



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme LEA GUERIN

le mardi 7 mars 2017

Titre :

Evolution des propriétés morphologiques de floccs de latex en réacteur de Taylor-Couette

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

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

Directeur(s) de Thèse :

MME CHRISTINE FRANCES

MME CAROLE SAUDEJAUD

Rapporteurs :

M. JEROME LABILLE, AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

M. NICOLAS ROCHE, AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Membre(s) du jury :

M. HERVÉ MUHR, INP LORRAINE, Président

M. ALAIN LINE, INSA TOULOUSE, Membre

Mme CAROLE SAUDEJAUD, INP TOULOUSE, Membre

Mme CHRISTINE FRANCES, INP TOULOUSE, Membre

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit représente la terminaison de trois années de thèse effectuées au Laboratoire de Génie Chimique durant lesquelles de nombreuses personnes du milieu professionnel ou privé m'ont apporté leur soutien, leurs connaissances... Je souhaite ainsi remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'achèvement de cette thèse et à ce qu'elle se déroule de la meilleure des façons possible.

Je tiens d'abord à remercier Carole SAUDEJAUD et Christine FRANCES qui m'ont encadrée et faite évoluer scientifiquement durant ces trois années de thèse. Merci pour votre sympathie, votre sollicitude qui ont rendu plus faciles les derniers mois de thèse. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous, malgré les imprévus, les multiples vas et viens du manuscrit entre mes mains et les vôtres...

Mes remerciements vont également à Alain LINE du LISBP pour avoir suivi mes avancées, pour son apport sur les aspects hydrodynamiques de cette thèse et pour avoir participé à de nombreuses réunions en notre compagnie.

Je souhaite en outre exprimer toute ma gratitude aux membres du jury d'avoir accepté d'assister à ma soutenance et d'avoir parcouru le manuscrit.

M. Hervé MUHR, de l'INPL (Nancy), je vous remercie de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et de m'avoir apporté au travers de vos remarques et vos questions d'intéressantes perspectives pour la suite de mes recherches.

M. Jérôme LABILLE, du CEREGE (Université Aix-Marseille), merci d'avoir rapporté ce manuscrit, de m'avoir fait part de vos suggestions et également pour vos questions et la discussion qu'elles ont engendré suite à ma présentation.

M. Nicolas ROCHE, du M2P2 (Université Aix-Marseille), je vous remercie d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit, de vos remarques constructives dans votre rapport et durant nos échanges oraux.

Mme Rosangela PIRRI, de l'entreprise ARKEMA (Lacq), un grand merci pour votre présence à ma soutenance et votre intérêt pour mes travaux.

Outre mes encadrants, diverses personnes ont jalonné ces trois années et ont participé à l'accomplissement de ces travaux de thèse.

Je souhaite ainsi remercier Pascal FLOQUET pour son aide sur le tracé de mes graphiques bidimensionnels et pour sa gentillesse.

Je tiens également à remercier Fabrice GAMBOA et Daniel PAREDES MORENO de l'IMT de s'être intéressés à mes travaux et pour l'ouverture apportée sur certains aspects mathématiques.

Christine REY-ROUCH, merci de m'avoir si bien formée à l'utilisation des outils de diffraction laser et d'analyse d'image qui m'ont été si utiles durant ces trois années et d'avoir supporté mes multiples réservations et la mobilisation parfois excessive de ces deux outils. Je te remercie aussi de m'avoir accordé ta confiance et laissée démonter un nombre incalculable de fois la cellule du MS2000 pour mieux la nettoyer.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Alain PHILIP pour son aide, sa disponibilité, sa bonne humeur... et les CACTUS ! (ils vont bien, ou plutôt ils survivent). La liste de tes qualités est longue.

Merci à Bernard GALY de m'avoir si souvent aidée à déplacer ma manip dans les couloirs du laboratoire, tu m'as été d'une aide précieuse.

Merci à Lahcen FARHI, Jacky LABADIE et à tous ceux qui sont intervenus dans l'élaboration de mon réacteur de Taylor-Couette, outil phare de ma thèse.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans mes « collègues » doctorants que je souhaite à présent remercier.

Kemie (Kemienou), ma collègue de bureau mais aussi dans la vie. Nous aurons partagé beaucoup d'émotions, de pique-niques et de soirées ciné/resto. Pedro (Pedrinho), toujours

souriant et toujours un mot gentil pour tout le monde. Marina, c'était un plaisir d'aller au labo avec toi, merci encore d'avoir si souvent joué au taxi ! Fatma, tu nous as rejoints plus tard mais tu t'es tout de suite intégrée, peut-être parce que l'on rit toujours beaucoup avec toi... Brice, notre cycliste, courage pour la fin de ta thèse. Kevin, merci pour nos échanges de créneaux de réservation du granulo et pour ta sympathie. Enfin, je remercie les autres doctorants et post docs avec qui il fut toujours agréable de discuter : Omar, Fatine, Lucas, Léo...

J'ai également eu la chance de pouvoir encadrer deux stagiaires. D'abord Alicia DEJEAN (ex étudiante de l'IMT Toulouse) qui a effectué un stage de master en ma compagnie. Elle a contribué au développement du code Matlab utilisé pour la modélisation par bilan de population de mes résultats expérimentaux. J'ai beaucoup apprécié travailler et échanger avec toi. Puis Adèle DEVERLANGES, qui a réalisé son stage de fin d'IUT au LGC et m'a aidée à avancer sur les manip d'agrégation séquencée en réacteur de Taylor-Couette. Il est difficile de trouver quelqu'un de plus motivé que toi... Tu t'es intéressée à tout, n'as pas hésité à poser des questions, suggérer des solutions et surtout à apporter ta gaité dans le bureau !

Mes proches ont également contribué à l'achèvement de cette thèse. Je remercie mes parents d'avoir accepté ce choix étrange de poursuivre mes études pendant encore trois ans et pour votre soutien malgré la distance. J'embrasse également ma sœur Elsa qui a fait le trajet pour me soutenir en ce jour stressant qu'est la soutenance et à mon tout petit frère Guilhem (oui je sais que tu es majeur maintenant) pour tous tes messages de soutien malgré ta nouvelle vie trépidante d'étudiant. Merci également à mes deux grand-mères pour leur « accompagnement » téléphonique et leurs petits mails d'encouragement.

Enfin, mes derniers remerciements vont à mon compagnon Charles pour son soutien indéfectible. Tu m'auras vue passer par une multitude d'émotions, enduré mon stress sur les derniers mois. Il t'en aura fallu du courage à toi aussi pour supporter cet être mi humain mi ordinateur, dont les doigts n'étaient jamais très loin d'un clavier et la tête très souvent à sa thèse... rien n'aurait été pareil sans toi, ta compréhension, tes encouragements ... Merci d'avoir été là pour moi et de l'être toujours.

TABLE DES MATIERES

Nomenclature.....	ix
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	7
1. Phénomènes physico-chimiques mis en jeu.....	9
1.1 Interactions attractives	9
1.2 Interactions répulsives.....	13
1.3 Théorie DLVO	18
1.4 Autres interactions.....	21
2. Notions d'hydrodynamique.....	21
2.1 Régimes d'écoulement	22
2.1.1 Nombre de Reynolds.....	22
2.1.2 Cas des écoulements turbulents.....	23
2.1.3 Différentes échelles de la turbulence	25
2.2 Hydrodynamique du réacteur de Taylor-Couette	26
2.2.1 Géométrie du réacteur de Taylor-Couette	26
2.2.2 Nombres adimensionnels caractéristiques.....	27
2.2.3 Régimes d'écoulement en réacteur de Taylor-Couette.....	28
2.3 Gradient de vitesse G : grandeur hydrodynamique de référence en floculation	31

2.3.1 Calcul du gradient de vitesse moyen en cuve agitée ou jar-test	33
2.3.2 Calcul du gradient de vitesse moyen en réacteur de Taylor-Couette	34
3. Description de la floculation.....	36
3.1 Agrégation.....	36
3.1.1 Mécanismes de coagulation ou floculation	36
3.1.2 Mécanismes de rencontre.....	38
3.1.3 Efficacité de rencontre	41
3.2 Rupture	43
4. Résultats généraux de la littérature	46
4.1 Propriétés caractéristiques des agrégats.....	46
4.1.1 Taille	46
4.1.2 Forme	47
4.1.3 Approche fractale.....	48
4.1.4 Méthodes de détermination de la dimension fractale	50
4.1.4.1 Décantation	50
4.1.4.2 Diffusion de la lumière	50
4.1.4.3 Analyse d'images	51
4.2 Résultats sur la floculation de particules.....	52
4.2.1 Floculation à taux de cisaillement constant.....	52
4.2.1.1 Taille moyenne	52
4.2.1.2 Distributions en taille	54
4.2.2 Structure et forme.....	54
4.2.3 Séquençage des conditions hydrodynamiques.....	58
5. Conclusion :.....	61

Chapitre II : Matériels et Méthodes	65
1. Dispositif expérimental.....	67
1.1 Microsphères de latex.....	67
1.2 Coagulants.....	68
1.2.1 NaCl	68
1.2.2 Sulfate d'aluminium	70
1.2.3 Polymère	73
1.3 Réacteur de Taylor-Couette.....	74
1.4 Réacteur agité de type Jar-Test	80
1.5 Analyse granulométrique en ligne de floccs de latex.....	83
2. Mesures des distributions en taille par diffraction laser.....	87
3. Analyse morphologique des floccs de latex.....	88
3.1 Acquisition d'images de floccs.....	88
3.2 Post-traitement et calcul des distributions	91
4. Comparaison des résultats obtenus par diffraction laser et analyse d'images	92
5. Mesure de la dimension fractale.....	95
5.1.1 Diffusion de la lumière	95
5.1.2 Analyse d'images :.....	97
6. Conclusion.....	98
Chapitre III : Flocculation en Hydrodynamique Séquencée.....	101
1. Présentation du séquençage :	103
2. Présentation des expériences de flocculation du latex en présence de NaCl en Réacteur de Taylor-Couette.....	105
3. Flocculation de particules de latex en réacteur de Taylor-Couette avec ajout de NaCl.....	107

3.1 Répétabilité	107
3.2 Pour des conditions hydrodynamiques séquencées fixées :	108
3.2.1 Evolution des distributions volumiques au cours du temps	108
3.2.2 Comparaison des distributions en taille aux différentes étapes du séquençage	111
3.2.3 Comparaison des paramètres morphologiques aux différentes étapes	116
3.3 Influence du taux de cisaillement sur les propriétés des agrégats.....	126
3.3.1 Influence sur la taille des agrégats	126
3.3.2 Influence sur la forme des agrégats	130
3.3.2.1 Comparaison des distributions en surface	130
3.3.2.2 Comparaison des distributions bi variables	132
4. Floculation de particules de latex en Jar-Test avec ajout de NaCl	139
4.1 Distributions en taille	139
4.2 Distributions en forme	142
5. Comparaison des résultats obtenus en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette	144
5.1 Taille des agrégats.....	144
5.2 Forme des agrégats.....	145
5.3 Discussion.....	149
6. Conclusion.....	153
Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats	
.....	157
1. Analyse de la reproductibilité des résultats	159
1.1 Reproductibilité des distributions en taille.....	159
1.2 Reproductibilité des distributions en forme	162
2. Evolution des distributions en taille au cours du séquençage	163

