nous démarrons donc les premiers tests d’étanchéité avec de l’eau puis progressivement avec des suspensions de plus en plus chargées (Barbotine REVOL et calcite BU formulée). Parmi les problèmes principaux majeurs rencontrés, c’est la perte d’étanchéité de la pompe d’alimentation en raison de l’incrustation de solide dans les clapets en amont et en aval du piston et l’impossibilité d’obtenir des pastilles consolidées avec



la formulation de BioUltra-Glenium qui nous ont convaincu de modifier la conception du circuit d'injection (cf Annexe 6.4.2).

#### 4.1.3.2. Second Circuit d'injection

Nous avons contourné le problème de l'obstruction progressive de clapets de la pompe, en dissociant l'injection de la suspension et sa mise sous compression.

La seconde conception (cf. Figure 89) fait appel à un circuit d'injection comprenant deux éléments :

- emploi d'un pot sous pression d'air pour réaliser l'injection directe de la suspension dans la cellule au moyen d'un pot sous pression (max. 5 bars),
- utilisation du circuit précédent afin de pouvoir appliquer une forte pression (5 à 40 bars) avec de l'eau pressurisée par la pompe à piston.

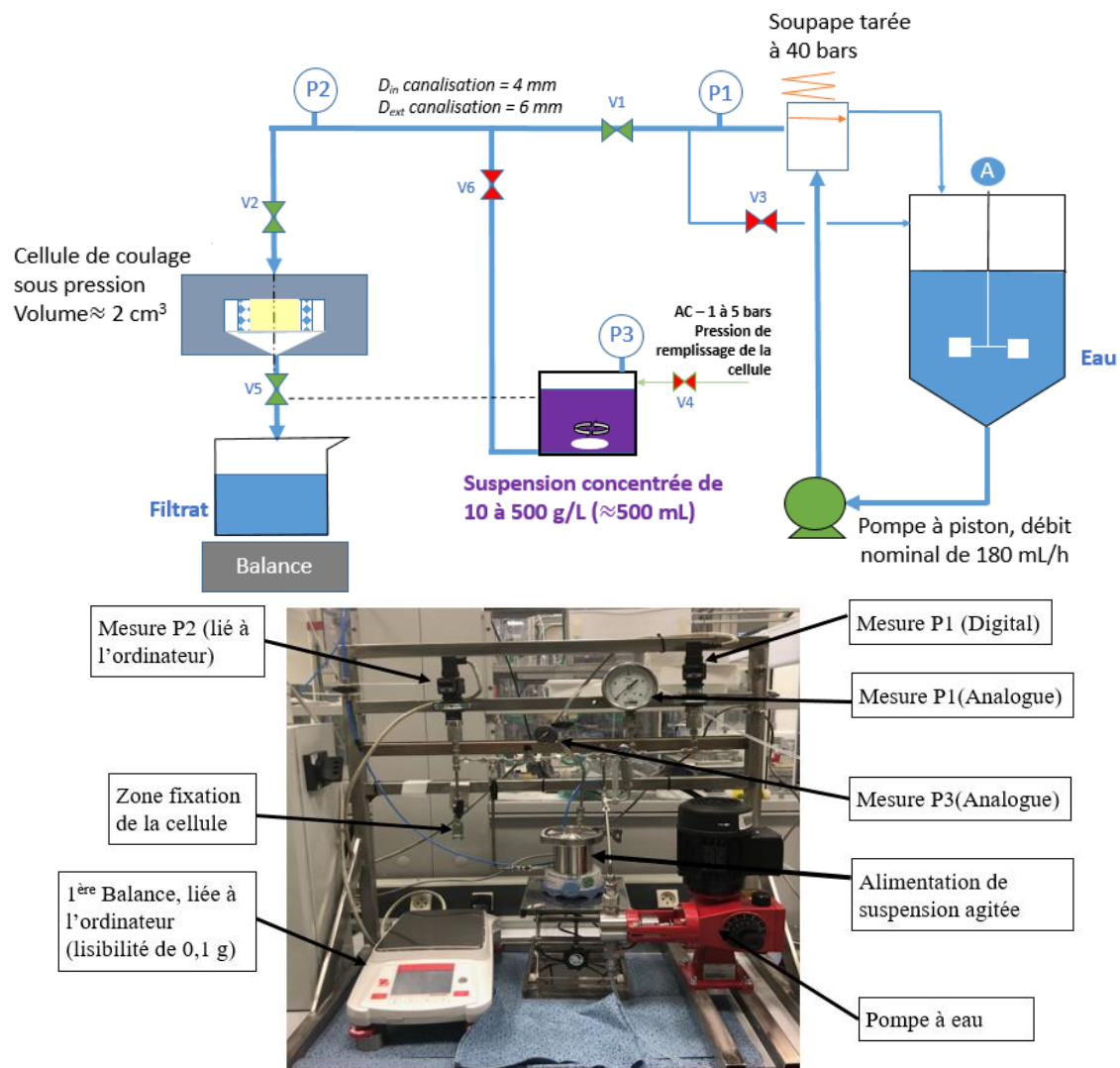


Figure 89. Schéma du circuit d'injection et de mise en forme proposé suite aux remarques effectuées lors de tests préliminaires (haut). Photographie du circuit final de mise en forme (bas)

De plus, l'enregistrement automatique de la pression d'entrée et de la masse du filtrat est mis en place (programme Python et carte électronique Arduino). Ceci s'est révélé intéressant pour les suspensions facilement

filtrables (où la précision de 0,1g est suffisante). Dans le cas où la précision de 0,01g était nécessaire, un relevé manuel a été effectué.

Nous avons fabriqué une vingtaine de pastilles à partir de suspensions concentrées. L'objectif est de s'assurer une faisabilité de production, mais des étapes de fiabilisation (en particulier de valider la bonne dispersion de la suspension lors de l'injection) sont à ce stade nécessaire (cf. section 4.3).

Nous avons donc mesuré 3 valeurs pour la caractérisation macroscopique de la fabrication de ces pastilles :

1. Dimensions de la pastille au moyen d'un pied à coulisse (mesure de la hauteur de la pastille) et d'un profilomètre laser,
2. Porosité apparente de la pastille déterminée par la mesure par extrait sec de la masse de solide dans la pastille et les mesures des cotes au profilomètre laser,
3. Résistance mécanique par la mesure de contrainte de compression transversale.

Le Tableau 12 présente les résultats obtenus pour la mise en forme de nos premières pastilles, dans la première configuration du circuit présenté sur la Figure 88, pour 4 combinaisons de suspensions formulées et de membranes. En ce qui concerne les valeurs vides pour le test à 5 bars, le non-remplissage de la cellule ne permettait pas une mesure sur les crus obtenus.

Tableau 12. Résumé des résultats de résistance à l'écoulement de la porosité globale (avec les dimensions) et de la contrainte de rupture pour les premières pastilles fabriquées dans notre pilote de coulage sous pression. Le tableau est divisé en 4 sections, 2 pour chaque membrane contenant une suspension différente.

Référence suspensions formulées	Type de Membrane	Pression consigne (bar)	Porosité par des mesures de cotes manuelles	Porosité par des mesures de cotes au profilomètre	Différence Porosité	Contrainte de rupture (MPa)
CALCITE - PACAA	INOX	10	0,425	0,430	0,5%	0,228
		15	0,412	0,438	2,6%	0,302
CALCITE - PACAA	Résine	5	-	-	-	-
		5	-	-	-	-
		10	0,412	0,422	1,0%	0,342
		15	0,430	0,462	3,2%	0,338
		20	0,412	0,419	0,6%	0,348
		20	0,433	0,429	0,4%	0,357
		25	0,439	0,388	5,1%	0,348
		25	0,418	0,422	0,4%	0,412
Barbotine REVOL	INOX	15	0,389	0,372	1,7%	0,256
		25	0,391	0,356	3,5%	0,190
Barbotine REVOL	Résine	10	0,389	0,371	1,8%	0,257
		15	0,381	0,439	5,8%	0,261
		15	0,369	0,475	10,6%	0,250
		20	0,385	0,479	9,5%	0,215
		25	0,377	0,381	0,5%	0,191
		25	0,364	0,382	1,8%	0,190

Sur ce tableau des résultats de nos premières pastilles fabriquées, nous pouvons conclure que :



1. La pression de mise en forme n'a pas d'influence sur la construction de la pastille lors de la filtration, ni ensuite. En effet, certaines pastilles du même produit fabriquées à 10 bars ont des résultats très proches de celles fabriquées à 25 bars,
2. La mesure manuelle est suffisante pour déterminer les cotes des pastilles. Les écarts de porosité, sont dus à des imperfections sur la hauteur de la pastille,
3. Les deux membranes se comportent de manière similaire vis-à-vis de la filtration et des propriétés de la pièce obtenue,
4. La barbotine REVOL nous a servi de référence industrielle. Bien que la pression du procédé industriel soit plus élevée, nous avons trouvé que les pastilles crues fabriquées avec cette barbotine sont moins résistantes mécaniquement, elles sont aussi celles qui ont le plus d'écart en mesure de porosité. De plus la distribution particulière est submicronique. Nous nous concentrons par la suite sur les suspensions microniques déjà présentées au chapitre 3.

Les valeurs du Tableau 12 sont prises comme des données préliminaires. Les pastilles ont été fabriquées avec le premier circuit d'injection. Cependant, c'est avec le pilote présenté en Figure 89 qui sera désormais utilisé.

## 4.2. Filtration radiale de suspensions diluées

Grâce à la première fiabilisation du pilote, nous nous sommes rendus compte qu'il est effectivement possible de fabriquer de pastilles par coulage sous pression. Nous nous intéressons maintenant à la compréhension du phénomène et à l'optimisation du procédé. Tout d'abord nous voulons vérifier l'influence du faciès lors d'une séparation solide-liquide, effectuée dorénavant sur une membrane radiale. Une discussion de résultats, vis-à-vis des résultats obtenus au chapitre 3 est aussi proposée.

Dans le chapitre 3, l'analyse lot par lot nous a permis d'étudier l'influence du faciès sur une séparation solide-liquide, effectuée sur un support plat. Pour la séparation sur support radial, il est déraisonnable d'employer une méthode si pointue, une analyse plus globale semble plus appropriée. L'objectif est d'assurer la disponibilité d'un grand lot de particules qui pourra permettre l'analyse, non seulement de la séparation solide-liquide, mais de la dispersion, de l'écoulement et possiblement de la mise en forme par coulage sous pression. L'accès aux produits commerciaux est assuré (oxalate de cérium (OC), granulats de rutile (RG), calcite cubique BioXtra (BX), calcite rhomboédrique BioUltra (BU), mais pour les produits synthétisés sur place nous devons augmenter la quantité par lot. Nous avons donc réuni environ 10 lots de synthèse (selon le protocole de la section 3.2.1) pour créer un seul lot de 200 grammes environ de par exemple la calcite feuillets (CF). En plus, grâce à une maîtrise de la synthèse d'aragonite bâtonnets, deux populations différentes en rapport d'aspect ont été synthétisées : L'aragonite cristaux fins (AF) et l'aragonite cristaux gros (AG). Bien que cette différence nous a permis de mieux analyser l'influence du faciès, l'analyse vis-à-vis des résultats en support plat n'est plus réalisable. Une explication du protocole de synthèse pour ces deux populations est présentée en Annexe 6.2.1.

Nous avons observé une meilleure filtrabilité des suspensions non-soniquées en mode de filtration axiale. Nous conservons cet état de dispersion en mode de filtration radiale. L'absence de sonication facilite aussi la mise en œuvre opératoire.

Grâce à l'analyse granulométrique MEB de sept populations analysées dans cette section, nous pouvons accéder à un comptage des particules et construire une distribution bi-variable (forme et taille des particules). Cette description se retrouve en Annexe 6.3.3.

### 4.2.1. Calcul des caractéristiques géométriques du gâteau et de sa perméabilité

Calcul du volume et du taux de remplissage du gâteau formé :

Malgré le rapport hauteur/diamètre de la cellule radiale proche de 1, il est difficile d'assurer que pour chaque manipulation la construction du gâteau soit uniforme sur la hauteur dans cette géométrie cylindrique. Une des hypothèses les plus importantes est que la formation du gâteau se réalise toujours de façon uniforme selon son épaisseur.

Étudions maintenant la géométrie cylindrique. La Figure 90 montre la représentation graphique d'un cylindre creux. Le volume de ce cylindre sera calculé par l'aire de la section de l'anneau, multiplié par sa hauteur. Le rayon interne est l'espace entre le centre du cylindre et l'épaisseur du gâteau en construction. Ce volume de cylindre creux sera pour nous aussi, le volume de gâteau construit humide. Il sera appelé volume du gâteau humide  $V_{GH}$  :

$$V_{GH} = V_{Cylindre} = \pi h_{cellule} (R^2 - r^2) = \pi h_{cellule} (R^2 - (R - e)^2)$$

*Équation 130*

Où,

$R$  est la distance radiale à parcourir. Le rayon externe du cylindre, pour nous le rayon interne de la cellule (m),

$r$  est le rayon interne du cylindre (m),

$e$  est l'épaisseur du gâteau (m).

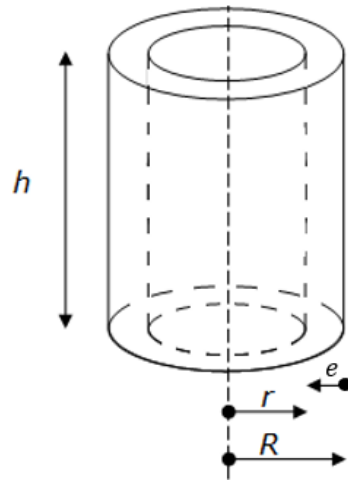


Figure 90. Représentation graphique des dimensions d'un cylindre creux.

Un des objectifs de cette étude est de prévoir le taux de remplissage de la cellule, pour tous nos systèmes modèles, ce qui permettra une possible extrapolation aux systèmes concentrés et/ou sous haute pression. Ce taux de remplissage est défini comme le rapport entre le volume du gâteau et le volume interne de la cellule :

$$TR = \frac{V_{GH}}{V_{cellule}} = 1 - \left[\frac{r}{R}\right]^2$$

Équation 131

Nous présentons une méthode expérimentale pour le suivi de la filtration radiale, le lien entre la mesure de la masse du filtrat et la construction du gâteau humide est ainsi très important. La méthode est basée sur un bilan matière qui reprend le concept de la masse de solide déposée par unité de volume de filtrat ( $W$ ), usuellement utilisé en filtration axiale (cf. section 2.5.4.1). Grâce à ce concept de concentration de solide lors de la consolidation et grâce à la conservation de la quantité de mouvement, nous proposons un calcul de la perméabilité du milieu poreux.

#### Calcul du rayon du gâteau formé :

Comme exposé dans la section 2.5.4.1, la masse de solide déposée par unité de volume de filtrat ( $W$ ) est sensible à la concentration initiale de la suspension, surtout quand celle-ci est considérée concentrée (>10%vol). Ceci implique que la considération d'une concentration massique constante, ainsi que l'humidité des couches de solide déposée au cours du temps pendant l'opération de filtration, sont des hypothèses importantes à prendre en compte. Le calcul du volume de solide déposé peut être :

$$V_s(t) = \frac{V_{filtrat}(t) \cdot W}{\rho_s}$$

Équation 132

Où,

$V_s$  est le volume du solide (m<sup>3</sup>)

$V_{filtrat}$  est le volume du filtrat (m<sup>3</sup>)

En considérant que le gâteau soit incompressible, nous pouvons lier le volume de solide au volume total de gâteau humide, grâce à une porosité constante :

$$V_s(t) = V_{GH}(t) (1 - \varepsilon)$$

Équation 133

Nous prenons l'Équation 130, pour lier l'épaisseur dans le temps au volume du gâteau humide et grâce à l'Équation 132 et à l'Équation 133, lier le suivi de la construction à la mesure du masse du filtrat :

$$e(t) = R - \sqrt{R^2 - \frac{V_{filtrat}(t)W}{\rho_s(1 - \varepsilon)\pi h_{cellule}}} = R - \sqrt{R^2 - \frac{\frac{M_{filtrat}(t)}{\rho_L}W}{\rho_s(1 - \varepsilon)\pi h_{cellule}}}$$

Équation 134

Où,

$M_{filtrat}$  est la masse du filtrat (kg)

Et pour le rayon :

$$r(t) = \sqrt{R^2 - \frac{\frac{M_{filtrat}(t)}{\rho_L}W}{\rho_s(1 - \varepsilon)\pi h_{cellule}}}$$

Équation 135

#### Calcul de la perméabilité du gâteau :

La Figure 91 représente graphiquement l'alimentation de la suspension, la rétention de solide à l'intérieur de la cellule et l'évacuation du liquide. Ainsi,  $r_L(t)$  est la distance parcourue par le liquide, du point d'alimentation central jusqu'à la membrane et au-delà.  $r_s(t)$  est la distance parcourue par le solide jusqu'à ce qu'il soit arrêté par la surface du gâteau. Celle-ci se réduit au fur et à mesure que la construction du gâteau évolue. L'aire de la surface de contact de la suspension avec le gâteau est évolutive avec le temps car l'espace central se réduit. Celle-ci peut s'exprimer selon l'épaisseur du gâteau. Dans la loi de Darcy, cette aire se dénomme aire d'écoulement.

$$A_{écoulement}(r_s) = 2\pi h r_s(t) = 2\pi h(R - e(t))$$

Équation 136

Où,

$r_s(t)$  est le rayon interne du gâteau en fonction du temps et il est aussi l'interface entre la suspension et le gâteau constitué (m)

$$\text{à } t = 0 \rightarrow r_s = R \rightarrow A_{écoulement} = 2\pi R h$$

$$\text{à } t = t_f \rightarrow r_s = 0 \rightarrow A_{écoulement} = 0$$

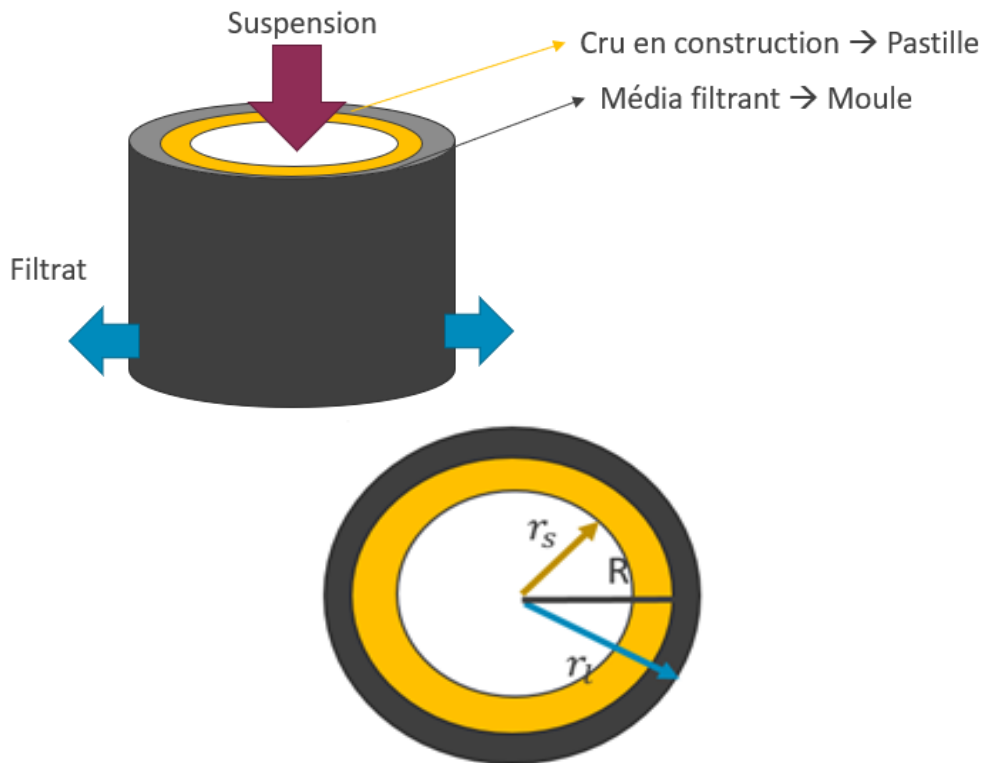


Figure 91. Vu de face et vu du dessus de la construction du gâteau sur un support radial.

La loi de Darcy représente l'écoulement de liquide à travers un milieu poreux constitué. Nous faisons donc l'hypothèse que le mouvement de solide à travers le milieu constitué est négligeable (pas de réarrangement) et nous reprenons cette loi en coordonnées radiales :

$$\frac{dV_L}{dt} \frac{1}{A_{écoul}} = \frac{k}{\mu} \frac{dP}{dr_s}$$

Équation 137

Où,

$V_L$  est en fait le volume de filtrat  $V_{filtrat}$  qui s'écoule à travers le milieu et qui sort de la cellule ( $m^3$ )

En remplaçant la surface d'écoulement de l'Équation 136 dans l'Équation 137 :

$$\frac{dV_L}{dt} \frac{1}{2\pi h} \frac{dr_s}{r_s} = \frac{k}{\mu} dP$$

Équation 138

Entre le rayon  $R$  et le rayon  $r_s$ , la perte de charge peut être considérée fixe et stable, l'Équation 138 s'intègre à gauche par rapport à l'évolution du rayon et à droite par rapport à la perte de charge. Pour chaque instant  $t$  :

$$\left. \frac{dV_L}{dt} \right|_t \frac{1}{2\pi h} \ln \frac{R}{r_s(t)} = \frac{k}{\mu} \Delta P$$

Équation 139

Le débit instantané  $\frac{dV_L}{dt}$  est fonction de la perméabilité du gâteau construit à cet instant de rayon  $r_s$ . Le suivi temporel du volume de filtrat permet d'accéder à un débit instantané et par conséquent à une mesure de la

perméabilité du gâteau pour chaque point de mesure. Il est possible de calculer pour chaque point de mesure de masse de filtrat la perméabilité  $k_i$  du gâteau (cf. Équation 140). On accède aussi à une valeur moyenne  $k_g$  de l'ensemble des valeurs de perméabilité :

$$k_i = \frac{dV_{filtrat}}{dt} \frac{1}{i} \frac{1}{2\pi h} \ln \frac{R}{r_s(t)_i} \frac{\mu}{\Delta P}$$

Équation 140

$$k_g = \frac{\sum k_i}{total\ de\ mesures}$$

Équation 141

L'indice  $i$  représente l'instant d'évacuation de filtrat qui est en lien avec la couche consolidée du gâteau en construction.

Nous reprenons donc l'Équation 132 et l'Équation 133 pour pouvoir exprimer le volume du filtrat selon le volume constitué de gâteau humide :

$$V_{GH}(1 - \varepsilon) = \frac{V_{filtrat} W}{\rho_s}$$

Équation 142

Pour un rayon  $r_s$ , avec l'Équation 130 :

$$\pi h(1 - \varepsilon)(R^2 - r_s^2) = \frac{W}{\rho_s} V_{filtrat}$$

Équation 143

La dérivée du volume du filtrat par rapport à l'évolution du rayon de solide est :

$$-\pi h(1 - \varepsilon)2r_s dr = \frac{W}{\rho_s} dV_{filtrat}$$

Équation 144

Nous remplaçons le terme de la dérivée  $dV_{filtrat}$  dans l'Équation 140 :

$$k dt = -\frac{\mu \rho_s (1 - \varepsilon)}{\Delta P W} r_s \ln \frac{R}{r_s} dr_s$$

Équation 145

Le calcul de l'intégrale  $r_s \ln \frac{R}{r_s} dr$  est détaillé dans l'Annexe 6.1.4.

Ainsi l'expression analytique de la perméabilité selon le rayon du gâteau est :

$$k(t) = \frac{\mu \rho_s (1 - \varepsilon)}{t \Delta P W} \left[ \frac{R^2}{4} - \frac{r_s(t)^2}{2} \left( \ln \frac{R}{r_s(t)} + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Équation 146

Evolution temporelle de l'épaisseur du gâteau (profil et vitesse) :

Connaissant la valeur de  $r_s(t)$  calculé par bilan matière (cf. Équation 135) il est ainsi possible à chaque point de mesure de masse de filtrat de calculer une valeur instantanée de la perméabilité  $k(t)$ .

La Figure 92 présente l'évolution temporelle de l'épaisseur du gâteau et du taux de remplissage en fonction du temps, pour des caractéristiques représentatives d'un essai de filtration radiale. Le rayon est calculé pour plusieurs pas de temps à l'aide de l'Équation 146, ce qui permet ensuite facilement d'accéder à l'épaisseur.

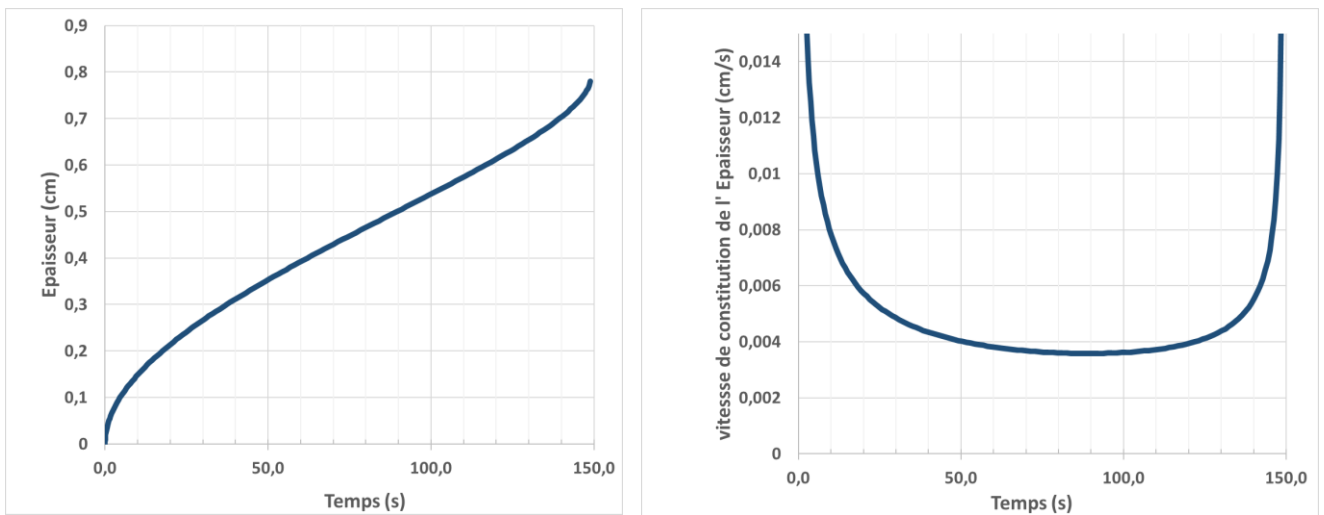


Figure 92. (a) Evolution temporelle de l'épaisseur (b) vitesse de constitution de l'épaisseur. Les paramètres sont :  $\Delta P = 5.10^5 \text{ Pa}$  ;  $\mu_{\text{liquide}} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$  ;  $\rho_s = 2,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  ;  $\varepsilon = 0,5$  ;  $W = 20 \text{ kg/m}^3$  ;  $R = 0,785 \text{ cm}$  ,  $k = 1.10^{-14} \text{ m}^2$

Rappelons que l'Équation 146 a été obtenue sur la base que, (i) la perméabilité est constante tout au long de la construction du gâteau (ii), la perméabilité du gâteau est très inférieure à celle de la membrane de la cellule, ce qui permet de négliger cette dernière (iii) la construction du gâteau est uniforme sur toute la hauteur, malgré une alimentation en point haut de la cellule.

Le profil d'évolution de l'épaisseur démontre une dynamique d'évolution de celui-ci en trois périodes. Dans les premiers instants la vitesse d'accroissement de l'épaisseur est importante mais progressivement diminuée (pour un TR de 0% à 50%). Elle atteint un régime à peu près constant (TR de 50% à 90%) pour laquelle cette vitesse de constitution est minimale. Enfin cette vitesse de constitution de l'épaisseur s'accroît dans les derniers instants de la filtration. Cette évolution résulte de deux effets antagonistes avec l'accroissement de l'épaisseur (i) le volume nécessaire de gâteau pour constituer une couche est de plus en plus faible (ii) l'écoulement de suspension (et donc le dépôt de solide) est de plus en plus ralenti. Ainsi au début de la filtration, c'est l'écoulement de plus en plus lent qui limite la dynamique de construction du gâteau, le volume de solide pour constituer les couches successives est peu variable. Ensuite les deux effets se compensent, le volume nécessaire de la nouvelle couche diminue mais l'apport de solide par l'écoulement de la suspension est de plus en plus lent. En dernier lieu, aux grandes épaisseurs (aux faibles rayons) la couche est rapidement constituée malgré un ralentissement de l'écoulement.

L'évolution de l'épaisseur étant connue, il est aisé de calculer l'évolution temporelle du taux de remplissage ainsi que sa dérivée (cf. Figure 93).

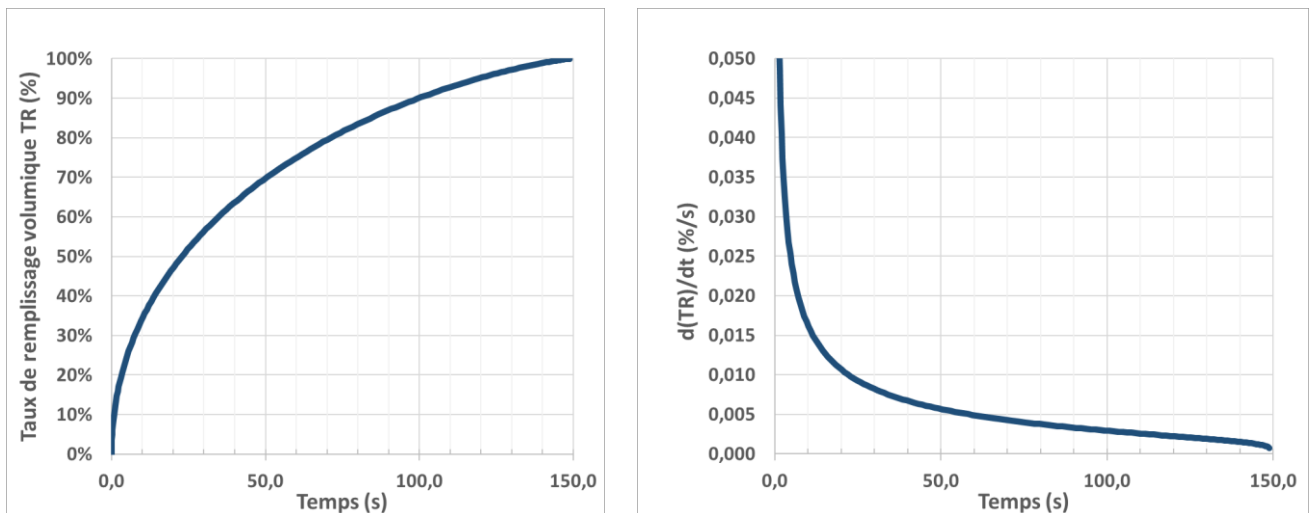


Figure 93. (a) Evolution temporelle du taux de remplissage TR (b) Vitesse de remplissage (c) taux de remplissage volumique TR. Les paramètres sont :  $\Delta P = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ;  $\mu_{\text{liquide}} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$  ;  $\rho_S = 2,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  ;  $\varepsilon = 0,5$  ;  $W = 20 \text{ kg/m}^3$  ;  $R = 0,785 \text{ cm}$  ,  $k = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$

La dynamique de remplissage (évolution du TR) est maximale en début et diminue constamment avec le temps au fur et à mesure que le gâteau se construit, jusqu'à trouver un palier qui coïncide avec le ralentissement de l'écoulement.

#### 4.2.2. Epaisseur et taux de remplissage : valeurs mesurées et estimées par bilan matière

Afin de valider notre supposition d'une construction 2D uniforme du gâteau sur la hauteur de la cellule, nous avons réalisé des modifications sur le dispositif expérimental pour pouvoir arrêter la filtration au cours du temps, drainer partiellement le gâteau, le démouler et ainsi mesurer directement l'épaisseur en fonction du temps<sup>4</sup>. Cette mesure directe d'épaisseur de gâteau est très longue à réaliser, car un point de mesure correspond à une expérience de filtration. La mesure directe au cours du temps de l'épaisseur n'a donc été réalisée que deux fois, à 2 et 5 bars de pression, pour une suspension de calcite BU, concentrée à 30g/L.

La Figure 94 représente graphiquement les mesures d'épaisseur de gâteau et leurs valeurs moyennes selon le temps de filtration, pour l'essai réalisé à 5 bars. En effet, pour certaines mesures, une différence entre la mesure de l'épaisseur en parties haute et basse du gâteau a été constatée. Une valeur moyenne d'épaisseur a été ainsi calculée, l'écart relatif est d'au plus de 25%. Les mesures directes de l'épaisseur de gâteau du début et de la fin de la filtration n'ont pas pu être obtenues. Les valeurs d'épaisseur correspondent à un taux de remplissage (TR) de 40% à 95%. Pour l'essai à 2 bars les valeurs d'épaisseur reportées correspondent à un taux de remplissages de 20% à 75%. Cette correspondance entre l'épaisseur et le taux de remplissage peut se vérifier grâce à l'observation simultanée de la Figure 95 et la Figure 96.

<sup>4</sup> Cette modification technologique a été effectuée vers la fin de la thèse et des problèmes de démoulage ont été retrouvés pour les populations différentes à la calcite BU, liés à la rapidité de la consolidation (pour les autres populations après 10 secondes de manipulation, le gâteau était déjà bien consolidé).



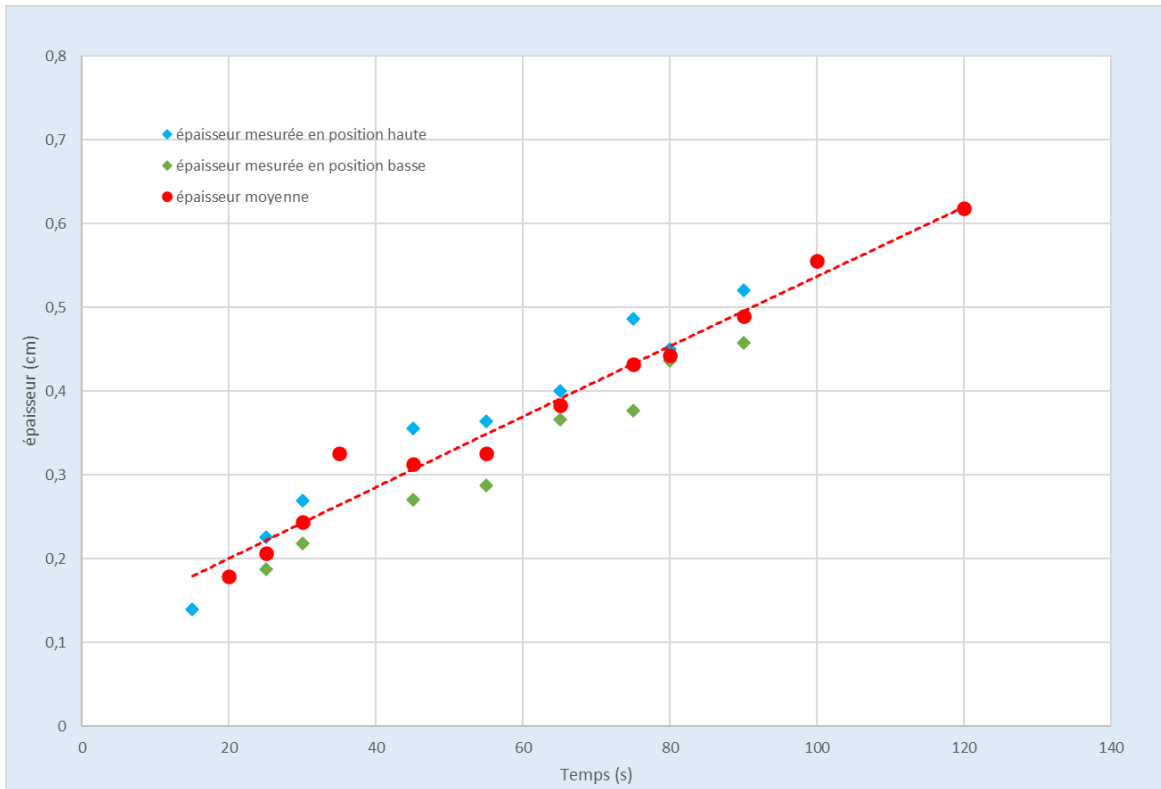


Figure 94. Evolution temporelle de l'épaisseur en haut et bas de cellule (losanges bleus et verts), ainsi que la valeur moyenne arithmétique (points rouges), pour une suspension de calcite BU à 30 g/L, à 5 bars

La Figure 95 présentent des essais de filtration réalisées dans des conditions de pression de 2 et 5 bars ( à gauche et à droite respectivement), et pour des concentrations de solide déposé par volume de filtrat équivalentes à celles utilisées pour la mesure directe d'épaisseur. Pour ces essais, l'épaisseur est calculée à partir d'un bilan matière et de la masse de filtrat mesurée au cours du temps (cf. Équation 134). Deux essais d'estimation de l'épaisseur par bilan matière sont présentés pour chaque condition de pression.

A 2 bars, la reproductibilité de la filtration peut être évaluée en comparant l'épaisseur estimée par bilan matière pour les deux essais de filtration. L'écart entre les valeurs estimées est attribué à un écart sur la valeur de  $W$  d'un essai à un autre ( $W = 35,5$  g/L (1<sup>ère</sup> mesure en bleu) et  $31,2$  g/L (3<sup>ème</sup> mesure en orange)). Les valeurs estimées sont en accord avec les valeurs mesurées directement. Soulignons cependant que cet accord est limité à une plage d'épaisseur de 0,08 à 0,4 cm, soient des TR de 20% à 75%. De plus leur évolution reproduit le profil en « S » de la Figure 92 obtenue à partir de l'Équation 146. Jusqu'à 75% de TR, l'hypothèse d'une construction uniforme du gâteau selon le rayon est vérifiée pour cette pression de 2 bars.

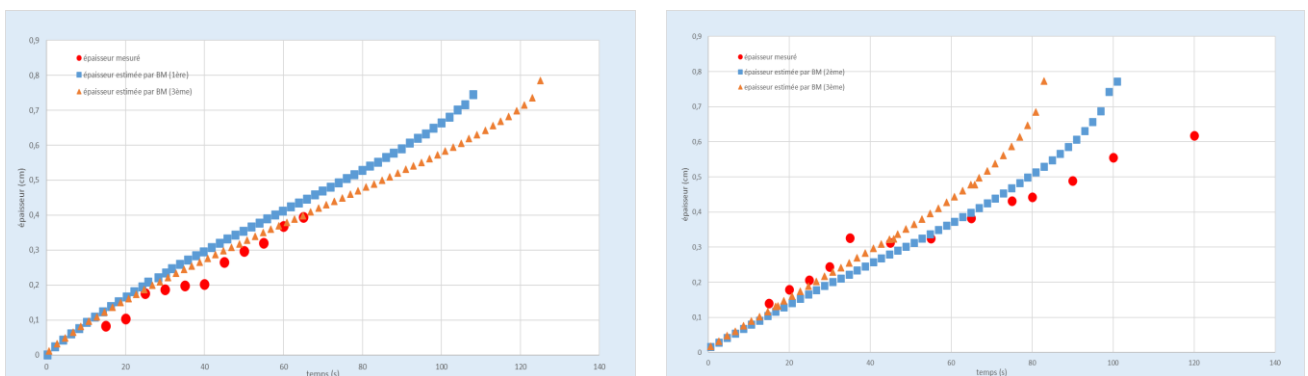


Figure 95. Evolution temporelle de l'épaisseur du gâteau mesurée directement (points rouges) et estimée par bilan matière (carrés bleus et triangles orange), pour une suspension de calcite BU à 30 g/L pour une pression de 2 bars (gauche) et 5 bars (droite)

A 5 bars, l'évolution progressive de l'épaisseur est bien retrouvée par bilan matière, pour des épaisseurs de 0,1 à 0,4 mm (soit de 20% à 75% de TR). Les valeurs d'épaisseur estimées par bilan matière sont en bon accord avec les valeurs mesurées directement. De 0,4 mm à 0,6 mm d'épaisseur (TR de 75% à 95%), il y a une divergence de plus en plus nette entre les valeurs estimées et mesurées de l'épaisseur, à savoir que l'évolution de l'épaisseur mesurée directement est plus lente que celle estimée par bilan matière. Cet écart peut être attribué à une réduction de porosité globale du gâteau pour des taux élevés de remplissage. En fait, l'emploi d'une porosité plus faible permet de reproduire cet effet de plus faible évolution temporelle de l'épaisseur pour des taux de remplissage élevé. L'hypothèse d'une structure de gâteau constante jusqu'à la fin de la filtration peut être remise en cause en fin de filtration. Enfin nous pouvons supposer qu'une réduction de porosité se traduira aussi par une réduction de la perméabilité du gâteau. C'est pourquoi pour traiter l'ensemble des essais, l'estimation de la perméabilité se fera pour des taux de remplissage d'au plus 80% volumique.

La Figure 96 présente l'évolution temporelle du taux de remplissage calculé au moyen de la mesure de l'épaisseur et par le suivi temporel de la masse de filtrat au cours du temps. Il y a une bonne adéquation entre les valeurs issues de la mesure et du bilan matière d'une part, et entre les valeurs issues de l'expérience et les valeurs théoriques présentées en Figure 93 d'autre part. A 5 bars, on visualise que le taux de remplissage issu du bilan matière commence à surestimer le taux issu de la mesure de l'épaisseur. Par la suite, nous considérerons les données de suivi de filtrat au cours du temps pour des valeurs de taux de remplissage de 20 à 80%.

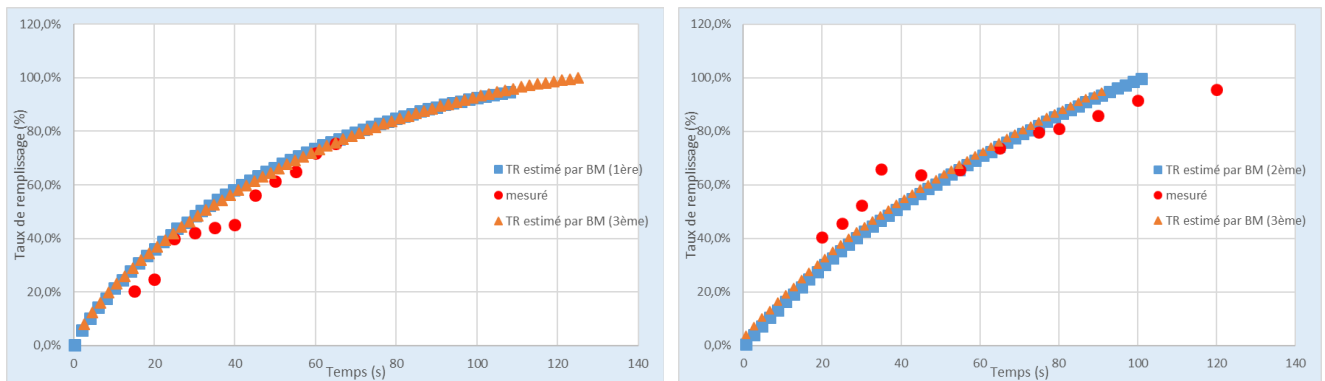


Figure 96. Evolution temporelle de l'épaisseur du gâteau mesurée directement (points rouges) et estimée par bilan matière (carrés bleus et triangles oranges), pour une suspension de calcite BU à 30 g/L et à 5 bars de pression

### 4.2.3. Perméabilité durant la filtration radiale

Au moyen de l'expression analytique de la perméabilité (Équation 146), il est possible pour chaque point de mesure de calculer la perméabilité instantanée. Nous l'avons donc réalisée pour l'ensemble des essais et nous le présentons pour les deux conditions de filtration BioUltra à 2 et 5 bars (cf. Figure 97).