2.1 Comparaison des distributions lors du séquençage hydrodynamique pour les différents coagulants	163
2.2 Comparaison des distributions à l'état stationnaire pour les différents coagulants	173
3. Evolution de la dimension fractale au cours du séquençage hydrodynamique	175
4. Effet de l'ajout de divers coagulants sur la forme d'agrégats de latex	182
5. Dimension fractale issue des données sur l'aire et le périmètre des agrégats.....	189
6. Conclusion.....	199
Conclusions et Perspectives	201
ANNEXES.....	223
ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants	225
ANNEXE II : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants	234
ANNEXE III : Méthode QMOM appliquée à la floculation de latex.....	240

FIGURES :

Figure I-1 : Effet de la constante de Hamaker sur l'énergie attractive de deux sphères de diamètre $0,2 \mu\text{m}$	12
Figure I-2 : Energies d'interactions de Van der Waals calculées pour différentes géométries ($C = CVdW$) (Israelachvili, 1992)	13
Figure I-3 : Double couche électrique (Tridib and Bhudeb Ranjan, 2006), (Kruyt et al., 1952).....	14
Figure I-4 : Evolution de l'énergie potentielle d'interaction d'un système.....	19
Figure I-5 : Schéma d'un réacteur de Taylor-Couette, (Racina et al., 2010).....	27
Figure I-6 : Schéma des différents régimes d'écoulement dans un réacteur de Taylor-Couette (Andreck et al., 1986; Harribey, 2011)	30
Figure I-7 : Ecoulement d'un fluide entre deux plaques : l'une fixe, l'autre mobile en régime laminaire.....	31

Figure I-8 : Représentation schématique des mécanismes d'agrégation : (a) neutralisation de charges, (b) balayage, (c) pontage	37
Figure I-9 : Construction itérative d'un agrégat de 27 μm de diamètre, (Thill, 1999).....	48
Figure I-10 : Influence de la taille de l'échelle L sur le nombre de boites remplies par l'objet fractal: d'après (Le Lannou et al., 2016)	51
Figure I-11 : Représentation schématique des flocs aux différentes étapes du séquençage, (Vlieghe, 2014)	60
Figure II-1 : Granulométrie initiale des microsphères de latex.....	68
Figure II-2 : Diagramme de prédominance des espèces en solution saturée (Duan and Gregory, 2003).....	71
Figure II-3 : Diagramme des domaines de coagulation pour l'aluminium selon Amirtharajah et Mills, (A. Amirtharajah, 1982), (Lu et al., 2005), (Bratby, 2006), (Tchobanoglous et al., 2003)	72
Figure II-4 : Schéma du réacteur de Taylor-Couette.....	74
Figure II-5 : Profils radiaux de la composante tangentielle de la vitesse moyenne U_{θ} dans le réacteur de Taylor-Couette, (Coufort, 2004)	76
Figure II-6 : Profils radiaux de ϵ pour différentes positions verticales, (Coufort, 2004).....	77
Figure II-7 : Répartition schématique de la micro-échelle de Kolmogorov dans un plan radial, (Coufort, 2004)	78
Figure II-8 : Distributions de la micro-échelle de Kolmogorov (Coufort, 2004).....	79
Figure II-9 : Schéma du Jar-Test	81
Figure II-10 : Allure du champ de vitesse vertical dans la zone de l'agitateur (Bouyer, 2002).....	82
Figure II-11 : Distributions de la micro-échelle de Kolmogorov en Jar-test (Vlieghe, 2014)	82
Figure II-12 : Schéma du montage expérimental.....	84
Figure II-13 : Montage expérimental	84
Figure II-14 : Coupe d'un flexible	85
Figure II-15 : Principe de fonctionnement du granulomètre laser Mastersizer 2000 d'après la documentation Malvern Instruments Ltd, ("MS2000E," 2005).....	87
Figure II-16 : Représentation 2D d'un agrégat (A : agrégat, B : enveloppe convexe de l'image 2D)	89

Figure II-17 : Comparaison de distributions surfaciques en taille avec le Mastersizer2000 et le MorphologiG3	94
Figure II-18 : Différents régimes de diffusion de la lumière par des agrégats fractals.....	97
Figure III-1 : Schéma du séquençage hydrodynamique	104
Figure III-2 : Reproductibilité en taille à la fin des étapes B1 (a) et A2 (b) à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	107
Figure III-3 : Reproductibilité des distributions de circularité et de convexité à la fin de l'étape A3 à LSR=34 s ⁻¹	108
Figure III-4 : Evolution des distributions volumiques en taille durant chaque étape du séquençage	109
Figure III-5 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage à LSR=34 s ⁻¹	111
Figure III-6 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage à LSR=65 s ⁻¹	112
Figure III-7 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage à LSR=112 s ⁻¹	113
Figure III-8 : Comparaison des distributions volumiques en taille après chaque étape du séquençage conduite à HSR=350 s ⁻¹ , (avec LSR=34 s ⁻¹)	114
Figure III-9 : Comparaison des distributions volumiques en taille après chaque étape du séquençage conduite à HSR=350 s ⁻¹ , (avec LSR=65 s ⁻¹)	115
Figure III-10 : Comparaison des distributions volumiques en taille après chaque étape du séquençage conduite à HSR=350 s ⁻¹ , (avec LSR=112 s ⁻¹)	115
Figure III-11 : Comparaison des distributions surfaciques de la circularité (a), convexité (b), élongation (c) et solidité (d) aux étapes A1, A2 et A3 à LSR=34 s ⁻¹	116
Figure III-12 : Comparaison des distributions en surface des paramètres morphologiques entre les différentes étapes du séquençage (HSR=350 s ⁻¹ (circularité (a) et convexité (b)) (LSR = 34 s ⁻¹).119	
Figure III-13 : Comparaison des distributions en surface des paramètres morphologiques entre les différentes étapes du séquençage (LSR=65 s ⁻¹ (a, c) and HSR=350 s ⁻¹ (b, d)).....	121

Figure III-14 : Comparaison des distributions en surface des paramètres morphologiques entre les différentes étapes du séquençage (LSR=112 s ⁻¹ (a, c) and HSR=350 s ⁻¹ (b, d)).....	122
Figure III-15 : Comparaison des distributions en surface de la circularité après chaque étape du séquençage pour différents taux de cisaillement (LSR=34 s ⁻¹ (a), LSR=65 s ⁻¹ (b) et LSR=112 s ⁻¹ (c))	123
Figure III-16 : Comparaison des distributions en surface de la convexité après chaque étape du séquençage pour différents taux de cisaillement.....	125
Figure III-17 : Comparaison des distributions volumiques en taille pour chaque étape aux différentes valeurs de taux de cisaillement (a, c, e : LSR=34, 65 et 112 s ⁻¹), (b, d, f : HSR=350 s ⁻¹)	127
Figure III-18 : Comparaison des distributions en surface de la circularité après les étapes A2 et A3 (a, c) et B2 et B3 ((b, d) pour 3 taux de cisaillement faibles.	131
Figure III-19 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité à LSR=34 s ⁻¹ et LSR=65 s ⁻¹	133
Figure III-20 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité à LSR=34 s ⁻¹ et LSR=112 s ⁻¹	135
Figure III-21 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la convexité à LSR=34 s ⁻¹ et LSR=65 s ⁻¹	137
Figure III-22 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la convexité à LSR=34 s ⁻¹ et LSR=112 s ⁻¹	138
Figure III-23 : Comparaison des distributions en taille aux trois étapes à LSR= 34 s ⁻¹ (a) et HSR=350 s ⁻¹ (b).....	139
Figure III-24 : Comparaison des distributions en taille aux différentes étapes du séquençage pour 3 taux de cisaillement faibles : LSR=34 s ⁻¹ , 65 s ⁻¹ et 112 s ⁻¹	141
Figure III-25 : Comparaison des distributions en surface de la circularité après chaque étape du séquençage pour différents taux de cisaillement.....	143
Figure III-26 : Comparaison des distributions en volume aux différentes étapes du séquençage en Jar-Test et en réacteur de Taylor-Couette à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	145

Figure III-27 : Comparaison des paramètres morphologiques aux différentes étapes du séquençage en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	146
Figure III-28 : Comparaison des graphes bi dimensionnels en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette aux différentes étapes du séquençage à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	148
Figure III-29 : Vitesses moyennes (U) et vitesses de frottement en paroi (Ue*) dans le réacteur de Taylor-Couette (RTC) et en Jar-Test (JT).....	153
Figure IV-1 : Répétabilité des expériences avec ajout de sulfate d'aluminium à LSR=34, 65 et 112 s ⁻¹ sur les distributions volumiques en taille aux étapes A2 et B2 du séquençage	160
Figure IV-2 : Répétabilité des expériences avec ajout de polymère à LSR=34 et 65 s ⁻¹ sur les distributions volumiques en taille aux étapes A2 et B2 du séquençage	161
Figure IV-3 : Répétabilité des expériences avec ajout de sulfate d'aluminium à LSR=34 s ⁻¹ sur les distributions surfaciques de la circularité aux étapes A2 et B2 du séquençage.....	162
Figure IV-4 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage pour différents types de coagulants à LSR= 34 s ⁻¹ et HSR= 350 s ⁻¹	164
Figure IV-5 : comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage pour différents types de coagulants à LSR= 65 s ⁻¹ et HSR= 350 s ⁻¹	167
Figure IV-6 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage pour différents types de coagulants à LSR= 112 s ⁻¹ et HSR= 350 s ⁻¹	170
Figure IV-7 : Représentation des distributions volumiques en taille d'agrégats de latex à la fin de chaque étape du séquençage à LSR=34 s ⁻¹ pour chaque coagulant	174
Figure IV-8 : Agrégation d'un flocculi avec des agrégats de faible dimension	178
Figure IV-9 : Evolution de la dimension fractale lors d'expériences conduites avec ajout de sulfate d'aluminium aux 6 étapes du séquençage pour trois valeurs de LSR : 34, 65 et 112 s ⁻¹	179
Figure IV-10 : Evolution du d(4,3) lors d'expériences conduites avec ajout de sulfate d'aluminium aux 6 étapes du séquençage pour trois valeurs de LSR : 34, 65 et 112 s ⁻¹	180
Figure IV-11 : Comparaison des valeurs des dimensions fractales à l'état stationnaire aux différentes étapes du séquençage pour les trois coagulants : NaCl, sulfate d'aluminium et polymère à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	181

Figure IV-12 : Comparaison des distributions en surface de la circularité à la fin de chaque étape du séquençage pour trois coagulants à LSR= 34 s ⁻¹ et HSR= 350 s ⁻¹	183
Figure IV-13 : Comparaison des distributions en surface de la circularité à la fin de chaque étape du séquençage pour trois coagulants à LSR= 65 s ⁻¹ et HSR= 350 s ⁻¹	185
Figure IV-14 : Comparaison des distributions en surface de la circularité à la fin de chaque étape du séquençage pour trois coagulants à LSR= 112s ⁻¹ et HSR= 350 s ⁻¹	186
Figure IV-15 : Représentation des six distributions surfaciques de la circularité obtenues pour chaque coagulant (NaCl, sulfate d'aluminium, polymère) et à chaque LSR (34, 65 et 112 s ⁻¹)...	188
Figure IV-16 : Exemple de régression permettant d'obtenir la valeur de D _{pf}	190
Figure IV-17 : Représentation bidimensionnelle de D _f * aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de NaCl à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	194
Figure IV-18 : Représentation bidimensionnelle de D _f * aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de Sulfate d'aluminium à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	195
Figure IV-19 : Représentation bidimensionnelle de D _f * aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de polymère à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	196
Figure IV-20 : Evolution de D _f * en fonction des valeurs de la dimension fractale D _f	198