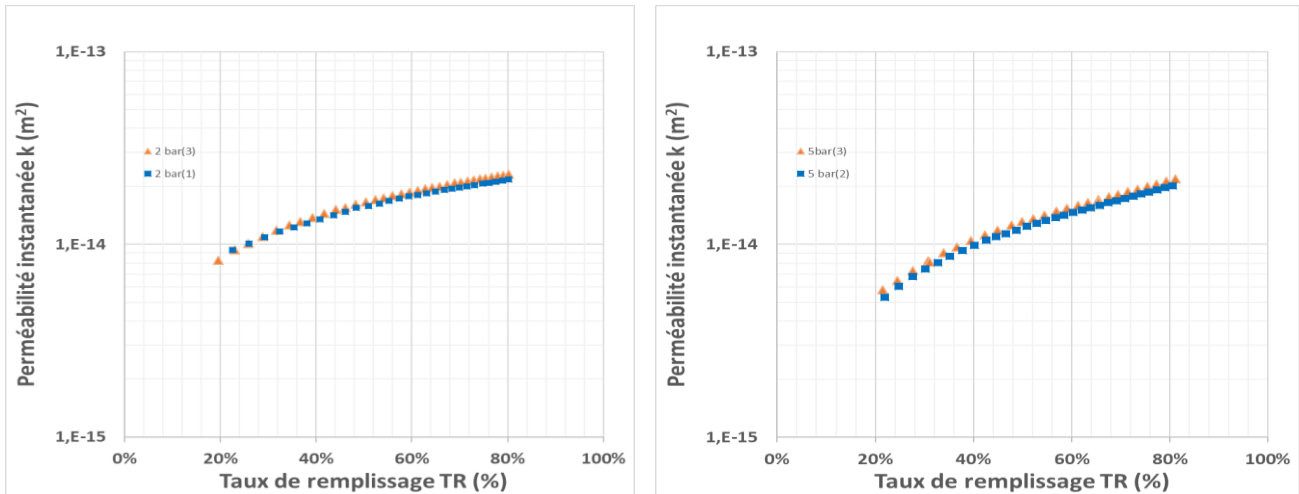


Figure 97. Evolution temporelle de l'épaisseur du gâteau mesurée directement (points rouges) et estimée par bilan matière (carrés bleus et triangles orange), pour une suspension de calcite BU à 30 g/L et à 5 bars

Pour un taux de remplissage de 20 à 80%, la perméabilité instantanée varie d'un facteur 2 environ, pour les deux essais présentés à deux pressions de filtration. Cette évolution est représentative des filtrations réalisées aux autres pressions et avec les autres systèmes particuliers. Une évolution progressive de la porosité du gâteau mesurée pourrait expliquer cet accroissement monotone de perméabilité. Par la suite, la perméabilité d'un essai correspondra à la valeur moyenne de la perméabilité instantanée entre 20 et 80% de TR.

#### 4.2.4. Résultats de perméabilité pour les différentes suspensions étudiées

La Figure 98 présente les valeurs de perméabilité pour toutes les populations filtrées dans la cellule radiale. Les mesures ont été triplées de 1 à 5 bars. Le Tableau 13 rapporte pour chaque population la valeur moyenne et l'écart-type. (le détail des mesures est présenté en Annexe 6.3.4). Pour plus de lisibilité, les barres d'erreur basées sur les écart types de mesure n'ont été tracées que pour la population de calcite BU.

Tableau 13. Perméabilité (valeur moyenne et écart type de 3 mesures) obtenue avec les 7 populations de particules sélectionnées (CF = calcite feuillet, BU = BioUltra, BX, BX=BioXtra, AG=Aragonite Gros cristaux, AF=Aragonite Fins cristaux, RG=Rutile Granulats, OC=Oxalate de Cérium).

Pression	1bar	2bar	3bar	4bar	5bar
CF	8,3±0,2*10 <sup>-15</sup>	5,6±0,8*10 <sup>-15</sup>	7,7±0,1*10 <sup>-15</sup>	4,4±0,3*10 <sup>-15</sup>	5,0±0,0*10 <sup>-15</sup>
BU	1,7±0,4*10 <sup>-14</sup>	1,5±0,4*10 <sup>-14</sup>	3,3±2,1*10 <sup>-14</sup>	2,7±1,2*10 <sup>-14</sup>	1,5±0,0*10 <sup>-14</sup>
BX	4,0±0,5*10 <sup>-14</sup>	2,4±2,2*10 <sup>-14</sup>	3,3±1,7*10 <sup>-14</sup>	2,6±1,2*10 <sup>-14</sup>	2,1±0,8*10 <sup>-14</sup>
AG	1,9±0,4*10 <sup>-14</sup>	1,9±0,5*10 <sup>-14</sup>	4,7±2,1*10 <sup>-14</sup>	3,9±1,3*10 <sup>-14</sup>	3,5±3,7*10 <sup>-14</sup>
AF	8,0±4,0*10 <sup>-14</sup>	8,0±4,1*10 <sup>-14</sup>	2,4±2,0*10 <sup>-14</sup>	6,0±4,5*10 <sup>-14</sup>	2,5±1,0*10 <sup>-14</sup>
RG	2,2±0,9*10 <sup>-14</sup>	2,8±0,6*10 <sup>-14</sup>	3,3±2,1*10 <sup>-14</sup>	2,7±1,2*10 <sup>-14</sup>	1,9±0,3*10 <sup>-14</sup>
OC	6,2±0,2*10 <sup>-14</sup>	5,1±0,2*10 <sup>-14</sup>	2,2±1,7*10 <sup>-14</sup>	1,9±2,1*10 <sup>-14</sup>	2,3±0,2*10 <sup>-14</sup>

C'est la calcite feuillet qui présente la perméabilité la plus faible (en orange dans le Tableau 13), dans une gamme de 10<sup>-14</sup> à 10<sup>-15</sup>m<sup>2</sup>. Les perméabilités des autres populations de particules se situent dans la gamme supérieure, de 10<sup>-14</sup> à 10<sup>-13</sup>m<sup>2</sup>. Les perméabilités les plus élevées sont celles des particules de forme allongée (Aragonite gros cristaux (AG) et fins cristaux (AF) (en jaune dans le Tableau 13). Il n'y a pas de dépendance apparente de la perméabilité avec la pression, dans cette gamme de pression de filtration. Chaque population a un comportement relativement incompressible entre 1 et 5 bar, à l'exception de l'oxalate de cérium.

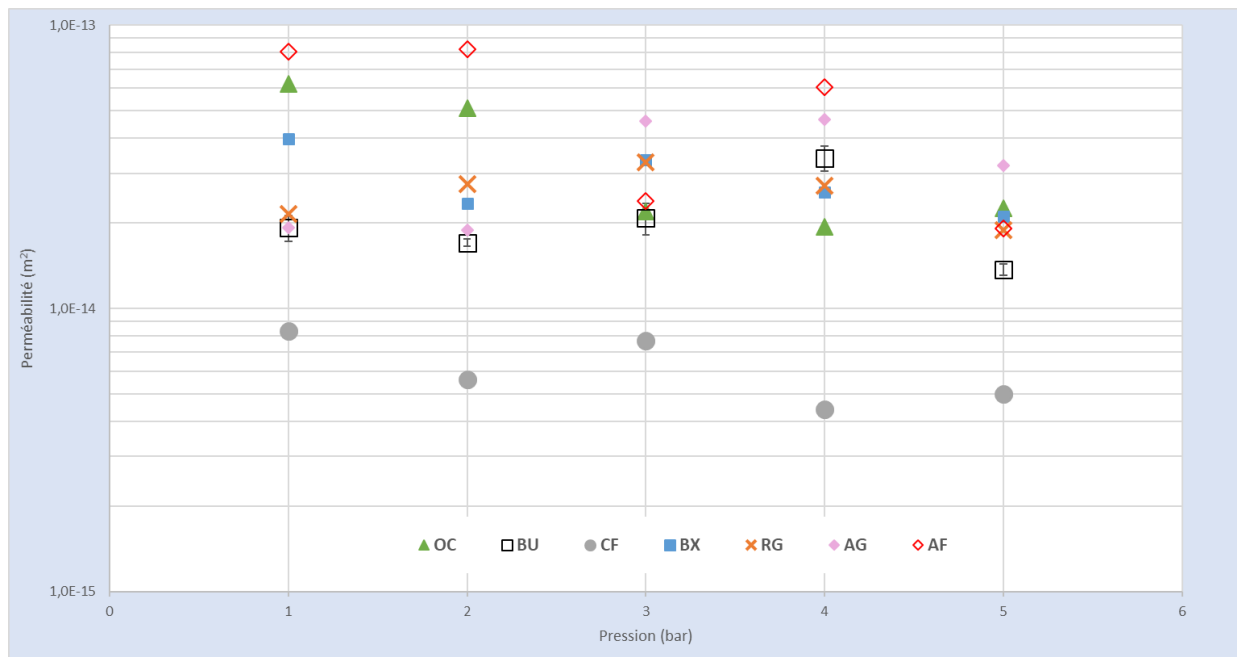


Figure 98. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression, pour les différentes populations analysées dans notre cellule radiale. Le code de couleurs est similaire à celui utilisé dans le chapitre 3. Oxalate de cérium (OC) en vert, calcite BioUltra (BU) en noir, calcite feuilletés (CF) en gris, calcite BioXtra (BX) en bleu, granulats de rutile (RG) en orange, aragonite gros cristaux (AG) en rose et aragonite fins cristaux (AF) en rouge

#### 4.2.5. Comparaison des perméabilités obtenues selon le mode d'alimentation axial/radial

Il est désormais possible de comparer les valeurs de perméabilité obtenues dans les dispositifs de filtration dynamique en modes axial (FPT) et radial (cellule de coulage). Les suspensions sont similaires, diluées et non additivées. La gamme de pression appliquée est elle aussi semblable (1 à 5 bars). Pour faire cette comparaison, les valeurs de résistances spécifique obtenue en filtration axiale sont converties en perméabilité au moyen de l'Équation 70 (cf. chapitre 2). Rappelons simplement que ce calcul revient à considérer que les profils de pression liquide et solide sont identiques, au signe près ( $-\frac{dP_L}{dP_s} = 1$ ).

Parmi les sept populations de particules utilisées, seulement 5 populations ont été filtrées avec les deux cellules axiale et radiale.

Le Tableau 14 rappelle les caractéristiques de distribution de taille et de circularité de ces lots de particules.

Tableau 14. Caractéristiques des distributions granulométriques et de facteur de forme des populations de particules considérées (CF = calcite feuillet, BU = BioUltra, BX, BX=BioXtra, AG=Aragonite Gros cristaux, AF=Aragonite Fins cristaux, RG=Rutile Granulats, OC=Oxalate de Cérium).

Population	Mesure du diamètre volumique dV par diffraction laser			Mesure du facteur de circularité		
	moyenne (µm)	ecart type (µm)	CV (-)	moyenne (µm)	ecart type (µm)	CV (-)
OC	50,8	39,4	0,78	0,85	0,12	0,14
BX	48,3	22,3	0,46	0,86	0,11	0,13
RG	23,0	14,6	0,63	0,91	0,10	0,11
BU	9,3	7,2	0,77	0,81	0,17	0,21
CF	7,0	3,5	0,50	0,63	0,17	0,27

La Figure 99 présente les valeurs de perméabilité obtenues dans les deux dispositifs. Les échelles des axes sont identiques pour permettre une comparaison visuelle aisée.

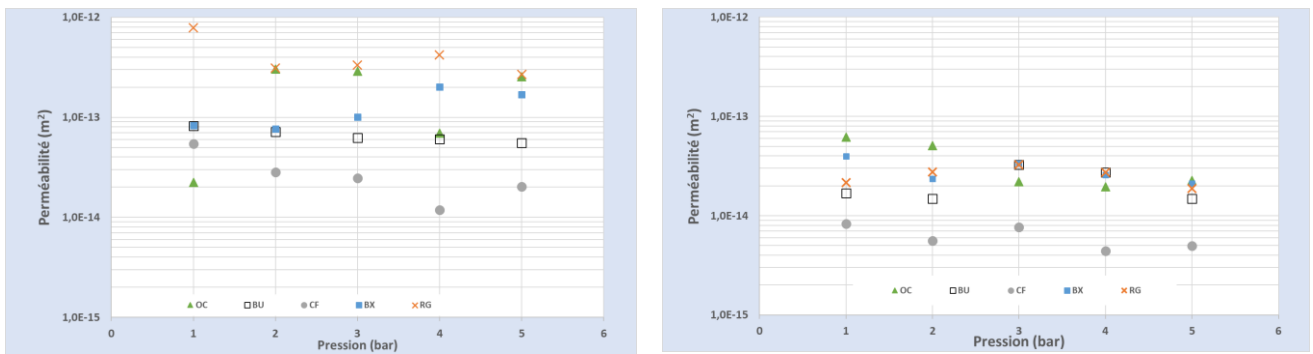


Figure 99. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression, pour les différentes populations analysées (a) dans la cellule FPT (filtration axiale) (b) dans le pilote de coulage sous pression (filtration radiale)

L'examen des graphes ci avant fait apparaître une chute nette de la perméabilité entre les dispositifs FPT et de coulage sous pression, pour toutes les populations de particules considérées. La réduction est d'un facteur 3 à 5, à l'exception de la population RG pour laquelle la réduction est d'un ordre de grandeur supérieur (17 fois). La singularité de cette forte réduction peut-elle être seulement expliquée par une masse volumique sensiblement plus prononcée de la phase solide rutile ( $4,3 \text{ g/cm}^3$ ) vis-à-vis de celles des autres phases solides (de  $2,5$  à  $2,9 \text{ g/cm}^3$ ). Une question se pose : la masse volumique peut-elle influencer l'uniformité du dépôt du solide dans la cellule de coulage sous pression ?

Notons que le passage en filtration radiale réduit quelque peu les écarts de perméabilité entre les populations. Le positionnement relatif des perméabilités entre les populations est globalement conservé, à savoir que les populations présentant les plus petites en taille (CF et BU) demeurent celles pour lesquelles les valeurs de perméabilité sont les plus faibles. Les trois autres populations dont les tailles sont majoritairement au-delà de  $10 \mu\text{m}$ , forment le second groupe de populations. Les gâteaux formés avec ces deux modes opératoires de filtration dynamique ont un caractère incompressible. Le gâteau CF présente nettement la valeur de perméabilité la plus faible. L'écart avec le gâteau de BU ne peut pas s'expliquer par la distribution de taille. C'est probablement le facteur de circularité bien plus faible ( $0,63$  pour CF au lieu de  $0,83$  pour BU) correspondant à un faciès plus aplati qui traduit un possible empilement de particules limitant la perméabilité du gâteau. La tortuosité est ainsi plus marquée.

Prenons en compte désormais l'ensemble des résultats obtenus dans les trois dispositifs utilisés (filtration axiale et radiale en cellules FPT et de coulage ; perméation dans une cellule CP) avec ces 5 suspensions diluées et non additivées. Le Tableau 15 fournit les valeurs moyennes de la perméabilité quand on peut estimer que le gâteau humide est assez incompressible (valeur absolue de l'exposant  $m < 0,5$ ), sinon la loi et le calcul de la perméabilité par la régression puissance à 5 bars sont fournis (cas de la calcite CF et de la calcite BX).

Tableau 15. Valeurs moyennes de perméabilité des populations étudiées pour trois dispositifs différents (CF = calcite feuillet, BU = BioUltra, BX, BX=BioXtra, AG=Aragonite Gros cristaux, AF=Aragonite Fins cristaux, RG=Rutile Granulats, OC=Oxalate de Cérium).

Population	Filtration Axiale dynamique en FPT (1-5 bars)	Filtration Radiale dynamique dans pilote (1-5 bars)	Perméation en cellule CP (1-3 bar)	Facteur de compressibilité $m$ en CP (k régression à 5 bars)
CF	$2,8 \pm 1,6 * 10^{-14}$	$0,6 \pm 0,2 * 10^{-14}$	$0,9 \pm 0,4 * 10^{-14}$	-1,1 ( $0,3 * 10^{-14}$ )
BU	$6,6 \pm 0,1 * 10^{-14}$	$2,1 \pm 0,8 * 10^{-14}$		
BX	$12,6 \pm 5,6 * 10^{-14}$	$2,9 \pm 0,8 * 10^{-14}$	$21,7 \pm 9,9 * 10^{-14}$	-1,0 ( $7,4 * 10^{-14}$ )
RG	$42,4 \pm 21,1 * 10^{-14}$	$2,6 \pm 0,5 * 10^{-14}$	$3,5 \pm 0,4 * 10^{-14}$	
OC	$18,7 \pm 13,1 * 10^{-14}$	$3,5 \pm 2,0 * 10^{-14}$	$4,4 \pm 0,5 * 10^{-14}$	

Les mesures de perméabilité en cellule CP sont plus proches de celles obtenues en filtration radiale qu'en filtration axiale. Cela signifie-t-il que les empilements particulaires obtenus en cellule de coulage se rapprochent de ceux obtenus dans la cellule de compression, ou le réarrangement particulaire est plus prononcé et la contrainte est maintenue. Pour répondre à ce questionnement, il faudrait pouvoir examiner le positionnement relatif des particules entre elles dans chaque gâteau formé. Ceci nécessiterait l'emploi de technique de caractérisation à l'échelle de la particule, comme par exemple la micro-tomographie X.

### 4.3. Stabilité des suspensions concentrées

Nous avons remarqué, lors des premiers essais dans le pilote, l'importance du bon maintien en suspension des particules pour éviter des effets de ségrégation et assurer un dépôt le plus homogène possible du solide dans la cellule. Nous étudierons le comportement dynamique des suspensions de concentration modérée (10% vol.) à l'aide d'une photo-centrifugeuse. A plus forte concentration (au-delà de 25% vol.) nous utiliserons un rhéomètre rotationnel pour évaluer la stabilité de la suspension dans le pilote.

#### 4.3.1. Matières premières pour la dispersion particulaire

Dans le chapitre 3 nous avons utilisé la sonication par sonotrode comme méthode de dispersion car elle permettait de façon simple et adaptable, l'individualisation des particules pour une mesure plus précise de la granulométrie des lots synthétisés. La réduction du diamètre moyen peut ne pas être suffisante pour rester en équilibre dans le solvant face à la force de pesanteur qui agit sur elles. De même, nous avons remarqué que l'utilisation de dispersants polymériques, nécessite une mise au point. Nous avons décidé de proposer un protocole de mesure pour réussir une dispersion des populations non-soniqués.

Grâce à une expertise céramiste, nous avons choisi 5 adjuvants ayant différents mécanismes de dispersion. Le Tableau 16 présente les principales caractéristiques fournies par le fabricant pour ces adjuvants. Ces préconisations ne sont pas normalisées et restent assez empiriques car l'observation de la sédimentation à l'œil nu peut être dépendante à la perception de l'opérateur. Nous allons présenter la concentration de dispersant en fonction de la masse de solide dans la suspension, ce qui permettra de noter une relation entre la masse de dispersant nécessaire pour disperser une quantité normalisée de produit. Supposons que la quantité optimale pour disperser 100 mL d'une suspension à 30%vol de calcite soit de 1% massique d'adjuvant.

Tableau 16. Description des adjuvants utilisés pour l'étude de la dispersion de différents solides modèles

Nomination	PACAA	HYPERMER KD7	GLENIUM ACE478	DURAMAX D-3005	HYPERMER KD6
Dérivé polymérique	Partial Ammonium salt of acrylic acid	Poly (ethylen glycol-co-acrylic acid)	Polycarboxylate ether	Ammonium salt of acrylic acid	Poly methyl methacrylate
Etat	Solide	Solution (eau)	Solution (eau)	Solution (eau)	Solution (eau)
Phase active (X)	100%	40%	37%	35%	33%
Mécanisme principal de dispersion	Stérique	Électrostatique (Anionique)	Stérique	Électrostérique	Électrostatique

La quantité à ajouter de chaque dispersant serait :

$$100 \text{ mL suspension} * \frac{30 \text{ mL calcite}}{100 \text{ mL suspension}} * \frac{2.9 \text{ g calcite}}{1 \text{ mL calcite}} * \frac{1 \text{ g dispersant (matière active)}}{100 \text{ g calcite}} * \frac{100 \text{ g solution dispersant}}{X \text{ g dispersant (matière active)}} = \text{g solution dispersant}$$

Équation 147

Le **X** de l'Équation 147 est à remplacer par le pourcentage de matière active de chaque dispersant pour pouvoir calculer la quantité de dispersant commercial à ajouter.

Dans la suite du document, afin de mieux identifier les suspensions étudiées, la nomenclature suivante est utilisée : Deux lettres issues du nom de la population particulière mise en suspension + concentration volumique de la suspension + dispersant utilisé + concentration massique du dispersant – pression d'injection + membrane support + pression final de mise en forme :

BU30PACAA1.75-5IN25

(BioUltra 30% volumique dispersé avec PACCA à 1.75%<sub>m</sub> et injectée à 5 bars dans une membrane Inox pour une mise sous pression finale par la pompe à 25 bars)

Lors de la fiabilisation du pilote nous avons constaté la bonne capacité du GLENIUM à disperser nos suspensions, néanmoins cette bonne dispersion a été contrebalancée par l'observation de la consolidation de couches très résistantes à l'écoulement. Pour l'étude de la stabilité en photo-centrifugeuse, nous avons décidé d'écarter cet adjuvant et travailler seulement avec les quatre dispersants restants du Tableau 16.

#### **4.3.2. Analyse de la dispersion et la stabilité de particules en suspension par photo-centrifugation**

L'utilisation de la photo-centrifugeuse comme méthode d'analyse pour la dispersion de particules microniques (<10µm) est originale. Dans cette section nous proposons une méthode d'analyse en vue de son application pour la compréhension de l'influence des particules en suspension sur la stabilité à la sédimentation, de suspensions moyennement concentrées (10% vol), et pour le choix du meilleur mécanisme de dispersion pour nos populations modèles.

Dans la section 2.2.2.1 nous avons expliqué le principe de la mesure granulométrique, basé sur la loi de Stokes, dans une photo-centrifugeuse. Cependant dans le cadre de la mesure de la stabilité, l'objectif est différent. Les particules étant dans un milieu concentré, elles ne peuvent pas être caractérisées de façon individualisée. Nous nous intéressons donc plutôt à une analyse macroscopique de la sédimentation.

La mise au point de cette méthode et une révision du principe de mesure sont présentées en Annexe 6.2.2.

##### **4.3.2.1. Choix du type de dispersant pour chaque suspension**

Les concentrations de dispersant pour des produits courants, préconisées par le fournisseur, sont souvent autour de 2% massique, par rapport à la quantité de solide. Puisque les interactions de ces composés avec le solide de la suspension résultent de mécanismes de surface et vont dépendre à la fois de la surface spécifique et de l'environnement macroscopique interagissant avec les molécules de l'adjuvant, la valeur proposée par le fournisseur est ainsi parfois disproportionnée. Sans informations précises sur la physico-chimie et les effets de surface, il a été donc nécessaire de balayer des concentrations différentes autour de cette valeur de 2%. Nous avons décidé de faire un balayage de 0,5 à 3,0%<sub>massique</sub>, par pas de 0,5%, pour chaque dispersant, sur une même suspension. Le dispersant qui présente une meilleure évolution en fonction de sa concentration sera retenu comme suspension optimale pour le test dans le pilote. Pour effectuer cette étude de balayage du taux de dispersant, la méthode de l'indice d'instabilité semble suffisante.

Le Tableau 17 montre l'indice d'instabilité (cf. section 2.3.3.1) pour une suspension de Calcite commerciale BioUltra concentrée à 10% volumique et dispersée à 5 ou 6 taux différents des 4 adjuvants à analyser.



Tableau 17 . Indice d'instabilité pour une suspension de calcite BioUltra à 10%vol. traitée avec 4 dispersants différents. Le cercle vert souligne le choix du dispersant PACAA, dû à la bonne évolution de la stabilité en fonction de sa concentration massique.

Nom échantillon	Indice d'instabilité
BU10KD61.0	0,955
BU10KD61.5	0,973
BU10KD62.0	0,972
BU10KD62.5	0,963
BU10KD63.0	0,967
BU10KD70.5	0,948
BU10KD71.0	0,973
BU10KD71.5	0,962
BU10KD72.0	0,971
BU10KD72.5	0,964
BU10KD73.0	0,965
BU10PACAA0.5	0,866
BU10PACAA1.0	0,759
BU10PACAA1.5	0,734
BU10PACAA2.0	0,58
BU10PACAA2.5	0,531
BU10PACAA3.0	0,505
BU10DMX1.0	0,905
BU10DMX1.5	0,881
BU10DMX2.0	0,859
BU10DMX2.5	0,804
BU10DMX73.0	0,798

Nous remarquons que les dispersants KD6 et KD7 ont à peu près la même valeur d'instabilité, laquelle est assez grande (l'échelle va de 0 pour très stable à 1 pour très instable). Cela veut dire que ces dispersants électrostatiques ont peu d'effet sur la calcite à une concentration volumique moyenne de 10%vol. Les suspensions préparées avec le Duramax D-3005 présentent une légère diminution de l'indice d'instabilité en fonction de sa concentration massique, mais c'est le dispersant PACAA (marqué en vert dans le Tableau 17) qui réduit l'indice d'instabilité des suspensions lorsqu'il est utilisé, de 0,87 à 0,50 (37% d'écart). Ainsi, cet adjuvant a été choisi pour disperser préférentiellement la calcite BioUltra.

Les résultats obtenus pour toutes les populations est présenté en Annexe 6.3.5. Tous nos solides modèles ont un bon écart entre l'indice de stabilité initial et final, quand ils sont dispersés avec l'adjuvant PACAA. Ce dispersant est donc choisi pour disperser nos populations. Les oxalates de cérium ont présenté aussi une dispersion acceptable par action du dispersant KD6. Pour les oxalates nous avons donc décidé de évaluer le choix entre PACAA et le KD6, d'un point de vue rhéologique pour des suspensions plus concentrées ( $\approx 30\%$ vol).

La bonne dispersion obtenue avec l'adjuvant PACAA est due à son mécanisme stérique. Les longues chaînes de polymères créent de l'encombrement entre les grosses particules, ce qui évite leur sédimentation et permet d'assurer une bonne stabilité de la suspension. Le mécanisme de dispersion électrostatique du KD6 est efficace seulement pour les oxalates de cérium.

#### 4.3.2.2. Optimisation du taux de dispersant choisi

Une fois isolé le meilleur dispersant (taux de dispersant de 0,5 à 2% massique) et afin d'optimiser son efficacité, nous avons élargi la plage de concentration de 0,5 à 9,5% massique. En effet, la dispersion stérique peut devenir une agrégation par une action de pontage ou déplétion des polymère (section 2.3, Figure 21). En mesurant la vitesse de sédimentation à un pas de concentration de 0,25 pour la tranche de 0,5 à 4 %, puis de 0,5% pour la tranche de 4 à 9,5 %, nous cherchons le taux optimal du dispersant PACAA pour chaque population. En traçant la vitesse de sédimentation en fonction du pourcentage massique du dispersant, le point minimal de vitesse de la courbe de régression de cette fonction représentera la meilleure concentration de dispersant. Pour notre cas, ce point minimal est plutôt le début du palier de la régression. Grâce aux différents profils de sédimentation, nous pouvons tracer la vitesse de sédimentation de grosses, moyennes et petites particules ( $u_{s90}$ ,  $u_{s50}$  et  $u_{s10}$ ) (cf. Figure 100). Nous avons décidé de garder la vitesse  $u_{s50}$  comme critère de stabilité car elle prend de manière globale le comportement à la sédimentation de la population moyenne. En regardant plus en détail la Figure 100, il est possible de distinguer deux paliers de stabilité, un à 1,75% et autre à 4%.

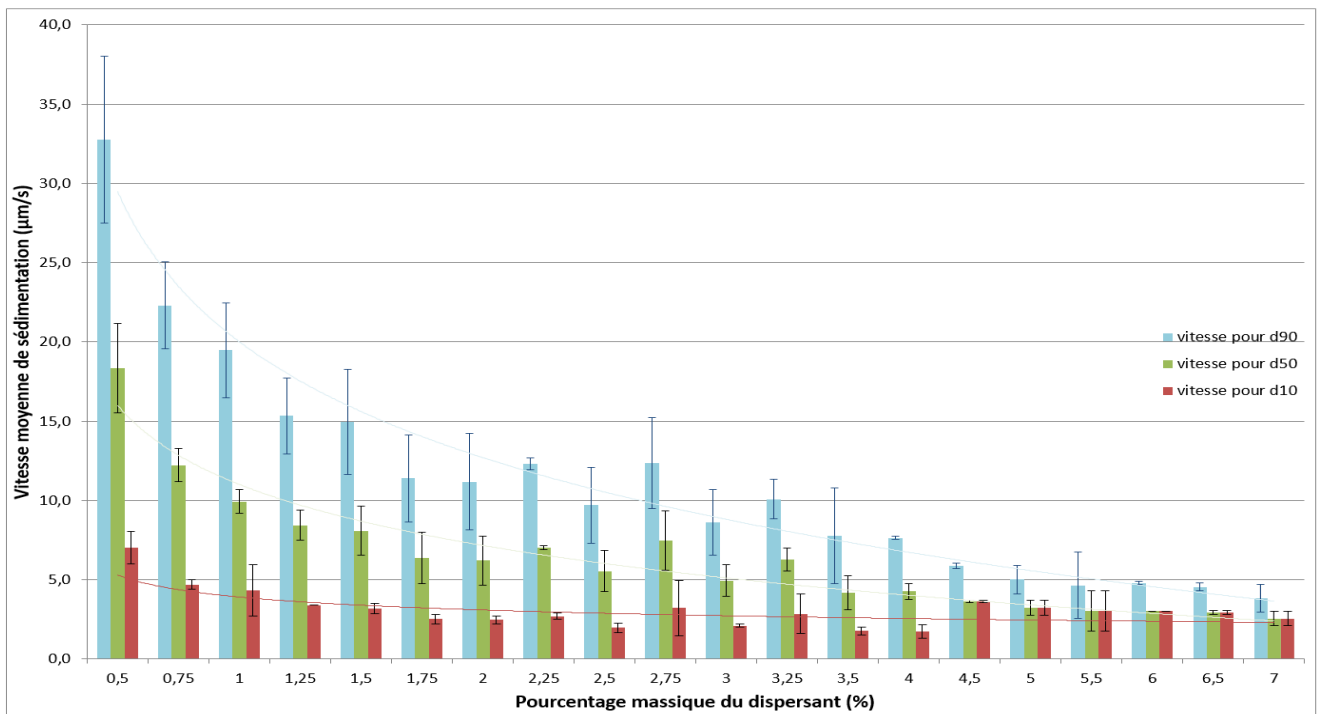


Figure 100. Vitesse moyenne de sédimentation  $u_{s10}$  (rouge),  $u_{s50}$  (vert) et  $u_{s90}$  (bleu) en fonction du pourcentage massique de dispersant, par rapport au solide, d'une suspension de calcite commerciale BioUltra, pour la détermination du taux optimal de dispersant. Deux points d'inflexion peuvent être considérés (1,75 et 4 %m)

Compte tenu de la nécessaire élimination de cet additif organique lors du traitement thermique ultérieur de la pièce, nous avons comparés ces deux plateaux de dispersion vis-à-vis du gain de stabilité. Ce concept peut être décrit comme la diminution de vitesse par rapport au taux de dispersant ajouté :

$$Gain_{stabilité} = \frac{V_o - V_{palier}}{\Delta \%m_{dispersant}}$$

Équation 148

Le Tableau 18 présente les deux plateaux de stabilité possibles pour chaque population à analyser, ainsi que le gain de stabilité pour chaque palier. L'absence de valeur pour la dispersion des oxalates de cérium (OC) avec

l'adjuvant KD6, est due au fait que l'évolution de la stabilité ne présente pas d'amélioration au-delà du premier plateau.

Nous pouvons remarquer que le gain de stabilité le plus intéressant pour la plupart des populations est celui proposé par le premier palier de stabilité (en vert dans le Tableau 18). Pour les granulats de rutile (RG) et pour l'aragonite gros cristaux (AG), le deuxième palier semble plus intéressant. Le rutile est un matériau dont la masse volumique est importante et il serait donc nécessaire d'utiliser le deuxième palier pour assurer la stabilité et dispersion des particules en suspension.

Tableau 18. Concentration optimale de dispersant pour chaque produit à analyser, deux possibles paliers de stabilité sont présentés

	%m dispersant au 1er Plateau	Gain de stabilité	%m dispersant au 2ème Plateau	Gain de stabilité
<b>BU</b>	1,75	3,4	4	1,8
<b>AF</b>	3	46,4	9,5	15,3
<b>AG</b>	2	20,9	5	29,7
<b>CF</b>	2	144,6	7	21,7
<b>OC avec PACAA</b>	2	94,6	5	10,8
<b>OC avec KD6</b>	1	0,9	-	-
<b>RG</b>	4	39,2	8	47,0
<b>BX</b>	2,5	15,5	5,5	2,9

En ce qui concerne les résultats de stabilité des granulats de rutile, nous avons réalisé une campagne supplémentaire dans un équipement qui peut être plus adéquat pour ce propos : le LUMiReader. Le LUMiReader est un équipement homologue à notre photo-centrifugeuse LUMiSizer, qui permet aussi le suivi de la sédimentation par transmittance de la lumière. Dans cet équipement, la cellule est placée verticalement et la sédimentation s'effectue seulement par l'effet de la pesanteur. Cette étude est présentée en Annexe 6.3.6.

#### 4.3.2.3. Influence du faciès sur la dispersion particulaire

En reprenant l'Équation 16 de la section 2.2.2.1, nous pouvons remarquer que la vitesse de chute des particules dans un milieu dilué est proportionnelle au facteur de forme de sédimentation K, à la différence de masse volumique et au carré du diamètre de la particule. Ce facteur de sédimentation K représente en fait le caractère oblong ou aplati de la particule. Les particules comme les bâtonnets ont tendance à sédimenter plus vite (en fonction de leur orientation) due à une force de trainée réduite. Pour nous, ce caractère allongé a été caractérisé par le rapport d'aspect. Bien que nous ne puissions pas nous servir de l'Équation 16, car nous sommes dans un système beaucoup plus concentré, nous observons une tendance similaire.

La Figure 101 propose une représentation pour l'analyse de l'influence du faciès sur la stabilité à la sédimentation. Tout d'abord il faut remarquer que le mécanisme de dispersion est le même pour toutes les populations (dispersant PACAA au taux optimal) et que le seul produit qui n'a pas une masse volumique proche de 2,6 g/cm<sup>3</sup> est le granulats de rutile TiO<sub>2</sub> (4,3 g/cm<sup>3</sup>).

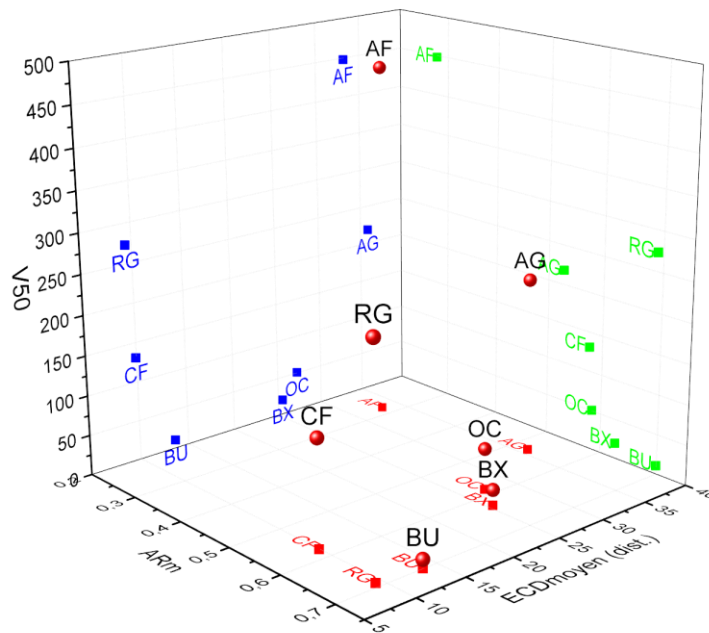


Figure 101. Représentation 3D de type « drop-lines » de la vitesse de sédimentation moyenne V50 en fonction du diamètre circulaire équivalent (ECD) et du rapport d'aspect (aspect ratio en anglais (AR)) pour toutes les populations à analyser et dispersées avec PACAA au plateau de stabilité. La projection bleue représente l'influence de la taille (ECD moyen) et la projection verte représente l'influence de l'élongation de particules (rapport d'aspect moyen).

L'aragonite à cristaux fins (AF) a à peu près le même diamètre ECD que l'aragonite à gros cristaux (AG), mais son rapport d'aspect est 2 fois plus petit (2 fois plus allongé). Ceci est en accord avec leur vitesse de sédimentation (cf. Figure 101), qui est 2 fois plus grande. Bien que la calcite feuilletés présente une taille inférieure à celle des calcites BX et BU ou à celle des oxalates, sa vitesse de sédimentation est 3 fois supérieure. L'explication peut être aussi liée à son rapport d'aspect. En effet, si la granulométrie laser en voie liquide est utilisée pour quantifier la taille des deux populations de calcite, BU et CF, nous pouvons remarquer sur la Figure 102 que leurs distributions en diamètre équivalent volumique sont très proches. Le seul paramètre qui pourrait affecter leur stabilité est donc leur forme externe.

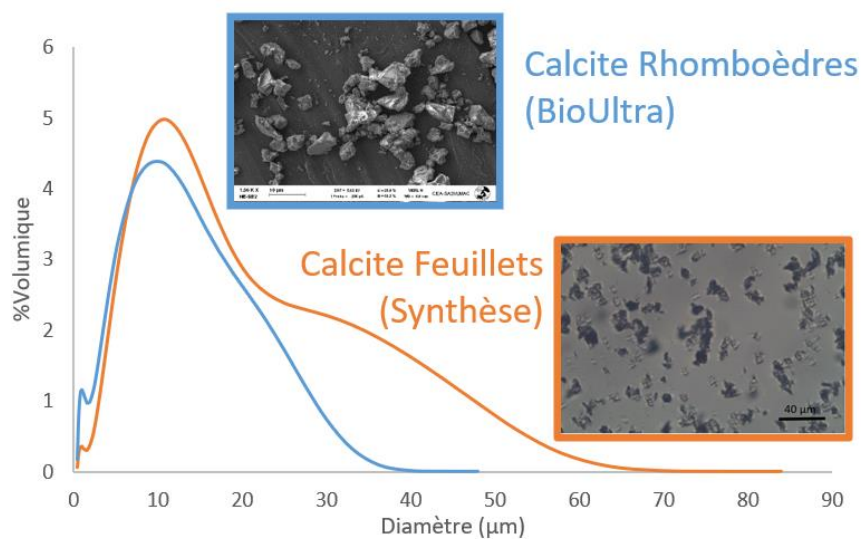


Figure 102. Distribution de taille par granulométrie laser et observations au microscope pour deux suspensions de calcite, la calcite commerciale BioUltra (BU) en bleu et la calcite feuilletés (CF) en orange.

Finalement, en vue de choisir un faciès optimal pour une étude prochaine de formulation, nous proposons la calcite BU et les oxalates de cérium. La calcite a en effet la vitesse de sédimentation la plus réduite, le choix des oxalates de cérium est dicté par son rapport taille/stabilité. Les oxalates ont une stabilité particulièrement intéressante malgré la grosse taille de leurs particules. Ces deux produits sont retenus prioritairement pour la suite de l'étude.

### 4.3.3. Stabilité de la suspension concentrée lors de l'injection en cellule de coulage sous pression

La stabilité de la suspension concentrée étant désormais acquise, il convient de vérifier qu'elle est conservée lors de l'injection en cellule de coulage sous pression.

Dans le conduit d'alimentation, la suspension sera soumise à un cisaillement variable au cours du temps. Il est donc nécessaire de s'assurer que la suspension (i) puisse s'écouler dans la canalisation sous un cisaillement variable (faible à fort) (ii) récupère son état structuré au repos.

Comme expliqué dans le chapitre bibliographique (cf. 2.2.1 - Figure 6), la viscosité d'une suspension est fonction de la fraction volumique de solide. Quand le fluide est transporté dans une canalisation, il est soumis à une contrainte de cisaillement. Déterminer le comportement rhéologique des deux suspensions de Calcite BU et d'oxalate de cérium nous permettra d'estimer si la suspension reste stable lors de l'injection.

L'étude rhéologique des systèmes évolutifs (e.g suspensions instables qui évoluent dans le temps) peut être réalisée par une large gamme de méthodes expérimentales. Nous avons décidé d'implémenter une approche phénoménologique et d'éviter des mesures plus directes mais complexes, comme les techniques du suivi optique ou la résonance magnétique (Huang 2007), qui permettent de mesurer le profil spatial de vitesses des particules. Les systèmes possédant une déstructuration réversible se stabilisent facilement sous une contrainte critique, ce qui évite des phénomènes indésirables lors du coulage comme la sédimentation ou les incrustations. Nous avons décidé d'utiliser une méthode rhéologique connue comme la boucle de thixotropie (cf. 2.3.3.2 - Figure 23). Pour rappel, il s'agit d'une technique qualitative pour identifier le comportement de la suspension sous un cisaillement évolutif. Une suspension thixotrope est dans un état métastable à une contrainte de cisaillement et la mémoire du milieu granulaire permettra une restructuration du réseau pour revenir à l'état de stabilité original.

Nous partons d'un même état pour toutes les suspensions à analyser, elles seront préconditionnées aux mêmes conditions de cisaillement pour rendre la suspension homogène. Ensuite, un repos de 30 secondes permettra que la pâte récupère son état initial et une rampe logarithmique croissante du taux de cisaillement sera imposée, de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  jusqu'à  $2000 \text{ s}^{-1}$ , ce qui permettra l'acquisition de la première partie de la mesure. Puis la même rampe logarithmique est imposée, mais de façon décroissante et sans palier. Les mesures rhéologiques sont souvent affectées par des phénomènes nuisibles à la mesure comme le glissement (migration des particules et concentration décroissante près de la paroi), l'inertie du fluide vis-à-vis de l'appareil (mise en mouvement de l'ensemble mobile), l'hétérogénéité inhérente aux milieux granulaires et la perte de produit par évaporation ou par projection de gouttelettes à grande vitesse. La répétabilité de la mesure a été donc vérifiée mais non représentée dans les graphiques pour éviter la saturation des figures.

La Figure 103 montre les courbes d'écoulement des suspensions de calcite BU, dispersées à 1,75%<sub>m</sub> et 4%<sub>m</sub>. Tout d'abord, qualitativement, nous pouvons remarquer que pour les deux formules, le comportement thixotropique est bien visible au-delà de 40% volumique. L'augmentation du taux de charge de solide pourrait causer un encombrement additionnel qui gêne la réorganisation des particules, ce qui rend la déstructuration du milieu différente de sa structuration. Par ailleurs, la contrainte seuil est très faible et elle augmente en fonction de la concentration de solide. Pour les suspensions à 25 et 30% volumique cette contrainte initiale semble négligeable. A 45% volumique la valeur demeure assez faible (1 Pa maximum). Ainsi nous nous assurons que les deux formules couleront facilement dans notre pilote.

Pour les formules testées, l'indice d'écoulement  $p$  est très proche de 1 (par valeur inférieure) pour presque toutes les suspensions, sauf pour les suspensions très chargées et dispersées à 4% $m$ . Ceci traduit que le comportement des suspensions est quasiment newtonien.