TABLEAUX :

Tableau I-1 : Nombres de Reynolds associés à différents régimes d'écoulement en conduite et en cuve agitée	23
Tableau I-2: Régimes d'écoulement et valeurs des nombres de Reynolds et de Taylor de transition	31
Tableau I-3 : Valeurs de C dans l'équation (I-49) pour différents auteurs	40
Tableau I-4 : Données bibliographiques sur la structure d'agrégats de latex	57
Tableau II-1 : Facteurs d'adimensionnalisation des différentes grandeurs hydrodynamiques, (Coufort, 2004)	79
Tableau II-2 : Grandeurs caractéristiques de l'écoulement en réacteur de Taylor-Couette	80
Tableau II-3 : Grandeurs globales caractéristiques de l'écoulement dans le Jar-test	83
Tableau II-4 : Valeurs de circularité, convexité et CED de 4 agrégats types	90
Tableau III-1 : Grandeurs hydrodynamiques moyennes pour les expériences de floculation	105

Tableau III-2 : Valeurs des modes des distributions volumiques en taille à la fin de chaque étape du séquençage à LSR= 34, 65 et 112 s ⁻¹	130
Tableau III-3 : Vitesses de rotation mises œuvre dans les expériences.....	149
Tableau IV-1 : Récapitulatif des valeurs prises par Df, Dpf, R2 et Df* pour chaque coagulant, à chaque LSR aux six étapes du séquençage	191

ANNEXES :

Annexe I- 1 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et du sulfate d'aluminium à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	227
Annexe I- 2 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et un polymère à LSR=34 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	228
Annexe I- 3 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et du sulfate d'aluminium à LSR=65 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	230
Annexe I- 4 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et un polymère à LSR=65 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	231
Annexe I- 5 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et du sulfate d'aluminium à LSR=112 s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	232
Annexe II- 1 : Représentation bidimensionnelle de Df* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de NaCl à LSR=65s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	235
Annexe II- 2 : Représentation bidimensionnelle de Df* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de NaCl à LSR=112s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	236
Annexe II- 3 : Représentation bidimensionnelle de Df* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de Sulfate d'aluminium à LSR=65s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	237
Annexe II- 4 : Représentation bidimensionnelle de Df* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de Sulfate d'aluminium à LSR=112s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	238
Annexe II- 5 : Représentation bidimensionnelle de Df* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de polymère à LSR=65s ⁻¹ et HSR=350 s ⁻¹	239
Annexe III- 1 : Représentation des abscisses et des poids calculés pour une distribution gaussienne d'après Vlieghe (2014)	244

NOMENCLATURE

Nomenclature – Lettres grecques

Symbole	Unité	Nom
α	(–)	Efficacité de collision
α'_a	(–)	Efficacité d'agrégation
$\alpha_c^{agitation}$	(–)	Efficacité de rencontre en milieu agité
$\alpha_c^{brownien}$	(–)	Efficacité de rencontre en mouvement brownien
$\alpha_c^{sédimentation}$	(–)	Efficacité de rencontre en sédimentation différentielle
α_{max}	(–)	Efficacité maximale
α_{01}, α_{02}	$(C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1})$	Polarisation électrique des dipôles 1 et 2
β'	(m^{-3})	Fonction de fragmentation
$\beta_{i,j}^{brownien}$	$(m^3 \cdot s^{-1})$	Taux de collision engendré par le mouvement Brownien
$\beta_{i,j}^{laminaire}$	$((m^3 \cdot s^{-1}))$	Taux de collision en régime laminaire
$\beta_{i,j}^{sédimentation}$	$((m^3 \cdot s^{-1}))$	Taux de collision engendré par la sédimentation différentielle
$\beta_{i,j}^{turbulent}$	$((m^3 \cdot s^{-1}))$	Taux de collision en régime turbulent
γ	(–)	Energie de surface
δ	(–)	Rapport de taille entre deux particules
ε	$(m^2 \cdot s^{-3})$	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente
ε_0	$(C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1})$	Permittivité du vide
ε_c	$(m^2 \cdot s^{-3})$	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente critique
ε_r	(–)	Constante diélectrique du milieu
ζ	(–)	Ratio des rayons
ξ	(V)	Potentiel zéta
η	(m)	Micro échelle de Kolmogorov
η_{m_T}	(m)	Micro échelle de Taylor
η_{M_T}	(m)	Macro échelle de Taylor
θ		Angle de diffusion
κ	(m^{-1})	Paramètre de Debye-Hückel
λ	(m)	Longueur d'onde
μ	(Pa.s)	Viscosité dynamique
μ_1, μ_2	(C.m)	Moments dipolaires des dipôles 1 et 2
ν	$(m^2 \cdot s^{-1})$	Viscosité cinématique
ν_e	(s^{-1})	Fréquence électronique d'absorption

Symbole	Unité	Nom
v_i, v_j	$(m. s^{-1})$	Vitesses de sédimentation des particules i et j
ρ	$(kg. m^{-3})$	Masse volumique
ρ_1, ρ_2	(m^{-3})	Nombre d'atomes par unité de volume
σ	$(kg. m^{-1}. s^{-2})$	Contrainte exercée par l'hydrodynamique sur l'agrégat
σ_I	(Pa)	Contrainte locale dans le domaine inertiel
σ_V	(Pa)	Contrainte locale dans le domaine visqueux
τ_{pe}	(Pa)	Contrainte sur paroi externe
τ_{pi}	(Pa)	Contrainte sur paroi interne
Φ_0	$(-)$	Facteur de forme des particules primaires
ψ	(V)	Potentiel électrostatique
ψ_0	(V)	Potentiel de surface
ω	$(tr. s^{-1})$	Fréquence de rotation
Ω_c	$(rad. s^{-1})$	Vitesse angulaire de rotation du cylindre interne

Nomenclature – Lettres latines

Symbole	Unité	Nom
a, b, c, d	(–)	Constantes
A	(m^2)	Surface de l'agrégat
A_{12}	(kT)	Constante d'Hamaker
B	(–)	Fréquence de rupture
B'	(s^{-1})	Noyau de rupture
\mathcal{B}_a	($m^{-6} \cdot s^{-1}$)	Naissance de particules par agrégation en nombre
\mathcal{B}'_a	($m^{-6} \cdot s^{-1}$)	Naissance de particules par agrégation en volume
\mathcal{B}_b	($m^{-6} \cdot s^{-1}$)	Naissance de particules par rupture en nombre
\mathcal{B}'_b	($m^{-6} \cdot s^{-1}$)	Naissance de particules par rupture en volume
c_i	($mol \cdot m^{-3}$)	Concentration locale en ions
c_{i0}	($mol \cdot m^{-3}$)	Concentration en ions à l'infini
ccc	($mol \cdot L^{-1}$)	Concentration critique en coagulant
C	($N \cdot m$)	Couple
C^*	(–)	Couple adimensionnel
C_1, C_2	(–)	Constantes
C_{vdw}	($J \cdot m^6$)	Energie d'interaction entre deux atomes
d	(m)	Diamètre de l'agitateur
d_i, d_j	(m)	Diamètres des particules i et j
d^2	(m^2)	Aire projetée sur un plan sur plan
D	(m)	Distance entre deux sphères
D_2	(–)	Dimension fractale bidimensionnelle
D_3	(–)	Dimension fractale tridimensionnelle
\mathcal{D}_a	($m^{-6} \cdot s^{-1}$)	Disparition de particules par agrégation en nombre
\mathcal{D}'_a	($m^{-6} \cdot s^{-1}$)	Disparition de particules par agrégation en volume
\mathcal{D}_b	($m^{-6} \cdot s^{-1}$)	Disparition de particules par rupture en nombre
\mathcal{D}'_b	($m^{-6} \cdot s^{-1}$)	Disparition de particules par rupture en volume
D_f	(–)	Dimension fractale
D_f^*	(–)	Dimension fractale morphologique en volume
D_h	(m)	Diamètre hydraulique

Symbole	Unité	Nom
D_i, D_j	$(m^2 \cdot s^{-1})$	Coefficient de diffusion de Stokes de la particule i ou j
D_{ij}	$(m^2 \cdot s^{-1})$	Coefficient de diffusion
D_{pff}	(-)	Dimension fractale morphologique
$D_{p,q}$	(m)	Diamètres caractéristiques
e	C	Charge de l'électron
E_{Debye}	$(J \cdot m^6)$	Energie de Debye
E_{Keesom}	$(J \cdot m^6)$	Energie de Keesom
E_{London}	$(J \cdot m^6)$	Energie de London
E_{vdw}	(J)	Energie d'attraction entre deux atomes
F_c	(N)	Forces de cohésion
F_h	(N)	Forces hydrodynamiques
F_I	(-)	Force ionique du milieu
F_V	(N)	Force exercée sur l'agrégat
G	(s^{-1})	Taux de cisaillement moyen
h	$(J \cdot s)$	Constante de Planck
H	(m)	Hauteur
$I(q)$	(-)	Intensité lumineuse
J	$(m^3 \cdot s^{-1})$	Flux de particules
k	$(m^2 \cdot s^{-2})$	Energie cinétique turbulente
k	(-)	Ordre du moment
k_B	$(J \cdot K^{-1})$	Constante de Boltzmann
K_1, K_2	(-)	Constantes
l	(m)	Taille
L_0	(m)	Diamètre des particules primaires
M	(g)	Masse de l'agrégat
n	(-)	Indice de réfraction
$n'(v, t)$	(m^{-6})	densité en nombre de particules de volume v à l'instant t
$n'(l, t)$	(m^{-4})	densité en nombre de particules de taille l à l'instant t
n_0	(-)	Nombre d'ions en solution à l'infini
n_i, n_j	(-)	Nombre de particules de taille i ou j
N	(s^{-1})	Fréquence d'agitation
N_A	(mol^{-1})	Nombre d'Avogadro
N_c	(-)	Nombre
N_p	(-)	Nombre de puissance
P	(W)	Puissance dissipée
$P(q)$	(-)	Facteur de forme
P_e	(-)	Nombre de Peclet
q	(m^{-1})	Vecteur d'onde
Q'	$(m^3 \cdot s^{-1})$	Noyau d'agrégation

Symbole	Unité	Nom
r	(m)	Coordonnée radiale
r_i	(m)	Rayon de la particule i
R	(m)	Rayon
R_1	(m)	Rayon du cylindre interne
R_2	(m)	Rayon du cylindre externe
R_s, R_{s1}, R_{s2}	(m)	Rayons de sphères
R_e	($-$)	Nombre de Reynolds
R_g	(m)	Rayon de giration
s'_{ij}	(s^{-1})	Partie symétrique du tenseur gradient de vitesse fluctuante
$S(q)$	($-$)	Facteur de structure
T	(K)	Température
Ta	($-$)	Nombre de Taylor
Ta_c	($-$)	Taylor critique
\bar{u}_i	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse moyenne dans la direction i
u'_i	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse fluctuante dans la direction i
\bar{u}^2	($m^2 \cdot s^{-2}$)	Moyenne du carré de la vitesse fluctuante
U	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse de l'écoulement
U_e^*	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse de frottement à la paroi externe
$\overline{U_{JT}}$	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse moyenne du fluide en Jar-Test
$\overline{U_{RTC}}$	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse moyenne du fluide en réacteur de Taylor-Couette
U_{tip}	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse en bout de pale
ν	($m^2 \cdot s^{-1}$)	Viscosité cinématique
v_0	(m^3)	Volume des particules primaires
V	(m^3)	Volume
$\overrightarrow{V_{\theta(r)}}$	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse tangentielle
V_r	(J)	Energie de répulsion entre deux particules
$\langle V_z \rangle$	($m \cdot s^{-1}$)	Vitesse moyenne dans une section de flexible
W_A	(kT)	Forces de Van der Waals
W_R	(kT)	Forces répulsives
W_{tot}	(kT)	Energie d'interaction totale entre deux particules
x, y	($-$)	Paramètres à ajuster dans l'expression de l'efficacité de collision
z_i	($-$)	Valence de l'ion i

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La coagulation-floculation est l'un des procédés les plus utilisés pour l'élimination de fines particules en suspension dans un fluide. L'une de ses applications les plus connues est le traitement de l'eau, pour lequel il va favoriser à la fois la réduction de la turbidité et la quantité de matière organique. Si le traitement de l'eau est un domaine bien connu faisant intervenir des suspensions liquide-solide, de nombreux autres procédés industriels font également intervenir de fines particules en suspension. Parmi eux on trouve notamment la chimie fine, la pharmacie ou le traitement de minerais.

Les propriétés finales de tels systèmes particuliers résultent fréquemment de procédés d'agrégation au cours desquels des particules primaires s'assemblent les unes aux autres, formant ainsi des agrégats dont la dimension peut atteindre jusqu'à plusieurs millimètres.

Suite à l'agrégation de particules, des floccs de tailles et de formes variées peuvent être observés. Dans le cas du traitement de l'eau, l'étape de floculation est communément suivie d'une étape de décantation ou de filtration dont l'efficacité peut être fortement altérée par les propriétés de taille, de forme et de densité des agrégats. Des études antérieures ont ainsi montré le lien existant entre la morphologie des agrégats et leur vitesse de décantation ou la résistance du gâteau de filtration. Il s'avère donc primordial d'effectuer une investigation couplée des distributions en taille des agrégats mais également de leurs propriétés morphologiques. Pour d'autres types de procédés, les exigences sur les propriétés des floccs pourront être différentes. Néanmoins, dans la plupart des cas, la production d'agrégats aux propriétés désirées est un objectif crucial.

La plupart des travaux concernant le suivi de la taille et de la forme des agrégats se concentrent sur l'étude en ligne ou hors-ligne des distributions en taille (au cours du temps ou à l'équilibre) et sur les valeurs prises par la dimension fractale (D_f). Ce paramètre est souvent défini comme une caractéristique globale d'un ensemble d'agrégats, et ne permet pas la représentation de la grande diversité des agrégats constituant une suspension. Cette insuffisance peut cependant être surmontée en analysant conjointement les distributions en taille et en forme.

De nombreuses études ont révélé la dépendance de la taille des agrégats à l'hydrodynamique. Ainsi, une augmentation du taux de cisaillement appliqué à une suspension conduira généralement à une diminution du diamètre des agrégats, l'obtention d'une distribution en taille

Introduction Générale

plus resserrée et une augmentation de la dimension fractale. Dans des cuves agitées par exemple, les agrégats sont soumis à des valeurs de taux de cisaillement variées du fait d'une hydrodynamique hétérogène. Ces fluctuations du taux de cisaillement ont conduit certains auteurs à analyser l'impact d'étapes successives de rupture et de refloculation sur la taille des agrégats et leur morphologie. Ces travaux ont souvent montré que lors d'un cycle du type floculation – rupture – refloculation, les agrégats obtenus après l'étape de refloculation étaient généralement plus petits et plus denses que ceux obtenus lors de la première étape. Le processus de floculation semble ainsi être irréversible. Cependant, bien que de nombreux auteurs aient examiné le cas de la rupture et de la refloculation, peu de ces travaux ont étudié le comportement de telles suspensions après plus d'une étape de rupture afin de vérifier si l'irréversibilité sur la taille et la forme des floccs perdurait. De plus, ces études ont, pour la plupart, seulement fourni des informations concernant la taille des agrégats mais rien concernant leur morphologie. Récemment, quelques travaux ont été menés sur la morphologie d'agrégats via l'analyse d'images dans le but d'acquérir une meilleure connaissance des effets de l'hydrodynamique sur les propriétés des floccs.

Outre la sensibilité des suspensions aux contraintes hydrodynamiques, la physico-chimie influence également sur la formation des agrégats et sur leurs propriétés. En fonction du type de particules et du coagulant utilisé, des mécanismes différents vont pouvoir conduire à la croissance de floccs.

Ce travail de thèse se place donc dans une optique de meilleure compréhension et connaissance de l'influence couplée des contraintes hydrodynamiques et physico-chimiques sur la taille et la forme d'agrégats. Ce mémoire est articulé en quatre chapitres.

Le Chapitre I constitue une synthèse bibliographique composée de quatre parties. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu pour l'agrégation de particules seront d'abord présentés. Des éléments d'hydrodynamique seront ensuite développés. Une caractérisation des écoulements et des nombres adimensionnels en réacteur de Taylor-Couette sera effectuée. Un état de l'art des différents mécanismes conduisant à la rencontre et à l'agrégation de particules sera alors réalisé avant de s'attacher à la présentation des phénomènes de rupture. Enfin, des

Introduction Générale

résultats généraux de la littérature concernant la taille, la forme et la dimension fractale d'agrégats formés sous diverses conditions hydrodynamiques seront présentés.

Le Chapitre II rassemble les informations relatives aux matériels et méthodes utilisés au cours de ces travaux de thèse. Des expériences de floculation de particules sphériques de latex en hydrodynamique séquencée dans deux réacteurs, dans des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques variées ont été réalisées. Deux dispositifs expérimentaux seront alors décrits :

- Un réacteur de Taylor-Couette
- Une cuve agitée de type Jar-Test

Les caractéristiques des particules de latex étudiées ainsi que celles des coagulants employées seront également présentées. Les méthodes de mesures nécessaires au suivi des propriétés de taille (diffraction laser) et de forme (analyse d'images) des agrégats formés lors des expériences de floculation seront expliquées. Une comparaison des résultats obtenus par le biais de ces deux méthodes sera présentée. Enfin, les différentes méthodes de détermination de la dimension fractale seront développées.

Le Chapitre III présente les résultats d'expériences de floculation de particules de latex en hydrodynamique séquencée. Le principe du séquençage hydrodynamique sera tout d'abord expliqué puis les résultats obtenus en termes de taille et de forme lors d'expériences de floculation en réacteur de Taylor-Couette en présence de chlorure de sodium seront décrits. Des expériences de floculation de particules de latex en Jar-Test dans les mêmes conditions physico-chimiques et les mêmes valeurs de taux de cisaillement moyen seront alors présentées. Enfin, afin d'étudier l'impact de la géométrie du réacteur une comparaison des résultats obtenus en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette sera réalisée.

Le Chapitre IV présente les résultats d'expériences de floculation de particules de latex en hydrodynamique séquencée et en réacteur de Taylor-Couette en présence de trois coagulants, induisant des mécanismes d'agrégation différents. Une comparaison des résultats obtenus en termes de taille et de forme pour chaque coagulant sera présentée. Une analyse plus spécifique

Introduction Générale

de l'évolution de la dimension fractale obtenue soit par diffraction laser soit par traitement d'images sera également proposée.

Dans le cadre des perspectives à ce travail, une première ébauche de modélisation par bilan de population sera présentée en conclusion. Enfin, des perspectives expérimentales et de modélisation à plus long terme seront proposées.

|CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre présente brièvement les éléments bibliographiques essentiels à l'étude des différents phénomènes impliqués en floculation. Le comportement de particules ou d'agrégats en suspension résultant, à la fois, de la physico-chimie du système étudié et de l'écoulement ou hydrodynamique à l'intérieur du contacteur, les deux premières parties de ce chapitre y seront consacrées. Nous aborderons dans une troisième partie la description des phénomènes d'agrégation et de rupture. La quatrième partie proposera ensuite un état de l'art concernant les propriétés caractéristiques des agrégats en termes de taille et forme en relation avec l'hydrodynamique.

1. Phénomènes physico-chimiques mis en jeu

Cette première partie présente les différentes forces attractives ou répulsives auxquelles sont soumises des particules en suspension.

1.1 Interactions attractives

Cherchant à expliquer pourquoi certains gaz ne respectent pas la loi des gaz parfaits, Johannes Diderik van der Waals, a proposé une équation d'état tenant compte des forces attractives intermoléculaires. Il s'agit d'interactions entre dipôles électriques de faible intensité intervenant entre des atomes ou des molécules, ces forces attractives sont de trois types :

- Les forces de Keesom, également connues sous le terme d'effets d'orientation,
- Les forces de Debye, également appelées effets d'induction,
- Les forces de London, connues sous le nom d'effets de dispersion.

Ces trois forces, supposées additives et regroupées sous le vocable courant de « forces de Van der Waals », permettent de décrire l'énergie d'attraction E_{vdw} (J) entre deux atomes ou molécules séparés par une distance r (m) :

$$E_{vdW} = -\frac{1}{r^6} [E_{Keesom} + E_{Debye} + E_{London}] \quad (I-1)$$

Avec :

$$E_{Keesom} = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot 3k_b T} \quad (I-2)$$

$$E_{Debye} = \frac{\mu_1^2 \alpha_{02} + \mu_2^2 \alpha_{01}}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (I-3)$$

$$E_{London} = \frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_e}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (I-4)$$

Où :

- μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des dipôles 1 et 2 ($C \cdot m$)
- α_{01} et α_{02} représentent la polarisation électrique (ou polarisabilité) des dipôles 1 et 2 ($C^2 m^2 J^{-1}$)
- ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854 * 10^{-12} C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$)
- k_b est la constante de Boltzmann ($1.381 * 10^{-23} J \cdot K^{-1}$)
- T est la température (K)
- ν_e est la fréquence électronique d'absorption (s^{-1})
- h est la constante de Planck ($6.626 * 10^{-34} J \cdot s$)
- $E_{London}, E_{Keesom}, E_{Debye}$ ($J \cdot m^6$)

Les expressions présentées ci-dessus ne sont valables que dans le cas d'interactions moléculaires. La détermination de l'énergie d'attraction entre deux particules solides requiert alors les deux hypothèses suivantes : (1) aucune interaction entre atomes voisins ne se produit lors du rapprochement et (2) la force totale d'attraction totale correspond à la somme des interactions

moléculaires. L'énergie associée à chaque atome de la première particule est alors intégrée avec les énergies des atomes de l'autre particule. A cet effet, il est nécessaire d'introduire la constante d'Hamaker A_{12} qui s'exprime sous la forme :

$$A_{12} = \pi^2 C_{vdW} \rho_1 \rho_2 \quad (I-5)$$

Où :

- ρ_1 et ρ_2 représentent le nombre d'atomes par unité de volume dans deux objets en interaction (m^{-3}),
- C_{vdW} représente l'énergie d'interaction entre deux atomes ($J \cdot m^6$).