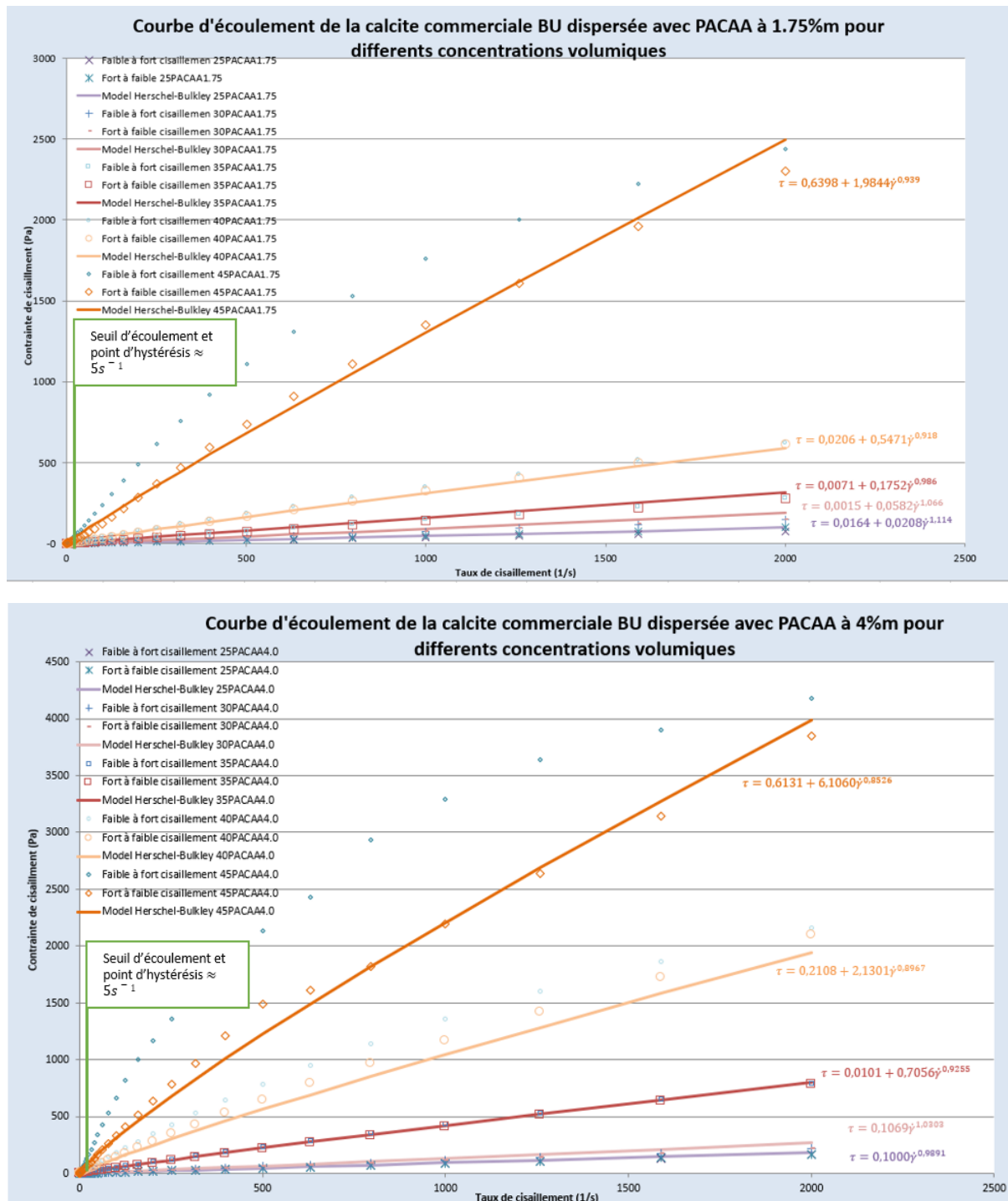


Figure 103. Courbes d'écoulement pour deux suspensions de calcite commerciale BU, dispersées à 1,75 et 4 % $m$  de dispersant PACAA. Chaque suspension est analysée à 25, 30, 35, 40 et 45 % $vol$ .

Observons maintenant que pour une suspension concentrée au même taux de charge de solide, à un même cisaillement, la contrainte nécessaire pour permettre l'écoulement est supérieure pour les suspensions dispersées à 4% $m$  que pour celles dispersées à 1,75% $m$ . Cette évolution de la viscosité en fonction de la

concentration de dispersant nous permet de prévoir un caractère moins fluide dans notre pilote, des suspensions dispersées à 4%*m*.

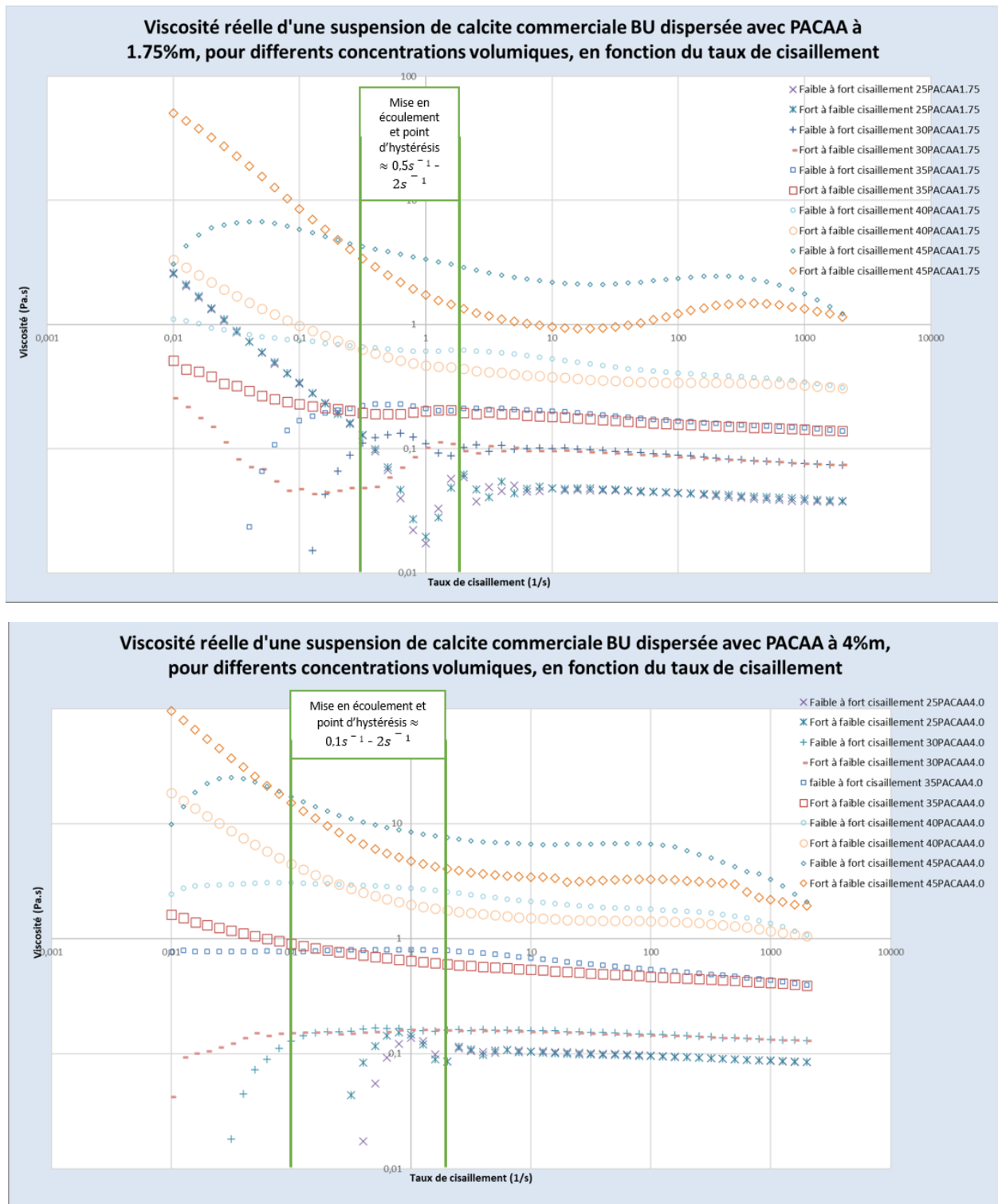


Figure 104. Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, pour deux suspensions de calcite commerciale BU, dispersées à 1,75 et 4 %*m* de dispersant PACAA. Chaque suspension est analysée à 25, 30, 35, 40 et 45 %*vol*.

Afin de visualiser l'évolution de la viscosité en fonction du cisaillement, la Figure 104 confirme le comportement observé grâce aux courbes d'écoulement. Au début, la réorganisation des particules qui permet le début de l'écoulement est représenté par ce caractère aléatoire et peu distinctif des courbes. Une fois arrivée aux seuils d'écoulement, les viscosités des suspensions à 25, 30 et 35% *vol*. sont quasiment constantes (caractère



légèrement rhéofluidifiant à fort cisaillement) et pour les suspensions à 40 et 45% le comportement de la viscosité en montée est différent de celui en descente. Le comportement rhéofluidifiant est plus prononcé lors de la rampe décroissante de taux de cisaillement. Une fois au repos, la viscosité peut augmenter d'un facteur 10. Finalement on peut noter que la viscosité et le comportement rhéofluidifiant, des suspensions dispersées à 4%*m*, sont légèrement supérieurs à ceux des suspensions dispersées à 1,75%*m*. Pour les suspensions qui ne sont pas newtoniennes, un caractère thixotrope est confirmé.

A partir de cette étude phénoménologique, nous pouvons penser que toutes les suspensions de ce solide modèle (BU) peuvent être mises en forme dans notre pilote. Une étude similaire a été menée sur les suspensions d'oxalate de cérium et elle est présentée en Annexe 6.3.7. L'évolution des suspensions d'oxalate de cérium en fonction de la contrainte de cisaillement est différente, ce solide est plus sensible aux interactions polymère-particule.

Les suspensions BU30PACAA1.75 et OC30PACAA2.0 sont considérées comme les plus aptes pour la mise en forme dans notre pilote. La viscosité étant un paramètre qui évolue non seulement avec la concentration de solide, mais aussi avec la contrainte imposée et avec le temps de séjour, son analyse dans cette section n'a pas été approfondie. Une évaluation plus précise des systèmes évolutifs peut s'avérer nécessaire pour des suspensions différentes à celles de nos solides modèles.



## 4.4. Filtration radiale de suspensions concentrées

### 4.4.1. Préparation des essais

Les tests de démarrage avec les suspensions supposées optimales de référence OC30PACAA2.0 et BU30PACAA1.75 se sont heurtées à des problèmes d'écoulement, possiblement liés à des zones d'incrustation dans les canalisations conduisant à la formation de dépôts. C'est donc que l'étude de comportement rhéologique présentée en section 4.3.3 est insuffisante, car elle ne tient pas compte des singularités du circuit qui relie la cuve agitée de préparation de la suspension à la cellule.

La Figure 105 montre une perte de charge nulle à l'entrée de la cellule lors la mise en forme de la suspension OC30PACAA2.0, bien que la pression dans le bac d'alimentation soit de 5 bars (bien au-delà de la contrainte seuil d'écoulement). Ceci qui démontre qu'un bouchage entre la sortie du bac d'alimentation et le point de mesure de la pression d'entrée de la cellule peut survenir. Nous avons réussi à fabriquer 3 pastilles avec cette suspension d'oxalate de cérium. Compte tenu des difficultés opératoires, nous nous sommes restreints à considérer la calcite BU pour l'étude du coulage sous pression de suspensions concentrées.

La production de pastille de calcite BU a fait apparaître des variations importantes de la durée de remplissage de la cellule et de la quantité de filtrat récupéré. Nous avons identifié que cela provenait d'une utilisation sur plusieurs jours d'une même suspension, même si elle demeurait sous agitation. L'évolution du comportement rhéologique (variation de la dispersion particulaire sous repos) a été étudiée et présentée en Annexe 6.3.8. Un repos de 4h semble modifier la structure interne de la suspension. En raison de nos durées longues de mise en forme, pour chaque essai nous avons donc opté pour l'utilisation de suspension fraîchement préparées.

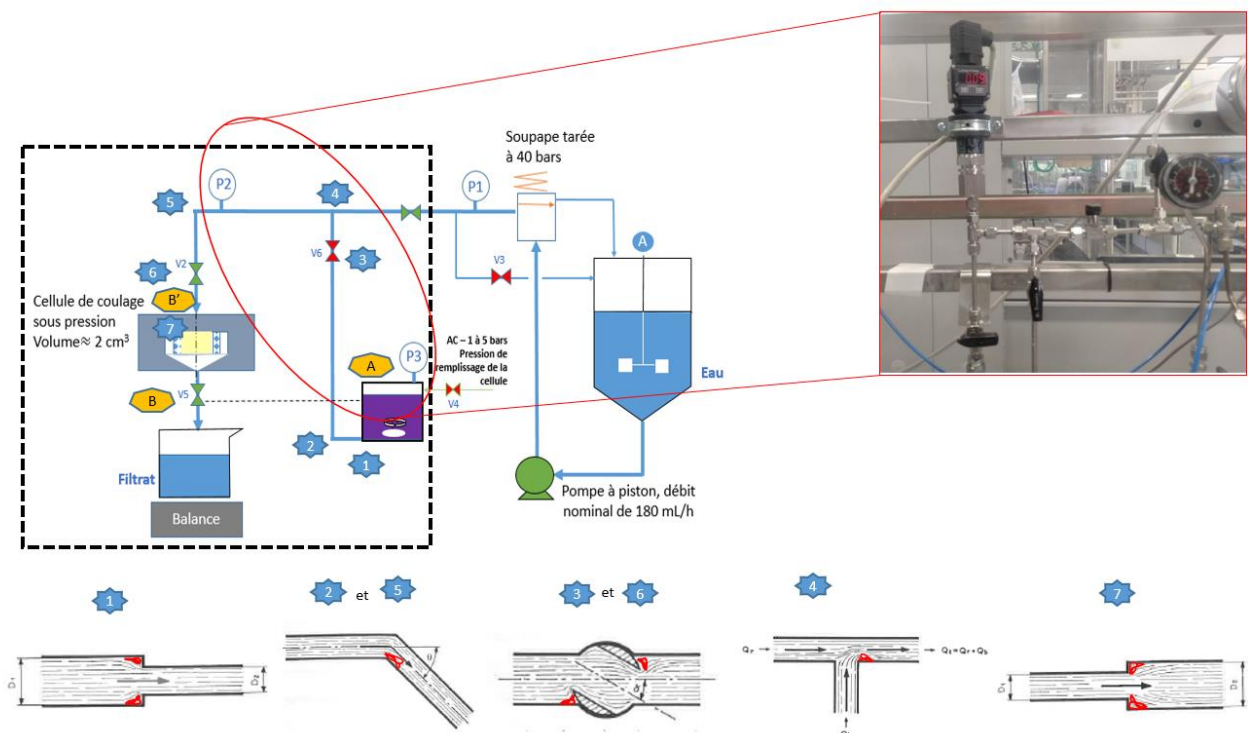


Figure 105. Représentation de la perte de charge lors de la mise en forme de la suspension OC30PACAA2.0. Appréciation de possibles points d'incrustation dû à un écoulement mort

Nous avons analysé le comportement de la suspension concentrée et dispersée en amont de l'injection dans la chambre de mise en forme. Lorsque de la construction du gâteau, une évacuation de filtrat à travers le milieu constitué est provoquée. L'influence de l'augmentation de la concentration de dispersant sur la mise en forme de pastilles, du point de vue de l'hydrodynamique à travers le milieu constitué est aussi étudiée. La première mesure effectuée, avant l'analyse de la perméabilité, est la mesure de la viscosité du liquide évacué.

Comme expliqué dans la section 2.3, la dispersion par effet stérique implique une interaction particule-polymère-liquide porteur. Le dispersant stérique dans la suspension peut se retrouver dans le liquide et/ou adhérent à la particule solide. Deux concentrations de dispersant, à 1.75% et à 4%, ont été analysées d'abord en dilué. Des suspensions de calcite BioUltra à 30g/L dispersées avec ces taux de dispersant ont été mises en suspension et filtrées. Les filtrats récupérés ont été analysés en masse volumique et viscosité afin de quantifier les possibles changements des propriétés physicochimiques de la phase liquide. Leurs masses volumiques ne sont pas éloignées de celle de l'eau pure, mais la viscosité du filtrat provenant des suspensions diluées change. Ainsi une augmentation de la viscosité se traduit proportionnellement par une baisse du débit, même si la structure du gâteau est inchangée. Donc la connaissance de cette donnée est cruciale pour la détermination des valeurs de perméabilité (cf. Équation 145). Le Tableau 19 présente les valeurs de viscosité de ces deux liquides provenant des suspensions diluées de calcite BU et dispersées avec l'adjuvant PACAA. La viscosité est donc accrue d'un ordre de grandeur en raison de la présence de dispersant, malgré la faible teneur de solide (et donc relativement de dispersant).

Tableau 19. Viscosité liquide des filtrats provenant de deux suspensions dispersées à deux taux de dispersant PACAA différents

Taux de dispersant (% massique)	Viscosité du filtrat (cP)	Référence suspension
1,75	14,1	BU1.03PACAA1.75
4	24,8	BU1.03PACAA4.0

#### 4.4.2. Résultats de perméabilité pour la suspension concentrée de calcite BU à 30% volumique.

L'alimentation d'une suspension concentrée à 30% volumique requiert l'usage de dispersant. Afin d'évaluer l'impact de cet accroissement de concentration indépendamment de l'impact de la présence de l'additif, les résultats des productions de pastilles réalisées avec les trois formules (i) suspensions diluées sans dispersant (BU1.03) (ii) suspension diluée avec dispersant (BU1.03PACAA1.75) (iii) suspension concentrée avec dispersant (BU30PACAA1.75) pour des pressions allant de 1 à 5 bars sont présentées dans la Figure 106. Notons qu'il n'a pas été possible de mesurer la viscosité du filtrat provenant de la suspension concentrée BU30PACA1.75, car le volume de filtrat collecté était trop faible. Nous avons fait le choix de considérer la viscosité du filtrat de la suspension diluée BU1.03PACAA1.75 pour le calcul de la perméabilité dans ce cas. Cette hypothèse étant forte car elle impacte directement le calcul de la perméabilité, nous ne considérerons par la suite pour cette suspension que le profil d'évolution en pression de la perméabilité.

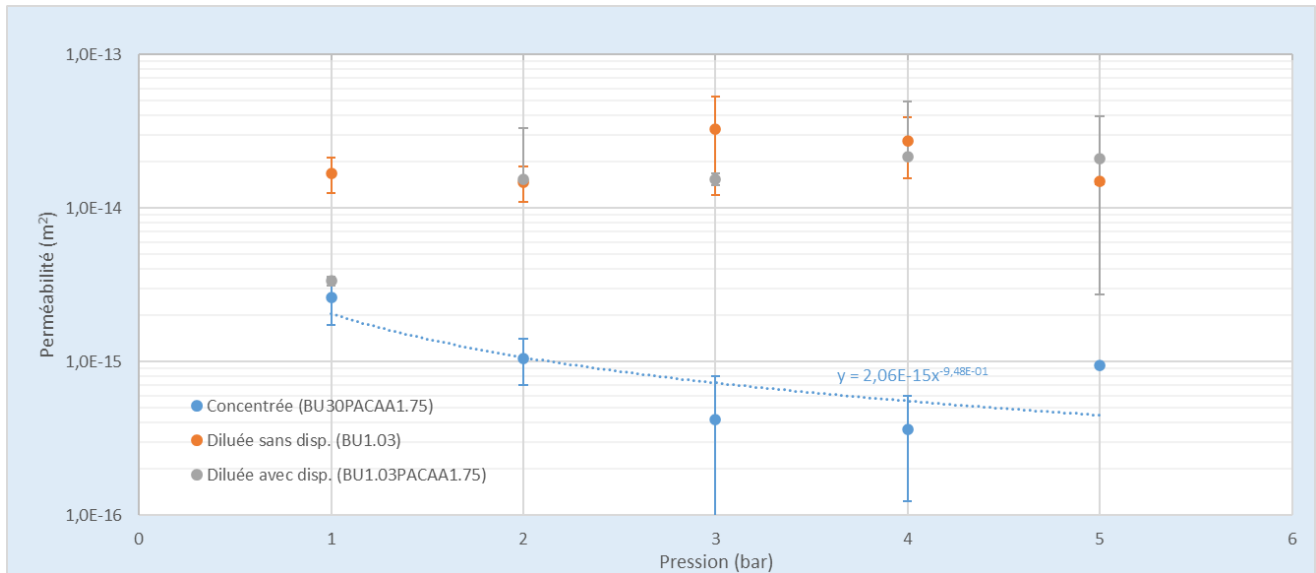


Figure 106. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression pour trois suspensions de calcite BioUltra. La première est diluée et ne contient le dispersant (orange), la deuxième est la suspension diluée traitée avec le dispersant à 1.75% (gris) et la troisième est la suspension concentrée forcement avec du dispersant (bleu)

Nous pouvons remarquer que la perméabilité du milieu poreux créé à partir d'une suspension diluée n'est pas modifiée par le dispersant. Les deux milieux poreux issus des essais avec des suspensions diluées (avec ou sans dispersant) sont globalement incompressibles. Pour la suspension concentrée et additivée de calcite BU, le profil d'évolution en fonction de la pression est significativement différent. Le lit formé à partir d'une suspension concentrée à un comportement compressible (valeur de 0,95 du facteur de compressibilité). La structure du gâteau n'est donc pas similaire à celles des gâteaux formés à partir de suspensions diluées, bien que la teneur relative de dispersant utilisé (vis-à-vis de la quantité de solide) soit identique.

En ce qui concerne les caractéristiques des crus obtenus, nous avons suivi deux critères : la porosité globale qui est un critère de qualité du matériau poreux obtenu et le temps de remplissage qui est un critère procédé. Grâce à la Figure 107, nous pouvons observer un compromis entre le temps pour réussir une fabrication complète d'un cru et la porosité obtenue de celui-ci. Dans le cas de suspensions diluées, la présence de dispersant n'influe pas grandement sur la porosité du lit, les valeurs obtenues sont proches. Par contre, la durée de l'essai évolue considérablement. Par exemple à 5 bars, le temps de remplissage est de moins de 1 minute sans dispersant et de 50 minutes environ avec dispersant. Cette augmentation de la durée de filtration est principalement due à l'accroissement de la viscosité du filtrat (14 fois plus importante en présence du dispersant). L'augmentation de la concentration de solide en suspension améliore simultanément ces deux critères de la fabrication de pastilles. D'une part la porosité du cru est réduite de 20% (de 0,5 à 0,4 à 5 bars par exemple). D'autre part le temps de remplissage est plus raisonnable pour une application industrielle (12 minutes). Ayant moins d'eau à évacuer et par corollaire un débit de solide alimenté plus important, la durée de remplissage est plus courte.

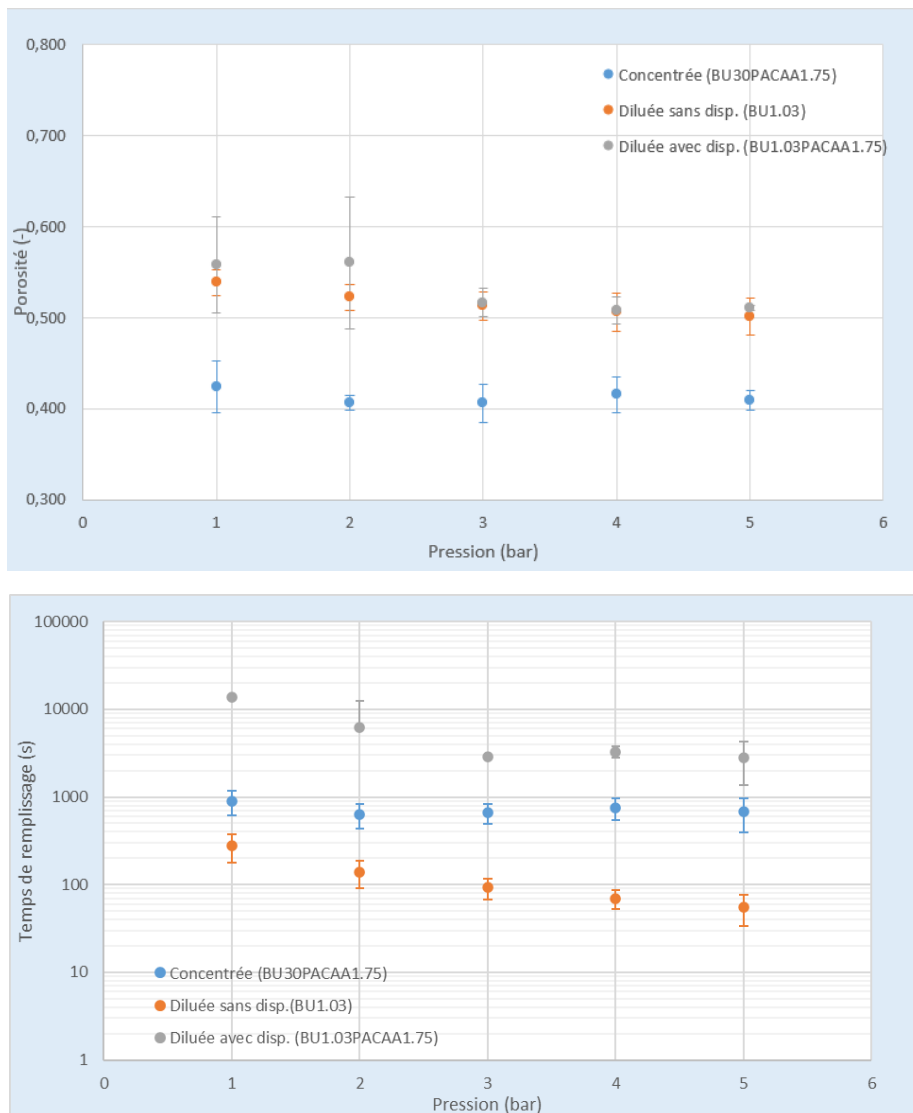


Figure 107. Evolution du temps de remplissage et de la porosité du cru en fonction de la pression, pour trois suspensions de calcite BioUltra, La première est diluée (1.03%) et ne contient pas le dispersant (orange), la deuxième est la même suspension diluée traitée avec le dispersant à 1.75% (gris) et la troisième et la suspension concentrée (30%volx%) avec du dispersant à 1.75%(bleu)

Une fois analysés les possibles changements hydrodynamiques suite à l’ajout de dispersant, pour une suspension diluée, nous avons comparé la fabrication de pastilles à 5 bars, pour les suspensions concentrées à 30%vol. avec 1,75% (BU30PACAA1.75) et 4% (BU30PACAA4.0) de dispersant. Le Tableau 20 présente les résultats obtenus pour ces deux cas.

Tableau 20. Influence du taux de dispersant dans la suspension concentrée, de calcite commerciale BioUltra à 30%v sur la mise en forme de pastilles à 5 bars (essais en triple).

Paramètre	BU30PACAA1.75	BU30PACAA4.0
Porosité	0,41 ± 0,01	0,41 ± 0,01
Durée de remplissage total (s)	680 ± 280	2600 ± 290

La durée de remplissage est accrue environ d’un facteur 4 dans le cas de 4% de dispersant utilisé. Cette fois ci, ce n’est pas un taux de solide différent qui peut expliquer cet écart de temps de remplissage. Cela ne peut provenir que d’une viscosité de filtrat plus élevée et/ou d’une perméabilité plus faible. Des deux cas, c’est la suspension concentrée stabilisée avec le moins de dispersant (BU30PACAA1.75) qui présente le meilleur compromis entre une porosité faible et un temps de remplissage raisonnable. Les lits poreux obtenus présentent

des niveaux identiques de porosité quelle que soit la teneur en dispersant. Une évaluation sur la résistance mécanique du cru permettra d'analyser l'influence du caractère collant de l'additif sur le milieu poreux constitué (cf. section 4.6.2.2).

#### 4.4.3. Influence de la concentration en solide sur la perméabilité et porosité de la pastille

En prenant en compte les mesures rhéologiques et le comportement dans le pilote en termes d'écoulement et de coulage, la teneur en dispersant retenue pour une suspension concentrée de calcite BioUltra est désormais de 1,75%. Nous avons voulu connaître l'influence de teneurs plus élevées de solide en suspension (de 30 à 45%) sur les caractéristiques des pastilles (perméabilité et porosité) et sur le temps de remplissage. Le Tableau 21 présente les valeurs mesurées pour une pression de filtration de 5 bars.

Tableau 21. Influence de la concentration volumique de solide sur la mise en forme de pastilles calcite commerciale BioUltra

Paramètre	BU30PACAA1.75	BU35PACAA1.75	BU40PACAA1.75	BU45PACAA1.75
Perméabilité moyenne (m <sup>2</sup> )	9,5 ± 0,05*10 <sup>-16</sup>	2,4 ± 0,3*10 <sup>-16</sup>	1,3 ± 0,7*10 <sup>-16</sup>	1,4 ± 2,1*10 <sup>-16</sup>
Porosité (-)	0,41 ± 0,01	0,39 ± 0,001	0,40 ± 0,01	0,38 ± 0,01
Temps pour remplissage total (s)	680 ± 280	1607 ± 630	2645 ± 58	3852 ± 1250

Une augmentation de 5% de concentration volumique de solide de 30 à 35% se traduit par une diminution environ d'un facteur 4 de la perméabilité moyenne du cru formé. Quand la concentration passe de 35% à 40%, la diminution est presque d'un facteur 2 et ensuite l'augmentation de la concentration ne modifie pas la valeur de la perméabilité. Ainsi la perméabilité est réduite de plus d'un facteur 7 entre 30% à 45% de concentration de solide. Il est possible de parler d'une arrivée au plateau de perméabilité vers une concentration de 40% vol.

La porosité du cru formé est seulement réduite de 2%. Le temps de remplissage s'accroît d'un facteur 1,5 à 2 d'une condition à une autre, et au global il est multiplié par environ 6 de 30% à 45%. Des 4 suspensions concentrées étudiées, c'est la moins concentrée (BU30PACAA1.75) qui présente le meilleur compromis entre une porosité faible et un temps de remplissage raisonnable.

Dans le chapitre 2 de bibliographie, nous avons expliqué que l'encombrement par pontage polymérique peut créer une interaction polymère-particules forte qui permet une bonne stabilité à la sédimentation. Cependant, quand le réseau particule-polymère est comprimé, il se comporte comme une « éponge collante » qui libère le liquide emprisonné à son intérieur. Ce réseau devient une couche de gâteau très adhésive, et ce lien entre les particules crée un gâteau moins perméable qui peut être aussi caractérisé par un liquide circulant plus visqueux. En raison de l'absence d'informations sur le sujet dans la bibliographie, nous soumettons nos conclusions aux observations lors de tests préliminaires dans le pilote, qui montraient visiblement la construction de couches très résistantes pour les gâteaux provenant de suspensions concentrées.

## 4.5. Mise en forme à haute pression par pressurisation à l'eau

Une fois analysée l'influence des propriétés de suspensions concentrées sur la perméabilité et la porosité des crus produits dans le pilote, nous entamons l'analyse de deux paramètres liés aux mécanismes du coulage : la membrane support et une mise en forme finale à haute pression grâce à la pressurisation à l'eau.

### 4.5.1. Influence de la membrane support

Le travail à haute pression peut causer une augmentation de la pénétration de particules à l'intérieur de la porosité de la membrane support. Nous voulons donc sélectionner cette membrane de façon optimale afin de permettre une évacuation rapide de liquide sans compromettre la facilité du démoulage des crus.

Nous avons fabriqué 3 pastilles à 5 pressions différentes (allant de 1 à 5 bars) pour une suspension considérée optimale (BU30PACAA1.75) avec une cellule de coulage équipée de la membrane résine. Nous avons observé un filtrat légèrement trouble avec la membrane résine, que nous n'avons pas noté pour la séparation en membrane INOX. Une analyse du milieu poreux constitué permettra de mieux étudier la possible migration de fines lors de la mise en forme sur le support en résine.

La Figure 108 présente les résultats obtenus de perméabilité et les compare avec les résultats de la séparation analysée auparavant sur la membrane INOX, pour la même suspension.

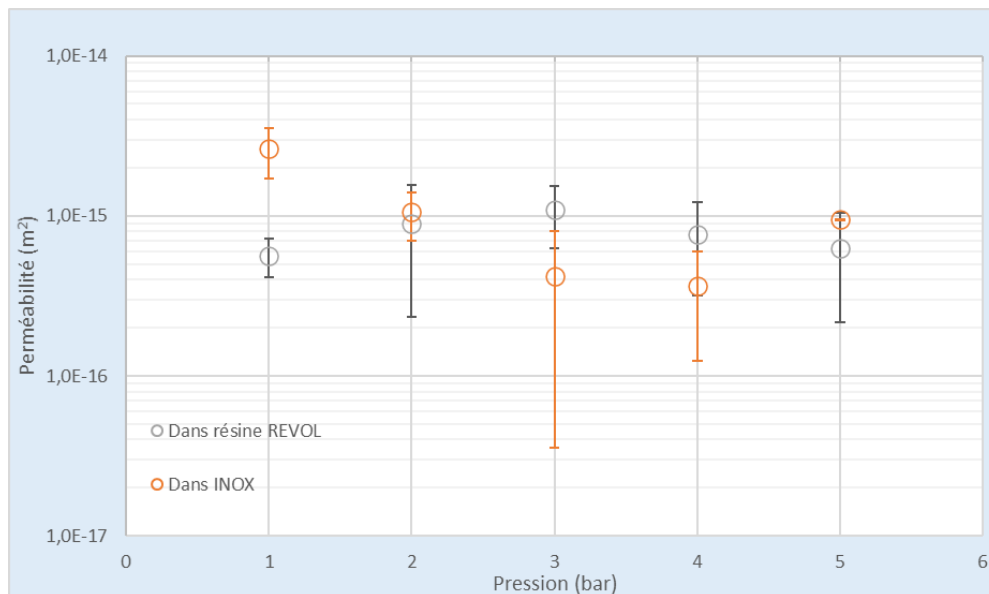


Figure 108. Evolution de la perméabilité en fonction de la pression pour une suspension de calcite BU30PACAA1.75, pour une mise en forme dans une membrane INOX (orange) et une membrane en résine (gris)

Nous pouvons remarquer que les valeurs de perméabilité des gâteaux construits sur la membrane résine sont compris entre  $2.10^{-16}$  et  $2.10^{-15}$ . Elles sont proches de celles obtenues avec l'emploi de la membrane Inox. Les écarts sont peu ou pas significatifs. Le changement de membrane n'altère pas la perméabilité totale mesurée. Ainsi, en confirmant nos hypothèses de départ, la contribution de la membrane à la perméabilité totale est négligeable.

La Figure 109 présente la porosité globale des gâteaux obtenus avec les membranes résine et INOX.

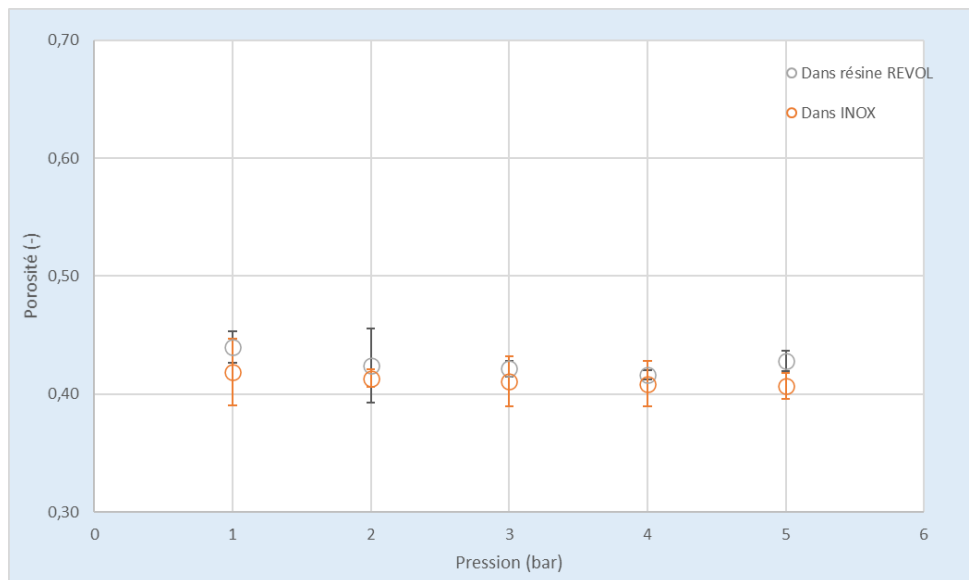


Figure 109. Evolution de la porosité, en fonction de la pression, pour une suspension de calcite BU30PACAA1.75 et pour une mise en forme sur une membrane INOX (orange) et une membrane en résine (gris)

La porosité du cru, entre 0,40 et 0,45, varie peu dans la plage de pression considérée. L'obtention de perméabilité et de porosité semblables signifie que la structure du gâteau formé est bien indépendante de la nature de la membrane. Enfin, les points de la Figure 109 représentent 6 essais réalisés (3 avec membrane résine et 3 avec la membrane INOX) dans des conditions identiques de formulation et pression, démontrant une bonne reproductibilité.

Suite à cette incertitude de migration de fines, nous avons décidé de continuer notre étude à haute pression seulement avec la membrane INOX.

#### 4.5.2. Etude de la mise en forme par pressurisation à l'eau

L'Équation 120 du chapitre 2 exprime le calcul d'une perméabilité moyenne pour l'utilisation de pressions successives pour une pressurisation progressive de la suspension. Nous cherchons à extrapoler cette méthode et proposer un calcul d'une perméabilité moyenne pour notre circuit divisé en deux.

Grâce à la division du pilote en deux parties, nous pouvons analyser l'avantage de travailler à deux niveaux de pression. Une première pression d'injection plutôt basse (entre 1 et 5 bars) avec laquelle les premières couches peuvent se constituer sans risque de colmatage de la membrane support et une deuxième pression supérieure de consolidation (entre 5 et 25 bars), qui permettrait une meilleure densification du cru (Lyckfeldt O. 1994). La Figure 110 représente l'évolution de la pression en fonction du temps, pour un mode opératoire 3 bars – 15 bars. Nous avons calculé une perméabilité moyenne pour chacun des niveaux bas et haut de pression. Le passage entre les niveaux de pression est court (de l'ordre d'une dizaine de secondes) au regard de la durée de l'opération (de l'ordre de la trentaine de minutes). Par conséquent, cette variation temporelle rapide de pression n'est pas prise en compte pour la détermination de la perméabilité.

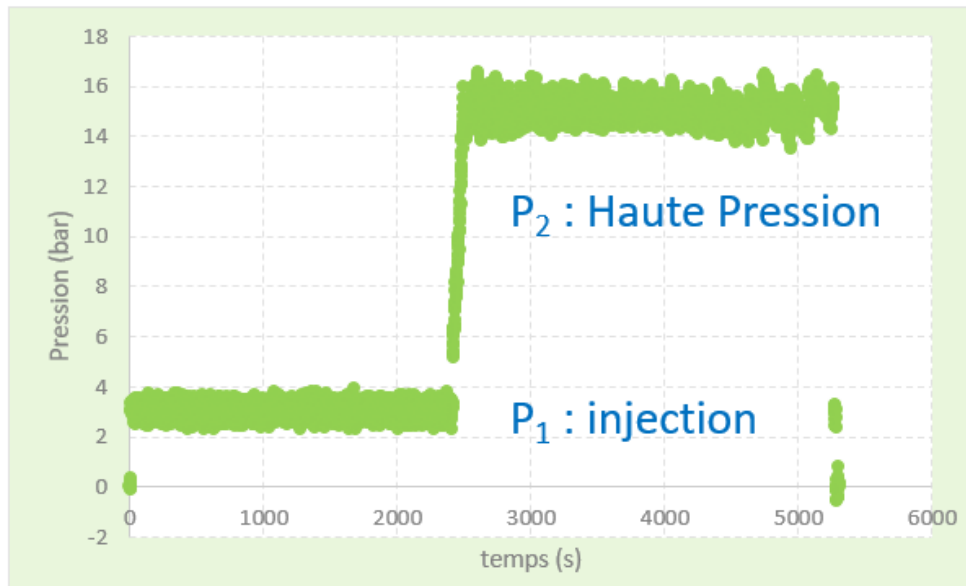


Figure 110. Représentation d'un cycle de pression 3 bars – 15 bars pour la mise en forme d'une suspension de calcite BU30PACAA1.75

#### 4.5.2.1. Impact de la pressurisation à l'eau sur la fabrication des pastilles

Les pastilles fabriquées par cette méthode de pressurisation à l'eau, sont apparues comme incomplètes. La Figure 111 montre l'aspect de la plupart des pastilles obtenues. Elles présentent généralement une cavité dans leur centre, au niveau des dernières couches déposées. Ce creux confirme que pour une méthode utilisant la pressurisation à l'eau, vers la fin du remplissage la consolidation, ne suit plus un remplissage cylindrique uniforme et commence un remplissage de la base vers la partie supérieure de la pastille. Nous avons aussi noté des variations du débit de filtrat, lesquelles ne sont pas cohérentes avec les mesures effectuées auparavant à basse pression, montrant que la quantité de filtrat récupéré n'est pas répétable. Si le volume du filtrat final obtenu ne coïncide pas avec le bilan matière établi pour une concentration de solide supposée constante, la montée en pression à l'eau pourrait être nuisible pour un procédé de mise en forme maîtrisé.



Figure 111. Photographie de deux pastilles fabriquées par la méthode de cycle de pression de la calcite BU30PACAA1.75, un orifice dans le centre de la pastille a été souvent retrouvé

Conscient que cet orifice pouvait provenir de la dilution de la suspension pendant la montée en pression, nous avons décidé d'analyser la concentration de la suspension dans la canalisation à 4 instants représentatifs d'une mise en forme à 10 bars de pression finale, par pressurisation à l'eau. A l'exception du premier échantillon, le prélèvement s'effectue à la sortie de l'injection sans présence de la cellule (prises d'échantillons effectuées à la sortie de l'injection). Nous avons prélevé 1 échantillon de 4 mL à 4 temps différents de la manipulation. Le premier échantillon se prend dans le bac d'alimentation au temps 0, il donne la concentration initiale de la



suspension. Le deuxième échantillon est recueilli à l’instant du démarrage de la pompe, à la montée de la pression (la canalisation est préalablement remplie). Le troisième échantillon se prélève lors de l’arrivée à la consigne de pression et le dernier échantillon à la fin de la manipulation. Chaque échantillon a été pesé avant et après séchage pour le calcul de la concentration volumique. La Figure 112 représente la séquence d’échantillonnage et le tableau associé rapporte les valeurs mesurées de la concentration volumique de solide. Une dilution progressive de la suspension alimentée a donc lieu.

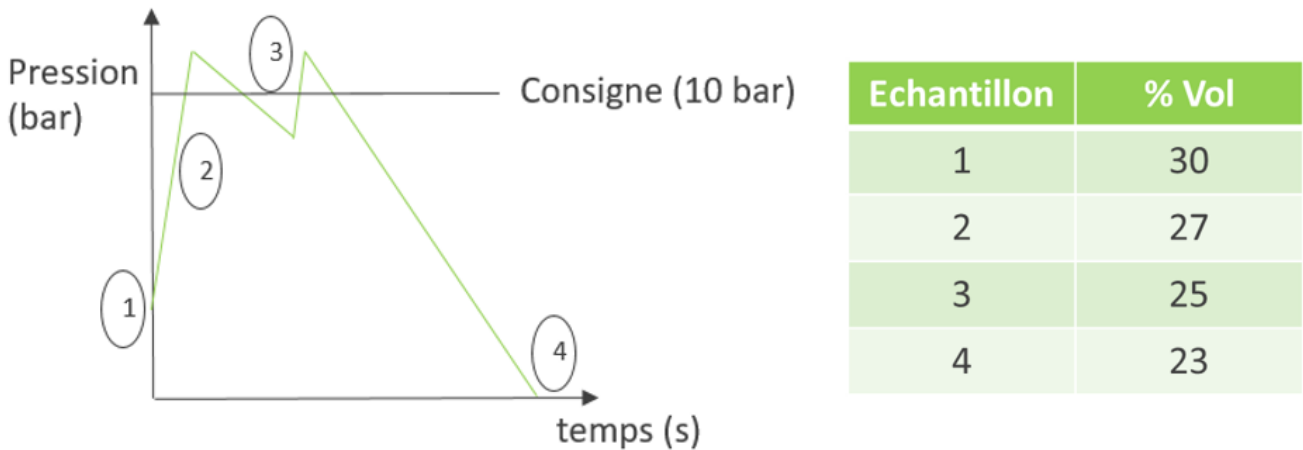


Figure 112. Représentation graphique de la prise d’échantillons à différents temps de la manipulation pour l’analyse d’une possible dilution pour une méthode de mise en forme par cycle de pression

#### 4.5.2.2. Calcul d’une perméabilité moyenne pour un gâteau construit à deux niveaux de pression

Malgré les problèmes rencontrés lors de la mise en forme, nous avons réussi à fabriquer certaines pastilles en augmentant la durée de mise sous pression (2 fois ou 3 fois supérieure à celle de la mise en forme à basse pression). Pour ce cas de pressurisation à l’eau nous avons aussi suivi le volume du filtrat, celui-ci devait être supérieur à celui attendu par bilan matière, à cause de la dilution du milieu. Les valeurs du volume filtrat final changent d’une manipulation à l’autre (non-répétabilité).

Pour pouvoir caractériser la perméabilité de ces pastilles fabriquées sous haute pression, nous supposons que la structure du gâteau construit à  $P_1$  (basse pression ; perméabilité  $k_1$ ), n’est pas altérée par la construction d’un gâteau de perméabilité  $k_2$  à une pression de  $P_2$  (haute pression). Ceci signifie que le volume poreux des premières couches n’évolue pas tout au long de la construction totale du gâteau.