Les constantes de Hamaker dans l'eau sont généralement de l'ordre de 0,5 à 50 kT et dépendent à la fois du milieu et de la particule (nature, taille et forme). Ainsi, dans le cas de deux sphères de rayons respectifs R_1 et R_2 séparées d'une distance D , l'énergie d'attraction liée aux forces de Van der Waals s'exprime sous la forme :

$$W_D = \frac{-A_{12}}{6} \left[\frac{2R_1R_2}{D^2+2R_1D+2R_2D} + \frac{2R_1R_2}{D^2+2R_1D+2R_2D+4R_1R_2} + \ln\left(\frac{D^2+2R_1D+2R_2D}{D^2+2R_1D+2R_2D+4R_1R_2}\right) \right] \quad (I-6)$$

- D est la distance entre les deux sphères (m)
- R_1 et R_2 sont les rayons respectifs des deux sphères (m)
- A_{12} est la constante de Hamaker (J)
- W_D (J)

Dans le cas où $D \ll R_1$ et $D \ll R_2$ l'expression précédente devient alors :

$$W_D = \frac{-A_{12}R_1R_2}{6D(R_1 + R_2)} \quad (I-7)$$

Les énergies d'interaction sont dépendantes à la fois de la nature des matériaux considérés, de la géométrie des particules et de la valeur de la constante de Hamaker. Ainsi, à titre d'illustration, l'influence de la valeur de la constante de Hamaker sur l'énergie attractive entre deux sphères de diamètre $0,2 \mu\text{m}$ est présentée en Figure I-1.

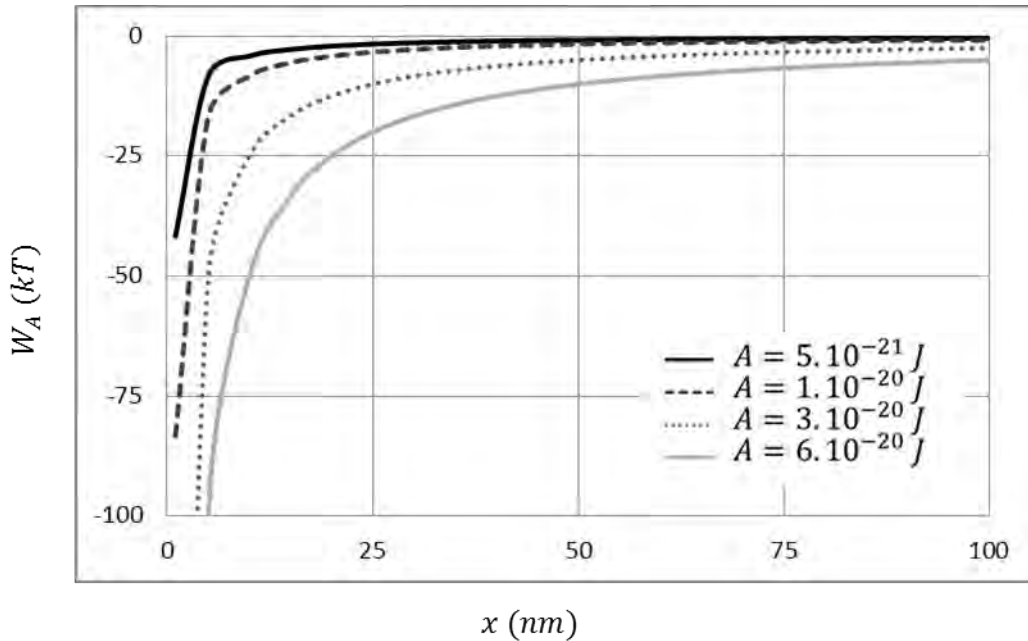


Figure I-1 : Effet de la constante de Hamaker sur l'énergie attractive de deux sphères de diamètre $0,2 \mu\text{m}$

Cette figure révèle une diminution des forces attractives de Van der Waals avec une augmentation de la constante de Hamaker. Ainsi, plus la constante de Hamaker prend des valeurs élevées, plus l'énergie attractive entre deux sphères est grande et plus la suspension sera stable. A l'échelle particulaire, les forces de Van der Waals sont donc responsables de l'existence d'une énergie potentielle attractive. C'est cette dernière qui permet la cohésion entre particules et le maintien de la structure des agrégats. Selon la forme géométrique des deux particules en interaction, (Israelachvili, 1992) propose différentes formulations pour le calcul des énergies d'interaction (Figure I-2).

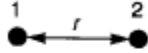

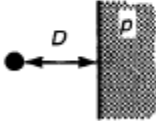

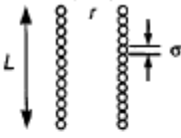
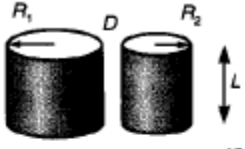
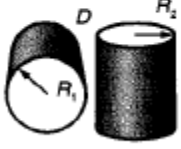
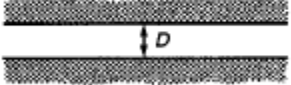
<p>Two atoms</p>  $w = -C/r^6$	<p>Two spheres</p>  $W = \frac{-A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$
<p>Atom-surface</p>  $w = -\pi C\rho/6D^3$	<p>Sphere-surface</p>  $W = -AR/6D$
<p>Two parallel chain molecules</p>  $W = -3\pi CL/8\sigma^2 r^5$	<p>Two cylinders</p>  $W = \frac{AL}{12\sqrt{2} D^{3/2}}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

Figure I-2 : Energies d'interactions de Van der Waals calculées pour différentes géométries ($C = C_{vdW}$) (Israelachvili, 1992)

1.2 Interactions répulsives

Les forces électrostatiques sont des forces répulsives dont l'effet contrebalance celui des forces attractives de Van der Waals. De nombreuses particules colloïdales possèdent des charges à leur surface. Dans le cas des particules de latex considérées dans cette étude il s'agit de charges négatives. Ces charges, induisant une répulsion électrostatique entre les particules, sont responsables de la grande stabilité des suspensions colloïdales de latex.

Dans ces suspensions, la répartition des charges est relativement homogène loin des particules mais devient de plus en plus hétérogène à l'approche de ces dernières. Ainsi, une particule chargée dans un milieu ionique a tendance à avoir une concentration d'ions de charge opposée attirée vers elle. A titre d'exemple, une particule chargée négativement va attirer un certain nombre de contre-ions positifs. Lorsque l'on s'éloigne de la particule, la concentration en contre-ions diminue du fait de la diffusion et ce, jusqu'à atteinte de l'équilibre ionique de la solution. L'association des charges de surface et des contre-ions induit l'existence d'une double couche électrique. Cette distribution des charges aux abords d'une surface chargée est schématisée sur la Figure I-3.

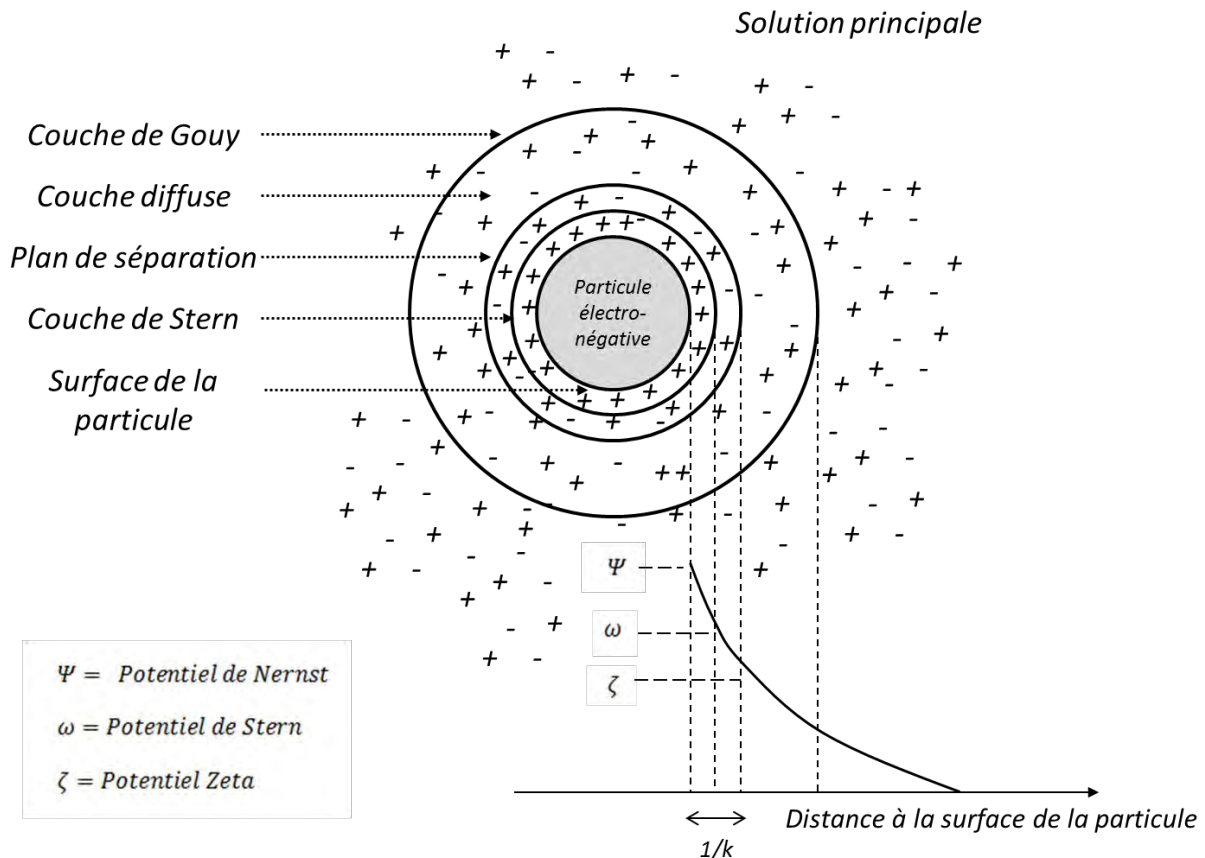


Figure I-3 : Double couche électrique (Tridib and Bhudeb Ranjan, 2006), (Kruyt et al., 1952)

La double couche présentée en Figure I-3 est composée de deux régions majeures, une couche interne appelée couche de Stern et de molécules adsorbées à la surface de la particule, et une couche externe appelée couche de Gouy-Chapman constituée de contre ions de charge opposée. La stabilité d'une suspension est fortement influencée par le potentiel de surface. Bien que ce potentiel ne puisse pas être mesuré directement, il peut être approximé par la valeur du potentiel Zeta (ξ) qui représente le potentiel électrique entre le plan de cisaillement (plan de séparation) et la solution principale (Tridib and Bhudeb Ranjan, 2006). Plus la valeur absolue du potentiel Zeta (ξ) est élevée plus la suspension sera stable.

L'équation de Boltzmann donne accès à la distribution des ions en fonction du potentiel électrostatique Ψ :

$$\frac{c_i}{c_{i0}} = \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{k_b T}\right) \quad (I-8)$$

Où :

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

Les valeurs prises par le potentiel électrostatique varient en fonction de la densité de charge $\sum_i N_A c_i z_i e$ selon une équation de Poisson :

$$\Delta \Psi = \frac{\sum_i N_A c_i z_i e}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (I-9)$$

Où :

- N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1})
- ϵ_r est la constante diélectrique du milieu ($-$)
- ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854 * 10^{-12} C^2.J^{-1}.m^{-1}$)

Une combinaison des équations (I-8) et (I-9) permet d'écrire l'équation de Poisson-Boltzmann suivante :

$$\Delta\Psi = -\frac{e}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sum_i N_A c_{i0} z_i \exp\left(\frac{-z_i e\Psi}{k_b T}\right) \quad (\text{I-10})$$

La théorie de la double couche de Gouy-Chapman permet d'exprimer l'évolution du potentiel en fonction de la distance à la surface de la particule. Dans le cas d'une surface plane, le modèle est le suivant :

$$\Psi(x) = \Psi_s e^{-\kappa x} \quad (\text{I-11})$$

Où Ψ est le potentiel à la distance x , Ψ_s le potentiel de la surface chargée et κ le paramètre de Debye-Hückel. $\frac{1}{\kappa}$ représente l'épaisseur de la double couche (ou longueur de Debye) et correspond d'un point de vue physique à la portée des forces électrostatiques. Ce paramètre dépend uniquement des propriétés du liquide et tout particulièrement de la force ionique du milieu. Il s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2.10^3 e^2 N_A F_I}} \quad (\text{I-12})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro et F_I la force ionique du milieu.

$$F_I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{I-13})$$

Comme le laisse sous-entendre l'expression précédente, l'épaisseur de la double couche évolue avec la nature de l'électrolyte. Ainsi Israelachvili (1992) donne des expressions simplifiées pour calculer cette distance selon la nature de l'électrolyte. En effet, à 25°C :

$$\frac{1}{\kappa} = \begin{cases} \frac{0.304}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ (nm) } & \text{Cas n°1} \\ \frac{0.176}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ (nm) } & \text{Cas n°2} \\ \frac{0.152}{\sqrt{[\text{électrolyte}]}} \text{ (nm) } & \text{Cas n°3} \end{cases} \quad (\text{I-14})$$

Le cas n°1 correspond à un électrolyte 1:1 tel que le NaCl, le cas n°2 à un électrolyte de type 2:1 ou 1:2 tels que respectivement le CaCl₂ et le Na₂SO₄. Enfin, le cas n°3 correspond à un électrolyte de type 2:2 tel que le MgSO₄.

A partir de l'évolution du potentiel au voisinage d'une surface et d'un bilan des forces, il est possible d'exprimer l'énergie de répulsion électrostatique entre deux surfaces chargées. Dans le cas d'un électrolyte simple (1 :1) et de deux surfaces planes séparées par une distance D, l'énergie de répulsion est :

$$V_r = \frac{64k_B T n_0 \gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa D) \quad (\text{I-15})$$

(Derjaguin, 1934) propose l'expression suivante pour le calcul de l'interaction entre deux particules présentant des surfaces sphériques :

$$V_r = \frac{64\pi k_B T R_s n_0 \gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa D) \quad (\text{I-16})$$

Où :

- k_B est la constante de Boltzmann ($m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$),
- T est la température du milieu (K),
- n_0 est le nombre d'ions en solution à l'infini (-),

- $\gamma = \tanh\left(\frac{ze\Psi_0}{4k_B T}\right)$ est l'énergie de surface (–)
- R_s est le rayon des deux sphères (m),
- D est la distance entre les deux particules (m),
- κ est l'inverse de la longueur de Debye (m^{-1}),
- Ψ_0 est le potentiel de surface (V)
- z est la valence de l'ion (–)
- e est la charge de l'électron (C)

1.3 Théorie DLVO

La théorie DLVO du nom de ses inventeurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek permet l'estimation de l'énergie totale d'interaction entre deux particules. Elle se base pour cela sur deux hypothèses simplificatrices qui consistent à, d'une part, uniquement considérer les forces attractives de Van der Waals et les forces répulsives électrostatiques et, d'autre part, à supposer que l'énergie totale d'interaction entre deux particules s'écrit comme la somme des forces de Van der Waals et des forces répulsives.

$$W_{tot} = W_A + W_R = \text{Energie d'attraction} + \text{Energie de répulsion} \quad (I-17)$$

Dans le cas de deux sphères de même dimension, l'énergie totale s'écrit sous la forme suivante :

$$W_{tot} = \frac{-A_{12}R_{s1}R_{s2}}{6D(R_{s1} + R_{s2})} + \frac{64\pi k_B T R_s n_0 \gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa D) \quad (I-18)$$

A titre d'exemple la Figure I-4 (a) et la Figure I-4 (b) présentent l'évolution de l'énergie totale d'interaction entre deux particules sphériques de latex de 0,2 μm de diamètre en fonction de la distance interparticulaire pour deux valeurs du potentiel de surface $\Psi = -20 \text{ mV}$ et $\Psi = -5 \text{ mV}$. Les autres paramètres nécessaires à la détermination de l'énergie totale d'interaction sont les suivants :

- D : diamètre des particules ($D = 0,2 \mu\text{m}$) (m) (Sato et al., 2004)
- A_{12} : Constante de Hamaker ($A_{12} = 10^{-21} J$) (J)
- $T = 293.15 K$ (K)
- $k_b T = 4.05 \cdot 10^{-21} J$ (J)
- $\varepsilon_e = 80$ (-)
- $\varepsilon_0 = 8.8541 \cdot 10^{-12} (F \cdot m^{-1})$
- κ est l'inverse de la longueur de Debye $\kappa = 2 \text{ nm}^{-1} (m^{-1})$

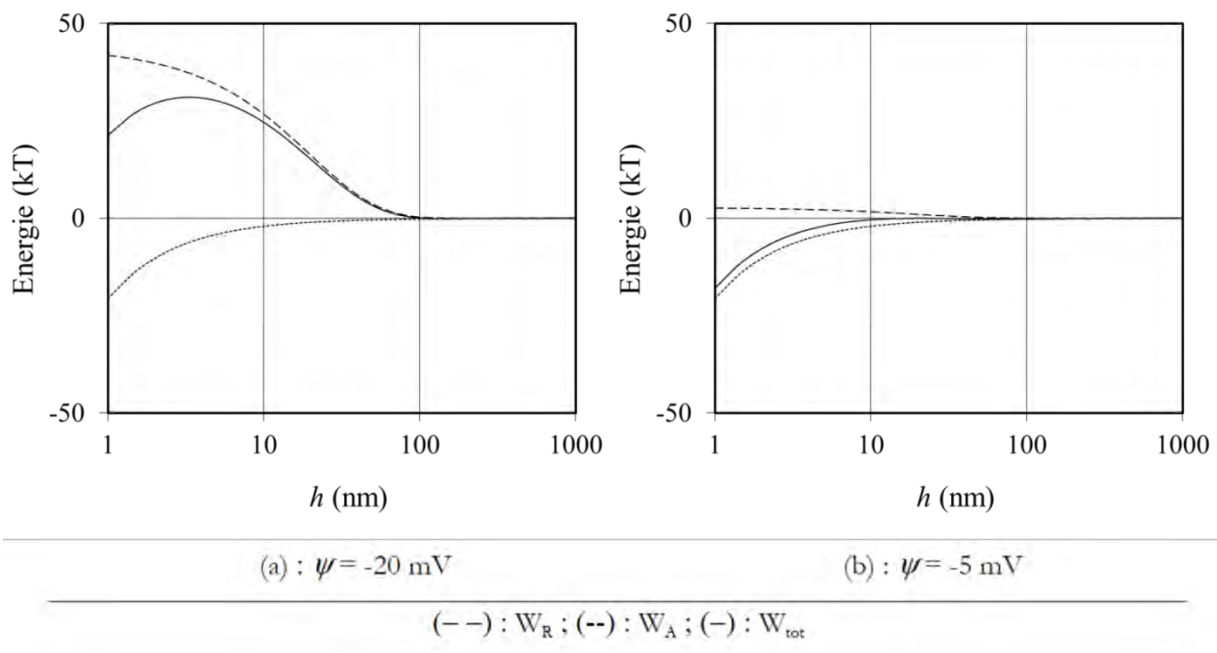


Figure I-4 : Evolution de l'énergie potentielle d'interaction d'un système

La Figure I-4 (a) fait référence à une valeur élevée du potentiel de surface ($\Psi = -20 \text{ mV}$), caractéristique d'une suspension relativement stable. L'énergie d'interaction totale (W_{tot}) présente un maximum positif appelé « barrière d'énergie » empêchant les deux particules de s'approcher l'une de l'autre à une distance suffisante pour permettre leur agrégation. Afin d'abaisser cette barrière d'énergie, il est possible de réduire l'intensité des forces répulsives par l'ajout d'un sel dans la solution. En augmentant la force ionique de la solution, la longueur de Debye est réduite et la double couche est comprimée. Le potentiel de surface possède alors une valeur plus faible. La valeur de $\Psi = -5 \text{ mV}$ correspond à la valeur approchée du potentiel de

surface lorsqu'un coagulant est ajouté à la suspension. Comme on peut le constater sur la Figure I-4 (b), l'énergie totale d'interaction diminue fortement et la barrière d'énergie disparaît permettant aux particules de rentrer en collision.

Ainsi en se basant sur la théorie DLVO et plus spécifiquement sur l'équation précédente (I-18) il est mathématiquement possible d'estimer la concentration en coagulant à ajouter à la suspension pour abaisser la barrière d'énergie. Il s'agit de la Concentration Critique de Coagulation (CCC). Il est pour cela nécessaire de résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} W(D) = W_R(D) + W_A(D) = 0 \\ \frac{dW(D)}{dD} = 0 \end{cases} \quad (\text{I-19})$$

Quelles que soient les expressions choisies pour estimer les énergies d'attraction et de répulsion, il est possible de montrer que la CCC est une fonction décroissante de la valence de l'ion utilisé pour déstabiliser la suspension :

$$ccc \text{ (mol. L}^{-1}\text{)} \propto \frac{1}{z_i^6} \quad (\text{I-20})$$

Cette relation met en évidence l'importance de la valence du coagulant utilisé. En effet, la CCC est d'autant plus faible que la valence du coagulant est élevée. Ainsi, si avec un sel de valence 1 (NaCl par exemple) la CCC vaut 1 mol. L^{-1} , cette dernière vaudra respectivement $\frac{1}{64}$ et $\frac{1}{729}$ pour des coagulants de valence égale à 2 et à 3.

Dans la réalité, la théorie DLVO a une applicabilité restreinte liée à la difficulté à estimer les énergies attractives et répulsives. En effet, les valeurs obtenues via cette méthode sont fortement dépendantes des valeurs de la constante de Hamaker (A_{12}), du potentiel de surface, de la forme et de l'état de surface des particules qui ne peuvent être déterminés que dans le cas de systèmes extrêmement simples. Toutefois, la théorie DLVO permet d'appréhender de façon qualitative les phénomènes physico-chimiques expliquant la stabilité d'une suspension.

1.4 Autres interactions

Dans certains cas la théorie DLVO ne permet pas une description correcte des énergies d'interaction. C'est le cas notamment lorsque d'autres forces que celles considérées par la théorie DLVO deviennent prédominantes restreignant ainsi le domaine de validité de la théorie. En particulier, il existe d'autres interactions telles que les forces de solvation. Ces dernières ont pour origine la présence de molécules de solvant entre deux surfaces de solides en suspension. Ces interactions peuvent être attractives, répulsives ou oscillantes et opèrent à faible distance, soit de l'ordre de quelques diamètres de molécule de solvant. Outre les forces de solvation on distingue la répulsion de Born, elle aussi de faible portée (de l'ordre de l'Angström), qui traduit la non-interpénétration des nuages électroniques (Grasso et al., 2002; Oss et al., 1990).