Reprenons l’Équation 139 de la loi de Darcy en géométrie radiale et considérons deux couches de milieu poreux (1 et 2) ayant chacune leurs perméabilités respectives  $k_1$  et  $k_2$ . La première couche se construit à une perte de charge connue  $\Delta P_1$  et son épaisseur va du rayon interne de la cellule  $R$  jusqu’à un rayon de solide  $r_{s1}$ . Entre  $r_{s1}$  et  $r_{s2}$  (ce dernier étant proche de zéro), un gâteau de perméabilité  $k_2$  a été construit à une perte de charge  $\Delta P_2$ . Notons que  $\Delta P_2$  n’est pas connue :

$$\left. \frac{dV_L}{dt} \right|_{\text{couche 1}} \frac{1}{2\pi h} \ln \frac{R}{r_{s1}(t)} = \frac{k_1}{\mu} \Delta P_1$$

Équation 149

$$\left. \frac{dV_L}{dt} \right|_{\text{couche 2}} \frac{1}{2\pi h} \ln \frac{r_{s1}(t)}{r_{s2}(t)} = \frac{k_2}{\mu} \Delta P_2$$

Équation 150

Considérons aussi un milieu poreux, équivalent à la somme de deux milieux poreux 1 et 2 précédemment mentionnés. Entre  $R$  et  $r_{s2}$  existe une perte de charge  $\Delta P_G$  qui permet la construction d'un gâteau de perméabilité globale  $k_G$  :

$$\left. \frac{dV_L}{dt} \right|_{\text{gâteau complet}} = \frac{1}{2\pi h} \ln \frac{R}{r_{s2}(t)} = \frac{k_G}{\mu} \Delta P_G$$

Équation 151

Lors de la construction du gâteau, il n'y a pas d'accumulation de liquide dans les couches, le débit est donc égal dans tous les milieux poreux :

$$\left. \frac{dV_L}{dt} \right|_{\text{couche 1}} = \left. \frac{dV_L}{dt} \right|_{\text{couche 2}} = \left. \frac{dV_L}{dt} \right|_{\text{gâteau complet}}$$

Équation 152

En revanche, la force motrice globale  $\Delta P_G$  est la somme des pertes de charge dans chaque couche :

$$\Delta P_G = \Delta P_1 + \Delta P_2$$

Équation 153

En rapportant dans l'Équation 154 les termes de perte de charge des Équation 149, Équation 150 et Équation 151, et en appliquant l'égalité des débits, l'Équation 153 dévient :

$$\frac{\ln \frac{R}{r_{s2}(t)}}{k_G} = \frac{\ln \frac{R}{r_{s1}(t)}}{k_1} + \frac{\ln \frac{r_{s1}(t)}{r_{s2}(t)}}{k_2}$$

Équation 154

Comme expliqué dans la section 4.2 par la connaissance du débit instantané du filtrat, il est possible de calculer un rayon de solide  $r_s(t)$  par bilan matière, puis une perméabilité  $k_G$ . A bas niveau de pression, il n'y a qu'une seule couche donc  $r_{s2}$  est égal à  $r_{s1}$  et  $k_G$  à  $k_1$ . A haute pression,  $r_{s2}$  et  $k_G$  sont calculés de la même façon. En appliquant l'Équation 154, il est possible de calculer une perméabilité  $k_2$  qui représente la perméabilité des couches construites lors de une mise à haute pression par pressurisation à l'eau.

A haute pression, nous continuons d'observer une légère évolution de la perméabilité en fonction du remplissage. Nous gardons le critère de 20% et 80% de remplissage proposé dans la section 4.2, pour calculer les valeurs moyennes de  $k_1$  et  $k_G$ . La perméabilité  $k_1$  a donc une valeur moyenne comprise entre le TR<sub>20%</sub> et le TR<sub>transition</sub> (le terme transition représente l'instant du passage de  $P_1$  à  $P_2$ ). La perméabilité  $k_G$  est à une valeur moyenne pour le gâteau soumis à haute pression  $\Delta P_G$ , c'est-à-dire entre le TR<sub>20%</sub> et TR<sub>80%</sub>. Une différence importante entre les trois valeurs de perméabilité déterminées impliquerait ainsi une évolution de perméabilité entre les deux milieux poreux. La Figure 113 schématise cette proposition pour la détermination de la perméabilité de deux couches constituant le gâteau final.

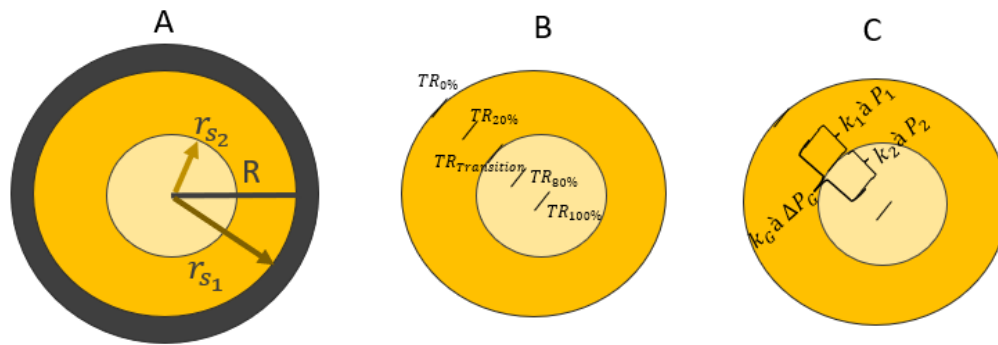


Figure 113. Schématisation de la proposition de calcul de perméabilité moyenne pour les mesures à deux niveaux de pression. A : Dessin de deux rayons de solides qui représentent les deux couches construites à une perte de charge différente. B : Représentation des taux de remplissage TR à différents moments de la mise en forme. C : Proposition de mesure de la perméabilité  $k_1$  allant du  $TR_{20\%}$  au  $TR_{transition}$  et de la perméabilité  $k_2$  allant de  $TR_{transition}$  à  $TR_{80\%}$ .

Le Tableau 22 présente les valeurs de perméabilité  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_G$  des gâteaux construits avec les deux niveaux de pression. Les valeurs de perméabilité  $k$  obtenues pour les essais à basse pression (présentés en section 4.4.2) sont aussi recalculées pour des taux de remplissage entre le  $TR_{20\%}$  et le  $TR_{transition}$  et présentées dans Tableau 22 pour pouvoir analyser la valeur de  $k_1$ .

Tableau 22. Récapitulatif des valeurs de perméabilité ( $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_G$ ) déterminées pour des gâteaux construits –à deux niveaux différents de pressions, pour une suspension de calcite BU30PACAA1.75 – Comparaison aux valeurs de perméabilité  $k$  de gâteau construit à basse pression.

$P_1$ (bar)	$P_2$ (bar)	Gain de pression (bar)	$k$ à $P_1$ et avant $TR_{transition}$ ( $m^2$ )	$k_1$ ( $m^2$ )	$k_2$ ( $m^2$ )	$k_G$ ( $m^2$ )
2	5	3	$1,2 \pm 0,2 * 10^{-15}$	$1,6 \pm 0,2 * 10^{-15}$	$5,5 \pm 4,1 * 10^{-16}$	$1,4 \pm 0,3 * 10^{-15}$
2	10	8	$1,3 \pm 0,3 * 10^{-15}$	$1,1 \pm 0,3 * 10^{-16}$	$5,3 \pm 5,9 * 10^{-17}$	$7,6 \pm 3,0 * 10^{-17}$
5	10	5	$1,2 \pm 0,3 * 10^{-16}$	$1,7 \pm 0,4 * 10^{-16}$	$1,7 \pm 1,0 * 10^{-16}$	$1,6 \pm 0,2 * 10^{-16}$
3	15	12	$5,8 \pm 6,0 * 10^{-16}$	$3,5 \pm 1,7 * 10^{-17}$	$5,9 \pm 1,3 * 10^{-17}$	$5,1 \pm 0,6 * 10^{-17}$
3	25	22	$6,3 \pm 2,1 * 10^{-16}$	$6,2 \pm 3,0 * 10^{-17}$	$2,6 \pm 3,5 * 10^{-17}$	$4,3 \pm 4,2 * 10^{-17}$
5	25	20	$1,7 \pm 1,0 * 10^{-15}$	$7,3 \pm 3,5 * 10^{-17}$	$1,6 \pm 0,5 * 10^{-17}$	$3,8 \pm 1,1 * 10^{-17}$

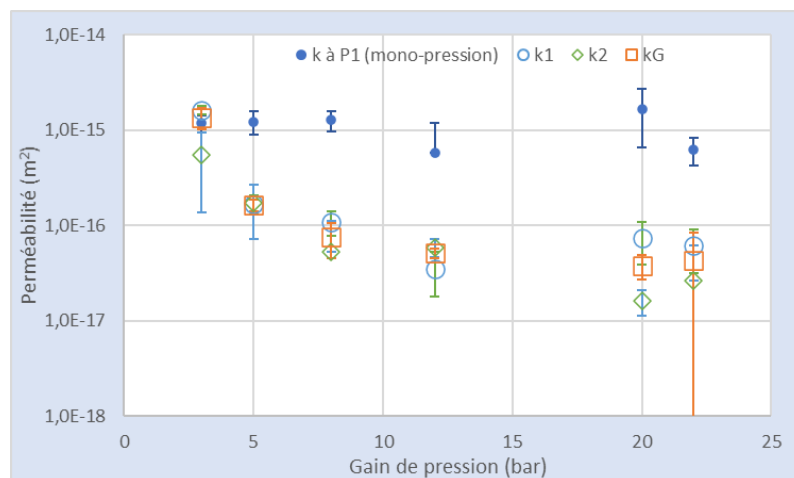


Figure 114. Représentation graphique des valeurs déterminées de perméabilité ( $k_1$  (bleu),  $k_2$  (vert) et  $k_G$  (orange)) pour des gâteaux construits –à deux niveaux de pression différents, pour une suspension de calcite BU30PACAA1.75 – Comparaison aux valeurs de perméabilité  $k$  de gâteau construit à basse pression (bleu foncé).

Nous constatons que les valeurs de  $k_1$  sont la plupart du temps inférieures d'une décade aux valeurs de  $k$ . La raison de cet écart n'est pas identifiée car les matières premières, la formulation, le dispositif expérimental d'alimentation de la suspension à basse pression sont identiques.

Les valeurs de perméabilité à basse pression  $k_1$  et sur la totalité de la pastille  $k_G$  ne sont significativement pas différentes pour ces essais, sauf pour celui pour lequel le gain de pression est de 20 bars. Mais dans ce dernier cas le ratio  $k_1/k_2$  est modéré (4,5). Par conséquent les valeurs calculées  $k_2$  ne diffèrent pas des valeurs de valeurs de  $k_1$  et  $k_G$ . En tenant compte des écarts-types, les valeurs de perméabilité avoisinent  $10^{-16} \text{ m}^2$ . Il n'y a donc pas d'impact d'une hausse du gain de pression.

La Figure 115 présente les valeurs de porosité globale finale, allant entre 0,46 pour un gain de pression de 3 bars, et 0,41 pour un gain de pression 20 bars. Pour rappel la valeur de porosité pour un injection à basse pression (de 1 à 5 bars) des pastilles de BU30PACAA1.75 était proche de 0,41. La Figure 115 présente aussi les valeurs du temps de remplissage des pastilles fabriquées à haute pression et les compare avec les temps de remplissage des crus construits à la pression  $P_1$ .

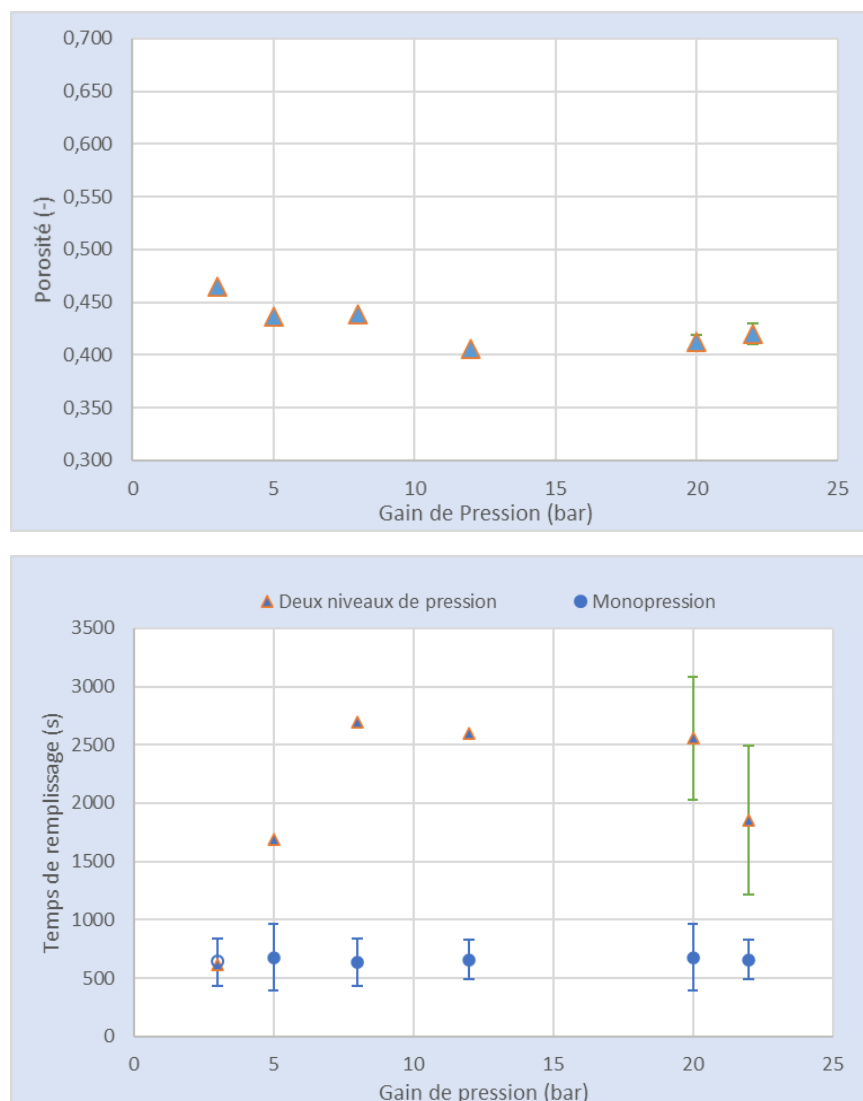


Figure 115. Représentation graphique de la porosité finale et du temps nécessaire pour le remplissage total des crus construits à partir d'une suspension de BU30PACAA1.75 pour des gains de pression différents, causés par deux niveaux de pression différents. Le temps de remplissage pour une injection à un seul niveau de pression est présenté en bleu.

Les valeurs de porosité volumique sont légèrement impactées par le gain de pression. Cependant, l'apport d'un second niveau de pression pour accroître la compacité du cru, n'est pas observé. Le temps de remplissage

nécessaire pour avoir une pastille complète est accru à l'exception de l'essai ou il y a seulement un gain de 3 bars.

Il est possible de remarquer une réduction de perméabilité entraînant une durée beaucoup plus longue de remplissage de la cellule. Dans le même temps, la porosité volumique des crus est similaire à celle mesurée pour les crus obtenus à une seule basse pression. En termes de stratégie, pour cette formulation BU30PACAA1.75 le meilleur compromis entre une durée opératoire raisonnable et une porosité le plus faible possible est la condition de remplissage à une pression unique de 5 bars. Il reste désormais à étudier si ce mode opératoire à deux niveaux de pression est bénéfique sur la résistance mécanique à la rupture de ces crus démoulés (voir section suivante).

Soulignons qu'il conviendrait de reprendre ces essais avec un dispositif mécanique permettant d'alimenter à plus haute pression sans mise en œuvre d'une pressurisation à l'eau, éliminant ainsi le problème d'une dilution progressive de la suspension.

#### 4.6. Caractérisation macroscopique des pastilles fabriquées par coulage sous pression

Dans cette section, nous caractériserons les dernières pastilles fabriquées (sections 4.2, 4.4 et 4.5) par des mesures de contrainte à la rupture (réalisées par un test de compression diamétrale) et de porosité globale. Ces pastilles sont issues du séchage des crus démoulés. Par un regroupement des observations, nous analyserons l'influence des caractéristiques du faciès des particules, de la formulation (concentration volumique de solide, taux du dispersant) et de quelques paramètres du procédé de coulage sous pression (pression d'injection, nature de la membrane et poussage à l'eau à haute pression). Le Tableau 23 présente les conditions de fabrication des pastilles analysées et les regroupe selon 4 facteurs d'analyse. Les deux premiers (faciès et forte concentration) ont été analysés dans une gamme de pression de 1 à 5 bars. Le troisième concerne l'influence de la formulation pour des suspensions fortement concentrées à une pression de 5 bars et le dernier analyse l'influence d'un gain de compression par la mise en haute pression, pour la même suspension concentrée. Signalons que les essais sont faits la plupart du temps en triple, sur des crus obtenus dans les mêmes conditions.

Tableau 23. Récapitulatif des différentes conditions de fabrication pour 4 groupes de pastilles fabriquées

<b>INFLUENCE DU FACIÈS (Pression de coulage de 1 à 5 bar)</b>			
<b>Produit (Faciès)</b>	<b>Conc. en solide (%vol)</b>	<b>Dispersant (%m)</b>	<b>Référence Suspension</b>
BU (Rhomboidre)	1,03	1,75	BU1.03PACAA1.75
OC (Agl. Lamelles)	1,03	Non	OC1.03
CF (Feuillets)	1,03	Non	CF1.03
BU (Rhomboidre)	30	1.75	BU30PACAA1.75
OC (Agl. Lamelles)	30	2	OC30PACAA2.0

<b>INFLUENCE DE LA FORTE CONC. DE SOLIDE ET DE LA MEMBRANE SUPPORT (Pression de coulage de 1 à 5 bar)</b>			
<b>Produit (Faciès)</b>	<b>Conc. en solide (%vol)</b>	<b>Membrane</b>	<b>Référence Suspension</b>
BU (Rhomboidre)	1,03	INOX	BU1.03PACAA1.75
	30	INOX	BU30PACAA1.75

<b>INFLUENCE DE L'AUGMENTATION DE LA CONC. DE SOLIDE ET DE DISPERSANT (Pression de coulage de 5 bar)</b>			
<b>Produit (Faciès)</b>	<b>Conc. en solide (%vol)</b>	<b>Concentration en dispersant (%m)</b>	<b>Référence Suspension</b>
BU (Rhomboidre)	30	4	BU30PACAA4.0
	30	1,75	BU30PACAA1.75
	35	1,75	BU35PACAA1.75
	40	1,75	BU40PACAA1.75
	45	1,75	BU45PACAA1.75

<b>INFLUENCE DU POUSSAGE D'EAU A HAUTE PRESSION (suspension BU à 30%)</b>			
<b>Produit (Faciès)</b>	<b>Pression Injection P1 (bar)</b>	<b>Pression poussage eau P2 (bar)</b>	<b>Référence Suspension</b>
BU (Rhomboidre)	2	5	BU30PACAA1.75-2IN5
	2	10	BU30PACAA1.75-2IN10
	5	10	BU30PACAA1.75-5IN10
	3	15	BU30PACAA1.75-3IN15
	3	25	BU30PACAA1.75-3IN25
	5	25	BU30PACAA1.75-5IN25

#### 4.6.1. Lien entre la méthode de fabrication, les dimensions des pastilles et leur porosité

La mesure des cotes par le profilomètre laser a été remplacée par la méthode de traitement d'images. En effet, le parcours du faisceau du laser sur la pastille pour la mesure de la hauteur ne s'effectue que sur l'axe central de l'échantillon. Les possibles défauts de sous-remplissage ou de perte de matériau vers les côtés ne sont donc pas pris en compte. De même, la mesure du diamètre de la pastille s'effectue à partir d'une observation latérale. Le laser repère les bords de l'échantillon et par un parcours dans l'axe vertical, le logiciel calcule la différence entre chaque bord pour obtenir une valeur de diamètre par niveaux. Ainsi, afin d'analyser des possibles défauts après le démoulage, nous avons utilisé l'équipement d'imagerie avec capture et traitement d'images pour une mesure plus complète des cotes des pastilles.

Suite au démoulage, la pastille peut se déformer progressivement. Deux effets antagonistes sont observés : (i) un gonflement immédiat par relâchement élastique du comprimé au démoulage (ii) un retrait au séchage. L'évaporation de l'humidité résiduelle pourrait provoquer des déformations visibles sur le diamètre et la hauteur. En outre, lors du démoulage, la pièce peut se délaminer à cause d'une forte interaction entre les premières couches constituées et le moule de fabrication.

Ces possibles modifications des dimensions sont quantifiées au moyen d'un rapport des deux dimensions principales de la pastille, diamètre et hauteur. Les dimensions théoriques ( $D_{théo}$ ,  $H_{théo}$ ) correspondent aux dimensions de la pastille ayant complètement remplie la cellule et les dimensions réelles ( $D_{réel}$ ,  $H_{réelle}$ ) sont celles mesurées par traitement d'image après démoulage. Les deux ratios adimensionnels considérés sont les suivants :

$$\frac{D_{théo}}{D_{réel}} \text{ et } \frac{H_{théo}}{H_{réelle}}$$

Les valeurs obtenues des ratios pour la plupart des pastilles sont proches de l'unité. L'influence du démoulage et de la déformation graduelle lors du séchage est négligeable. De plus la différence entre les diamètres maximal et minimal est calculée. Elle demeure faible dans cette étude, ce critère ne sera donc pas discuté par la suite.

Nous avons remarqué que pour certaines conditions de fabrication (cas d'oxalate de cérium), la mesure rigoureuse des cotes est importante pour le calcul de la porosité globale. En effet lorsque la pression de mise en forme est faible ou la suspension est très diluée, le cru fabriqué a tendance à se déformer de manière plus importante. Les cotes réelles de la pastille démoulée seront présentées dorénavant pour le calcul de la porosité volumique des pastilles. Un effort de mesure des cotes réelles semble judicieux car ces dimensions finales caractériseront la pastille juste avant de subir le traitement thermique dans le procédé industriel visé.

#### 4.6.2. Lien entre la méthode de fabrication, la résistance mécanique et la porosité globale des pastilles

Le test de compression diamétrale (encore dénommé test brésilien) est utilisé pour l'évaluation de la résistance mécanique des pastilles. Une explication de la mesure est proposée dans cette section afin de mieux comprendre le lien entre les interactions interparticulaires locales et le comportement global du cru.

#### 4.6.2.1. Test brésilien et analyse des contraintes en compression diamétrale

En raison de l'hétérogénéité du milieu, la méthode élémentaire de résistance des matériaux par compression est insuffisante pour fournir des informations satisfaisantes concernant la répartition des contraintes dans un milieu poreux. Le renseignement sur l'évolution des contraintes locales, de la charge vers la zone d'appui et à travers les fractures n'est également pas simple. Cette irrégularité du milieu accroît la difficulté d'une mesure quantitative, lors des tests de résistance mécanique de dureté, quand l'éprouvette est constituée d'un matériau fragile. La proposition de Timoshenko et Goodier (Timoshenko and Goodier 1970) est d'assimiler la contrainte d'une rupture par traction uniaxiale à celle d'une compression diamétrale (cf. 2.4.3).

La Figure 116 représente un exemple de courbe de contrainte/déformation jusqu'à la rupture, obtenue sur une de nos pastilles. Au cours d'un essai de compression diamétrale, on identifie pour la plupart des matériaux, un comportement linéaire de l'effort au cours de la déformation. Le comportement reste linéaire lorsque le niveau de déformation reste faible, jusqu'à atteindre une contrainte maximale. Cette dernière est la contrainte de rupture, qui a été choisie pour être notre indice de résistance mécanique de l'échantillon. Nous pouvons remarquer aussi un temps mort de mesure lié au glissement par la mise en contact des plateaux de compression avec l'échantillon.

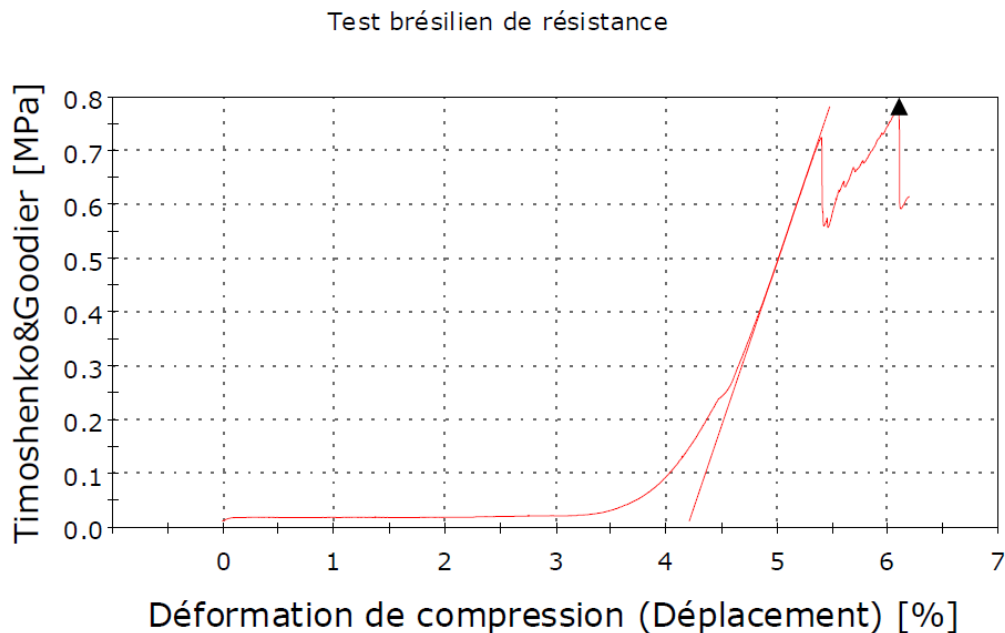


Figure 116. Représentation graphique de la contrainte mécanique appliquée en fonction de la déformation sur un cru provenant d'une pastille BU30PACAA1.75(3), pour la détermination de résistance mécanique (test de rupture diamétrale).

Sur la Figure 117 et la Figure 118, il est possible de noter l'utilisation de baguettes en bois pour réduire la surface de support, condition de mesure expliquée dans la section 2.4.3. Nous pouvons remarquer que la rupture de la pastille n'est pas nette. En effet, lorsque l'endommagement du matériau est très localisé, la rupture présente généralement un caractère fragile. En revanche lorsque l'endommagement est diffus (rupture par naissance et coalescence de multiples défauts) la rupture présente alors plutôt un caractère pseudo-plastique créé par une succession de ruptures fragiles locales. Cette caractéristique est représentée par la fin de la courbe de la Figure 116 et confirmée par l'observation finale de l'éprouvette suite à sa compression (cf. Figure 118).



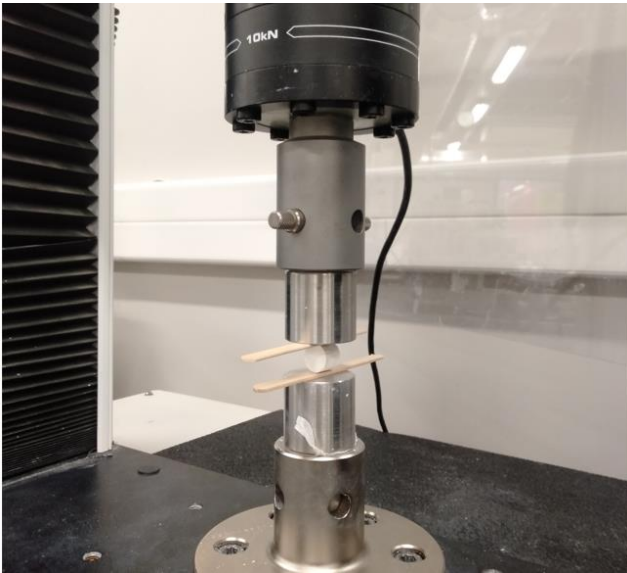


Figure 117. Appréciation initiale du test brésilien. Focus sur la disposition de l'éprouvette dans la machine de compression. Pastille provenant du BU30PACAA1.75(3)

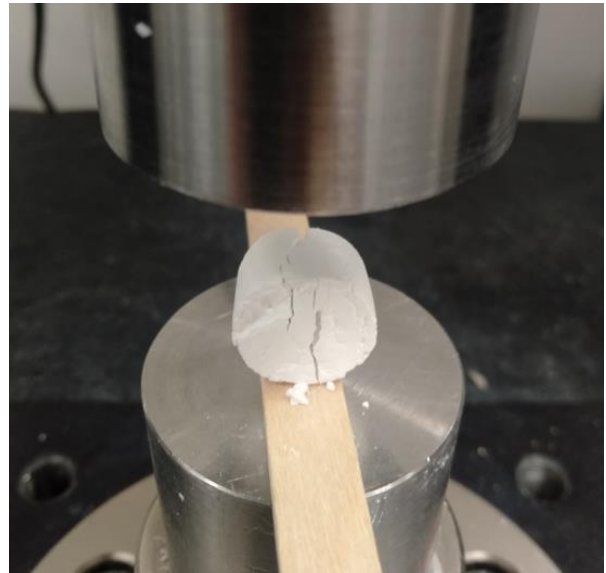


Figure 118. Appréciation finale du test brésilien. Focus sur la l'état de la rupture de l'éprouvette après compression. Pastille provenant du BU30PACAA1.75(3)

#### 4.6.2.2. Analyse des caractéristiques macroscopiques des pastilles fabriquées

D'un point de vue microscopique, il existe des interactions entre chaque particule constituant la pastille fabriquée. Ces interactions définissent la tenue mécanique du milieu granulaire qui doit être acceptable pour un transport entre la machine de coulage sous pression et les fours de traitement thermique finaux. Quand la suspension a été formulée avec un adjuvant polymérique, il existe aussi des interactions physico-chimiques entre les particules et cet adjuvant, ce qui peut créer un réseau granulaire plus résistant dû à l'effet liant de ce polymère additionné. Ainsi, un accroissement de la tenue mécanique peut résulter (i) d'une compacité augmentée en raison d'une meilleure dispersion particulaire lors de la phase de coulage (par effet pression et/ou par effet dispersion), (ii) d'un effet d'adhésion surfacique du fait d'une présence entre les grains d'interactions collantes créées par cet adjuvant organique.

#### Influence du faciès (suspensions diluées et concentrées) pour une gamme basse de pression d'injection :

La Figure 119 présente l'évolution de la contrainte de rupture diamétrale et de la porosité globale du cru, en fonction de la pression d'injection pour 3 suspensions diluées différentes.

Les points verts et noirs représentent la filtration à basse pression de deux suspensions non traitées avec un dispersant, respectivement l'oxalate de cérium et la calcite feuilletés. Ce sont les seuls faciès qui permettent la construction de crus démoulables sans nécessiter de dispersant. Remarquons qu'il n'y a pas de points verts pour le graphe de rupture mécanique. Cela est dû au fait que, si la tenue mécanique des pastilles d'oxalate de cérium est suffisante pour la mesure des cotes, la pastille se cassait dès le début de la mesure de la compression diamétrale. Les crus de calcite BU nécessitent du dispersant pour pouvoir être mesurés.

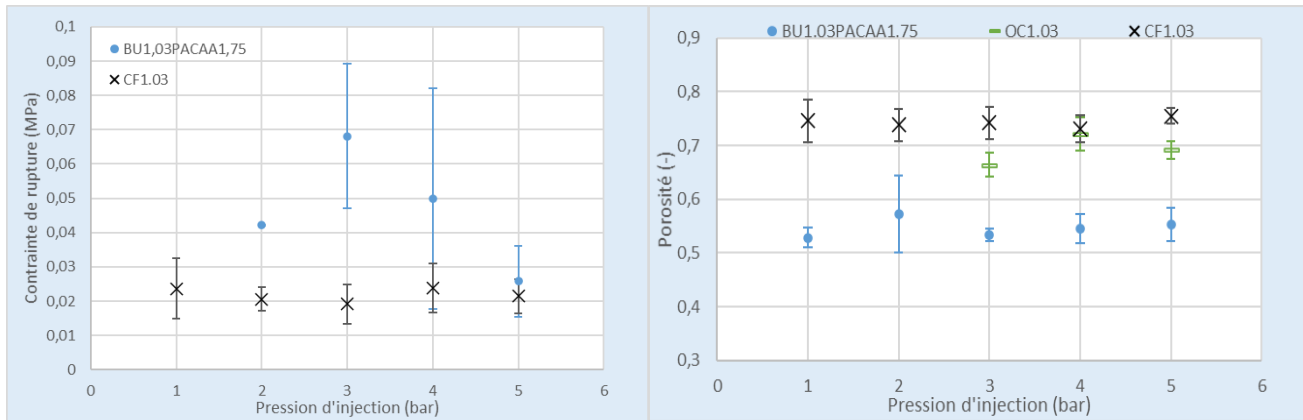


Figure 119. Contrainte à la rupture et porosité de la pastille en fonction de la pression de fabrication, pour des suspensions diluées de calcite BU dispersée (bleu), oxalate de cérium non dispersé (vert) et calcite feuilletés non dispersée (noir).

Nous pouvons remarquer que la porosité globale des crus de calcite BU est notablement inférieure d'un facteur 1,5 à 2 que celle des crus d'oxalate ou de calcite feuilletés. Ce gain en compacité ne permet pas un gain significatif de résistance mécanique.

La pastille de calcite feuilletés présente la plus faible contrainte de rupture. Cette valeur de 0,02 MPa peut être la valeur minimale de contrainte de rupture pour transporter les pastilles manuellement d'un four à l'autre. Au-delà de cette valeur, une résistance plus importante permettrait d'envisager un transport mécanique/automatique sans endommager les crus.

Le Tableau 24 présente les valeurs de résistance mécanique et de porosité pour deux suspensions de faciès différents (calcite et oxalate de cérium), concentrées au même taux de charge de 30% volumique et dispersées avec le même dispersant au taux optimal de dispersion.

Tableau 24. Porosité et contrainte à la rupture et porosité de la pastille, pour deux suspensions concentrées à 30%, dispersées avec l'adjuvant PACCA et fabriquées à 5 bars de pression

Référence Suspension	Rup. Moyenne (MPa)	écart-type (MPa)	Porosité (-)	écart-type (-)
BU30PACAA1.75	0,811	0,082	0,431	0,016
OC30PACAA2.0	0,029	0,015	0,671	0,070

Nous pouvons remarquer que pour la calcite BU, la contrainte de rupture est environ 28 fois supérieure et que la porosité est réduite d'un facteur 1,5. Pour ce cas de suspension concentrée, les particules symétriques de calcite BU (circularité et rapport d'aspect proches de l'unité), semble influencer le réarrangement des particules, permettant une augmentation de la compacité du cru. Une des conséquences est probablement l'augmentation de la résistance mécanique du cru. Ainsi ce faciès cubique est préférable pour l'obtention d'une pastille plus résistante aux contraintes mécaniques plutôt que le faciès d'agglomérats lamellaires d'oxalate de cérium.

Influence d'une forte augmentation du taux de charge pour une gamme de basse pression d'injection :

La Figure 120 présente l'influence, pour des pressions d'injection de 1 à 5 bars, du taux de charge pour des pastilles qui ont été fabriquées à partir de suspensions diluées et concentrées (1,03% et 30% de taux de solide).

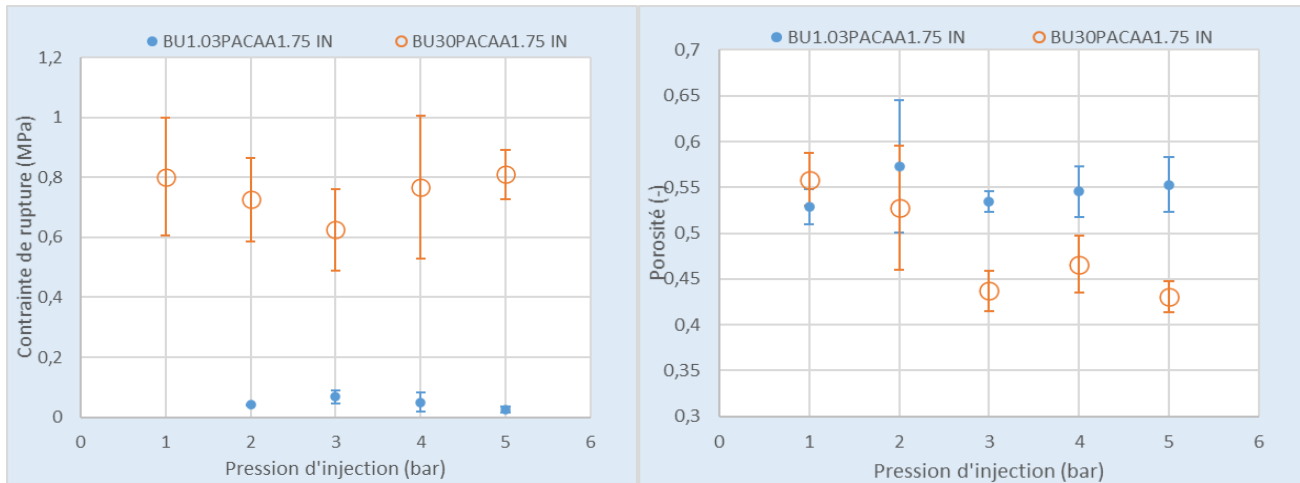


Figure 120. Contrainte à la rupture et porosité de la pastille en fonction de la pression de fabrication, pour trois modes de fabrication : BU1.03PACAA1.75 sur support INOX (bleu), BU30PACAA1.75 support INOX (orange).

La contrainte à la rupture est accrue d'un facteur 10 pour des pastilles issues de suspensions concentrées. L'accroissement du taux de charge se traduit aussi par une diminution de la valeur de porosité d'au moins 0,05 (10% de réduction relative), compte tenu des barres d'incertitude. C'est cette augmentation de compacité qui permet ce gain significatif en résistance à la rupture. Le fait d'augmenter la pression d'injection, n'influence pas la contrainte à la rupture, mais il semble augmenter la compaction granulaire. L'effet de premier ordre sur la contrainte à la rupture provient de cet accroissement de taux de charge dans la suspension.

Influence du taux de charge volumique de solide en suspension concentrée :

La Figure 121 présente l'évolution de la contrainte à la rupture et de la porosité globale du cru en fonction des taux de charge en solide considérés en suspension concentrée. Une seule pression d'injection est retenue (5 bars). Les points marrons rassemblent les essais dont le taux de charge varie de 30% à 45% pour une suspension dispersée avec 1,75% de dispersant. Le point jaune correspond à une suspension à 30% de taux de charge mais dispersée avec 4 % de dispersant (BU30PACAA4.0).

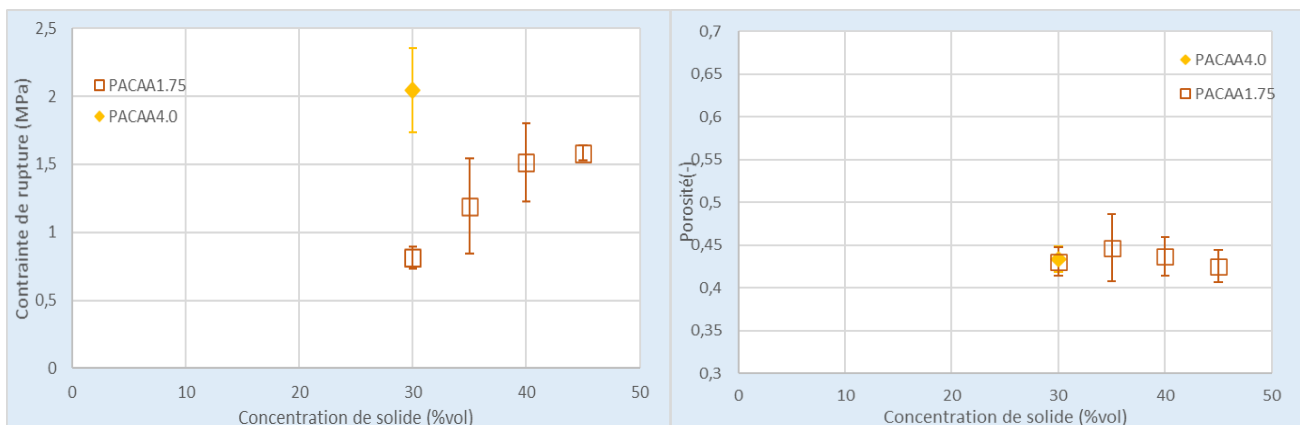


Figure 121. Contrainte de rupture et porosité de la pastille en fonction de la concentration volumique de solide dans la suspension, pour des suspensions diluées de calcite BU dispersée à 1.75% (marron) et une suspension de calcite BU dispersée à 4% (jaune), coulées à 5 bars de pression

Nous pouvons remarquer que l'augmentation progressive du taux de solide de 30% à 45% s'accompagne d'une augmentation de la contrainte à la rupture d'au plus d'un facteur 2, jusqu'à un palier d'environ 1.5 MPa pour un taux de charge supérieur ou égal à 40% (en accord avec le palier de perméabilité observé dans la section 4.4.3). D'un point de vue tenue mécanique du cru, il n'y a pas d'intérêt à charger la suspension au-delà de 40%. Cette

amélioration de la résistance du cru grâce à l'augmentation de la fraction volumique de solide, est peu visible sur la réduction de la porosité du cru.

En ce qui concerne l'augmentation du taux du dispersant à 4% volumique, nous pouvons noter que la résistance à la rupture est à peu-près doublée. En revanche notons que la valeur de la porosité demeure inchangée. Ainsi cette augmentation est liée à l'effet liant causé par la présence plus importante de polymère à la surface des particules. Rappelons aussi qu'une teneur élevée en dispersant s'accompagne d'un allongement de la durée de coulage sous pression. Il y a donc un compromis à trouver entre résistance de la pastille et la productivité de sa fabrication.

#### Influence d'un gain de pression (cas de 6 niveaux de pressions différents) :

Dans cette section nous analysons l'influence d'une haute pression de mise en forme pour une même suspension, la calcite BU30PACAA1.75. Afin de normaliser l'analyse de l'influence de l'augmentation de la pression finale de mise en forme, nous avons calculé un gain de compression. Ce gain de compression est la différence entre la pression par pressurisation à l'eau et la pression initiale d'injection de la suspension dans le moule. Ainsi, le gain de compression minimal est celui de BU30PACAA1,75-2IN5 (3 bars) et le gain de compression maximal est celui de BU30PACAA1,75-3IN25 (22 bars).

La Figure 122 présente la contrainte à la rupture et la porosité globale pour des crus construits à 6 niveaux de pression, toujours obtenus avec un taux de charge en solide de 30% volumique. Le point orange représente la mesure de mise en forme à 5 bars de la suspensions BU30PACA1.75 (sans gain de pression), pour faire un repère par rapport à la seule injection à basse pression.

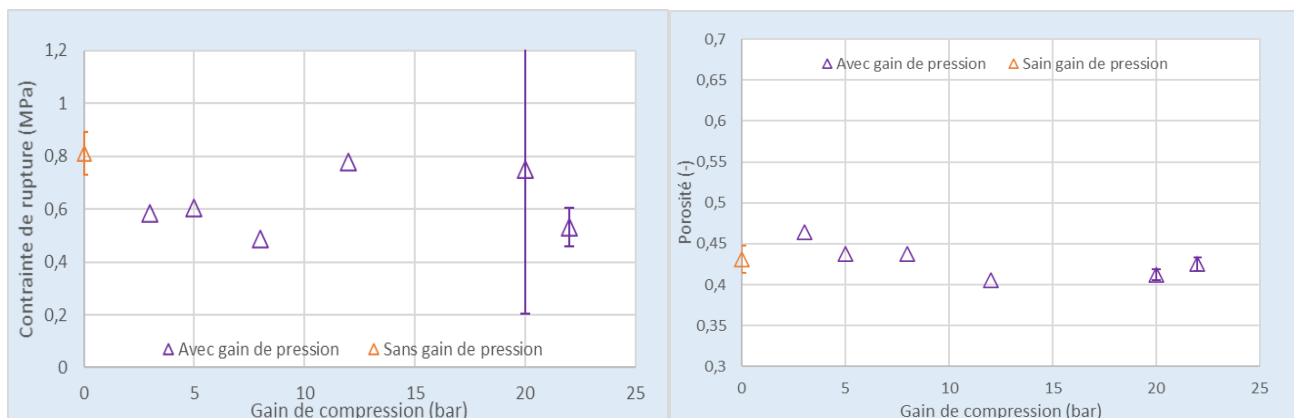


Figure 122. Contrainte à la rupture et porosité de la pastille en fonction du gain de compression, pour des suspensions de BU30PACAA1.75 traités à 6 niveaux de pression différents

Le gain de compression lors de la mise en forme n'apporte pas de gain significatif de résistance à la rupture, ni ne réduit la porosité du cru. Cette pressurisation finale par le pompage d'eau à haute pression ne permet pas une meilleure compaction des grains. Le réarrangement espéré au sein du cru n'a pas eu lieu. Cette étape supplémentaire dans le procédé de coulage ne présente pas d'intérêt pour cette suspension de BU concentrée et formulée.

## 4.7. Conclusion

Le développement et la fiabilisation du pilote conçu dans le cadre de ces travaux a été réalisée par étapes. Dans un premier temps, une simple injection directe utilisant 3 types de suspensions différentes a été réalisée. Suite à cette première étape de faisabilité de fabrication de pastilles par ce pilote, une étude la séparation solide-liquide sur des suspensions non-formulées a permis de comprendre l'évolution de la perméabilité en fonction du remplissage dans la chambre de coulage radiale. Ensuite l'étape de formulation en photo-centrifugeuse et en rhéologie a permis d'investiguer l'influence du faciès des particules et de proposer les meilleures conditions pour la mise en forme dans le pilote. Nous avons remarqué une influence de la formulation et du mode d'injection sur la répétabilité de la mise en forme.

Dans le cadre du développement technologique de ce procédé de coulage sous pression et en prenant en compte qu'il y a peu d'informations dans la littérature actuelle pour le coulage sous pression dans notre gamme de taille de particule ( $>10\mu\text{m}$ ), nous avons analysé les résultats de porosité réelle du cru et de résistance à la rupture, en vue d'une première analyse paramétrique. Ainsi, sur la base des résultats obtenus dans cette section de caractérisations macroscopiques de pastilles et en rapport aux analyses effectuées pour les sections 4.2 à 4.5 de fabrication, les conditions optimales préconisées pour notre procédé de production de pastilles par coulage sous pression à partir d'une suspension de particules microniques sont :

1. Utilisation de particules symétriques, circularité et rapport d'aspect proche de l'unité,
2. Utilisation d'une concentration minimale de dispersant stérique (sans nuire à la dispersion particulaire lors du coulage),
3. Utilisation de suspensions plutôt moyennement concentrées, au-delà de 40% volumique du taux de solide, aucun gain est retrouvé.
4. Coulage sous pression à 5 bars de pression. Pour des pressions inférieures le temps de remplissage limitera la productivité du coulage et les pressions supérieures par injection directe (section 4.1.3.2) et par pressurisation à l'eau (section 4.5.2.2) ne semblent pas bénéfiques pour la consistance du cru. Le recours à une autre conception pour la mise sous pression au-delà de 5 bars pourrait nuancer cette conclusion.

L'étape suivante est de prolonger cette étude à d'autres suspensions formulées de particules microniques pouvant représenter des combustibles nucléaires recyclés, afin de confirmer ces conclusions obtenues avec la calcite BioUltra (BU).

# Conclusion générale et perspectives



## 5. Conclusion générale et perspectives

Le projet de recherche a pour but d'évaluer la simplification du procédé actuel de refabrication de pastilles de combustible nucléaire, au moyen d'une voie liquide en fin de chaîne de traitement, dite « voie ultra-directe » permettant de limiter les étapes en voie poudre divisée. Le principe est de coupler la séparation solide-liquide des actinides co-précipités avec leur mise en forme en cru (pastille humide). Ce cru après séchage doit être démoulable et manipulable pour les étapes aval de traitement thermique.

Cette thèse exploratoire a pour objectif général d'évaluer la faisabilité de réaliser le coulage sous pression de suspensions de « solides modèles », constituées de particules microniques ( $>10\mu\text{m}$ ) et simulant les poudres d'actinides issues des différentes voies de synthèse explorées au CEA. L'approche choisie consiste à identifier les principales caractéristiques de la suspension permettant (i) le transport de celle-ci vers la cellule de coulage (ii) sa filtrabilité et son éventuelle consolidation lors de la fabrication du cru (iii) le démoulage du cru et la manipulation de celui-ci sous forme de pastille sèche. Les caractéristiques de la suspension sont en grande partie liées à la distribution granulométrique et au faciès des particules d'une part, à l'état dispersé et stabilisé de celles-ci d'autre part. Il convient d'identifier les relations entre ces caractéristiques et la faisabilité d'un coulage sous pression pour la production d'un cru de qualité satisfaisante.

Cette thèse s'est concentrée en priorité sur la séparation solide-liquide car elle est au cœur du coulage sous pression. Bien évidemment les aspects de dispersion et de stabilité des suspensions ont été étudiés pour la réalisation des essais, dès lors que la concentration particulaire était significative. La tenue mécanique de la pastille obtenue a aussi été évaluée pour statuer sur la faisabilité de cette voie ultra directe.

Les grandes étapes de ce travail ont consisté à :

- Sélectionner et caractériser des particules modèles de distribution granulométrique et de faciès différents qui puissent être représentatives des différents types de poudre d'actinides pouvant être générés dans un procédé de recyclage du combustible et utilisés en refabrication. Cinq systèmes modèles, de propriétés chimiques et physiques ont été sélectionnés : 3 poudres de carbonate (Calcite BioXtra (BX) cubique, Calcite en feuillet, Aragonite en bâtonnet), 1 poudre d'oxyde (granulats sphéroïdaux de rutile) et 1 poudre d'oxalate (agglomérats de particules lamellaires d'Oxalate de Cérium), auxquels deux autres systèmes ont été ajoutés en cours d'étude (Calcite rhomboédrique BioUltra (BU) et Aragonite bâtonnets fins) ;
- Réaliser des études de séparation solide-liquide en géométrie axiale dans deux dispositifs de laboratoire, disponibles dès la première partie de thèse :
  - Une cellule de compression-perméabilité CP pour laquelle on fait s'écouler la phase liquide de la suspension à travers un gâteau des particules solides modèles, formé au préalable par décantation et soumis à une compression mécanique constante. Dans cette configuration, le lit poreux est quasi statique (la modification de ses propriétés se fait, le cas échéant, sur un temps très long par rapport à la mesure, i.e. de plusieurs heures). L'intérêt est (i) de mesurer directement une perméabilité quand le régime d'écoulement permanent est atteint, (ii) de qualifier la compressibilité du lit de particules ;
  - Une cellule de filtration miniaturisée FPT pour laquelle la filtration consiste à faire s'écouler la suspension (liquide + particules) sur une membrane arrêtant les particules, sur laquelle se construit progressivement le gâteau. Les mesures, réalisées cette fois en dynamique, permettent de déterminer une résistance du gâteau de particules, supposé incompressible. A noter que ce dispositif ne tolère que des suspensions peu concentrées ( $< 10\%$  vol de particule) ;
- Concevoir, fabriquer et réaliser un pilote de coulage sous pression comprenant :
  - Une cellule de mise en forme alimentée en position haute, dans laquelle une filtration radiale est réalisée, permettant la construction la plus uniforme possible du gâteau (encore appelé « cru » dans le domaine du coulage) et permettant un démoulage satisfaisant de ce dernier ;



- Un circuit d'alimentation de suspension diluée (1% vol) à concentrée (30 à 45% vol), avec un mode opératoire d'alimentation (i) à basse pression (1 à 5 bars) (ii) à basse pression suivi d'un palier de pressurisation supplémentaire de 3 à 20 bars ;
- Mener des études de filtration radiale avec les suspensions diluées des 7 systèmes modèles, puis, pour deux d'entre eux, avec des suspensions concentrées en particules et préalablement stabilisées ;
- Enfin, mener des caractérisations de la résistance mécanique et de la porosité des pastilles issues des crus séchés.

Les principaux points que nous retenons des études de séparation solide-liquide en mode axial dans les dispositifs CP et FPT et radial en cellule de coulage sous pression sont :

- La difficulté de mise en œuvre de la cellule CP, nécessitant au cas par cas l'optimisation des conditions opératoires afin d'obtenir des essais reproductibles. L'obtention du régime permanent nécessite un temps de compression mécanique initial plus ou moins long selon les solides considérés, ce qui nous questionne vis-à-vis de certaines études dans la littérature qui n'explicitent pas précisément ce point ;
- Les mesures en CP révèlent que, des distributions de tailles et de faciès, c'est la première qui influe au premier ordre sur la perméabilité d'un gâteau formé. i) Quel que soit le faciès particulaire étudié et pour des gammes de tailles microniques, la perméabilité augmente avec la polydispersité (i.e. largeur de la distribution granulométrique). ii) A l'inverse, pour des gammes de taille granulométrique équivalentes, les résultats ne mettent pas en évidence de lien direct entre le rapport d'aspect des particules (i.e ; le caractère symétrique du faciès) et la perméabilité. Ce résultat observé sur la mesure de perméabilité en cellule CP est corroboré par les mesures de la résistance spécifique en cellule FPT ;
- Le mode opératoire mis en œuvre (perméation versus filtration) influe fortement sur l'aptitude du lit de particules à se laisser traverser par le liquide. Les gâteaux formés en continu dans la cellule FPT présentent une résistance spécifique plus faible que celle des gâteaux de même particules, préalablement constitués et comprimés dans la cellule CP. Ceci traduit une structure différente des gâteaux, vraisemblablement lié à la dynamique d'arrangement des particules lors de la création dynamique (FTP) ou de la compression lente (CP) du gâteau. De plus un comportement incompressible (gamme de 1 à 5 bars) est toujours observé en cellule FPT, ce qui n'est pas systématiquement le cas en cellule CP, ce qui confirme que c'est bien la structure du gâteau formé et son évolution au cours du temps qui diffèrent. Sur ce point (compressibilité) des comportements bien distincts sont mis en évidence en fonction du faciès des particules : les gâteaux construits à partir de particules polydispersées présentant des faciès symétriques (cubes, sphères, petits bâtonnets) ont un comportement compressible, ce qui n'est pas le cas pour les gâteaux de particules de faciès plus complexes tels que les feuilletés et des agglomérats de lamelles ;
- Deux approches proposées dans la littérature ont été considérées pour tenter de réconcilier les mesures « quasi statiques » (faites en cellule CP) et « dynamiques » (en FPT). La première est basée sur la théorie conventionnelle de la filtration (Teoh, Tan et al. 2006), la seconde sur la mécanique des milieux granulaires (Buscall and White 1987). Pour les 5 systèmes particuliers testés, les résultats sont non conclusifs ;
- Les perméabilités des gâteaux obtenus en filtration radiale (en cellule de coulage) sont cohérentes avec celles des gâteaux construits en filtration axiale (en cellule FPT) pour les mêmes suspensions diluées. Cependant, les valeurs de perméabilité sont systématiquement plus faibles en filtration radiale qu'en filtration axiale et à l'instar de celles mesurées en perméation sous compression dans la cellule CP, ce qui témoigne à nouveau de l'influence des conditions opératoires sur l'arrangement des particules au sein du gâteau. Le caractère incompressible des gâteaux, observé en filtration axiale, indépendamment du faciès des particules de départ, est en revanche retrouvé en filtration radiale ;
- L'étude de la filtration de suspensions concentrées n'a été possible qu'en filtration radiale, sur la cellule de coulage sous pression. Elle a nécessité une stabilisation au préalable des suspensions par l'ajout d'un

adjuvant polymérique et a donc été limitée à 1 seul des systèmes modèles. La perméabilité des gâteaux diminue avec la pression. Ce comportement compressible en filtration est pour la première fois observé dans la plage de 1 à 5 bars. La présence d'un adjuvant polymérique dans la suspension peut-elle expliquer cette différence de comportement ? Cette observation n'a été réalisée que sur un seul système (calcite BU) et mérite donc d'être comparé avec les autres systèmes.

Les premiers résultats de caractérisation des pastilles sèches de calcite BU et d'agglomérats d'oxalate de cérium font apparaître qu'un faciès symétrique favorise la résistance mécanique du cru. Celle-ci peut également être significativement améliorée d'un facteur dix en augmentant la charge en solide de la suspension d'alimentation par un effet de compacité plus élevée. Cette augmentation de résistance est vraisemblablement liée aux interactions interparticulaires créées par une concentration relative plus importante d'adjuvant polymérique. Enfin, la pressurisation effectuée lors du remplissage n'a pas d'effet sur la compacité du cru et sa résistance à la rupture. La résistance mécanique des pastilles formées par coulage sous pression à partir des suspensions de particules microniques pourrait être davantage augmentée en combinant les effets de la charge en solide et du taux d'adjuvant polymérique, mais cela serait au détriment de la perméabilité, et donc au prix d'un allongement significatif de la durée opératoire. Un compromis est donc à trouver. Ainsi des premières recommandations de conditions opératoires se dessinent (alimentation à 5 bars de suspension chargée à 30% volumique et additivée au minimum de dispersant polymérique). Cette étude devra être poursuivie avec les autres systèmes particuliers pour confirmer ou infirmer ces premières tendances. Il sera alors possible de confronter les conditions optimales de séparation solide-liquide à celles de coulage sous pression pour obtenir des pastilles à la fois denses et résistantes, et à des cadences compatibles avec un procédé industriel.

Nous proposons de reprendre les trois questions posées en fin d'introduction (chapitre 1).

*Comment les caractéristiques des systèmes dispersés affectent-elles l'opération de séparation solide-liquide. Quelles sont les plus influentes ?*

Pour les gammes de tailles microniques considérées, c'est l'étendue granulométrique qui influe le plus sur la perméabilité d'un milieu poreux. La nature symétrique ou non du faciès peut venir moduler cet effet mais de façon non décisive. Et c'est le mode opératoire de construction du gâteau (gâteau sédimenté puis comprimé en cellule CP ou gâteau construit de manière dynamique en cellule FPT) qui fixe le niveau de la perméabilité. Les modèles de prédiction de compressibilité par exemple fournissent des valeurs éloignées de nos mesures, car possiblement dépendant des conditions opératoires et des dispositifs de mesure utilisés pour établir ces modèles. Pour approfondir l'analyse, il devient nécessaire de caractériser le milieu poreux à l'échelle de la taille des particules, et donc de la taille des pores. La micro-tomographie X permet désormais des résolutions spatiales de l'ordre de 5 $\mu$ m, sur des échantillons de petites tailles (dans un tube de 1cm de diamètre). Une description plus fine de la structure du gâteau devrait permettre de confirmer les hypothèses émises quant aux différentes structures des gâteaux obtenus en mode « statique » et « dynamique » et d'estimer la surface spécifique des particules en contact avec le liquide et/ou la tortuosité du milieu. Ainsi il serait possible de suivre l'évolution de caractéristiques microscopiques afin d'affiner les modèles phénoménologiques d'écoulement déjà présents dans la littérature. De plus, modéliser un écoulement dans un milieu particulaire par une équation de transport est aujourd'hui réaliste. Néanmoins la reconstruction numérique de milieux granulaires polydispersés est à ses débuts, des problèmes numériques de calcul d'écoulement ne sont pas encore tous levés (Chouikhi 2020). Il faudrait pouvoir aussi inclure les interactions entre le fluide et les surfaces solides. Le chantier est ouvert.

*Est-il possible d'appréhender le comportement d'un système dispersé particulaire dans un procédé de coulage sous pression à partir de mesures réalisées dans des dispositifs de séparation solide-liquide en mode axial ou radial ?*

La prédiction du comportement en coulage sous pression d'un système particulaire n'est pas encore acquise par une étude d'écoulement de liquide à travers un lit poreux comprimé, ou en filtration directe. Certes les tendances observées en mode axial se retrouvent en mode radial, mais la structure du gâteau et son comportement en compression sont très sensibles au mode opératoire (teneur de solide en suspension par exemple). A ce jour, on peut appréhender le fonctionnement du procédé à partir des dispositifs de laboratoire (en terme de filtrabilité), mais cette approche ne permet pas de prévoir ou d'optimiser la compacité et la résistance de la pastille.

*Les connaissances et méthodologies provenant du monde de la fabrication de céramique en coulage sous pression sont-elles pertinentes, et le cas échéant transposables au cas de systèmes particuliers microniques représentatifs d'un procédé de mise en forme de pastilles de combustible nucléaire ?*

Les résultats de la littérature sont peu nombreux en raison d'un savoir-faire industriel non publié et par l'emploi de suspensions colloïdales. Soulignons que dans le domaine des céramiques, il est recommandé d'avoir une certaine polydispersité granulométrique pour obtenir un cru dense et mécaniquement résistant. Dans cette étude, les pastilles évaluées ont été produites à partir de systèmes particuliers polydispersés. Il conviendrait de réaliser des pastilles avec des populations de taille de particules plus resserrées afin de confirmer ou d'infirmer la recommandation courante en céramique. De plus, l'intérêt de suspensions colloïdales concentrées est retrouvé avec les suspensions microniques de cette étude pour obtenir une bonne densification du cru. En revanche, nous n'avons pas mis en évidence l'effet bénéfique de l'augmentation de la pression de coulage sur la qualité du cru et sur la durée de remplissage. Mais cela est à reprendre car la modalité d'injection opératoire de pressurisation haute pression (poussage à l'eau) qui a été utilisée dans cette étude est à reconsidérer.

Plusieurs perspectives peuvent être proposées à partir de ce premier travail sur le procédé de coulage sous pression pour une voie de refabrication de pastilles de combustibles nucléaires. Trois pistes de poursuite sont proposées :

- Il convient de poursuivre l'étude engagée avec les autres systèmes particuliers afin de confirmer ou d'infirmer les observations obtenues avec le système de la calcite BioUltra et de discriminer l'influence de la taille et de la forme des particules (qui déterminent l'intensité des interactions hydrodynamiques avec le liquide) de l'influence des interactions physicochimiques liées à la nature chimique des solides (par exemple leur degré d'hydratation) et du dispersant (qui détermine l'intensité des interactions interparticulaires et particules-membrane). L'impact des caractéristiques des suspensions modèles représentatives des possibles suspensions d'actinides, pouvant être concernées par ce procédé, pourra être établi sur les aspects de filtration radiale et de qualité des pastilles produites. Cette « consolidation » des résultats et tendances observées sont absolument nécessaires,
- Le pilote peut être revisité sur plusieurs points. Il serait souhaitable de mettre en place une injection directe à plus haute pression par un dispositif d'air comprimé spécifique, car la pressurisation à l'eau n'est pas une solution technologique optimale. La conception d'une cellule avec une ouverture radiale permettrait aussi de visualiser la construction du gâteau plus facilement, de pouvoir faire des prélèvements selon la hauteur pour valider l'uniformité du dépôt, d'observer le démoulage du cru et de visualiser l'aspect de la membrane après démoulage. Enfin, la mise en place d'un piston mécanique pour « sur-comprimer » le gâteau après sa formation dans le moule permettrait de découpler partiellement les caractéristiques de la suspension nécessaires pour avoir une filtration radiale aisée tout en obtenant une pastille dense et résistante,
- Dès lors que le coulage sous pression aura été validé sur ces systèmes modèles, une étape de nucléarisation du dispositif pourrait être envisagée. Sur l'aspect matériau, le traitement thermique des pastilles obtenues est à étudier pour s'assurer de l'intérêt du coulage sous pression dans l'enchaînement des opérations de fabrication de combustible nucléaire.

# Annexes



## 6. Annexes

### 6.1. Calculs

#### 6.1.1. Calcul de la vitesse d'agitation selon la taille du réacteur pour la synthèse contrôlée de faciès

La mise en échelle est une étape importante lors de la mise en place d'un protocole de synthèse. Nous présentons deux cas pour l'adaptation du dispositif de synthèse pour assurer le contrôle de la précipitation des sphères de vaterite et de la calcite feuilletés.

La géométrie du réacteur étant fixe. Des calculs de type génie de réactions autour de l'agitation sont présentés.

##### 6.1.1.1. Même (ou assez proche) module d'agitation

Si on considère un réacteur aux dimensions suivantes :

$D$  = Diamètre interne de la cuve (m)

$H$  = Hauteur du liquide (m)

$d$  = Diamètre du mobile d'agitation (m)

$Y$  = Position du mobile à partir du fond de la cuve (m)

$b$  = largeur des contrepales (m)

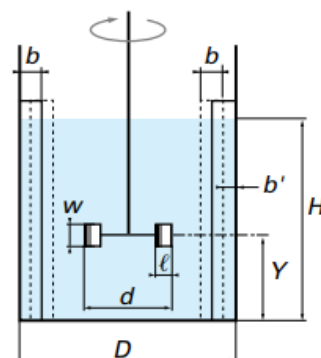
$n_p$  = Nombre de contrepales (-)

$N_p$  = Nombre de puissance (-)

$\xi$  = Puissance spécifique (Puissance agitation / masse suspension ou Puissance agitation / volume suspension)  
(W/kg ou W/m<sup>3</sup>)

$N$  = fréquence d'agitation (Hz ; tr/s)

$\rho_{susp}$  = masse volumique de la suspension (kg/m<sup>3</sup>)



$$P = \text{Puissance d'agitation} = N_p \rho_{susp} N^3 d^5$$

Figure 123. Représentation graphique des dimensions courantes d'un réacteur pour la synthèse des particules en régime turbulent.

En règle générale, pour la précipitation :

$$H = D ; Y = H/3 ; b = D/10 ; d/D = 1/3$$

La contrepalet est recommandable que soit décalée de la paroi à une distance de  $D/20$ .

Le nombre de contrepalets  $n_p$  doit être différent du nombre de pales de l'agitateur. Pour une turbine à pales inclinées à  $45^\circ$  (PBT45 = pitched blade turbine), il y a 4 pales et en général  $n_p = 3$ .

Si on conserve une homothétie entre les dispositifs (c'est-à-dire que le rapport des dimensions est constant et non le rapport des volumes) alors :

Echelle 1 :  $D_1, H_1, d_1, b_1, Y_1, N_1, N_{p1}$

Echelle 2 :  $D_2, H_2, d_2, b_2, Y_2, N_2, N_{p2}$

On a

- $Q = \frac{D_2}{D_1} = \frac{H_2}{H_1} = \frac{d_2}{d_1} = \frac{b_2}{b_1} = \frac{Y_2}{Y_1}$
- le mobile d'agitation doit avoir la même géométrie
- on doit être en régime d'écoulement turbulent, ce qui implique  $N_{p1} = N_{p2}$

On doit alors écrire que :

$$\xi_1 = \frac{P_1}{V_1} \approx \frac{N_1^3 d_1^5}{d_1^3} = N_1^3 d_1^2$$

$$\xi_1 = \frac{P_1}{m_1} = \frac{N_{p1} N_1^3 d_1^5}{V_1} = \frac{N_{p1} N_1^3 d_1^5}{\frac{\pi D_1^2}{4} H_1} = \frac{N_{p1} N_1^3 d_1^5}{\frac{\pi}{4} D_1^3} = \frac{N_{p1} N_1^3 d_1^5}{\frac{9\pi}{4} d_1^3} \approx N_1^3 d_1^2$$

$$\xi_2 = \frac{P_2}{V_2} \approx \frac{N_2^3 d_2^5}{d_2^3} = N_2^3 d_2^2$$

$$\xi_2 = \frac{P_2}{m_2} = \frac{N_{p2} N_2^3 d_2^5}{V_2} = \frac{N_{p2} N_2^3 d_2^5}{\frac{\pi D_2^2}{4} H_2} = \frac{N_{p2} N_2^3 d_2^5}{\frac{\pi}{4} D_2^3} = \frac{N_{p2} N_2^3 d_2^5}{\frac{9\pi}{4} d_2^3} \approx N_2^3 d_2^2$$

Si on conserve la puissance spécifique volumique (ou massique, car la suspension est la même aux deux échelles donc :  $\rho_{susp1} = \rho_{susp2}$ )

$$\xi_1 = \xi_2 \rightarrow N_1^3 d_1^2 = N_2^3 d_2^2$$

$$N_2 = N_1 \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{2/3} = N_1 \left(\frac{1}{Q}\right)^{2/3}$$

Pour notre réacteur, pour la synthèse de vatérite par exemple :

$$\text{Si } V_2 = 3 \text{ L}$$

$$D_2 = 0,156 \text{ m}$$

$$\text{Si } V_1 = 2 \text{ L}$$

$$D_1 = 0,136 \text{ m}$$

Alors le facteur d'extrapolation :

$$Q = \frac{D_2}{D_1} = 1,145$$

$$\text{Si } N_1 = 2000 \text{ rpm}$$

Alors,

$$N_2 = N_1 \left(\frac{1}{k}\right)^{2/3}$$

$$N_2 = 2000 \text{ rpm} \left(\frac{1}{1,145}\right)^{2/3}$$

$$N_2 = 1462,14 \text{ rpm}$$

### 6.1.1.2. Module d'agitation différent

Une synthèse avec un temps de séjour court en général sera fortement dépendante de l'agitation. Afin d'assurer la déformation à une forte vitesse d'agitation, nous cherchons à augmenter la turbulence par action de modification de la pale. Nous passons de l'utilisation d'une hélice marine à trois pales et trois contrepales, à une turbine à 4 pales inclinés de 45° et quatre contrepales. La géométrie de la cuve reste inchangée. Ces conditions modifieront d'une façon très importante la puissance spécifique du réacteur. Il faudra donc tenir en compte le nombre de puissance :

$$\frac{Np_1 N_1^3 d_1^5}{\frac{9\pi}{4} d_1^3} = \frac{Np_2 N_2^3 d_2^5}{\frac{9\pi}{4} d_2^3}$$

$$N_2 = N_1 \left(\frac{Np_1}{Np_2}\right)^{1/3} \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{2/3} = N_1 \left(\frac{Np_1}{Np_2}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{k}\right)^{2/3}$$

Pour notre dispositif :

$$N_2 = N_1 \left(\frac{Np_1}{Np_2}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{k}\right)^{2/3} = 2000 \text{ rpm} * \left(\frac{0,43}{1,75}\right)^{1/3} * \left(\frac{1}{1,145}\right)^{2/3} = 1144,3 \text{ rpm}$$



### 6.1.2. Calcul de la concentration de solide déposé par volume de filtrat $W$ , pour une suspension concentrée et/ou un gâteau compressible

Le concept de la résistance par unité de surface  $R_z$ , lequel est inversement proportionnel à la perméabilité de la couche de gâteau  $k_z$ , peut être lié à la masse déposée dans la couche par unité de surface :

$$R_z = \frac{dz}{k_z} = \alpha_z \frac{dM_z}{A}$$

L'obtention de la masse  $dM_z$  de gâteau correspond à la disparition d'un certain volume de suspension, donc à l'écoulement d'un certain volume de filtrat  $dV$  :

$$dM_z = W_z dV$$

Un suivi de la concentration de solide pour une épaisseur donnée est donc possible.

Quand la suspension est très chargée en matières solides, l'interaction solide-liquide augmente et le calcul de  $W = \rho_L x$  n'est plus adéquat. L'utilisation de suspensions concentrées peut aussi créer des gâteaux faiblement poreux dû à un bon réarrangement de solide par volume évacué. Si le gâteau est en plus compressible, la considération d'une concentration  $W$  constante peut créer des erreurs sur le calcul de la résistance à l'écoulement. Afin de corriger la détermination de  $W$  pour des suspensions concentrées formant un gâteau compressible, Beck et al. (Beck, Svinning et al. 2010) proposent :

$$W = \frac{\rho_l}{\left( \frac{1}{FM} - \left( 1 + \frac{\rho_l}{\rho_s} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \right)}$$

La connaissance du comportement de la masse volumique du liquide en fonction de la température peut aussi s'avérer importante.

### 6.1.3. Calcul des limites d'une carte de contrôle pour le suivi de la perméabilité

La carte de contrôle est un outil très utilisé pour avoir une maîtrise statistique des procédés, on l'utilise généralement en contrôle qualité. Cela permet de surveiller une possible dérive d'une grandeur, dans notre cas la perméabilité. En pratique la perméabilité n'est pas constante, nous avons donc besoin de cet outil statistique pour vérifier si ces différentes mesures sont représentatives d'une même valeur moyenne.

Il est possible avoir deux limites dans la carte de contrôle, la limite de surveillance et la limite d'arrêt. Une diffère de l'autre en niveau de gravité. La limite de surveillance laisse du temps pour corriger les possibles dérives de la valeur mesurée. Pour nous, la carte de contrôle permet d'effectuer un suivi, l'utilisation d'une limite d'arrêt n'est pas intéressante. La valeur de la limite de surveillance diffère selon la grandeur mesurée et le seuil de confiance désiré. Dans notre cas nous avons effectué les mesures suivant la norme ISO17025. On obtient, grâce à des tables regroupant des constantes qui lient les lois normalisées (normal ou log-normal) et les conditions opératoires. Nous nous avons servis de l'équation suivante pour les limites à 95% de confiance (la valeur de confiance est fortement liée à la quantité de mesures réalisées) :

$$\text{Limite max/min} = \text{Moyenne} \pm \frac{3.09}{\sqrt{n}} \sigma$$

Avec  $n$  le nombre d'analyses (ici  $n=6$ ) et  $\sigma$  l'écart type de l'ensemble de ces mesures. Quant aux barres d'erreur de chaque point, elles correspondent à l'écart-type entre les cinq mesures du point. On rappelle que lors de l'analyse on récupère les cinq dernières mesures de débit permettant d'affirmer que le régime stationnaire est atteint. Lorsque les barres d'erreur ne sont pas visibles c'est qu'elles sont trop petites pour être affichée sur le graphe. La carte de contrôle nous informe donc sur la répétabilité de la mesure.

#### 6.1.4. Calcul de la dérivée du terme $r \ln \frac{R}{r} dr$

Prenons  $a = R$  et  $x = r$ . Il faut intégrer donc la fonction  $x \ln \frac{a}{x}$  laquelle peut se dissocier grâce aux propriétés des logarithmes, ainsi :

$$x \ln \frac{a}{x} dx = x[\ln a - \ln x] dx$$

Si l'on effectue une intégration par parties de la fonction à droite :

$$\int x \ln a dx = \ln a \int x dx = \ln a \frac{x^2}{2}$$

$$\int x \ln x dx = \frac{x^2}{4} (2 \ln x - 1)$$

Ainsi la fonction l'intégration de la fonction à gauche est :

$$\int x \ln \frac{a}{x} dx = \ln a \frac{x^2}{2} - \frac{x^2}{4} (2 \ln x - 1)$$

Par le facteur commun :

$$\int x \ln \frac{a}{x} dx = \frac{x^2}{2} \left( \ln a - \ln x + \frac{1}{2} \right)$$

Et par propriétés des logarithmes :

$$\int x \ln \frac{a}{x} dx = \frac{x^2}{2} \left( \ln \frac{a}{x} + \frac{1}{2} \right)$$

Nous revenons sur les termes originaux de la fonction et nous intégrons entre le limite supérieur de  $R$  et le limite inférieur de  $r_s$  :

$$\int_{r_s}^R r \ln \frac{R}{r} dr = \int_R^{r_s} -r \ln \frac{R}{r} dr = -\frac{r_s^2}{2} \left( \ln \frac{R}{r_s} + \frac{1}{2} \right) + \frac{R^2}{2} \left( \ln \frac{R}{R} + \frac{1}{2} \right)$$

Ainsi la réponse finale de l'intégration du terme dépendant de l'évolution du rayon est :

$$\frac{R^2}{4} - \frac{r_s^2}{2} \left( \ln \frac{R}{r_s} + \frac{1}{2} \right)$$

## 6.2. Protocoles

### 6.2.1. Conditions de synthèse pour l'obtention contrôlée de faciès

La calcite est le faciès le plus stable des 4 populations de  $\text{CaCO}_3$  analysés. Dans la littérature, des études sur la synthèse contrôlée de la vatérite montrent que celle-ci est fortement influencée par les conditions de synthèse d'agitation et de temps de séjour, et par les conditions de stockage. En effet, quand la vatérite reste stockée dans une gamme de temps de l'ordre de quelques minutes dans les eaux-mères, à cause de son instabilité, le faciès sphérique de la vatérite devient cubique. La proportion de calcite commence ainsi à être prépondérante, jusqu'à stabilité totale. La synthèse du faciès sphérique a été la plus complexe.

La possibilité de synthétiser le faciès cubique de la calcite par cette voie d'instabilité de la vatérite, met en cause la nécessité de modifier les paramètres de précipitation pour son obtention. Grâce à la praticité de cette voie de synthèse, l'influence des paramètres supplémentaires n'a pas été étudié car le faciès cubique, d'étendu granulométrique important et de diamètre moyen souhaité, avait été accompli.

Pour les feuillets de calcite nous avons remarqué que la variable la plus importante était la nature des réactifs, surtout le réactif catalyseur, une augmentation de la concentration de celui-ci permettait l'obtention de plaquettes de diamètre plus important. Pour que le réactif catalyseur puisse intervenir dans la réaction, le temps de séjour est important. L'agitation a une importance de troisième ordre, mais la valeur ne devait pas descendre des 1000 RPM car la déformation de pavés vers un faciès plus aplatie n'était pas assurée.

En ce qui concerne la synthèse contrôlée des batônnets d'aragonite, laquelle a été la plus étudiée, nous nous sommes basés sur l'étude de Wang et al. (Wang, Sondi et al. 1999). Comme expliqué auparavant la température de réaction est le paramètre le plus important, elle ne devrait pas descendre de 80°C. L'Analyse de l'influence des paramètres de précipitation n'a pas été possible de réaliser avec le réactif  $\text{NaCO}_3$  de Sigma Aldrich, la nature de celui-ci semble important pour pouvoir contrôler la synthèse de cristaux fins d'aragonite. Pour le faciès d'aragonite fins (AF) nous avons remarqué que le  $\text{K}_2\text{CaCO}_3$  permettait de mieux analyser la réaction de synthèse. En effet, notre population de aragonite gros cristaux (AG) a été synthétisé seulement avec le  $\text{NaCO}_3$ . Ensuite nous avons remarqué que cette synthèse qu'avait une alimentation à faible débit impliquait un temps de séjour long. Cependant, une durée excessive impliquait une transformation de l'aragonite vers la calcite. Le mode d'alimentation et le temps de séjour ne devraient pas changer afin assurer une faible sursaturation. Un comportement similaire a été observé par rapport à l'agitation, une forte agitation brisait les cristaux synthétisés et des pavés peu allongés étaient obtenus. En résumé pour la synthèse d'aragonite cristaux fins (AF), les conditions de synthèse sont :

- Source de carbonate :  $\text{K}_2\text{CaCO}_3$
- Température : 90°C
- Débit d'alimentation : 110 mL/h
- Temps de séjour : 8h
- Agitation avec la pale incliné à 45° : 300 RPM

### 6.2.2. Mesures de la résistance à la sédimentation en photo-centrifugeuse

La Figure 124 montre la mesure de sédimentation en photo-centrifugeuse pour une suspension de calcite BU, après synthèse (profil bleu clair), traitée par sonication (profil bleu foncé) et traitée avec un adjuvant polymérique (profil rouge). La distribution cumulative de la vitesse de sédimentation montre plusieurs défauts de mesure avec la suspension sans dispersion : le ménisque n'est pas appréciable et les particules adhèrent aux parois. Les profils de sédimentation ne sont pas suffisamment différenciés. Pour la courbe rouge de la suspension contenant un dispersant, les profils de sédimentation sont assez différenciés mais il y a peu d'information sur les premiers et les derniers profils de sédimentation.

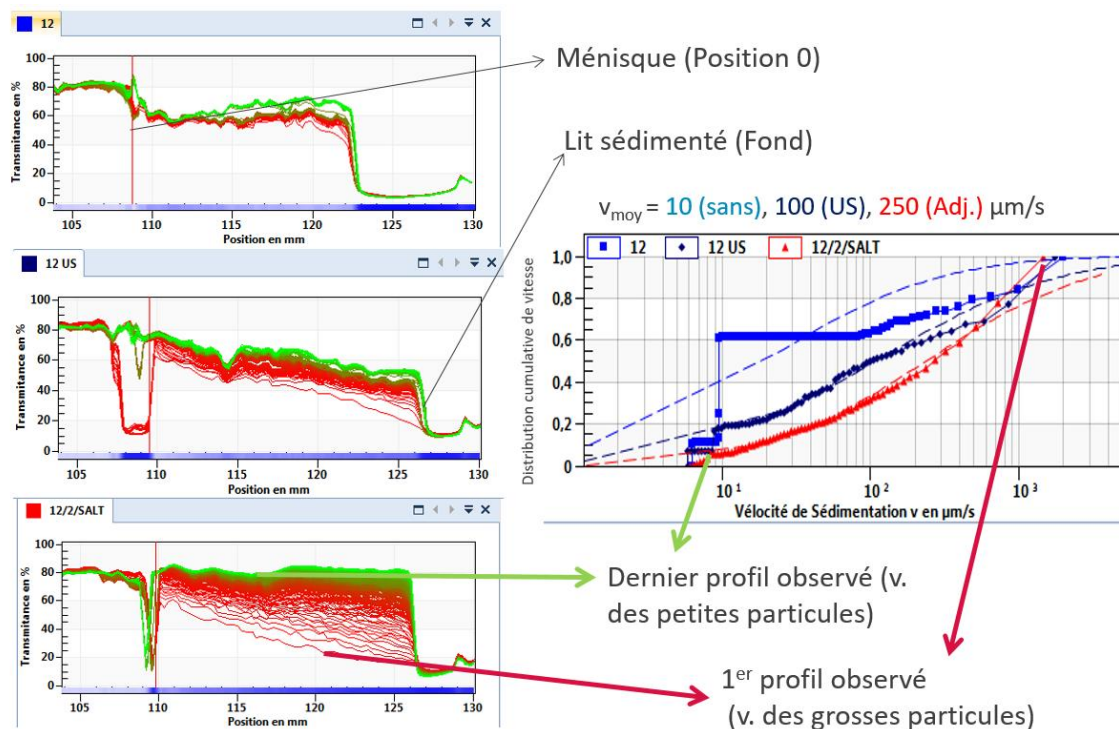


Figure 124. Tests préliminaires en photo-centrifugeuse pour la détermination de la meilleure méthode de dispersion particulaire. Le profil bleu clair représente la suspension sans dispersion, le profil bleu foncé représente la suspension soniquée et le profil rouge représente la suspension avec adjuvant.

La désagglomération par sonication n'est pas suffisante pour ralentir la sédimentation, les particules individualisées résultantes n'ont pas suffisamment d'interactions entre elles (ou le milieu) pour rester en équilibre dans le solvant face à la force de pesanteur qui agit sur elles. Nous avons remarqué que l'utilisation de dispersants polymériques, nécessite d'une mise au point. Nous proposons un protocole de mesure pour réussir une analyse répétable et reproductible.

Les tests préliminaires nous ont permis de déterminer une limite de concentration volumique de la suspension à analyser. Elle ne peut pas dépasser 15%vol. Si la suspension est trop chargée, l'excès de solide ne laissera pas suffisamment d'espace dans la cellule pour l'observation des profils de sédimentation. Par sécurité, une concentration de 10%vol a été utilisée pour toutes les mesures.

La Figure 125 montre les vitesses de sédimentation de la même suspension de calcite commerciale BioUltra à différents moments. La mesure de la transmittance en fonction de la position dans la cellule conduit à ces profils de sédimentation. Nous pouvons remarquer qu'il se dessinent comme des courbes descendantes de 80 à 10 % de transmittance. Les premières courbes en rouge sombre qui apparaissent correspondent aux grosses particules qui passent en premier dans cette fenêtre d'observation. Au fur et à mesure de l'avancée de la sédimentation les profils s'aplatissent, traduisant des différences de transmittances plus faibles, jusqu'au dessin des profils verts

qui correspondent aux dernières particules qui sédimentent. La flèche violette dans la fenêtre d'observation correspond au pourcentage de transmittance cumulé de la suspension en sédimentation. Par exemple, la vitesse de sédimentation des grosses particules ( $u_{s_{90}}$ , vitesse de sédimentation des particules qui représente 10% de la population qui a déjà sédimenté), correspond aux profils qui se dessinent en-dessous de 17% de transmittance, la vitesse de la population médiane ( $u_{s_{50}}$ ) est à 45% de transmittance et la  $u_{s_{10}}$  correspond aux profils se dessinant au-dessous du 73% de transmittance.

$$80\%(Tr_f) - 10\%(Tr_o) = 70\% \text{ (gamme de transmittance)}$$

$$Tr_{u_{s_{50}}} = 70\% * 0,5 + 10\%(Tr_o) = 45\%$$

$$Tr_{u_{s_{90}}} = 70\% * 0,1 + 10\%(Tr_o) = 17\%$$

$$Tr_{u_{s_{10}}} = 70\% * 0,9 + 10\%(Tr_o) = 73\%$$

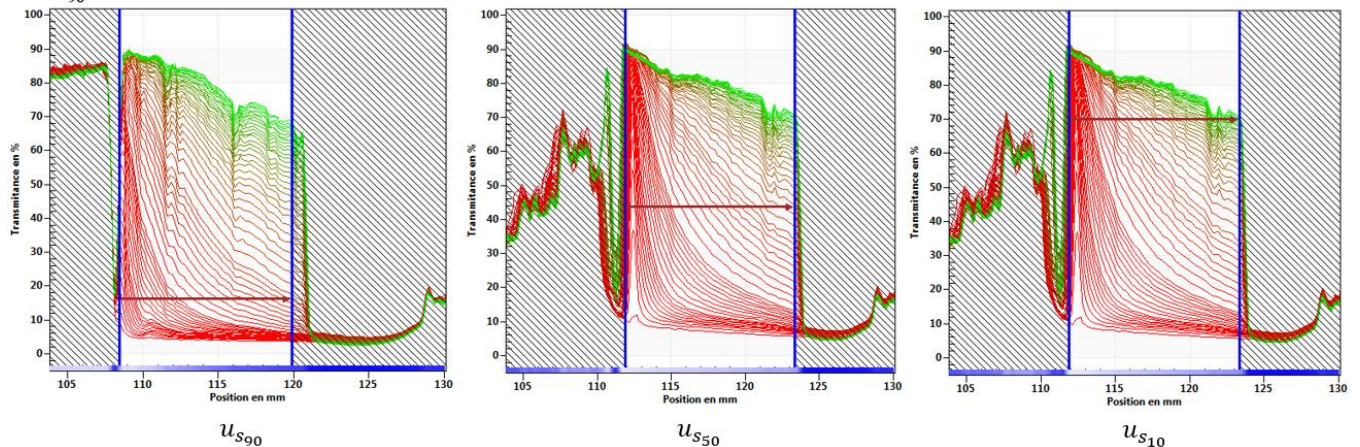


Figure 125. Transmittance en fonction de la position radiale dans une cellule de photo-centrifugation et de sa traduction en profils de sédimentation. Trois pourcentages de transmittance peuvent être intéressants : 17% représentant la  $u_{s_{90}}$ , 45% représentant la  $u_{s_{50}}$  et 73% représentant la  $u_{s_{10}}$

Le post-traitement consiste à reprendre chaque profil de vitesse mesurée, le traduire en vitesse de sédimentation ( $u_{s_1}, u_{s_2}, \dots, u_{s_{99}}, u_{s_{100}}$ ) et construire une distribution de vitesse de sédimentation. Le problème de la détermination de cette distribution de vitesse est que le logiciel ajuste les points mesurés à une loi normale, log-normale, ou à une distribution Rosin-Rammler-Sperling-Bennet (RRSB). Cet ajustement à une loi de régression normalisée, fait perdre l'allure réelle de la distribution, ce qui peut biaiser la détermination de la vitesse de sédimentation.

L'équipement dispose de deux types de cellule, de diamètres 10 mm et 2 mm respectivement. Nous avons choisi de travailler avec la cellule la plus petite afin de réduire l'espace d'écoulement et ralentir la chute des particules. Il y a la possibilité de placer 12 cellules dans l'équipement. Si l'échantillonnage est bien effectué, la bonne répétabilité de la mesure peut être assurée. Cependant, le temps de placer les 12 cellules dans l'équipement, la sédimentation peut démarrer pour les suspensions les moins stables ou bien les particules peuvent se coller aux parois par l'action de l'adjuvant (les cellules sont placées de façon horizontale dans la centrifugeuse). Une mauvaise répétabilité est donc à craindre. Pour éviter ce problème, les suspensions supposées très instables, e.g contenant moins de dispersant ou composées des particules les plus grosses, ont été positionnées en dernier. Ainsi si l'on voulait faire 2 mesures pour 12 suspensions différentes, nous mesurons une première fois les 12 échantillons des 12 suspensions simultanément lors d'un premier essai de mesure et ensuite le deuxième échantillon de chaque suspension lors d'un second essai de mesure. L'objectif était de pouvoir observer la plupart de profils et garder le même protocole pour pouvoir comparer les échantillons entre eux.