En conclusion, la première partie de cette synthèse bibliographique a permis de présenter les expressions des différentes forces auxquelles sont soumises deux particules proches. Leur établissement repose sur un grand nombre d'hypothèses et requiert une connaissance approfondie des caractéristiques des particules (taille, forme, potentiel de surface...). La théorie DLVO, quoi que simplificatrice, permet d'appréhender les problèmes de stabilité d'une suspension et montre qu'une diminution des forces répulsives par ajout d'un sel permet aux particules de se rapprocher. Dès que les particules ont été déstabilisées, leur rencontre ou collision peut être induite par une force extérieure liée par exemple à l'écoulement. Ainsi, la seconde partie de cette synthèse bibliographique s'attache à présenter les principaux paramètres hydrodynamiques impliqués en floculation.

2. Notions d'hydrodynamique

Le procédé de floculation fait intervenir des phénomènes d'agglomération et de rupture d'agrégats qui sont intimement liés aux mouvements du fluide. Ainsi une première partie sera consacrée à la description physique des différents régimes d'écoulement. La seconde partie s'attachera à une description particulière de l'hydrodynamique dans le réacteur de Taylor-

Couette. Enfin, la troisième partie portera sur la détermination du gradient de vitesse global G , grandeur hydrodynamique de référence, dans les différents réacteurs utilisés dans ce travail.

2.1 Régimes d'écoulement

2.1.1 Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds, mis en évidence en 1883 par Osborne Reynolds permet la caractérisation d'un écoulement et plus précisément le régime d'écoulement. Il compare les effets inertiels aux effets visqueux et s'exprime sous la forme suivante (Reynolds, 1883) :

$$Re = \frac{UD_h}{\nu} \quad (I-21)$$

Où :

- U : est la vitesse de l'écoulement ($m \cdot s^{-1}$),
- D_h : est la valeur du diamètre hydraulique (m),
- ν : est la viscosité cinématique du fluide ($m^2 \cdot s^{-1}$).

Dans le cas de cuves agitées le nombre de Reynolds s'exprime en fonction de la fréquence d'agitation de l'agitateur :

$$Re = \frac{Nd^2}{\nu} \quad (I-22)$$

Où :

- N est la fréquence d'agitation (s^{-1}),
- d est le diamètre de l'agitateur (m),
- ν est la viscosité cinématique du fluide ($m^2 \cdot s^{-1}$).

Les différentes valeurs adoptées par le nombre de Reynolds permettent de distinguer 3 régimes d'écoulement. Pour de faibles valeurs du nombre de Reynolds les forces visqueuses sont prépondérantes. On parle alors de régime laminaire. Les forces d'inertie étant négligeables

l'écoulement est réversible. Ainsi, si les forces extérieures s'appliquant sur le fluide sont stoppées, l'écoulement s'arrête.

Pour des valeurs de Reynolds intermédiaires, les forces inertielles deviennent prépondérantes. L'écoulement n'est plus réversible, ce qui signifie qu'un arrêt des forces extérieures ne stoppe pas immédiatement le fluide. On parle ici de régime de transition. Tandis que pour de fortes valeurs du nombre de Reynolds, la prédominance des forces d'inertie est telle que l'écoulement devient turbulent. Les valeurs de Reynolds correspondant aux différents régimes dépendent de la géométrie du système (Bałdyga and Bourne, 1999). Elles sont rappelées dans le Tableau I-1 dans le cas d'un écoulement en conduite et dans une cuve agitée.

Tableau I-1 : Nombres de Reynolds associés à différents régimes d'écoulement en conduite et en cuve agitée

Régime	Conduite	Cuve agitée
Laminaire	$Re < 2000$	$Re < 10$
Transitoire	$2000 < Re < 4000$	$10 < Re < 10^4$
Turbulent	$Re > 4000$	$Re > 10^4$

2.1.2 Cas des écoulements turbulents

Comme le souligne (Cadot, 2013) dans l'introduction de son ouvrage consacré à la turbulence : « chacun peut observer dans sa vie de tous les jours, que les mouvements des fluides sont en fait complexes, désordonnés, bref... turbulents ». S'il n'existe pas de définition unique de la turbulence, c'est certainement parce que la turbulence est une propriété de l'écoulement lui-même et non du fluide. Toutefois, certains auteurs (Bałdyga and Bourne, 1999; Chassaing, 2000) mettent en évidence quelques traits caractéristiques: un phénomène irrégulier et imprévisible caractérisé par différentes échelles de longueur, un caractère rotationnel et tridimensionnel, diffusif et dissipatif.

Le caractère irrégulier des écoulements turbulents a amené Reynolds à décomposer la vitesse d'un écoulement turbulent comme la somme de la vitesse moyenne \bar{u}_i et la vitesse fluctuante u'_i :

$$u_i(\vec{x}, t) = \bar{u}_i(\vec{x}) + u'_i(\vec{x}, t) \quad (I-23)$$

L'énergie liée aux fluctuations de vitesse est l'énergie cinétique turbulente, k est définie par :

$$k = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} u'_i{}^2 \quad (I-24)$$

Où :

- k ($m^2 \cdot s^{-2}$) est l'énergie cinétique turbulente
- u'_i ($m \cdot s^{-1}$) est la fluctuation de vitesse dans la direction i

Les écoulements turbulents dissipent cette énergie cinétique par le travail des déformations visqueuses. Le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente est ainsi défini par la relation suivante :

$$\varepsilon = 2\mu \overline{s'_{ij} s'_{ij}} \quad (I-25)$$

Avec :

- ε ($m^2 \cdot s^{-3}$) est le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente
- μ est la viscosité dynamique ($Pa \cdot s$)
- s'_{ij} est la partie symétrique du tenseur gradient de vitesse fluctuante (s^{-1})

Où l'expression de s'_{ij} est la suivante :

$$s'_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right) \quad (I-26)$$

2.1.3 Différentes échelles de la turbulence

La turbulence est un mouvement constitué de structures d'échelles ayant une large gamme de tailles. Le processus imaginé par Richardson (1922) et formalisé par Kolmogorov (1941) est celui d'une cascade d'énergie résultant d'une fragmentation de l'écoulement en tourbillons de tailles décroissantes allant de la macro-échelle de Taylor à la micro-échelle de Kolmogorov.

Des gros tourbillons sont formés par l'écoulement moyen et transportent principalement la quantité de mouvement. La taille moyenne de ces structures les plus énergétiques est définie par la macro-échelle de Taylor (Harribey, 2011). Elle est proche de celle des dimensions géométriques du système. η_{M_T} est directement liée à l'énergie cinétique turbulente et au taux de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente :

$$\eta_{M_T} = \frac{k^{3/2}}{\varepsilon} \quad (I-27)$$

Avec :

- η_{M_T} : macro échelle de Taylor (m),
- ε : taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ($m^2 \cdot s^{-3}$),
- k : énergie cinétique turbulente ($m^2 \cdot s^{-2}$).

La micro échelle de Taylor caractérise les plus petits tourbillons énergétiques. C'est une échelle de taille intermédiaire qui peut être calculée de la façon suivante (Taylor, 1960):

$$\eta_{m_T} = \sqrt{\frac{15\nu\bar{u}'^2}{\varepsilon}} \quad (I-28)$$

Avec :

- \overline{u}^2 : valeur moyenne des fluctuations de vitesses turbulentes ($m^2 \cdot s^{-2}$)
- ν : viscosité cinématique du solvant ($m^2 \cdot s^{-1}$)

Les valeurs de la micro-échelle de Taylor dans le cas d'un jet de turbine Rushton à 150 *tr/min* en cuve agitée standard sont comprises entre 0,5 et 1 millimètre. La micro-échelle de Kolmogorov est l'échelle des plus petites structures associables aux phénomènes de turbulence. Elle peut être définie comme la taille à partir de laquelle les structures subissent pleinement l'effet de la viscosité. Ainsi, à cette échelle, les tourbillons dissipent l'énergie par frottement. L'expression de la micro échelle de Kolmogorov fait donc directement intervenir la viscosité du fluide et le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente :

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (I-29)$$

Dans le cas d'une turbine Rushton dont la vitesse de rotation est de 150 *tr/min* en cuve agitée standard de 70 litres, (Escudié, 2001) détermine, dans la zone du jet une valeur d'environ 25 μm pour η_K .

2.2 Hydrodynamique du réacteur de Taylor-Couette

2.2.1 Géométrie du réacteur de Taylor-Couette

Le réacteur de Taylor-Couette dont le schéma est présenté en Figure I-5 est constitué de deux cylindres coaxiaux. Dans notre cas d'étude, le cylindre interne est en rotation et le cylindre externe est fixe. Une caractéristique des écoulements en réacteur de Taylor-Couette est l'obtention d'une distribution de l'intensité de mélange moins hétérogène que celle habituellement observée dans des cuves agitées (Racina et al., 2010). Ces propriétés en font des

réacteurs souvent mis en œuvre pour la réalisation de réactions chimiques, y compris dans le cas de réactions rapides conduisant à la formation de produits solides ou de polymères (Jung et al., 2000), (Bockhorn et al., 2009), (Racina et al., 2010). Ils sont aussi très prisés lorsqu'on souhaite agglomérer des particules ou des floccs (Fournier, 2002).

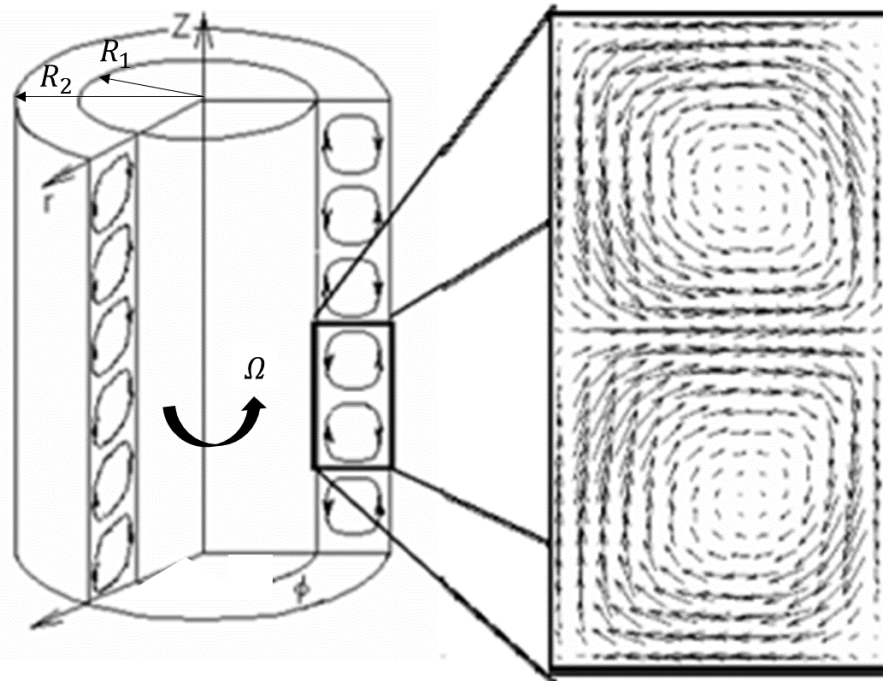


Figure I-5 : Schéma d'un réacteur de Taylor-Couette, (Racina et al., 2010)

2.2.2 Nombres adimensionnels caractéristiques

Dans de tels réacteurs, le régime d'écoulement peut être caractérisé par le nombre de Reynolds qui s'exprime sous la forme suivante :

$$Re = \frac{R_1 \Omega d}{\nu} \quad (I-30)$$

Dans la pratique, le nombre de Taylor est plus souvent utilisé. Tout comme le Re , le nombre de Taylor est lié au rapport de la force centrifuge et des forces visqueuses et s'exprime de la façon suivante, (Taylor, 1923):

$$Ta = \left(\frac{R_1 \Omega (R_2 - R_1)}{\nu} \right)^2 \quad (I-31)$$

Où :

- R_1 : est le rayon du cylindre interne mobile (m),
- R_2 : est le rayon du cylindre externe fixe (m),
- Ω : est la vitesse de rotation du cylindre interne (s^{-1}),
- ν : est la viscosité cinématique du fluide ($m^2 \cdot s^{-1}$).