En ce qui concerne la vitesse de rotation, nous avons décidé de travailler autour de la vitesse la plus faible proposée pour cette centrifugeuse : 250 RPM. Les particules ayant un diamètre assez important ( $\approx 30 \mu\text{m}$ ), elles ont tendance à sédimenter rapidement. Une forte vitesse de rotation ne permet pas l'acquisition de suffisamment de profils de sédimentation.



### 6.2.3. Mesures rhéologiques

Soit un liquide entre deux plans parallèles. Si une contrainte s'exerce sur le plan supérieur, le vecteur de mouvement permettra un déplacement dans le sens de l'axe  $x$ , mais créera aussi une action de mouvement sur les couches de liquide inférieures, d'où la notation  $\sigma_{xy}$  (cf. Figure 126). La contrainte provoque une déformation  $\gamma$  qui est le rapport entre la longueur parcourue par le liquide du plan supérieur et l'épaisseur  $e$ .

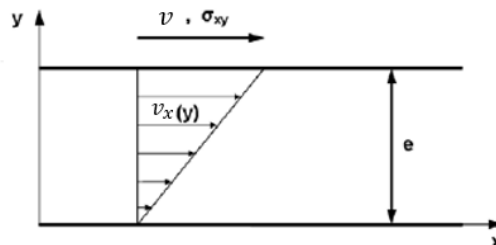


Figure 126. Représentation schématique du champ de vitesse obtenu lors du cisaillement plan d'une suspension. Modifié d'après (Huang 2007)

Le concept de gradient de vitesse est vrai pour chaque couche infiniment mince qui compose le liquide, d'où la notation  $v_x(y)$ . L'unité de la contrainte de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est  $s^{-1}$ .

Quand la viscosité est indépendante de la déformation et du temps (donc constante), le fluide est appelé newtonien. Une suspension peut sembler newtonienne sous certaines conditions mais s'éloigner de ce comportement idéal sous d'autres conditions. L'étude rhéologique nécessite donc la mise en place de protocoles de mesure adéquats pour comprendre l'évolution des propriétés de la suspension dans les circonstances les plus proches du procédé à analyser. Par exemple, les boues diluées ont un comportement newtonien du fait de l'absence d'interactions entre les solides en suspension, et s'éloignent de ce comportement idéal avec l'augmentation de la concentration de solide (Thiene 2018).

L'étude rhéologique a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotationnel Anton Paar MCR 301 équipé du logiciel Rheoplus32 pour le traitement des données et d'une cellule « Couette cylindrique » comme module de mesure. Il est nécessaire de s'assurer que la suspension soit la plus homogène possible pour que la mesure s'effectue sur un matériau de structure bien définie. D'autre part, pour des suspensions de faible viscosité, dont le comportement est fluide et déstructuré, il est recommandé d'imposer un taux de cisaillement plutôt qu'une contrainte de cisaillement pour les mesures rhéologiques. Le lien avec la vitesse d'écoulement est plus simple à déduire car l'inverse du taux de cisaillement fait apparaître un temps caractéristique qui semble fixer l'échelle de temps de la déformation du liquide (Ponton and Ovarlez 2010). Dans la géométrie Couette cylindrique, le taux de cisaillement est fonction de la différence entre le rayon externe et le rayon interne du module, et de la vitesse angulaire de rotation. La Figure 127 présente la description de ce module du rhéomètre.

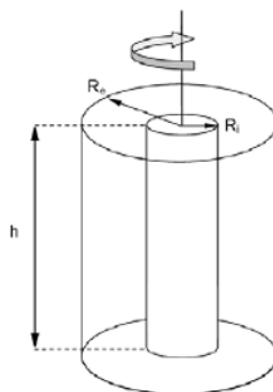


Figure 127. Schéma descriptif de la géométrie couette cylindrique. Modifié d'après (Huang 2007)

### 6.3. Résultats et traitement des données

#### 6.3.1. DRX des cristaux mis en suspension pour validation de la structure cristalline

L'appellation vatérite, calcite et aragonite n'est pas effectuée en fonction du faciès. La forme des cristaux peut être diverse en fonction des conditions de synthèse. Les figures suivantes présentent les analyses de diffraction par rayonnements X de trois de nos synthèses

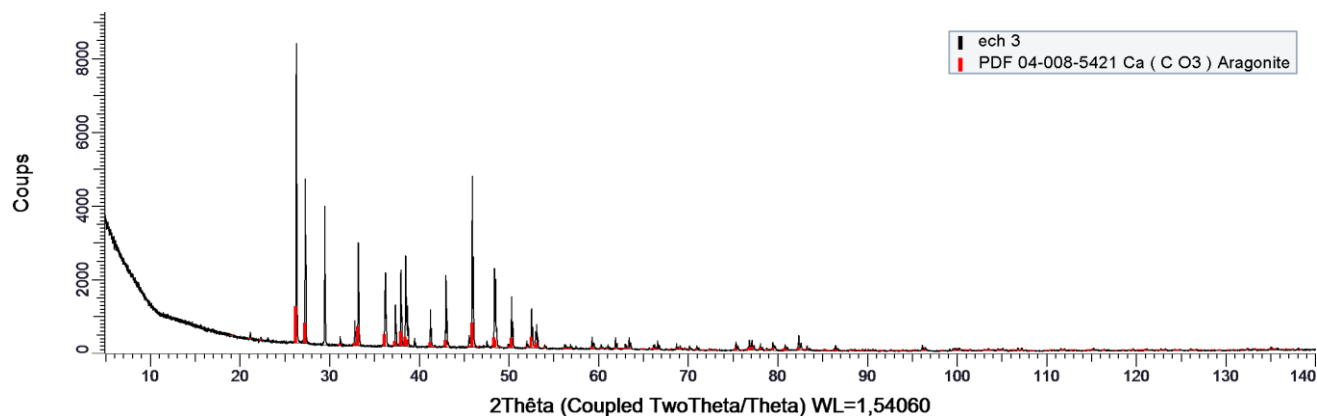


Figure 128. Analyse DRX d'un échantillon des particules d'aragonites batonnets synthétisés

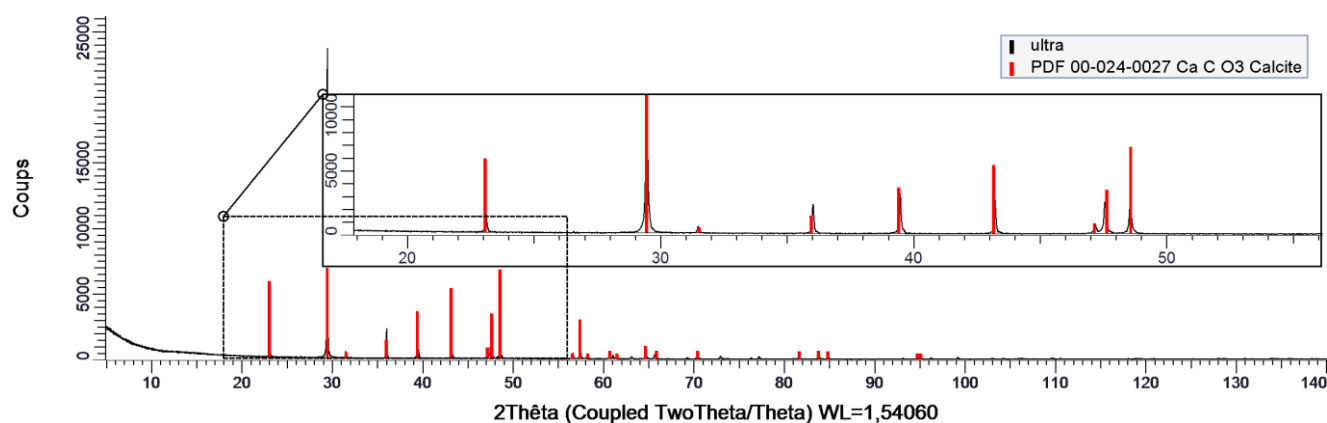


Figure 129. Analyse DRX d'un échantillon de la calcite rhomboédrique

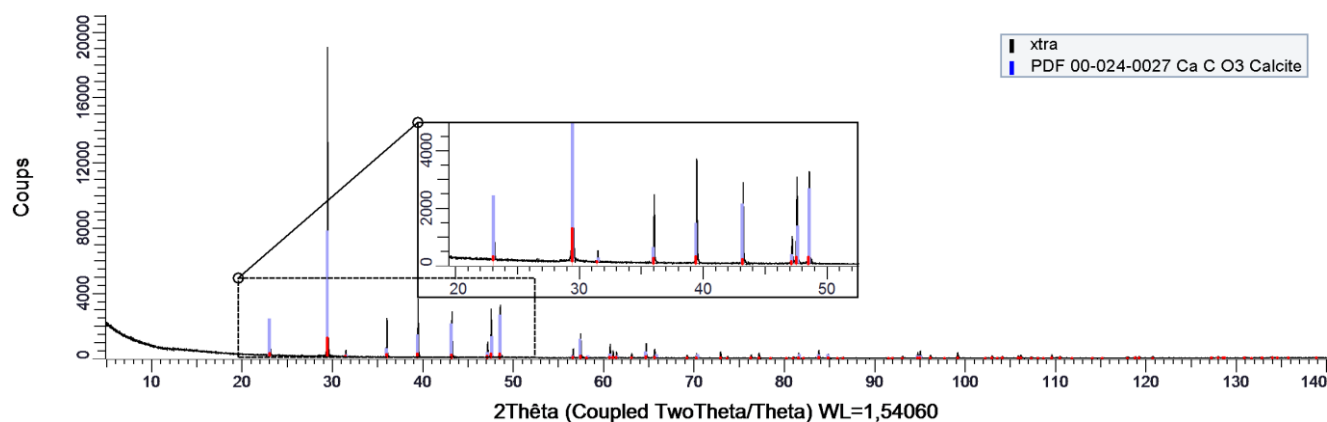


Figure 130. Analyse DRX d'un échantillon de la calcite cubique



### 6.3.2. Allure normale de la courbe $t/V$ en fonction de $V$ pour les populations étudiées

Les figures suivantes présentent la méthode graphique pour la détermination de la résistance à l'écoulement dans le dispositif FPT. Il est possible de remarquer qu'à exception de la calcite feuilletés une seule pente dans régime quasi-stationnaire est observée.

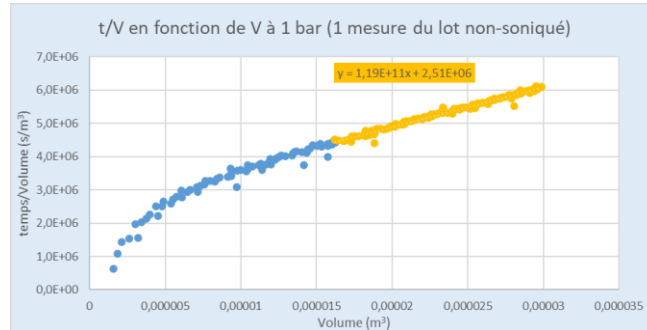


Figure 131. Courbe de  $t/V$  en fonction de  $V$  pour une population de granulats de rutile

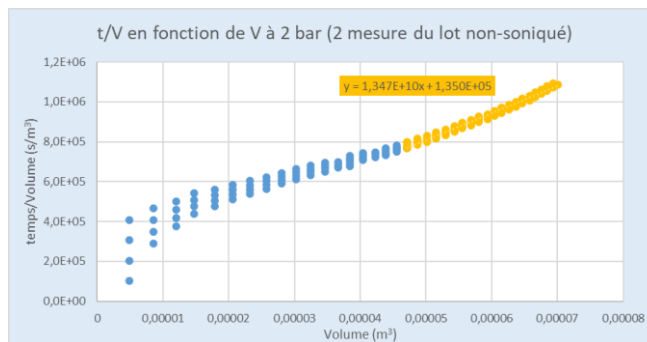


Figure 132 Courbe de  $t/V$  en fonction de  $V$  pour une population de calcite cubes non desagglomérés

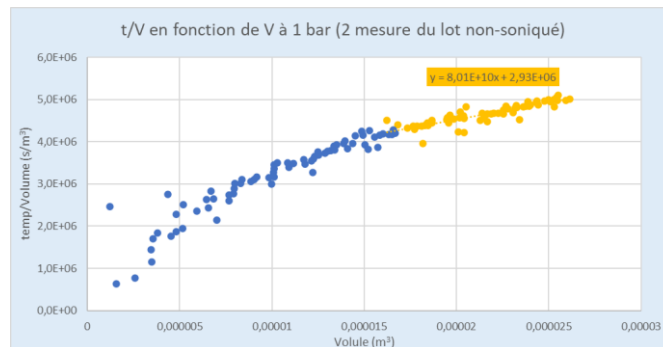


Figure 133. Courbe de  $t/V$  en fonction de  $V$  pour une population d'aragonite bâtonnets non desagglomérés

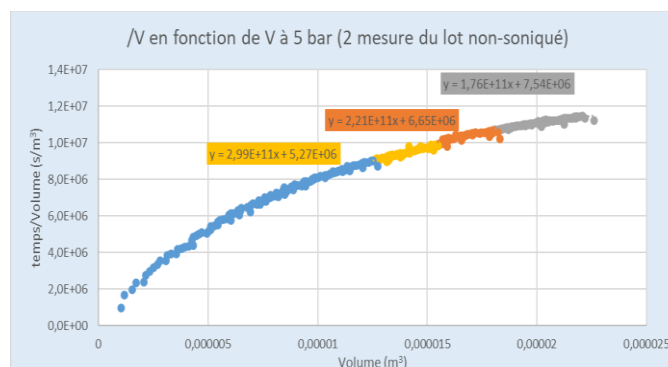


Figure 134. Courbe de  $t/V$  en fonction de  $V$  pour une population de calcite feuilletés non desagglomérés

### 6.3.3. Représentation graphique de la distribution bi variable des populations analysées

La Figure 135 montre le diamètre circulaire équivalent (ECD), la circularité et la probabilité en nombre pour la population de calcite commerciale BioUltra. A chaque particule est associé un couple de taille et de facteur de forme, les particules sont regroupées en tranches de probabilité en créant une matrice de comptage qui est représenté par un graphe de surface. Nous pouvons remarquer que cette représentation favorise la reconnaissance de particules de petite taille. En effet, en considérant une probabilité en nombre les grosses particules représentent une fraction minoritaire de la population. Nous montrons ainsi un zoom autour de la zone contenant la plupart de particules. Le pic de cette population se localise proche de la dizaine de micromètres pour une circularité proche de 0,9. La probabilité va de 0 à 5%, ce qui indique que la distribution est assez étalée.

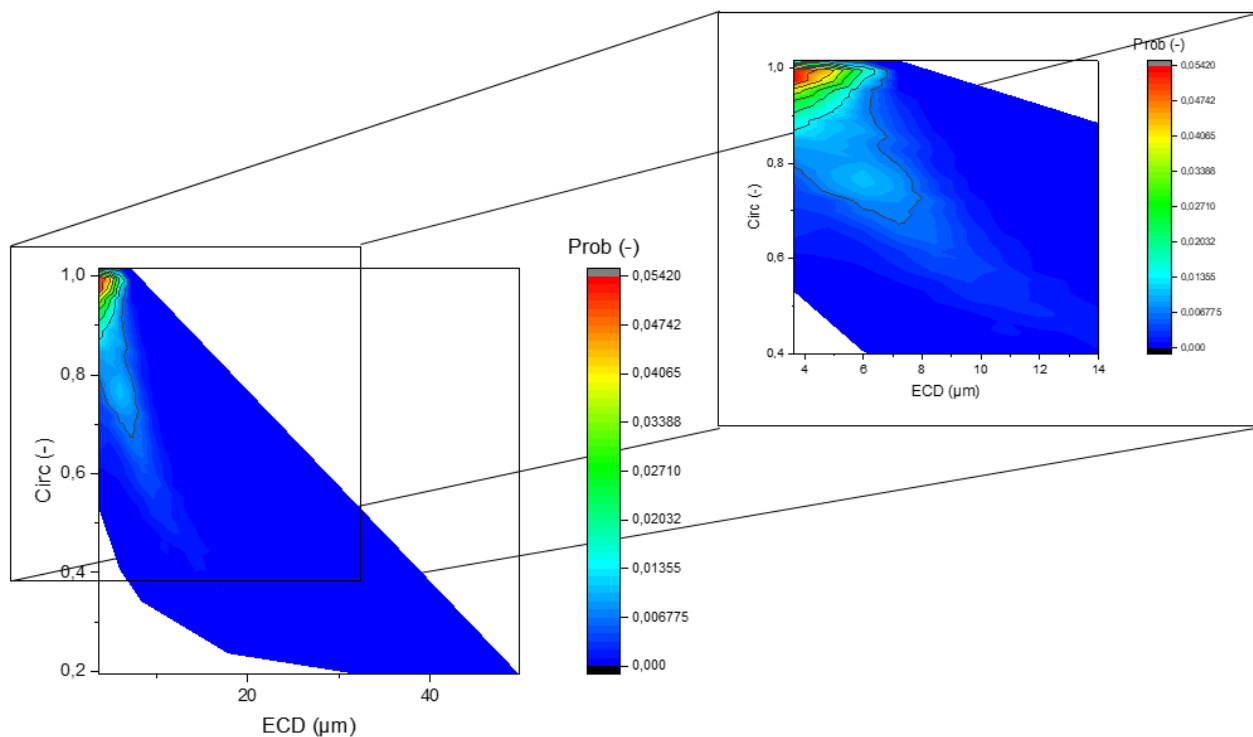


Figure 135. Distribution granulométrique bi-variable (ECD et circularité), obtenue par traitement d'images MEB. La couleur de la probabilité indique la quantité normalisée de particules comptées par le logiciel et varie de 0 à 5%. Un zoom du pic de la distribution est aussi représenté afin d'apprécier les niveaux d'intensité de la probabilité.

La Figure 136 montre seulement la zone zoomée des autres 6 populations à analyser, pour mieux apprécier cette distribution bi-variable. Nous pouvons noter, par exemple, que les deux populations d'Aragonite Bâtonnets ont bien un caractère allongé car l'étendue de la circularité s'éloigne de l'unité, à remarquer aussi que la population d'aragonite cristaux fins (AF) est plus éloignée de la sphéricité et ses pics sont distribués entre 0 et 20 µm d'ECD. En revanche, l'Aragonite cristaux gros (AG) est plus centrée vers l'unité de circularité et les pics vont jusqu'à 40 µm de taille. La calcite feuilletés (CF) a une distribution de facteur assez étalée entre 0,4 et 1 de circularité, mais les pics ne dépassent pas les 7 µm de diamètre. Les oxalates de cérium (OC) ont un pic plus prononcé (la probabilité maximale est 6 fois plus importante) que les autres populations, ce pic proche de 0,8 en circularité concerne seulement les particules les plus petites (en dessous de 10 µm). Et finalement les pics des granulats de Rutile (RG) et de calcite cubique BioXtra (BX) sont bien focalisés autour de l'unité de circularité, pour de diamètres autour de la dizaine de micromètres, ce sont donc les populations les plus proches de la sphère.

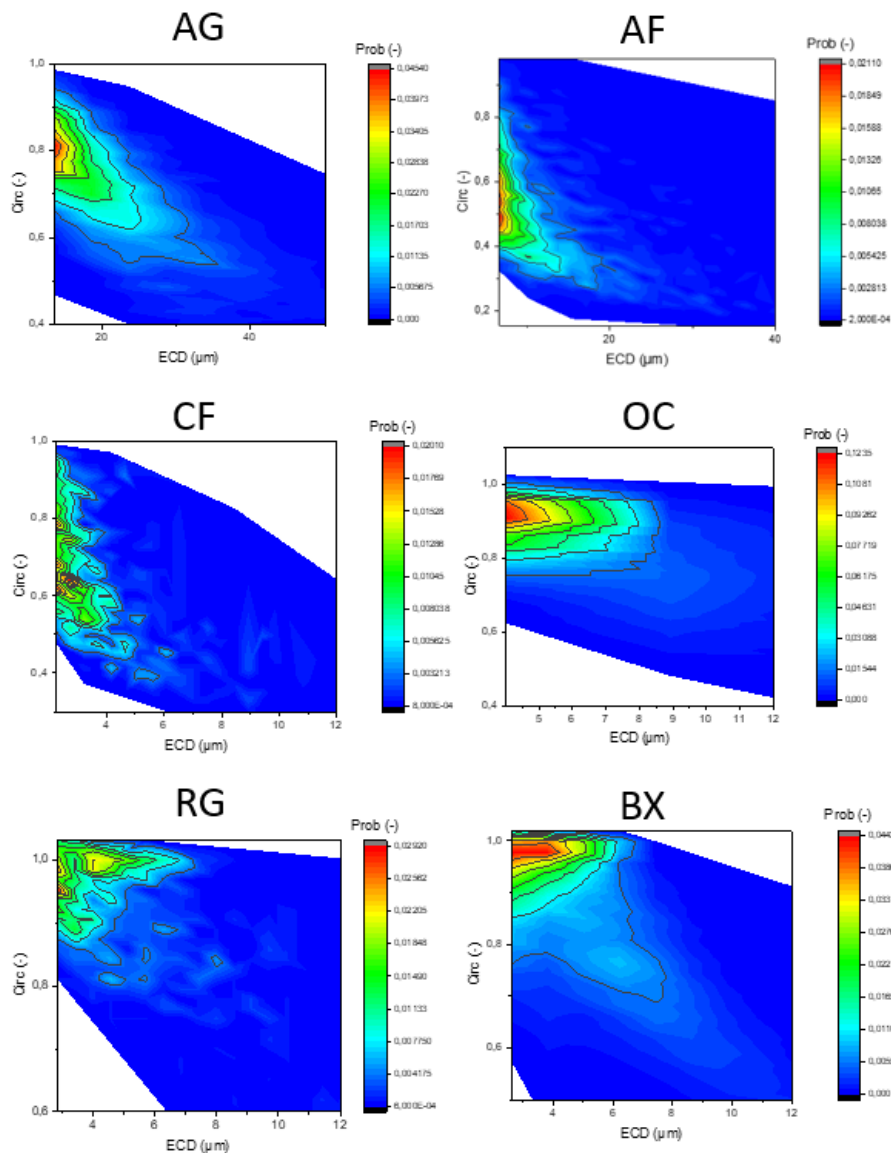


Figure 136. Distribution granulométrique bi-variable zoomée (ECD et circularité) pour 6 populations de solides modèles, utilisés pour comprendre l'influence du faciès lors de la séparation solide-liquide en coordonnées radiales. La couleur de la probabilité montre les différents niveaux de probabilité en nombre.

Bien que soit le ratio d'aspect est calculé à partir des diamètres de Féret, nous avons décidé de calculer la probabilité bi-variable de ce facteur de forme accompagnée du diamètre circulaire équivalent. Il faut remarquer que pour nos données, le diamètre de Féret minimum n'est pas très éloigné du ECD, en plus ce dernier peut mieux représenter une taille moyenne des particules car il englobe la particule dans un critère de taille plus compact. La Figure 137 montre cette proposition de caractérisation pour les 7 populations analysées, cette fois-ci le fait de zoomer les pics de la distribution n'apporte pas une amélioration de l'appréciation de la distribution car l'image devient floue. Nous pouvons remarquer que ce facteur de forme peut être plus adéquat pour caractériser les cristaux dont le faciès se rapproche de celui d'un pavé. Pour les deux calcites et les deux aragonites (cubes et bâtonnets primordialement) le ratio d'aspect ajoute une caractéristique supplémentaire, le caractère allongé de particules. L'aragonite de cristaux fins (AF) montre que pour un ECD allant jusqu'à 30 μm, le ratio d'aspect prépondérant est inférieur à 0.3, ce sont donc de particules très allongées. La calcite BioXtra présente des pavés avec un ratio d'aspect entre 0.5 et 0.8 pour un ECD max de 10 μm, ce sont donc des pavés avec un facteur d'élongation non-négligeable. Pour les oxalates ou les granulats, cette nouvelle représentation démontre que ce sont de particules plutôt isotropes. Finalement, pour la calcite feuilletés le ratio d'aspect et la circularité montrent la même proportionnalité. Dû à leur caractère 2D, le ratio d'aspect n'améliore pas la caractérisation.

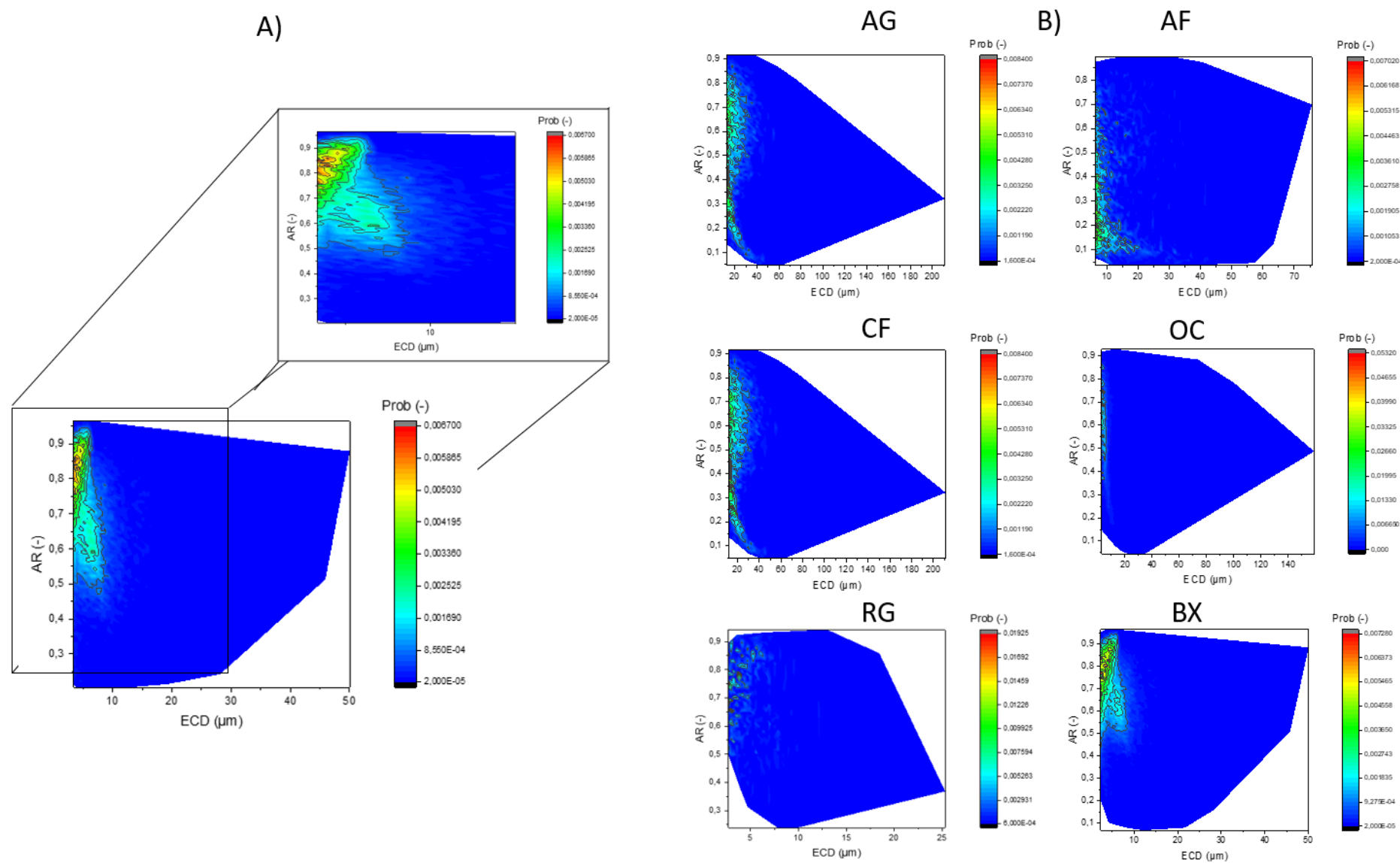


Figure 137. A) Distribution bi-variable (AR et ECD) de la calcite BioUltra, un zoom des pics de la distribution est présenté pour améliorer l'appréciation de la distribution de fines. B) Distribution bi-variable (AR et ECD) pour les autres 6 populations de solides modèles, la zone zoomée n'est pas présenté

### 6.3.4. Données complémentaires de la filtration radiale

L'analyse de la filtrabilité en cellule radiale a été effectuée grâce à des calculs autour de la valeur de perméabilité. Les figures suivantes montrent l'évolution non-seulement de celle dernière, mais aussi de l'évolution de la porosité et du taux de remplissage pour chaque population décrite dans la section 4.2. Afin de faire une comparaison directe avec la mesure en axiale, chaque figure présente les résultats en FPT et /ou CP. Les résultats de l'aragonite AG et AF ne sont pas présentés.



Figure 138. Evolution de la perméabilité, de la porosité mesurées dans la cellule radiale et la cellule miniaturisée FPT, et du temps de remplissage en fonction de la pression, mesurés dans la cellule radiale, pour une suspension diluée de calcite BU

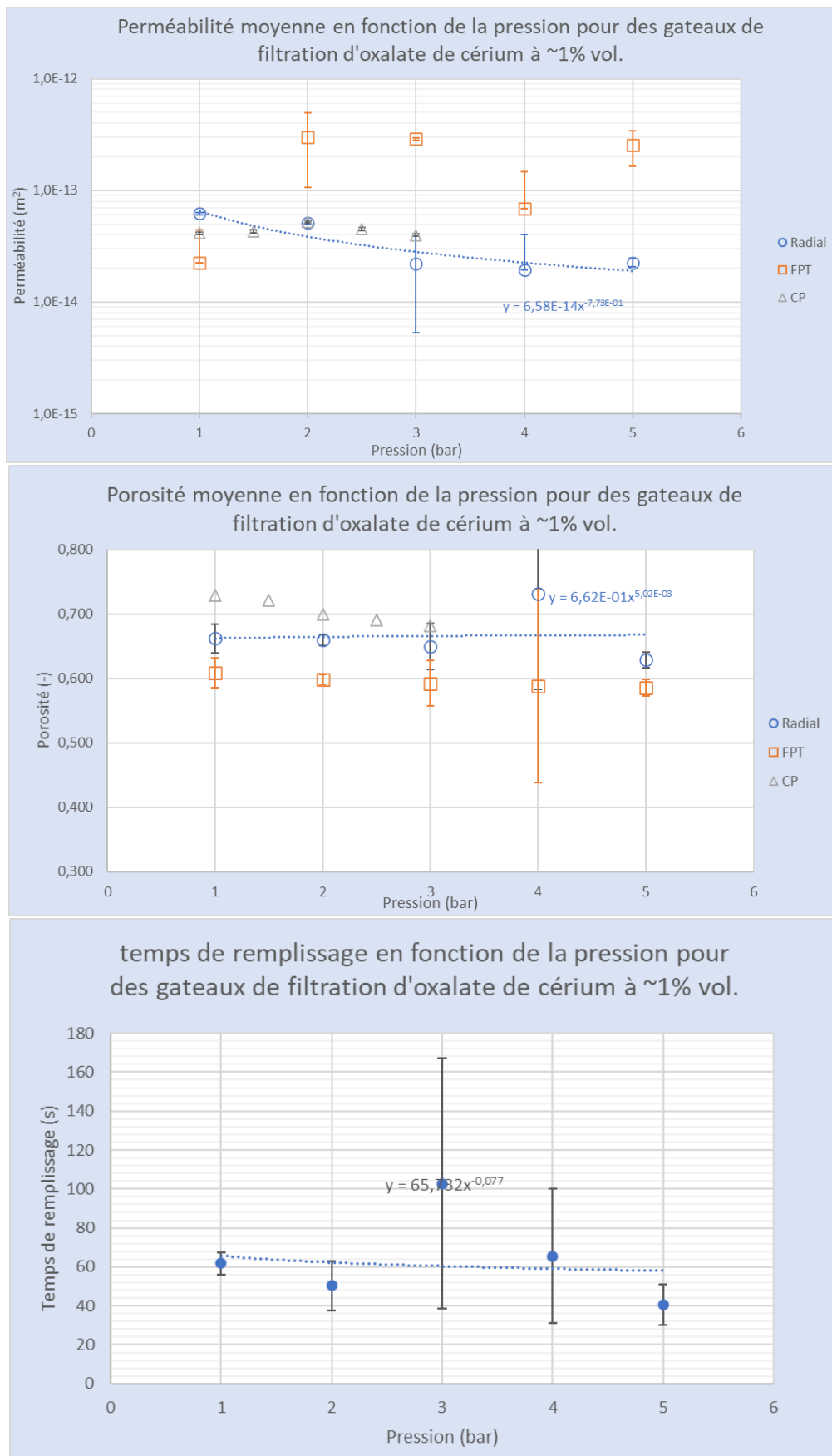


Figure 139. Evolution de la perméabilité, de la porosité mesurées dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP et du temps de remplissage en fonction de la pression, pour une suspension diluée d'agglomérats d'oxalate de cérium OC, mesurés dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP

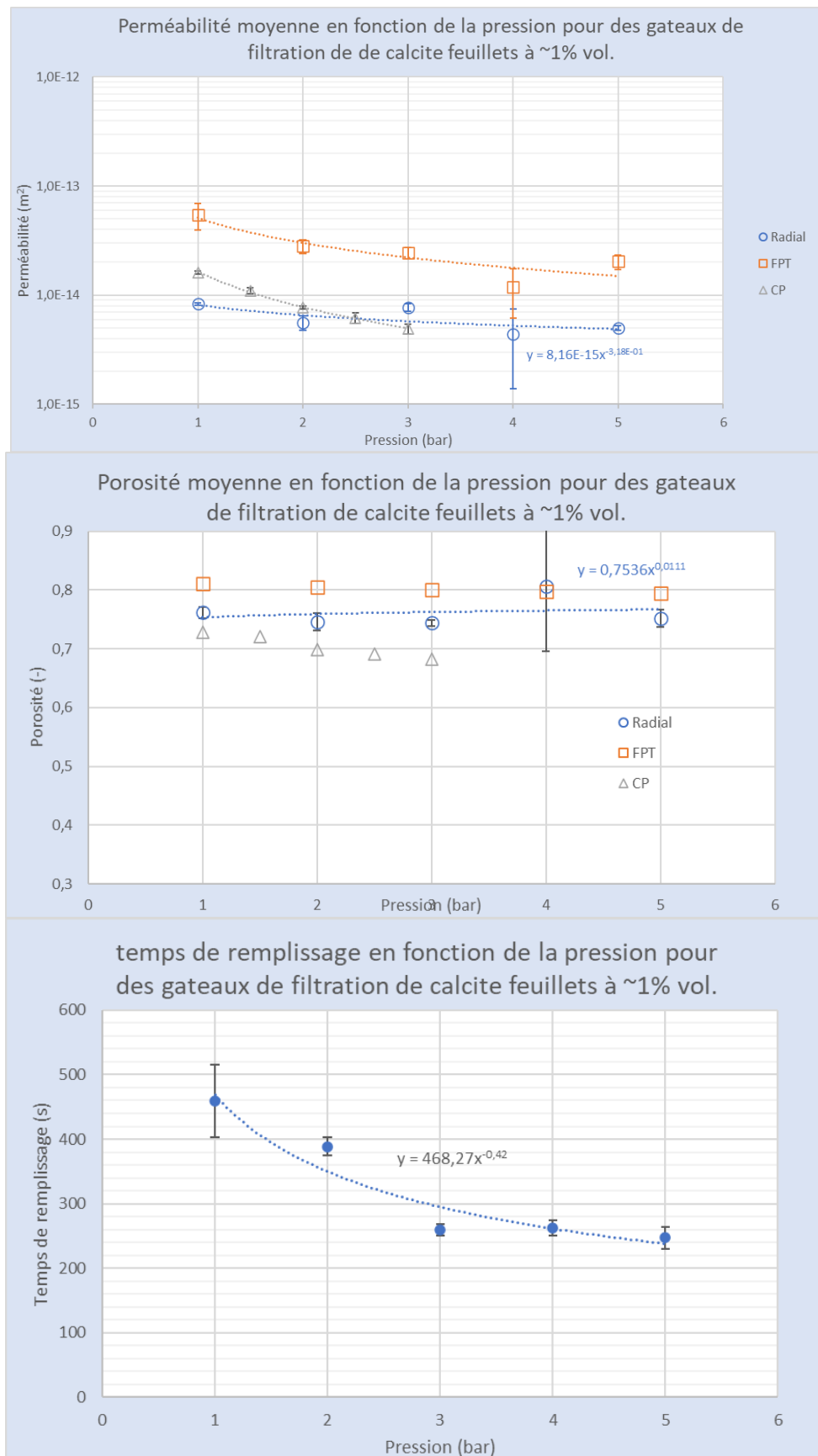


Figure 140. Evolution de la perméabilité, de la porosité et du temps de remplissage en fonction de la pression, pour une suspension diluée de calcite feuilletés CF, mesurés dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP

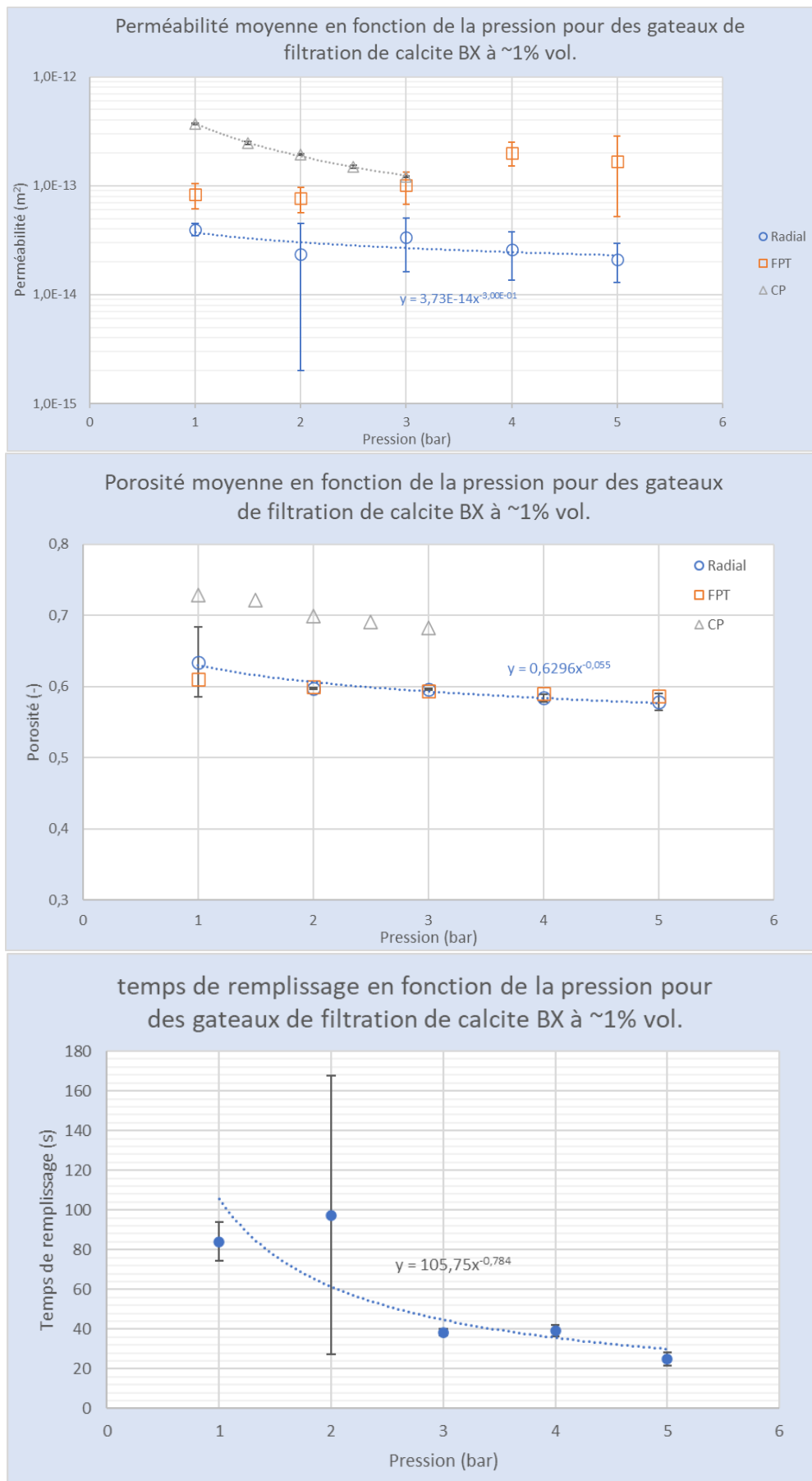


Figure 141 Evolution de la perméabilité, de la porosité et du temps de remplissage en fonction de la pression, pour une suspension diluée de calcite BioXtra BX, mesurés dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP



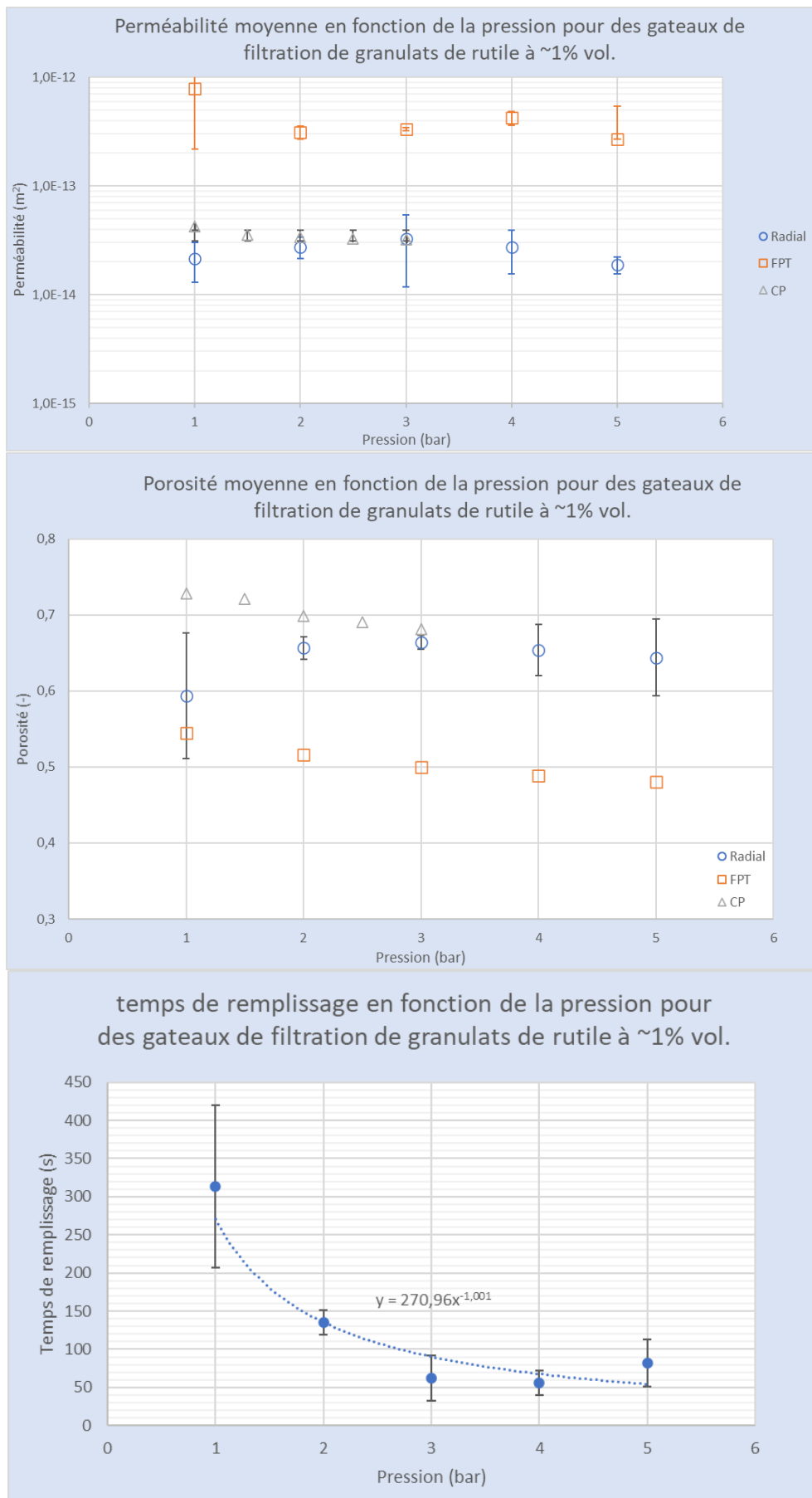


Figure 142. Evolution de la perméabilité, de la porosité et du temps de remplissage en fonction de la pression, pour une suspension diluée de granulats de rutile RG, mesurés dans la cellule radiale, la cellule miniaturisée FPT et la cellule CP

### 6.3.5. Résultats d'indice d'instabilité pour les populations étudiées

Le Tableau 25 présente l'indice d'instabilité mesurée en photo-centrifugeuse à faible taux de concentration (à 0,5%*m*) et à fort taux de concentration (à 3,0%*m*) de dispersant, et le calcul de l'écart entre ces deux valeurs, pour les 6 populations de solides analysées (différentes au BU). L'écart représente le gain obtenu par l'augmentation de la concentration de dispersant.

Si la première valeur de transmittance est faible (c'est-à-dire si la suspension est déjà clarifiée vers le ménisque) le calcul de l'indice d'instabilité sera incohérent. C'est pour cette raison que le traitement de l'aragonite (AF) avec le KD6 et le KD7, le traitement des granulats de rutile (RG) pour tous les dispersants sauf pour le PACAA, et le traitement de la calcite BioXtra (BX) avec le KD6 ne sont pas présentés dans le tableau. En effet, dans ces cas le dispersant ne retient pas les particules et la sédimentation est déjà bien avancée au début de la mesure. Il est possible de penser que le même effet est lié à la valeur négative de l'écart pour la calcite feuillets (CF) ou les oxalates de cérium (OC) traités avec le DURAMAX, mais l'écart entre l'indice d'instabilité à faible taux de concentration et à fort taux de concentration est très faible. La stabilité peut donc être considérée comme indépendante de l'effet de l'augmentation de la quantité de dispersant, ce dispersant est peu adapté (bien que la valeur majeure de 19% ne soit pas bien élevée).

Nous pouvons remarquer que tous nos solides modèles ont un bon écart entre l'indice de stabilité initial et final, quand ils sont dispersés avec l'adjuvant PACAA. Ce dispersant est donc choisi pour disperser nos populations. Le choix pour les oxalates de cérium a été plus difficile, nous avons donc décidé de garder le PACAA et le KD6, pour les analyses postérieures sur cette population de particules.

Tableau 25. Indice d'instabilité (I.I) à 0.5%, 3.0% et leur écart pour 6 populations de solide modèle traitées avec 4 dispersants différents. Les écarts soulignés en bleu dénotent les meilleurs dispersants pour le produit analysé

	Hypermer KD6			Hypermer KD7			PACAA			DURAMAX D-3005		
	I.I à 0,5% <i>m</i>	I.I à 3,0% <i>m</i>	écart	I.I à 0,5% <i>m</i>	I.I à 3,0% <i>m</i>	écart	I.I à 0,5% <i>m</i>	I.I à 3,0% <i>m</i>	écart	I.I à 0,5% <i>m</i>	I.I à 3,0% <i>m</i>	écart
<b>AG</b>	0,603	0,510	<b>9%</b>	0,496	0,496	0%	0,650	0,460	<b>19%</b>	0,613	0,530	<b>8%</b>
<b>AF</b>	-	-	-	-	-	-	0,637	0,591	<b>5%</b>	0,744	0,728	<b>2%</b>
<b>CF</b>	0,534	0,546	<b>-1%</b>	0,507	0,532	-3%	0,589	0,512	<b>8%</b>	0,442	0,471	<b>-3%</b>
<b>OC</b>	0,579	0,481	<b>10%</b>	0,594	0,564	3%	0,500	0,412	<b>9%</b>	0,529	0,562	<b>-3%</b>
<b>RG</b>	-	-	-	-	-	-	0,571	0,489	<b>8%</b>	-	-	-
<b>BX</b>	-	-	-	0,715	0,65	6%	0,656	0,593	<b>6%</b>	0,583	0,580	<b>0%</b>

### 6.3.6. Analyse de la résistance à la sédimentation dans une photo-décanteuse pour les granulats de rutile

La population d'aragonite à cristaux fins (AF) et les granulats de rutile (RG) ont présenté une difficulté pour l'analyse de stabilité pour des taux de dispersants inférieurs à 3%*m*. La Figure 143 montre que pour les échantillons peu chargés en dispersant (ici 2%*m*), les premiers profils de sédimentation sont difficilement observables.

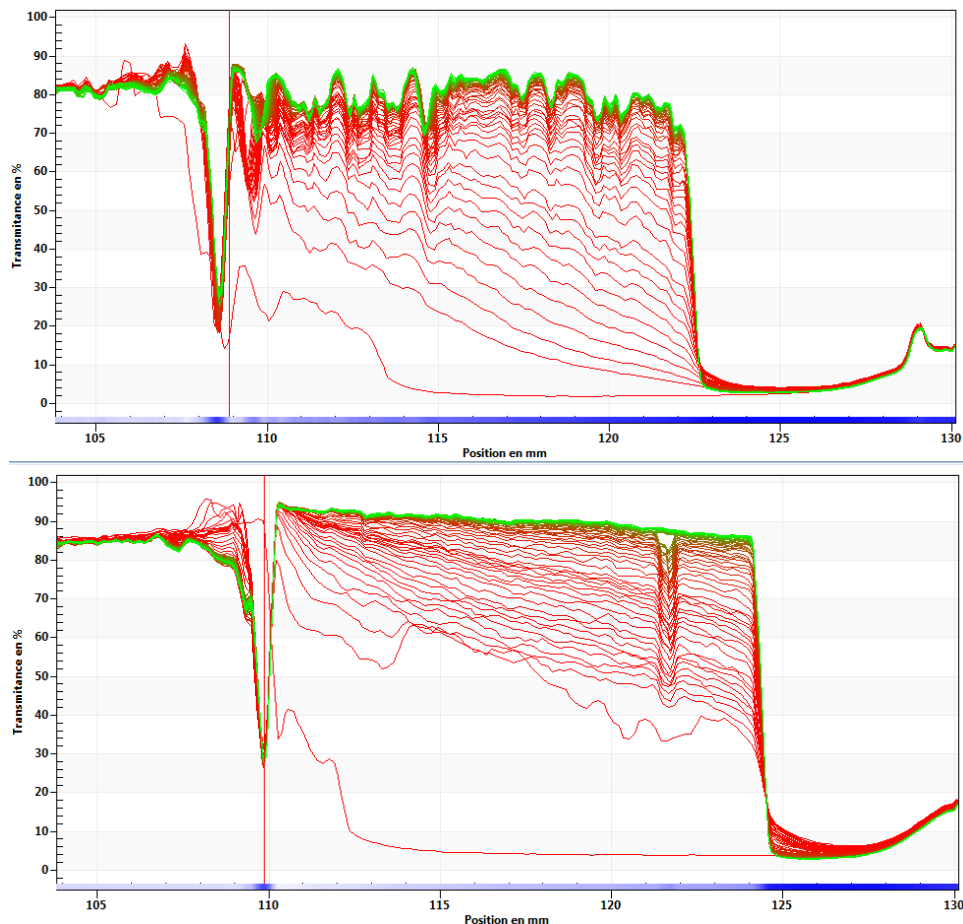


Figure 143. Transmittance de la lumière en fonction de la position de la cellule de mesure, pour l'observation de profils de sédimentation des granulats de rutile (gauche) et d'aragonite cristaux fins (droite), les deux suspensions sont dispersées à 2%*m* avec PACAA. La faible stabilité ne permet pas l'observation des profils correspondants aux grosses particules

Nous avons décidé de réaliser des mesures dans un équipement qui peut être plus adéquat pour ce propos : le LUMiReader. Le LUMiReader est un équipement homologue à notre photo-centrifugeuse LUMiSizer, qui permet aussi le suivi de la sédimentation par transmittance de la lumière. Dans cet équipement, la cellule est placée verticalement et la sédimentation s'effectue seulement par l'effet de la pesanteur, ce qui permet l'analyse de particules très instables car l'accélération se réduit considérablement. Le désavantage de cette méthode de mesure est la durée nécessaire pour une analyse de stabilité. Dans le LUMiSizer, 30 minutes sont suffisantes alors que dans le LUMiReader, environ 14h sont nécessaires. La Figure 83Figure 144 représente la mesure effectuée dans le LUMiReader pour une suspension de rutile RG10PACAA3.0. La mesure démarre à une transmittance proche de 80% et au fur à mesure que les particules sédimentent, des profils de décantation se construisent ; d'abord les profils de grosses particules (profils rouges), ensuite les profils de moyennes, puis les profils de petites (profils verts). Les Figure 144 A) et Figure 144 B) permettent de mettre en évidence qu'une heure de mesure n'est pas suffisante pour une bonne détermination de la stabilité. Des informations sur la sédimentation des petites et moyennes particules sont manquantes.

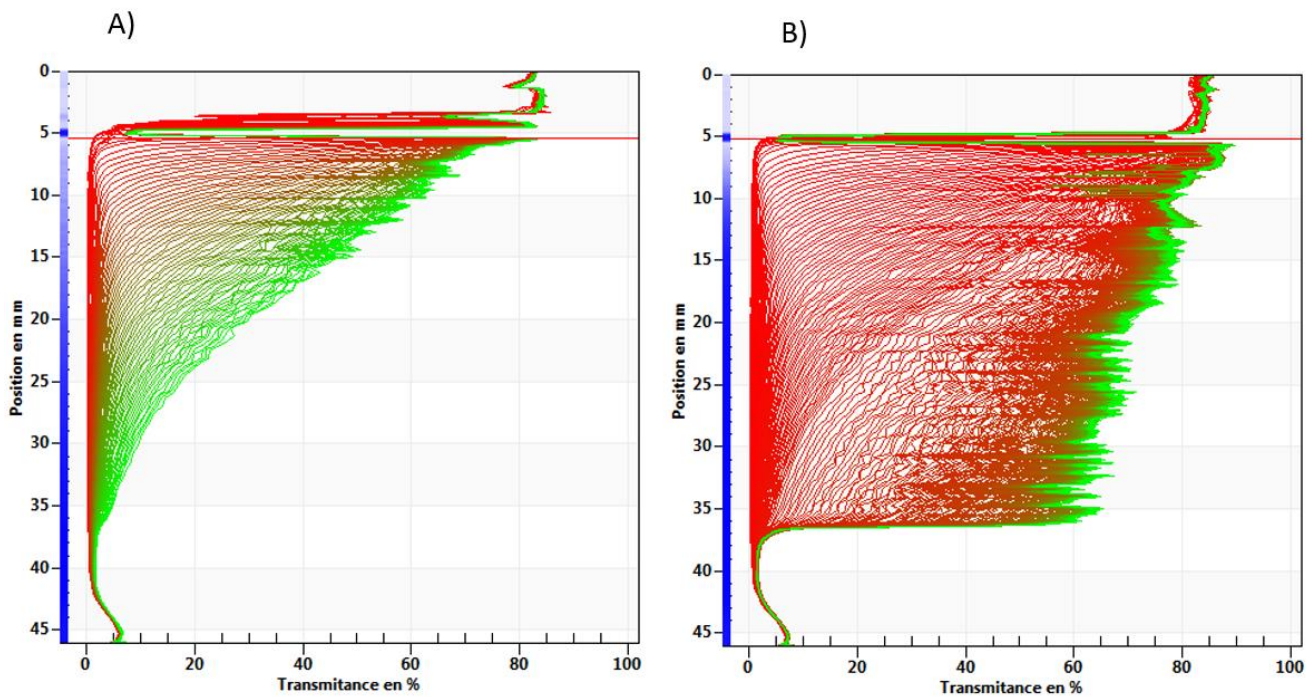


Figure 144. Suivi de profils de sédimentation dans le LUMiReader, pour une suspension de granulats de rutile dispersée avec PACAA à 3% m A) Représentation de la mesure après 1h d'analyse. B) Représentation de la mesure après 14h d'analyse

Les valeurs de vitesse obtenues dans le LUMiReader peuvent être comparées à celles obtenues en LUMiSizer grâce à la connaissance de l'accélération de rotation de la centrifugeuse. Nos protocoles de rotation en LUMiSizer sont 30 fois plus rapides que l'accélération de la pesanteur. Nous avons réalisé une série de mesures dans le LUMiReader en utilisant les suspensions de granulats de rutile que nous comparons avec les résultats en LUMiSizer. Il apparaît que les deux mesures sont transposables. Cela nous a permis d'ajouter les profils manquants pour de faibles concentrations de dispersant. La Figure 145 montre la comparaison de la valeur de vitesse de sédimentation pour des taux de 3%, 6%, 7,5% et 9,5% massique de dispersant.

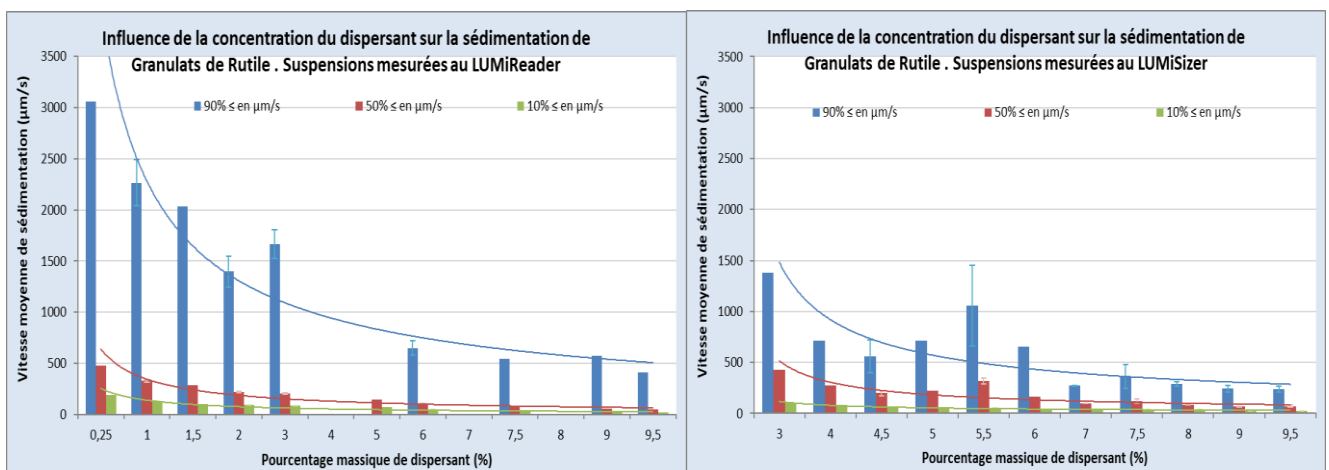


Figure 145. Comparaison de la vitesse de sédimentation effectuée par deux champs potentiels différents, un équipement de décantation par gravité appelé LUMiReader et une photo-centrifugeuse appelée LUMiSizer. Le composé analysé est le granulat de rutile. Une correspondance des deux mesures est observée

La valeur de stabilité pour les granulats de rutile dans le Tableau 18 prend en compte cette correction effectuée pour les suspensions avec des taux de dispersants inférieurs à 3% m. Pour l'aragonite à cristaux fins, les valeurs du Tableau 18 restent à confirmer. Il est par exemple possible que le premier plateau réel de ce produit soit inférieur à 3% m.

### 6.3.7. Courbes d'écoulement pour l'étude rhéologique des suspensions d'oxalate de cérium

Pour l'oxalate cérium, l'objectif est d'analyser l'influence du type de dispersant. La Figure 147 montre les courbes d'écoulement utilisant les références PACAA et KD6 comme dispersant. Les suspensions utilisant le polymère stérique évoluent rapidement en fonction de la concentration de solide (principalement du fait du coefficient  $b$  de consistance). En effet les photos de la Figure 146 montrent qu'au-delà de 35% volumique les suspensions abandonnent le régime fluide pour se comporter comme des solides. La suspension à 40% volumique pouvait se mettre en état liquide avec un mélange préliminaire, mais dans le rhéomètre le comportement de la suspension montrait une faible répétabilité, dû à une hétérogénéité du milieu granulaire. La suspension à 45% s'apparentait à celle d'un bloc dur, difficile à faire couler et sa mesure au rhéomètre impossible. Le 35% volumique est considéré comme une concentration critique pour l'écoulement de ces suspensions dans le pilote, même si la valeur seuil réelle n'a pas été déterminée (36 à 39% non mesurés).



Figure 146. Photographies des suspensions d'oxalate de cérium dispersées avec PACAA à 2%, pour un taux de charge de 40 et 45% volumique respectivement.

Pour les suspensions dispersées avec la référence KD6, nous pouvons remarquer que dès le taux de charge de 30% volumique, elles présentent une thixotropie importante. Nous pouvons noter que la courbe descendante a un seuil d'écoulement 100 fois plus fort que celle en montée, ce comportement peut être nuisible lors du coulage dans notre pilote car cela implique que lors du repos, la suspension peut durcir fortement ce qui nécessitera une poussée plus importante pour la mettre en écoulement. Un caractère rhéofluidant plus important est remarqué, vis-à-vis des résultats les suspensions dispersées avec PACAA.





Figure 147. Courbes d'écoulement pour deux suspensions d'oxalate de cérium, dispersées avec PACAA et avec KD6. La première est à 25, 30, 35 %vol et la deuxième à 25,30,35,40 et 45 %vol.

La Figure 148 présente l'évolution de la viscosité de ces deux suspensions. L'évolution de la viscosité pour les suspensions chargées à 30, 35 et 45 % volumique, dispersées avec KD6 change en déstructuration et en structuration. La suspension a du mal à récupérer son état initial et à partir de 1 s<sup>-1</sup> la viscosité stagne à 100 Pa.s. Pour les suspensions dispersées avec la référence PACAA la viscosité est très fluctuante en dessous de 1 s<sup>-1</sup>. La viscosité de la suspension à 30% vol a une évolution moins drastique que celle à 35% vol. La suspension est rhéofluidante en montée, avec un caractère newtonien en descente au-dessus de 1 s<sup>-1</sup> et très visqueuse en dessous de 1 s<sup>-1</sup>.

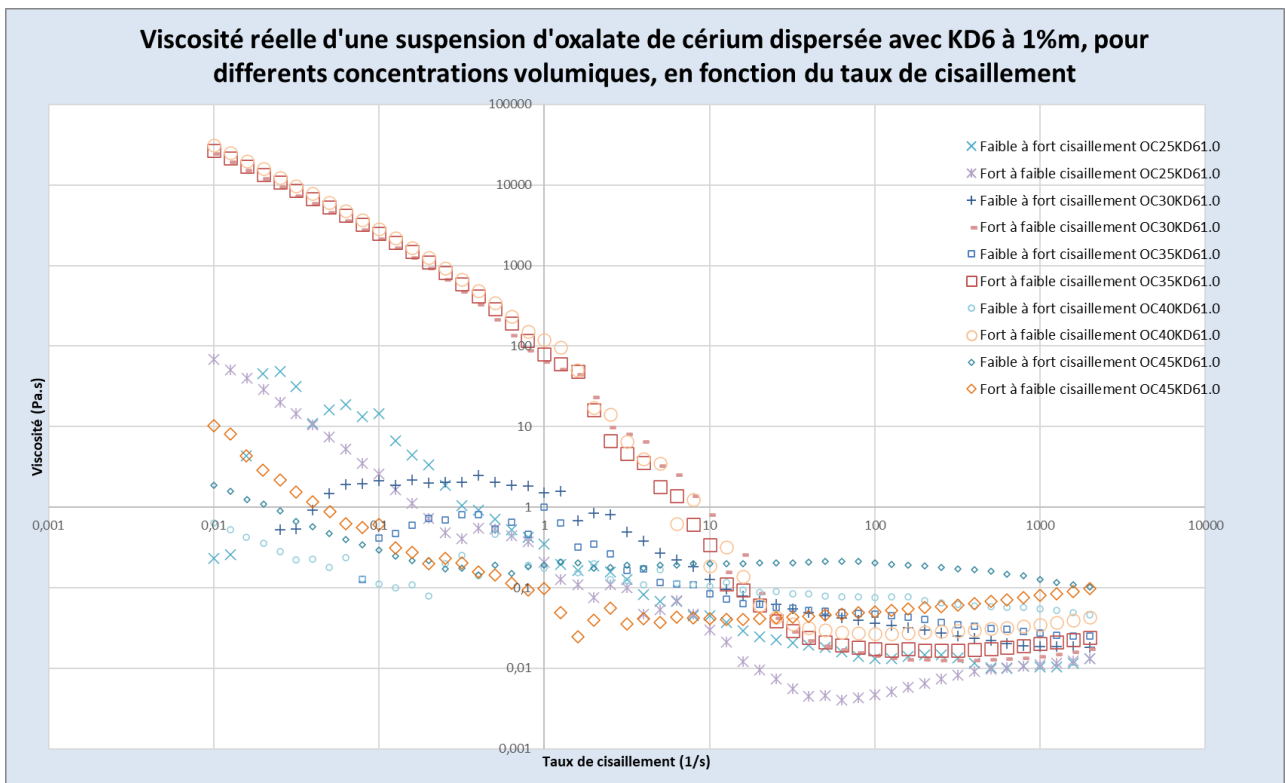
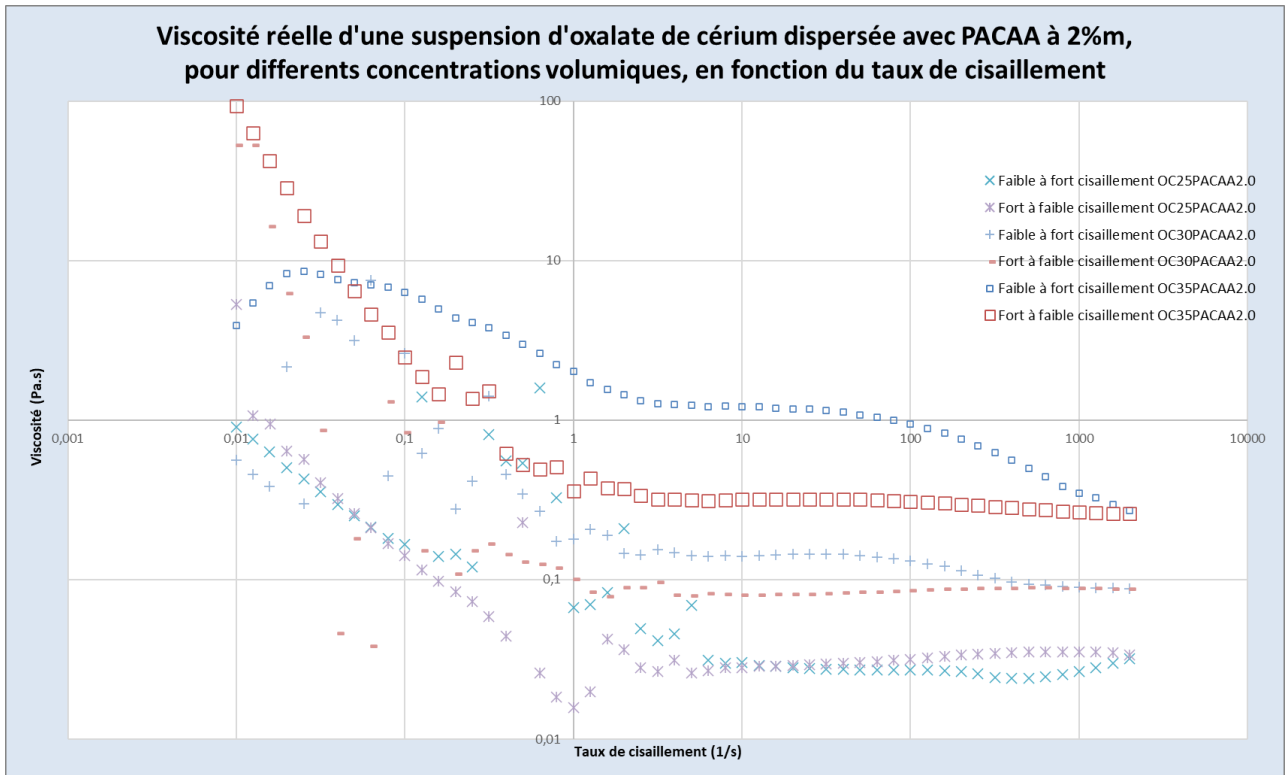


Figure 148. Evolution de la viscosité en fonction du cisaillement, pour deux suspensions d'oxalate de cérium, dispersées avec PACAA et avec KD6. La première est à 25, 30, 35 %vol et la deuxième à 25,30,35,40 et 45 %vol.

### 6.3.8. Evolution de la courbe d'écoulement des suspensions de calcite BioUltra soumises à un repos

La réorganisation de particules sous un faible cisaillement à l'intérieur d'une suspension en écoulement peut être la cause des problèmes rencontrés lors de la mise en forme de la suspension BU30PACAA1.75. L'évolution de la structure particulaire dans le temps, de cette suspension n'a pas été remarquée lors de la caractérisation thixotropique par hystérésis de la courbe d'écoulement. Nous avons donc mesuré la viscosité pour les suspensions BU30PACAA1.75 et BU30PACAA4.0 à un taux de cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$ , une valeur intermédiaire entre  $0,5 \text{ s}^{-1}$  et  $25 \text{ s}^{-1}$ , correspondant à la contrainte minimale dans notre pilote. La Figure 149 montre que la viscosité est plutôt constante au cours du temps.

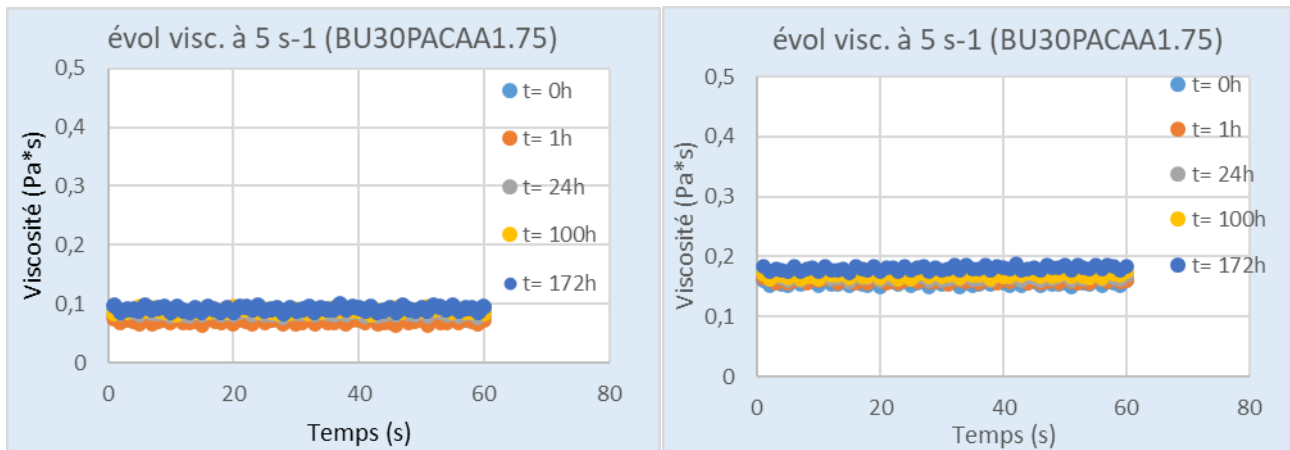


Figure 149. Observation de la possible évolution de la viscosité de la suspension BU30PACAA1.75 à faible taux de cisaillement pour différents temps de stockage

Nous avons remarqué qu'il existe des couplages entre formulation, rhéologie et génie des procédés nécessaires pour appréhender et maîtriser le coulage. Il faudrait considérer le système dans les conditions « réelles » de leur élaboration, de leur conditionnement et de leur utilisation. Nous avons donc décidé d'analyser le comportement rhéologique de la suspension BU30PACAA1.75 en fonction d'un temps de repos (suspension fraîche, suspension après 24h et après 1 semaine de stockage). La courbe d'écoulement est acquise une première fois, puis la mesure est refaite pour s'assurer de la répétabilité. Un temps de repos de quelques minutes est imposé dans le rhéomètre avant de relancer l'acquisition. Pour la troisième mesure, ce temps de repos est porté à une heure.

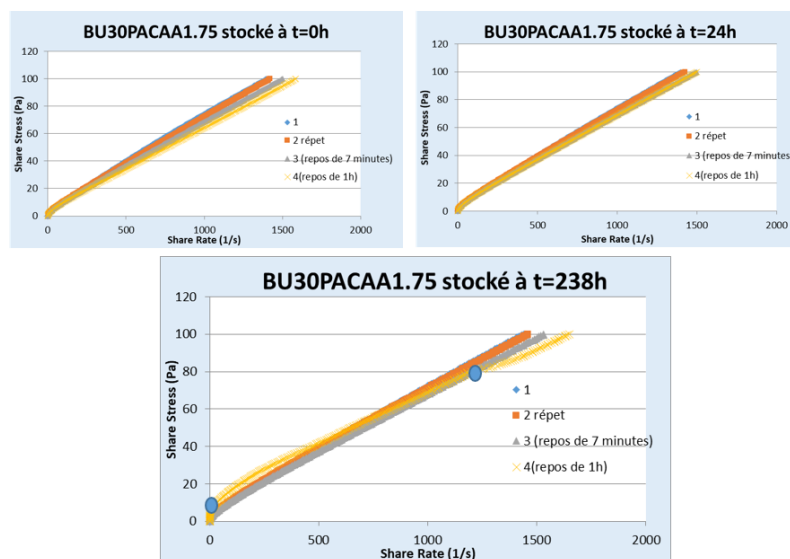


Figure 150. Courbes d'écoulement d'une même suspension de calcite BU30PACAA1.75 soumises à 3 temps de repos différents. La mesure a été réalisée à 3 temps de stockage différents pour analyser une possible ségrégation des particules



Nous pouvons remarquer grâce à la Figure 150 que :

- Les mesures enchainées sont répétables,
- Si un temps de repos est permis entre deux mesures la contrainte de cisaillement commence à diminuer, probablement dû à une sédimentation partielle,
- Le stockage à courte durée entraine aussi une ségrégation des particules qui nécessite d'un re-mélange pour récupérer son état. Les mesures sont très proches ce qui signifie que les interactions dispersant-particule n'évoluent pas,
- Le stockage de longue durée montre une évolution plus importante de la structure interne de la suspension, dû à l'apparition d'un seuil d'écoulement et d'une rupture de pente de la courbe d'écoulement (indiquées en bleu sur la Figure 150). Néanmoins, il est difficile d'assurer un caractère nuisible du stockage car la mesure est assez isolée.

Une restructuration interne de la suspension commence à s'effectuer après 4 heures de repos (une sédimentation est fortement probable), le stockage peut avoir une influence, mais une remise en état est possible ce qui peut être nuisible pour la fabrication si la mise en forme prend du temps. Néanmoins ce comportement instable s'accroît après un stockage de deux semaines. Au cours du temps, la suspension peut se fragmenter en deux parties montrant un comportement moins visqueux car la concentration de particules a diminué par sédimentation.

Nous avons effectué le même protocole de mesure pour la suspension BU30PACAA4.0, en retrouvant une faible influence du repos à n'importe quel temps de stockage. La Figure 151 montre seulement l'évolution de la courbe d'écoulement pour un stockage d'une semaine. Nous pouvons remarquer qu'au contraire que la suspension BU30PACAA1.75 le repos est moins nuisible à la stabilité de la suspension. Il n'y a pas eu de ségrégation volumique causée par la sédimentation des particules. Nous pouvons remarquer aussi qu'à un même taux de cisaillement la contrainte de cisaillement de la suspensions BU30PACAA4.0 est supérieure, il faut cisailer deux fois plus fort pour que la suspension s'écoule, ce qui implique que le transport de la suspension BU30PACAA4.0 sera plus difficile à cause d'une augmentation de la viscosité (en confirmant l'analyse effectuée auparavant).

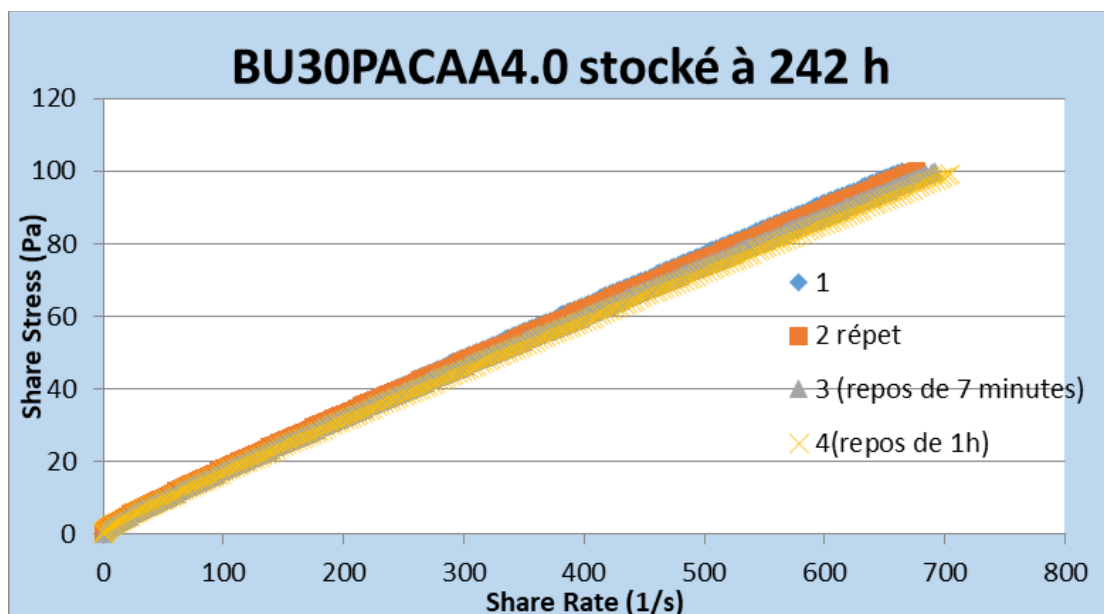


Figure 151. Courbes d'écoulement d'une même suspension de calcite BU30PACAA4.0 soumise à un temps de repos différents. La mesure a été réalisée à un temps de stockage d'une semaine pour analyser l'influence du taux de dispersant

Grâce aux observations effectuées dans la Figure 150 et la Figure 151, nous pouvons noter que la dispersion au 4% de dispersant semble être la concentration qui assure la stabilité d'une suspension constituée de grosses particules. Cependant, leur écoulement peut être plus compliqué à l'intérieur de notre pilote.

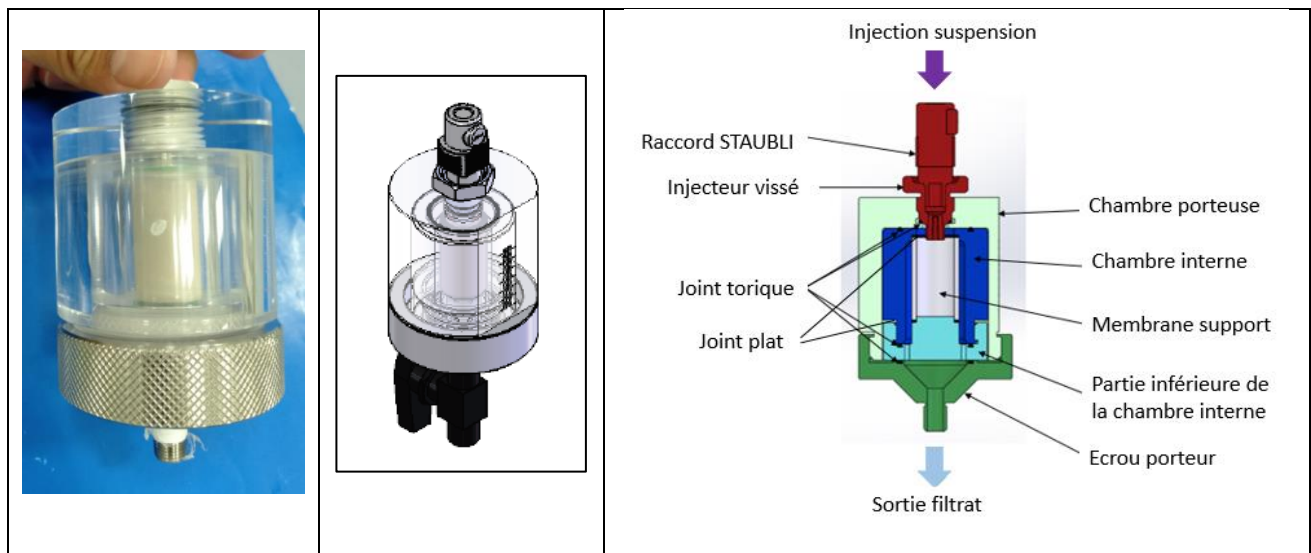
## 6.4. Conception et développement

### 6.4.1. Développement d'une cellule radiale à partir du concept d'une cellule de filtration miniaturisée

#### 6.4.1.1. Cellule radiale bi-chambre (1<sup>ère</sup> conception)

Notre première cellule radiale a été basée sur celle développée initialement pour l'équipement FPT. Cette cellule est constituée d'une « chambre interne » portant le média filtrant englobé dans une « chambre porteuse » permettant la connexion à l'appareil. Cette conception bi-chambre avait l'intérêt de disposer d'une chambre interne de petite taille, facilement interchangeable tout en diminuant le volume de déchet produit. Ceci répondait à un objectif de l'utilisation du FTP pour des travaux en milieu nucléaire.

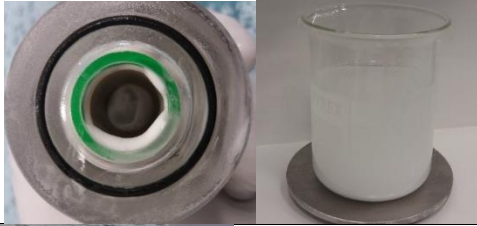


L'ensemble est en PPMA (Polyméthacrylate de méthyle), afin de suivre la construction du gâteau visuellement au travers de ce matériau transparent. Notre première cellule a donc été dimensionnée avec ce même principe. L'intérieur de la chambre a été conçu pour pouvoir encapsuler tous les supports, en profitant des dimensions assez proches des différentes membranes.



Nous pouvons remarquer sur la Figure 152 que cette cellule est constituée de 5 pièces, les pièces vertes composent la chambre porteuse et les pièces bleues conforment la chambre interne. La première chambre permet l'évacuation de liquide et la deuxième permet le maintien de la membrane. Le Tableau 26 résume les observations effectuées et les difficultés rencontrées lors de la construction des gâteaux dans cette cellule transparente.

A partir des résultats obtenus et en raison des nombreuses zones d'étanchéité de cette première cellule, nous nous sommes éloignés de la conception de la cellule FPT afin d'optimiser la conception du système d'étanchéité. Par ailleurs, la réalisation en matériau transparent a été abandonnée, au profit d'une réalisation en acier inoxydable qui permet une plus grande résistance mécanique et une meilleure précision dans les dimensions.

Tableau 26. Observations sur la première cellule de mise en forme (première conception)

Observation	Description et commentaires
	<p>Fuite de suspensions dans le filtrat → Mauvaise étanchéité entre membrane et cellule.</p>
	<p>Des gâteaux entiers et creux peuvent être formés → Consolidation du gâteau non uniforme, ce qui rend la construction non répétable</p>
	<p>Impossibilité de suivre la construction du gâteau en cours d'essai, liée à la non transparence de la membrane → Pas d'avantage d'utiliser une cellule transparente.</p>

#### 6.4.1.2. Cellule radiale mono-chambre (2<sup>de</sup> conception)

Une deuxième cellule a été conçue, afin de pouvoir coupler de façon étanche chaque membrane au corps de la cellule. Cette cellule n'est plus constituée que par 2 pièces (cf. Figure 153). Les parties supérieure et inférieure de la cellule sont unies grâce à 4 vis. Des joints plats posés proche de l'injection et de l'évacuation, permettent le positionnement de la membrane sur chaque côté de la cellule et donc de son emprisonnement. Afin de respecter les cotes précises des membranes filtrantes, 2 cellules différentes ont été construites.

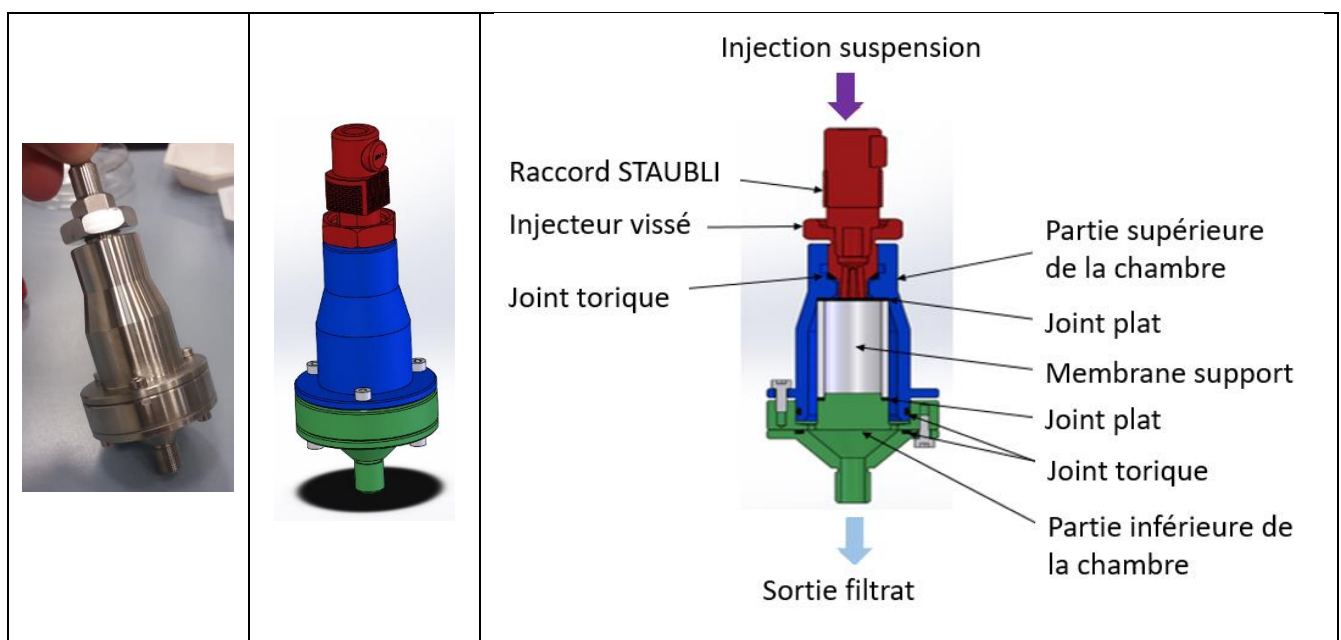


Figure 153. Cellule radiale mono chambre : A) Photo. B) vue 3D C) Eclaté descripteur

Les observations de fracture observées sur la membrane en  $TiO_2$  sont présentées visuellement dans la Figure 154 .



Figure 154 A) Vu de l'intérieur de la deuxième cellule conçue avec des morceaux de la membrane de  $TiO_2$  B) Membrane en  $TiO_2$  présentant des éclats après utilisation

Dans cette cellule en INOX un passage de 200 mL d'une suspension concentrée de BioUltra permettait la récupération d'un gâteau de 3 centimètres, dont la récupération a été assez difficile. La Figure 155 montre un de ces gâteaux obtenu. A l'œil nu, nous pouvons vérifier que le gâteau n'est pas uniforme, surtout vers la base qui a été en contact avec la plateforme de démoulage.



Figure 155. Gâteau de filtration de 3 cm de hauteur obtenu par remplissage complet de la membrane inox, lors du passage d'une suspension de BioUltra à 6% $m$

#### 6.4.1.3. Influence du diamètre d'injection

Dans la cellule finale, nous avons analysé la possible influence du diamètre d'injection. Nous avons effectué des essais de construction du gâteau à 5 bars de pression, avant la consolidation totale, pour vérifier si la construction du gâteau était uniforme. La Figure 156 nous permet de confirmer que pour la calcite BioUltra, la construction est de type radiale pour le diamètre d'injection le plus contraignant (1,25 mm).

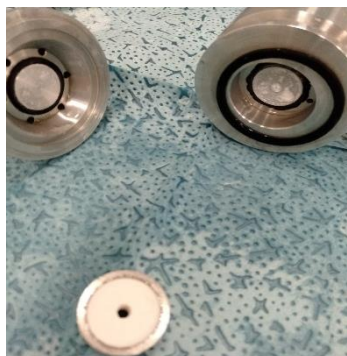

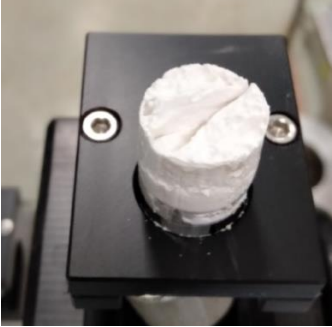

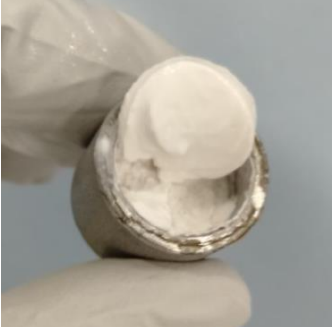
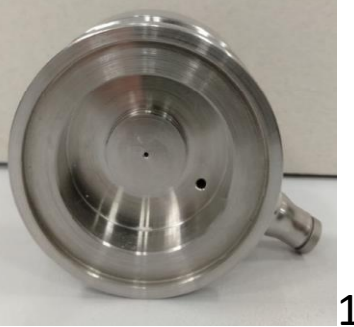



Figure 156. Gâteau uniformément construit à 5 bar pour le diamètre d'injection de 1.25 mm

Tableau 27. Observations sur les gâteaux obtenus pour 3 diamètres d'injection différents, en ordre descendant 5, 2.5 et 1.25 mm, pour une suspension moyennement filtrable (BioUltra)

Photo du corps haut de la cellule	Observation lors du démoulage
 <p data-bbox="584 595 730 629">5.0 mm</p>	
 <p data-bbox="584 954 730 987">2.5 mm</p>	
 <p data-bbox="584 1290 730 1323">1.25 mm</p>	

Le Tableau 27 montre une photo de chaque corps fabriqué et une photo du gâteau formé correspondant. Nous avons remarqué une faible différence lors du démoulage. Ainsi, le gâteau obtenu pour le diamètre de 5 mm est démoulé en entier avec une légère fracture au milieu. Le gâteau produit dans la cellule de diamètre de 2,5 mm d'injection a perdu sa couche à la base. Le gâteau obtenu pour le diamètre de 1.25 mm a perdu une grande partie de sa base.

#### 6.4.2. Premiers tests de mise en forme pour modifications du circuit d'injection

Nous avons démarré les premiers tests d'étanchéité, par le transport le plus simple : le passage et mise en pression de l'eau. Dans ces conditions le circuit présente les caractéristiques suivantes:

- Débit régulier, indépendant de la pression,
- Importance de la purge d'air pour assurer la montée en pression de la pompe,
- Le ballon d'amortissement est inutile car le court parcours conduit à ce que le débit ne soit pas pulsé.

La description des trois suspensions utilisées lors des premiers tests sont :

**La barbotine REVOL** : Lors de l'expertise industrielle fournie par REVOL Porcelaine®, nous avons eu l'opportunité de disposer de 5 litres de leur barbotine industrielle. Cette suspension formulée à base de kaolinite et d'oxydes de silice nous a servi de référence.

**Carbonate de calcium** : La suspension appelée BioUltra a été sélectionnée en raison de la construction uniforme du gâteau obtenu (cf. Figure 86). Pour pouvoir augmenter la concentration (jusqu'à 30% volumique, basée sur l'expertise de REVOL) nous avons choisi deux adjuvants :

- Un dispersant commercial fourni par Sigma Aldrich, le poly acrylamide-co-acrylique acide partial sodium sel, appelé ici « PACAA ».
- Un dispersant commercial, connu comme un super-plastifiant dans l'industrie du béton « Glenium » commercialisé par BASF.

Traditionnellement, un choix rapide de la quantité de dispersant à utiliser s'effectue par l'évaluation à l'œil nu de la sédimentation dans des tubes à essais, e.g les travaux de La Lumia et al. (La Lumia, Ramond et al. 2019). La durée de sédimentation devrait être supérieure à celle du transport de la suspension du bac d'alimentation à la chambre de mise en forme. La suspension a un temps de passage de l'ordre de 3 minutes dans le circuit. Néanmoins, en raison des caractéristiques du pompage, la mise en route dure environ 10 minutes. Nous avons retenu la nécessité d'une durée de 15 minutes de stabilité avant une décantation significative de la suspension pour juger la validité de la dispersion polymérique.

Pour ces mesures initiales de stabilité, des tubes à essais de 25 mL (diamètre de 15 mm \* longueur de 150 mm) ont été remplis avec 20 mL de suspension à 10% volumique pour vérifier si une sédimentation apparaît pour une gamme de concentration de dispersant allant de 0 à 3 % massique. Ainsi, pour le dispersant PACAA la formule retenue comprend 1,5% de dispersant et pour le dispersant Glenium de 1%. La Figure 157 montre par exemple que l'ajout additionnel de dispersant Glenium n'améliore pas la stabilité de la suspension.



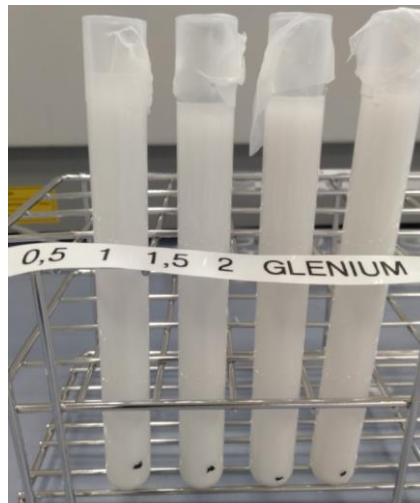


Figure 157. Photographie de l'observation de la sédimentation dans les tubes d'essai pour choix du pourcentage de dispersant GLENIUM

Des premières pastilles réalisées avec la membrane INOX et la suspension formulée avec les dispersants polymériques, nous retenons que :

- Le débit de filtrat est du même ordre de grandeur que celui des essais à l'eau,
- Un colmatage de la membrane a rapidement été observé lors de l'emploi d'une suspension de BioUltra formulée, vraisemblablement en raison de la fine granulométrie des particules (10 $\mu$ m). La perméabilité à l'eau de la membrane peut être retrouvée après une sonication pendant ½ h,
- Une perte d'étanchéité par incrustation de solide dans les clapets en amont et aval du piston de la pompe limitant le nombre possible de pastilles à produire,
- La vitesse de transport de la barbotine dans le circuit est très lente pour des pressions inférieures à 10 bars (comportement rhéofluidifiant),
- Une impossibilité d'obtenir des pastilles consolidées (trop humides) avec la formulation de BioUltra avec le Glenium, la première couche déposée était assez imperméable. La Figure 158 présente le caractère résistant de ces premières couches consolidées qui ne permettent pas la consolidation de pastilles.



Figure 158. Photographies des couches fortement résistantes, causées par la dispersion par un super plastifiant (Glenium)

### 6.4.3. Conception d'un outil de mesure de la filtrabilité par un mécanisme de filtration-compression

Afin d'analyser la filtrabilité à basse pression sur des suspensions formulées, le design d'un dispositif de mesure de type filtration par compression a été initié. La Figure 159 présente les différentes étapes de séparation auxquelles la suspension peut être soumise. Les avantages technologiques que ce dispositif propose sont :

- Le cylindre (ou la boîte) a été dimensionné avec une hauteur supérieure à son diamètre. Au minimum, la hauteur du gâteau peut être égale à son diamètre, avec la possibilité d'augmenter ce rapport H/D. Il semble que le rapport Longueur-sur Diamètre du gâteau (L/D) peut influencer la mesure de perméabilité, même si cette influence n'a pas été vraiment analysée dans notre étude, où l'influence de la pression de percolation (ou du frottement du liquide dans le milieu) a été plutôt observée. Un contrôle sur les dimensions des gâteaux permettra de vérifier la répétabilité de la mesure quand le gâteau atteint des hauteurs plus importantes.
- Les capteurs de force et de déplacement pourraient permettre d'étudier le réarrangement du gâteau d'un point de vue plus géomécanique : réponses élastiques du milieu à une contrainte, distribution de la force de compression dans toute la surface du gâteau, mesure instantanée de la hauteur du gâteau (mesure directe en humide). De même les capteurs de porosité, lesquels pour l'instant ont été dimensionnés comme des senseurs de la conductivité électrique qui se placent à l'intérieur du cylindre (ou boîte) support, permettront accéder à une mesure plus précise de la porosité du gâteau. Grâce à l'emplacement de plusieurs capteurs tout au long de la hauteur du gâteau, il serait possible suivre l'évolution du volume poreux selon l'axe z, et grâce à l'utilisation des capteurs face à face, recréer aussi une représentation 3D du milieu poreux.
- La récupération des données de déplacement, de force, de masse de liquide récupérée et de conductivité dans le gâteau, pourra être automatisée à partir d'une carte d'acquisition développée sur une carte Arduino par exemple.
- Les mesures étant plus automatisées, le suivi à l'œil nu peut être évité. Le cylindre (ou la boîte) support peut être fabriqué dans un matériaux différent du verre ou du plastique. Néanmoins une petite fenêtre dans une section du cylindre permettra à l'opérateur de regarder l'intérieur de l'équipement, si nécessaire. Disposer d'un équipement plus solide permettra une augmentation de la pression de compression. L'utilisation de technologies plus compactes nous permettra de monter jusqu'à environ 10 bar de compression.
- Le cylindre (ou la boîte) support est individualisé du mécanisme de compression. Cette indépendance permettra l'utilisation d'un dispositif de compression et percolation plus flexible qui permettra de changer le type de liquide de percolation (vis-à-vis de la densité et viscosité du filtrat formulé) et la pression de percolation (avoir des pressions de percolation plus fortes, par pompage par exemple).

La Figure 159 indique les différentes étapes que la suspension et le gâteau, vont vivre dans le dispositif :

1 et 2 : La suspension concentrée est chargée dans la cellule et, compte tenu de son taux de solide et de la présence d'adjuvants, le filtrat percolera très peu la membrane sans une mise en pression.

3 et 4 : La mise en place puis le mouvement d'un piston qui comprime directement et d'une façon homogène la suspension permet la séparation solide-liquide. La forte concentration de solide cause des légères modifications du front de réduction de la hauteur. Peu de filtrat est évacué et un réarrangement du solide sera difficilement observé, d'où la nécessité d'une mesure précise de déplacement et de force.

5 : Une fois comprimé de façon homogène, le gâteau peut être percolé par différents liquides (eaux mères de synthèse ou autres liquides de formulation) à différentes pressions.

6 : Une fois affecté par la percolation, le gâteau peut être à nouveau comprimé pour finir la densification du milieu.



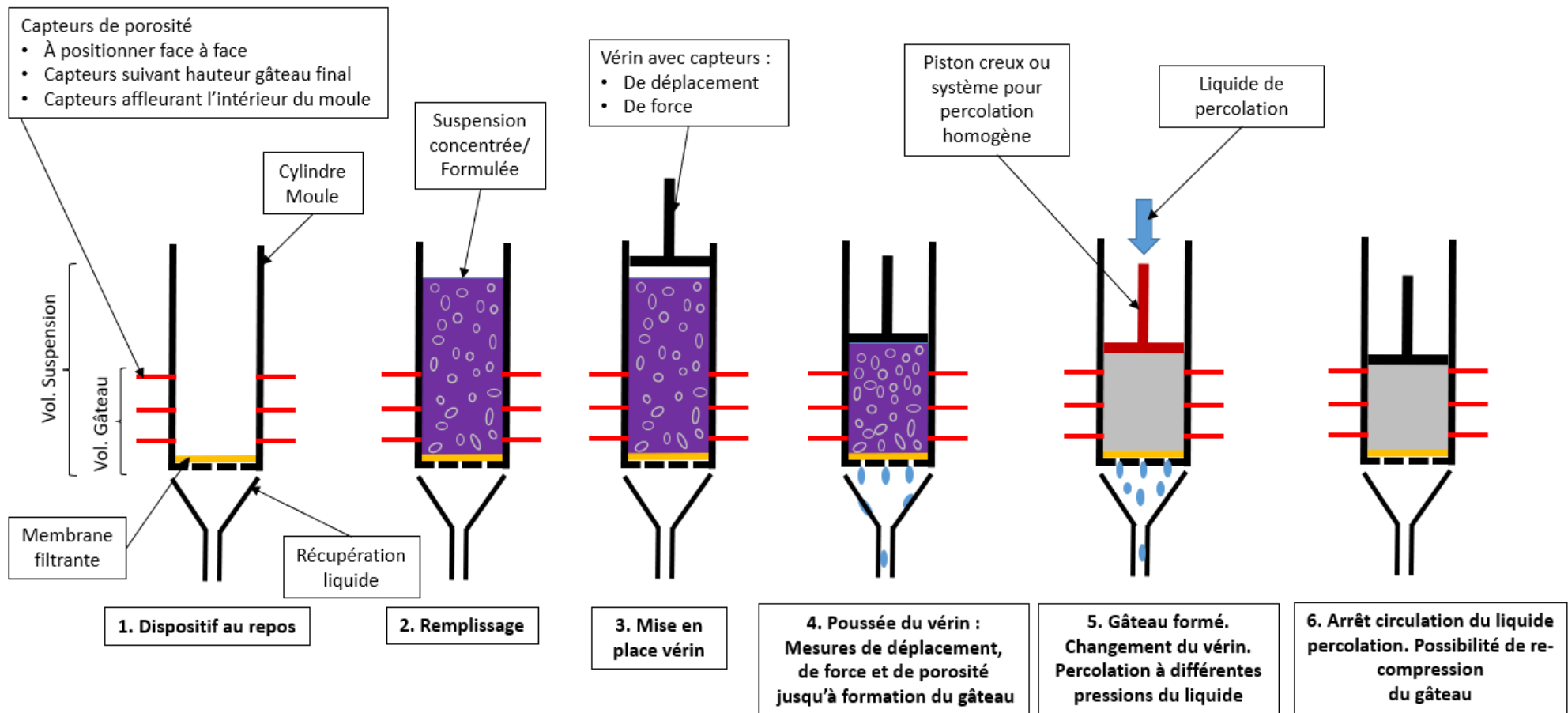


Figure 159. Schéma de principe d'un dispositif de filtration sous pression avec vérin. Suivi de la compression, la percolation et l'évolution de la porosité

#### 6.4.4. Mise à niveau du dispositif de démoulage pour le suivi de la force maximale de débâtissage

La cellule finalement retenue a aussi une injection latérale d'air qui pourrait améliorer le démoulage du cru. Cette avantage technologique n'a pas été étudiée. Dans ce même propos, et afin de finaliser l'obtention du cru sans l'endommager, un outil de démoulage a été conçu et réalisé. Afin de connaître la pression de démoulage et de statuer sur la pertinence de l'utilisation de lubrifiant, mais aussi du type de moule utilisé ou de l'influence du faciès des particules, cet outil de démoulage du gâteau peut être amélioré grâce à l'implantation d'un capteur de pression et de déplacement.

La Figure 160 présente en deux images le design de l'outil amélioré, (i) le mécanisme de la manivelle et du coulisseau qui permet la libération du gâteau grâce à une force appliquée sur la base où est posé le gâteau et (ii) la représentation visuelle du capteur ajouté qui permettra l'acquisition des valeurs de force et déplacement pour analyser la capacité du moule de lâcher le cru fabriqué. En plus de cet ajout technologique, nous proposons l'utilisation de matériaux plus compactes pour la fabrication du support du gâteau. La force pour réussir le démoulage de certaines pastilles peut être importante causant des endommagements du dispositif, d'où l'intérêt de l'utilisation d'adjuvants lubrifiants.

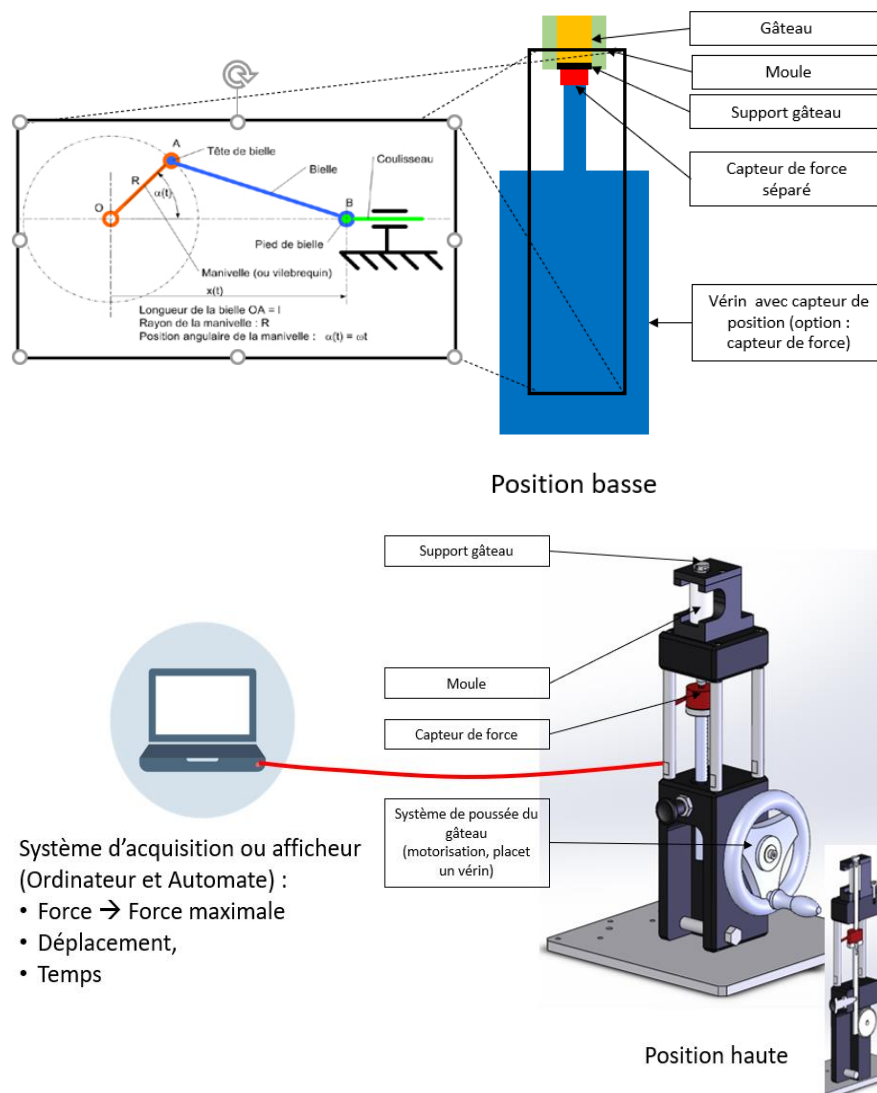


Figure 160. Schéma du principe et design de l'outil de démoulage : Représentation du mécanisme qui permet la livraison du gâteau en position basse (gauche). Représentation visuelle de l'outil en position haute (droite).



Références  
Bibliographiques



- Adcock, D. S. and I. C. McDowall (1957). "THE MECHANISM OF FILTER PRESSING AND SLIP CASTING." Journal of the American Ceramic Society **40**(10): 355-362.
- Beck, R. and J. P. Andreassen (2010). "The onset of spherulitic growth in crystallization of calcium carbonate." Journal of Crystal Growth **312**(15): 2226-2238.
- Beck, R. and J. P. Andreassen (2010). "Spherulitic Growth of Calcium Carbonate." Crystal Growth & Design **10**(7): 2934-2947.
- Beck, R. and J. P. Andreassen (2012). "Influence of Crystallization Conditions on Crystal Morphology and Size of CaCO<sub>3</sub> and Their Effect on Pressure Filtration." Aiche Journal **58**(1): 107-121.
- Beck, R., A. Hakkinen, D. Malthe-Sorensen and J. P. Andreassen (2009). "The effect of crystallization conditions, crystal morphology and size on pressure filtration of L-glutamic acid and an aromatic amine." Separation and Purification Technology **66**(3): 549-558.
- Beck, R., K. Svinning, A. Hakkinen, D. Malthe-Sorensen and J. P. Andreassen (2010). "Analysis of Filtration Characteristics for Compressible Polycrystalline Particles by Partial Least Squares Regression." Separation Science and Technology **45**(9): 1196-1208.
- Blott, S. J. and K. Pye (2008). "Particle shape: a review and new methods of characterization and classification." Sedimentology **55**(1): 31-63.
- Borda, G., E. Brackx, L. Boisset, J. Duhamet and D. Ode (2011). "Use of a pulsed column contactor as a continuous oxalate precipitation reactor." Nuclear Engineering and Design **241**(3): 809-814.
- Bourcier, D. (2015). Filtration et Drainage d'oxalates d'actinides: Modélisation et Optimisation, Thèse doctorale de l'Ecole de Chimie de l'Université de Lyon.
- Bourcier, D., J. P. Feraud, D. Colson, K. Mandrick, D. Ode, E. Brackx and E. Puel (2016). "Influence of particle size and shape properties on cake resistance and compressibility during pressure filtration." Chemical Engineering Science **144**: 176-187.
- Bourcier, D., Y. S. Kong, J. P. Feraud, D. Ode, D. Colson and F. Puel (2016). "Filtration Process Optimization: Rheological Behavior of a Filter Cake at Different Moisture Contents." Chemical Engineering & Technology **39**(3): 515-521.
- Bowman, K. W., H. M. Worden and R. Beer (2000). "Instrument line-shape modeling and correction for off-axis detectors in Fourier-transform spectrometry." Applied Optics **39**(21): 3765-3773.
- Brinkman, H. C. (1947). "On the permeability of media consisting of closely packed porous particles." Flow, Turbulence and Combustion **1**(1): 81.
- Bröckel, U., W. Meier and G. Wagner (2013). Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes, Wiley-VCH.
- Brunauer, S., P. H. Emmett and E. Teller (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." Journal of the American Chemical Society **60**(2): 309-319.
- Buscall, R. and L. R. White (1987). "The consolidation of concentrated suspensions. Part 1 - The theory of sedimentation." Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I **83**: 873-891.
- Carman, P. C. (1937). "Fluid flow through granular beds." Transactions of the Institution of Chemical Engineers **15**(32-48).
- Carman, P. C. (1939). "Permeability of saturated sands, soils and clays." The Journal of Agricultural Science **29**(2): 262-273.
- Charton, S., A. Kacem, A. Amokrane, G. Borda, F. Puel and J. P. Klein (2013). "Actinides oxalate precipitation in emulsion modeling: From the drop scale to the industrial process." Chemical Engineering Research & Design **91**(4): 660-669.

- Chouikhi, N. (2020). Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle. Thèse doctorale en génie de procédés, Université Paris Saclay.
- Crowe, C., J. Schwarzkopf, M. Sommerfeld and Y. Tsuji (2011). Multiphase flows with droplets and particles, CRC Press.
- Delalonde, M., G. Baylac, B. Bataille, M. Jacob and A. Puech (1996). "The rheology of wet powders: A measuring instrument, the compresso-rheometer." International Journal of Pharmaceutics **130**(1): 147-151.
- Delbecq, J.-M., B. Carlier, C. Chabert-Koralewski, R. Eschbach, D. Favet, V. Garat, C. Garzenne, L. Gauthier, F. Laugier and A. Zaetta (2015). "Cycle du combustible des réacteurs nucléaires : de la 3e à la 4e génération." Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : de la mine à la fabrication du combustible **base documentaire : TIB201DUO**(ref. article : bn3561).
- Detloff, T., T. Sobisch and D. Lerche (2013). "Instability index." Dispersion letters Technical **T4**: 1-4.
- Dodds, J. and G. Baluais (1993). "Caractérisation de la taille des particules." Sciences Géologiques, bulletins et mémoires **46**(1): 79-104.
- Endo, Y. and M. Alonso (2001). "Physical meaning of specific cake resistance and effects of cake properties in compressible cake filtration." Filtration & Separation **38**(7): 43-46.
- Endo, Y., D. R. Chen and D. Y. H. Pui (1998). "Effects of particle polydispersity and shape factor during dust cake loading on air filters." Powder Technology **98**(3): 241-249.
- Endo, Y., D. R. Chen and D. Y. H. Pui (2001). "Air and water permeation resistance across dust cakes on filters - effects of particle polydispersity and shape factor." Powder Technology **118**(1-2): 24-31.
- Ezzat, M., X. Xu, K. El Cheikh, K. Lesage, R. Hoogenboom and G. De Schutter (2019). "Structure-property relationships for polycarboxylate ether superplasticizers by means of RAFT polymerization." Journal of Colloid and Interface Science **553**: 788-797.
- Fennelly T. J. , R. J. S. (1972). "Mechanics of Pressure Slip Casting." Journal of The American Ceramic Society: 55 (55): 264-268.
- Feraud, J. P., D. Bourcier, D. Ode and F. Puel (2013). "New filterability and compressibility test cell design for nuclear products." Nuclear Engineering and Design **265**: 288-293.
- Garcia, X., L. T. Akanji, M. J. Blunt, S. K. Matthai and J. P. Latham (2009). "Numerical study of the effects of particle shape and polydispersity on permeability." Physical Review E **80**(2): 9.
- Goalard, C. (2005). Étude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide, Thèse doctorale de l'INPT Toulouse.
- Gossard, A., F. Frances and C. Aloin (2017). "Rheological properties of TiO<sub>2</sub> suspensions varied by shifting the electrostatic inter-particle interactions with an organic co-solvent." Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **522**: 425-432.
- Grace, H. P. (1953). "Resistance and compressibility of filter cakes." Chemical Engineering Progress **49**(6): 303-318.
- Green, M. D., M. Eberl and K. A. Landman (1996). "Compressive yield stress of flocculated suspensions: Determination via experiment." Aiche Journal **42**(8): 2308-2318.
- Green, M. D., K. A. Landman, R. G. de Kretser and D. V. Boger (1998). "Pressure filtration technique for complete characterization of consolidating suspensions." Industrial & Engineering Chemistry Research **37**(10): 4152-4156.
- Greenwood, R. and K. Kendall (1999). "Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis." Journal of the European Ceramic Society **19**(4): 479-488.

- Greil, P. (2002). "Advanced engineering ceramics." Advanced Engineering Materials **4**(5): 247-254.
- Greil, P., U. Gruber, N. Travitzky and M. Kulig (1992). "PRESSURE FILTRATION OF SILICON-NITRIDE SUSPENSIONS WITH CONSTANT FILTRATION-RATE." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing **151**(2): 247-254.
- Grenier, J., H. Duval, F. Barou, P. Lv, B. David and D. Letourneur (2019). "Mechanisms of pore formation in hydrogel scaffolds textured by freeze-drying." Acta Biomaterialia **94**: 195-203.
- Guerin, L., C. Coufort-Saudejaud, A. Line and C. Frances (2017). "Dynamics of aggregate size and shape properties under sequenced flocculation in a turbulent Taylor-Couette reactor." Journal of Colloid and Interface Science **491**: 167-178.
- Hakkinen, A., K. Pollanen, M. Karjalainen, J. Rantanen, M. Louhi-Kultanen and L. Nystrom (2005). "Batch cooling crystallization and pressure filtration of sulphathiazole: the influence of solvent composition." Biotechnology and Applied Biochemistry **41**: 17-28.
- Happel, J. and H. Brenner (1983). Low Reynolds number hydrodynamics: Mechanics of fluids and transport processes, Martinus Nijhoff Publishers.
- Happel, J. and H. Brenner (1983). Low Reynolds number hydrodynamics: with special applications to particulate media, Prentice-Hall.
- Hidber, P. C., T. J. Graule and L. J. Gauckler (1997). "Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions." Journal of the European Ceramic Society **17**(2-3): 239-249.
- Hirata, Y. and Y. Tanaka (2008). "Pressure filtration model of ceramic nanoparticles." Journal of the American Ceramic Society **91**(3): 819-824.
- Höfgen, E., S. Kühne, U. A. Peuker and A. D. Stickland (2019). "A comparison of filtration characterisation devices for compressible suspensions using conventional filtration theory and compressional rheology." Powder Technology **346**: 49-56.
- Horn, R. G. (1990). "Surface forces and their action in ceramic materials." Journal of the American Ceramic Society **73**(5): 1117-1135.
- Huang, N. (2007). Rhéologie de pâtes granulaires, Thèse doctorale de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Jaffel, H. (2006). Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre, Thèse de doctorat en Physique des matériaux. Ecole polytechnique.
- Juban, A., S. Briancon, F. Puel, T. Hoc and C. Nougier-Lehon (2017). Experimental study of tensile strength of pharmaceutical tablets: effect of the diluent nature and compression pressure. Powders and Grains 2017 8th International Conference on Micromechanics of granular Media, Montpellier, France.
- Jung, Y.-G. and S.-C. Choi (1998). "Fabrication of 3Y-TZP/SUS304 functionally graded materials by slip casting; application of porous alumina molds." Materials Letters **37**(6): 312-319.
- Kellett, B. J. and C. Y. Lin (1997). "Mechanics of constant-rate filter pressing of highly flocculated slurries." Journal of the American Ceramic Society **80**(2): 381-393.
- Klippel, U., C. G. Aneziris and A. J. Metzger (2011). "Shaped Coarse Grained Refractories by Pressure Slip Casting." Advanced Engineering Materials **13**(1-2): 68-76.
- Koenders, M. A. and R. J. Wakeman (1996). "The initial stages of compact formation from suspensions by filtration." Chemical Engineering Science **51**(16): 3897-3908.



- Kopylov, Y. L., V. B. Kravchenko, S. N. Bagayev, V. V. Shemet, A. A. Komarov, O. V. Karban and A. A. Kaminskii (2009). "Development of Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser ceramics by high-pressure colloidal slip-casting (HPCSC) method." Optical Materials **31**(5): 707-710.
- Kosmulski, M. (2002). "The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase." Advances in Colloid and Interface Science **99**(3): 255-264.
- Kozeny, J. (1927). "{Über kapillare Leitung des Wassers im Boden}." Akad. Wiss. Wien **136**: 271-306.
- La Lumia, F., L. Ramond, C. Pagnoux and G. Bernard-Granger (2019). "Preparation and co-dispersion of TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions through the study of their rheological and electrokinetic properties." Ceramics International **45**(3): 3023-3032.
- Landman, K. A., C. Sirakoff and L. R. White (1991). "DEWATERING OF FLOCCULATED SUSPENSIONS BY PRESSURE FILTRATION." Physics of Fluids a-Fluid Dynamics **3**(6): 1495-1509.
- Landman, K. A. and L. R. White (1992). "DETERMINATION OF THE HINDERED SETTLING FACTOR FOR FLOCCULATED SUSPENSIONS." Aiche Journal **38**(2): 184-192.
- Landman, K. A. and L. R. White (1994). "SOLID/LIQUID SEPARATION OF FLOCCULATED SUSPENSIONS." Advances in Colloid and Interface Science **51**: 175-246.
- Landman, K. A. and L. R. White (1997). "Predicting filtration time and maximizing throughput in a pressure filter." Aiche Journal **43**(12): 3147-3160.
- Lange, F. F. (1989). "POWDER PROCESSING SCIENCE AND TECHNOLOGY FOR INCREASED RELIABILITY." Journal of the American Ceramic Society **72**(1): 3-15.
- Lange, F. F. and K. T. Miller (1987). "PRESSURE FILTRATION - CONSOLIDATION KINETICS AND MECHANICS." American Ceramic Society Bulletin **66**(10): 1498-1504.
- Larsson, M., J. Duffy and A. Hill (2012). "Suspension Stability; Why Particle Size, Zeta Potential and Rheology are Important." Annual transactions of the nordic rheology society **20**.
- Le Lec, P. (1971). La filtration sur support : études de l'extrapolation, de la compressibilité des gateaux, de la migration des fines et de la sédimentation / Pierre Le Lec. Université de Nancy, I.
- Lerche, D. (2019). "Comprehensive Characterization of Nano- and Microparticles by In-Situ Visualization of Particle Movement Using Advanced Sedimentation Techniques." KONA Powder and Particle Journal **36**: 156-186.
- Lin, C. Y. and B. J. Kellett (1998). "General observations of constant flow rate filter pressing." Journal of the American Ceramic Society **81**(8): 2093-2108.
- Loiseau, J., N. Doerr, J. M. Suau, J. B. Egraz, M. F. Llauro and C. Ladaviere (2003). "Synthesis and characterization of poly(acrylic acid) produced by RAFT polymerization. Application as a very efficient dispersant of CaCO<sub>3</sub>, kaolin, and TiO<sub>2</sub>." Macromolecules **36**(9): 3066-3077.
- Lu, W.-M., Y.-P. Huang and K.-J. Hwang (1998). "Stress distribution in a confined wet cake in the compression—permeability cell and its application." Powder Technology **97**(1): 16-25.
- Lyckfeldt O., L. E., Persson M., Carlsson R., Apell P. (1994). "Progress in the Fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Turbine Rotors by Pressure Slip Casting." Journal of the European Ceramic Society: 14: 383-395.
- Maleksaeedi, S., M. H. Paydar, S. Saadat and H. Ahmadi (2008). "In situ vibration enhanced pressure slip casting of submicrometer alumina powders." Journal of the European Ceramic Society **28**(16): 3059-3064.
- Mattsson, T., M. Sedin and H. Theliander (2011). "Zeta-potential and local filtration properties: Constitutive relationships for TiO<sub>2</sub> from experimental filtration measurements." Chemical Engineering Science **66**(20): 4573-4581.

- Mollon, G. and J. D. Zhao (2012). "Fourier-Voronoi-based generation of realistic samples for discrete modelling of granular materials." Granular Matter **14**(5): 621-638.
- Mollon, G. and J. D. Zhao (2014). "3D generation of realistic granular samples based on random fields theory and Fourier shape descriptors." Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering **279**: 46-65.
- Moreno, R. (2000). "Trends in slip forming of ceramics." Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio **39**(5): 601-608.
- Moussa-Ragueh, D. (2011). Filtration de silices précipitées : mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts, Thèse de doctorat en Génie des procédés et de l'environnement de l'université de Toulouse 3 Paul Sabatier.
- Navarro, N. (2012). Oxydation sonocatalytique de composés organiques.
- Nehrke, G., P. Van Cappellen and C. H. van der Weijden (2006). "Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: A morphological study (vol 287, pg 528, 2006)." Journal of Crystal Growth **290**(2): 690-690.
- Netter, P. (2012). 16 - Reprocessing of spent oxide fuel from nuclear power reactors. Nuclear Fuel Cycle Science and Engineering. I. Crossland, Woodhead Publishing: 459-500.
- Nylander, T., Y. Samoshina and B. Lindman (2006). "Formation of polyelectrolyte–surfactant complexes on surfaces." Advances in Colloid and Interface Science **123-126**: 105-123.
- Olivier, J., J. Vaxelaire and E. Vorobiev (2007). "Modelling of cake filtration: An overview." Separation Science and Technology **42**(8): 1667-1700.
- Ollivier, M., J. Flouret, G. Borda and S. Charton (2016). "Innovative precipitation in emulsion process: toward a non-nuclear industrial application." Atalante 2016 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles **21**: 211-217.
- Osterroth, S., C. Preston, B. Markicevic, O. Iliev and M. Hurwitz (2016). "The permeability prediction of beds of poly-disperse spheres with applicability to the cake filtration." Separation and Purification Technology **165**: 114-122.
- Otsubo, Y. (1995). "Rheology Control of Suspensions by Soluble Polymers." Langmuir **11**(6): 1893-1898.
- Palmqvist, L., O. Lyckfeldt, E. Carlström, P. Davoust, A. Kauppi and K. Holmberg (2006). "Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solids loadings." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **274**(1): 100-109.
- Perini, G., F. Salvatori, D. R. Ochsenbein, M. Mazzotti and T. Vetter (2019). "Filterability prediction of needle-like crystals based on particle size and shape distribution data." Separation and Purification Technology **211**: 768-781.
- Pfeifer, R., L. W. Wang and P. Eyerer (1999). Rapid tooling of ceramic parts and molds using high-pressure slip casting of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 10th Solid Freeform Fabrication Symposium (SFF), Univ Texas, Austin, Tx, Univ Texas Austin.
- Ponton, A. and G. Ovarlez (2010). "Systèmes évolutifs." Rhéologie **17**: 8-35.
- Ravier, J. (1988). "TENTATIVE DE QUANTIFICATION DE LA FORME DES PARTICULES : Indice de forme, modèles et degré d'homomorphisme d'une population " Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées **157**: 39-46.
- Rice, R. W. (1990). "Ceramic processing: An overview." AIChE Journal **36**(4): 481-510.
- Rietema, K. (1982). "Science and technology of dispersed two-phase systems—I and II." Chemical Engineering Science **37**(8): 1125-1150.
- Rivenet, M., B. Arab-Chapelet, C. Tamain, A. L. Vitart, S. Grandjean and F. Abraham (2014). "Actinide oxalates: Main structural features and comparison with lanthanide oxalates." 329-332.

- Rivet, P. (1981). Guide de la séparation liquide-solide: Société Française de Filtration, Idexpo.
- Rumpf, H. C. H. and A. R. Gupte (1971). "Einflüsse der Porosität und Korngrößenverteilung im Widerstandsgesetz der Porenströmung." Chemie Ingenieur Technik **43**(6): 367-375.
- Ruth, B. F. (1946). "Correlating filtration theory with industrial practice." Industrial and Engineering Chemistry **38**(6): 564-571.
- Salomoni, A., R. Moreno and I. Stamerikovic (2001). Rheological Parameters and Pressure Casting of Slips Containing Single or Mixed Oxide Powders. **1**: 567-567-572.
- Salomoni, A., I. Stamenkovic, S. M. Castanho and R. Moreno (1996). "Pressure filtration of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>." Journal of the European Ceramic Society **17**(2-3): 267-271.
- Schaffoner, S., C. Dietze, S. Mohmel, J. Fruhstorfer and C. G. Aneziris (2017). "Refractories containing fused and sintered alumina aggregates: Investigations on processing, particle size distribution and particle morphology." Ceramics International **43**(5): 4252-4262.
- Schorsch, S., J. H. Hours, T. Vetter, M. Mazzotti and C. N. Jones (2015). "An optimization-based approach to extract faceted crystal shapes from stereoscopic images." Computers & Chemical Engineering **75**: 171-183.
- Schorsch, S., D. R. Ochsenbein, T. Vetter, M. Morari and M. Mazzotti (2014). "High accuracy online measurement of multidimensional particle size distributions during crystallization." Chemical Engineering Science **105**: 155-168.
- SFEN (2017). "Les coûts de production du parc nucléaire français." Note Société Française d'Énergie Nucléaire.
- Shirato, M., T. Aragaki, R. Mori and K. Sawamoto (1968). "Predictions of constant pressure and constant rate filtrations based upon an approximate correction for side wall friction in compression permeability cell data." Journal of Chemical Engineering of Japan **1**(1): 86-90.
- Shirato, M., T. Murase, M. Iwata and S. Nakatsuka (1986). "The Terzaghi-Voigt combined model for constant-pressure consolidation of filter cakes and homogeneous semi-solid materials." Chemical Engineering Science **41**(12): 3213-3218.
- Shirato, M., M. Sambuichi, H. Kato and T. Aragaki (1969). "Internal flow mechanism in filter cakes." AIChE Journal **15**(3): 405-409.
- Sigmund, W. M., N. S. Bell and L. Bergstrom (2000). "Novel powder-processing methods for advanced ceramics." Journal of the American Ceramic Society **83**(7): 1557-1574.
- Smith, P. A. and R. A. Haber (1992). "Reformulation of an aqueous alumina slip based on modification of particle-size distribution and particle packing." Journal of the American Ceramic Society **75**(2): 290-294.
- Su, B. and T. W. Button (2009). "A comparative study of viscous polymer processed ceramics based on aqueous and non-aqueous binder systems." Journal of Materials Processing Technology **209**(1): 153-157.
- Tari, G., J. M. F. Ferreira and O. Lyckfeldt (1998). "Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina." Journal of the European Ceramic Society **18**(5): 479-486.
- Teoh, S. K., R. B. H. Tan and C. Tien (2002). "Correlation of C-P cell and filtration test data using a new test cell." Separation and Purification Technology **29**(2): 131-139.
- Teoh, S. K., R. B. H. Tan and C. Tien (2006). "Analysis of cake filtration data - A critical assessment of conventional filtration theory." Aiche Journal **52**(10): 3427-3442.
- Thiene, O. (2018). Rheology of sewage sludge : Role of thixotropy and composition on liquid and solid properties, Université Clermont Auvergne.
- Tien, C. and R. B. Bai (2003). "An assessment of the conventional cake filtration theory." Chemical Engineering Science **58**(7): 1323-1336.

- Tien, C., S. K. Teoh and R. B. H. Tan (2001). "Cake filtration analysis - the effect of the relationship between the pore liquid pressure and the cake compressive stress." Chemical Engineering Science **56**(18): 5361-5369.
- Tiller, F. M. (1953). "The role of porosity in filtration. Numerical methods for constant rate and constant pressure filtration based on Kozeny's law." Chem. Eng. Prog. **49**(9): 467-479.
- Tiller, F. M. and O. V. Anantharamakrishnan (1980). "FILTRATION WITH VARIABLE SLURRY CONCENTRATION." Journal of Chemical Engineering of Japan **13**(5): 380-385.
- Tiller, F. M. and N. B. Hsyung (1991). "THEORY OF FILTRATION OF CERAMICS .2. SLIP CASTING ON RADIAL SURFACES." Journal of the American Ceramic Society **74**(1): 210-218.
- Tiller, F. M. and C. J. Huang (1961). "THEORY OF FILTRATION EQUIPMENT." Industrial and Engineering Chemistry **53**(7): 529-537.
- Tiller, F. M. and W.-F. Leu (1980). "BASIC DATA FITTING IN FILTRATION." J CHIN INST CHEM ENG **V 11**(N 2): 61-70.
- Tiller, F. M. and C. D. Tsai (1986). "Theory of filtration of cermaics: 1, SLIP CASTING." Journal of the American Ceramic Society **69**(12): 882-887.
- Timoshenko, S. P. and J. N. Goodier (1970). Theory of elasticity. New York, McGraw-Hill.
- Tolochko, N. K., N. V. Sobolenko, S. E. Mozzharov, I. A. Yadritsev and V. K. Vysotskii (1997). "A porous water-absorbing material." Glass and Ceramics **54**(3): 123-125.
- Veerapaneni, S. and M. R. Wiesner (1996). "Hydrodynamics of fractal aggregates with radially varying permeability." Journal of Colloid and Interface Science **177**(1): 45-57.
- Wakeman, R. (2007). "The influence of particle properties on filtration." Separation and Purification Technology **58**(2): 234-241.
- Wakeman, R. J. and E. S. Tarleton (2005). Solid - liquid separation : principles of industrial filtration, Elsevier Science.
- Wang, L. F., I. Sondi and E. Matijevic (1999). "Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation." Journal of Colloid and Interface Science **218**(2): 545-553.
- Willis, M. S., M. Shen and K. J. Gray (1974). "Investigation of the fundamental assumptions relating compression-permeability data with filtration." The Canadian Journal of Chemical Engineering **52**(3): 331-337.
- Wu, R. M., D. J. Lee, C. H. Wang, J. Zhao and R. B. H. Tan (2000). "Discrepancy in cake characteristic measurement: Compression-permeability cell." Journal of Chemical Engineering of Japan **33**(6): 869-878.
- Yu, A. B. and N. Standish (1993). "Characterisation of non-spherical particles from their packing behaviour." Powder Technology **74**(3): 205-213.
- Zaman, E. and P. Jalali (2010). "On hydraulic permeability of random packs of monodisperse spheres: Direct flow simulations versus correlations." Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **389**(2): 205-214.
- Zhao, J., C. H. Wang, D. J. Lee and C. Tien (2003). "Cake consolidation in a compression-permeability cell: effect of side-wall friction." Journal of Colloid and Interface Science **262**(1): 60-72.
- Zhao, J., C. H. Wang, D. J. Lee and C. Tien (2003). "Plastic deformation in cake consolidation." Journal of Colloid and Interface Science **261**(1): 133-145.
- Zhou, W., M. Su and X. Cai (2017). "Advances in Nanoparticle Sizing in Suspensions: Dynamic Light Scattering and Ultrasonic Attenuation Spectroscopy." KONA Powder and Particle Journal **34**: 168-182.