2.2.3 Régimes d'écoulement en réacteur de Taylor-Couette

Il existe de nombreuses études relatives aux cellules de Taylor-Couette, (Huisman et al., 2013; Nemri et al., 2013). Celles-ci ont permis de distinguer différents régimes d'écoulement (visualisables sur la Figure I-6) et de repérer les transitions entre ces derniers grâce à des nombres de Taylor spécifiques récapitulés dans le Tableau I-2.

Écoulement de Couette

L'écoulement de Couette est visualisable pour de faibles vitesses de rotation correspondant à des nombres de Taylor inférieurs au nombre de Taylor critique (Ta_c) (Taylor, 1923). En régime de Couette, les forces visqueuses sont plus importantes que les forces centrifuges. L'écoulement est axisymétrique orienté dans la direction tangentielle et son expression analytique est donnée dans l'équation (I-32). L'écoulement de Couette est stable et est caractérisé par un écoulement composé de couches de fluide concentriques dont la vitesse diminue lorsque la distance à l'axe de rotation augmente.

$$\overrightarrow{V_{\theta(r)}} = \left(-\frac{R_1^2 \Omega}{R_2^2 - R_1^2} r + \frac{R_1^2 R_2^2 \Omega}{R_2^2 - R_1^2} \frac{1}{r} \right) \cdot \overrightarrow{e_{\theta}} \quad (I-32)$$

Où :

- $\overline{V_{\theta(r)}}$ est la vitesse tangentielle ($m.s^{-1}$),
- r est la coordonnée radiale (m).

Régime de Taylor (Taylor Vortex Flow)

Pour des vitesses d'agitation faiblement supérieures à Ta_c , l'écoulement est caractérisé par une superposition entre l'écoulement de Couette et un mouvement toroïdal. C'est le régime de Taylor. Il s'agit d'un écoulement laminaire comportant des boucles de recirculation. Le nombre de Taylor critique, représentatif de la transition entre l'écoulement de Couette et le régime de Taylor peut être déterminé par la relation suivante :

$$Ta_c = \left(\frac{R_2 - R_1}{R_1} \right) * \left(\frac{\pi^4 \left(1 + \frac{R_2 - R_1}{2R_1} \right)}{0.0571 \left(1 - 0.652 \left(\frac{R_2 - R_1}{R_1} \right) \right) + 0.00056 \left(1 - 0.652 \left(\frac{R_2 - R_1}{R_1} \right) \right)^{-1}} \right)^2 \quad (I-33)$$

Écoulement tourbillonnaire ondulant (ou Wavy Vortex Flow)

Pour des valeurs du nombre de Taylor supérieures à $1.27 Ta_c$, un mouvement ondulatoire se superpose aux vortex de Taylor. Les vortex de Taylor sont ainsi animés de mouvements axiaux. Ce régime est connu sous le nom de « Wavy Vortex Flow ». Davey (1962) étudie théoriquement l'instabilité de l'écoulement de Taylor et montre qu'il existe un nombre de Taylor critique pour chaque écoulement comportant m vagues. Dans le cas où l'écoulement est périodique et ne comporte qu'une seule fréquence fondamentale il est dénommé « Singly Periodic Wavy Vortex Flow » (SPWVF). Lorsqu'on augmente la vitesse de rotation du cylindre interne, l'écoulement devient plus complexe ; l'amplitude des vagues varie périodiquement et leur nombre augmente. L'écoulement ondulatoire est alors appelé « Doubly Periodic Wavy Vortex Flow » (DPWVF). Pour des nombres de Taylor encore plus importants, cet écoulement se transforme en un écoulement tourbillonnaire ondulatoire, faiblement turbulent mais chaotique (Chaotic Wavy Vortex Flow).

Écoulement de Taylor turbulent ou turbulent vortex flow

L'écoulement de Taylor turbulent est un écoulement stationnaire comportant des tourbillons du même type que ceux que l'on peut observer dans le régime de Taylor. Cependant, le régime est ici turbulent et comporte ainsi de fortes variations de vitesse.

Écoulement turbulent

Ce régime est atteint lorsque l'écoulement devient pleinement turbulent. Il ne subsiste alors plus aucune structure tourbillonnaire.

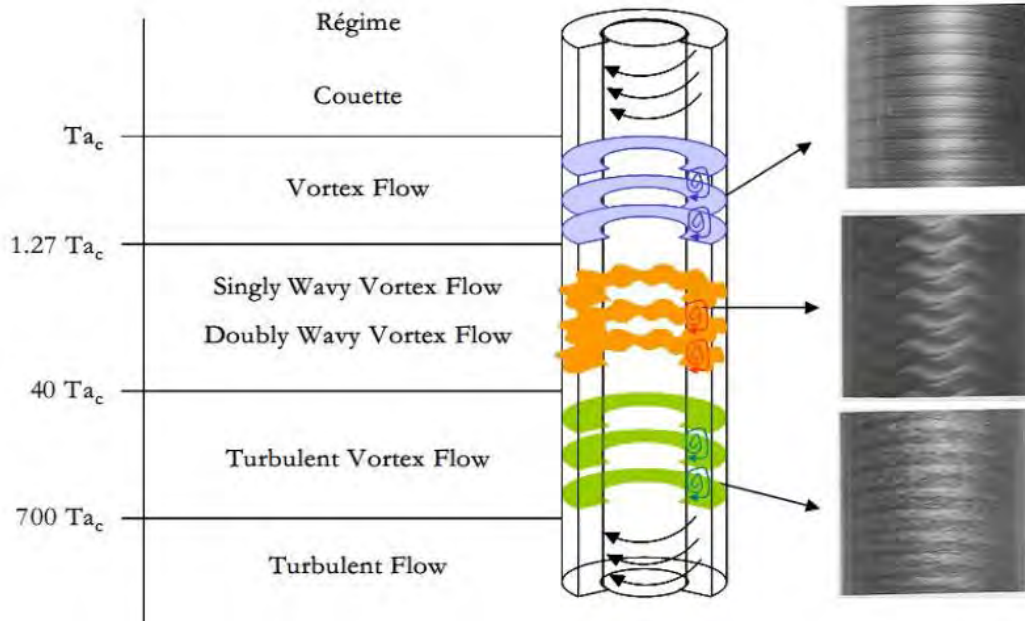


Figure I-6 : Schéma des différents régimes d'écoulement dans un réacteur de Taylor-Couette (Andereck et al., 1986; Harribey, 2011)

Les transitions entre les différents régimes sont caractérisées par des valeurs spécifiques du nombre de Taylor ou de Reynolds s'exprimant en fonction des dimensions caractéristiques de l'appareillage. Fenstermacher (Fenstermacher et al., 1979) a effectué une estimation des valeurs des nombres de Reynolds et de Taylor correspondant à chaque transition et a obtenu les résultats synthétisés dans le Tableau I-2 :

Tableau I-2: Régimes d'écoulement et valeurs des nombres de Reynolds et de Taylor de transition

Régime d'écoulement	Taylor de transition
Écoulement ondulatoire tourbillonnaire (singly periodic wavy vortex flow)	$Ta_w \sim 1.4Ta_c$
Écoulement ondulatoire tourbillonnaire (doubly periodic wavy vortex flow)	$Ta_q \sim 100Ta_c$
Écoulement turbulent sans vague	$Ta_t \sim 484Ta_c$
Écoulement turbulent sans rouleaux	$Ta_f \sim 5 \cdot 10^5 Ta_c$

2.3 Gradient de vitesse G : grandeur hydrodynamique de référence en floculation

Le gradient de vitesse moyen G est très couramment utilisé pour caractériser l'hydrodynamique et de façon générale l'agitation dans un procédé de floculation. En effet, la rencontre entre deux particules est directement liée au fait qu'elles ont, à l'échelle locale, des vitesses différentes. D'un point de vue purement théorique, le taux de cisaillement ou gradient de vitesse représente la valeur du cisaillement au sein d'un écoulement. Il est à la fois dépendant de la contrainte de cisaillement appliquée au fluide et du type de fluide étudié. Il permet de donner une description de la variation spatiale de la vitesse de l'écoulement. Considérons l'écoulement laminaire d'un fluide entre deux parois parallèles dont l'une est fixe et l'autre mobile présenté sur la Figure I-7 :

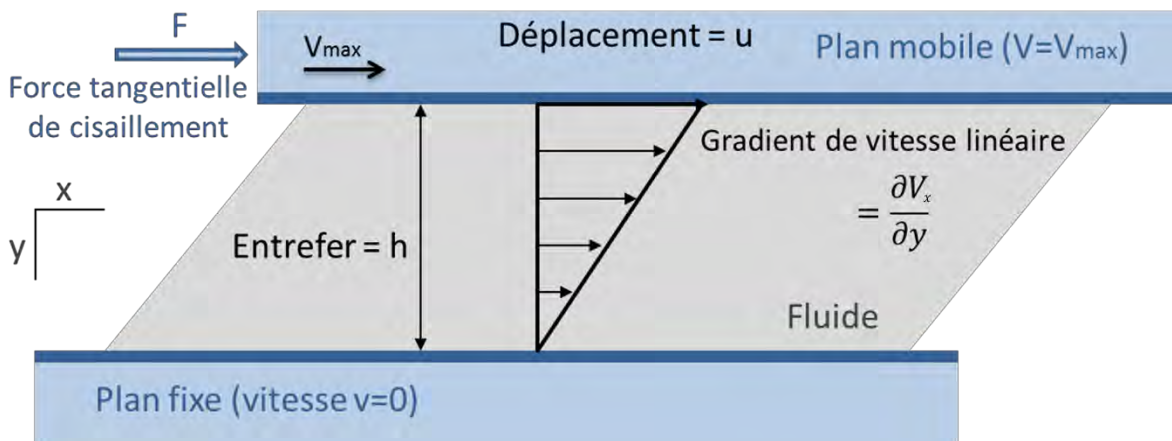


Figure I-7 : Ecoulement d'un fluide entre deux plaques : l'une fixe, l'autre mobile en régime laminaire

L'expression générale du taux de cisaillement est la suivante :

$$G = \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad (I-34)$$

D'un point de vue pratique, dans des réacteurs de type cuve agitée ou de Taylor-Couette utilisés dans le cadre de ce travail, la détermination du gradient de vitesse n'est pas triviale en raison de la forte hétérogénéité de l'hydrodynamique. Dans ce cas, c'est un gradient de vitesse moyen qui est déterminé par le biais de la puissance dissipée dans le fluide selon la relation suivante :

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (I-35)$$

Où :

- P est la puissance dissipée (W),
- V est le volume de fluide (m^3),
- μ est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

2.3.1 Calcul du gradient de vitesse moyen en cuve agitée ou jar-test

Le Jar-Test est un dispositif communément utilisé en traitement de l'eau pour déterminer expérimentalement la dose optimale de coagulant ou de floculant à injecter. Ce dispositif consiste en une cuve cylindrique d'un volume de 1L sans chicane dont l'agitation est assurée par une pale droite.

L'écoulement est radial au niveau de l'axe du mobile d'agitation. Le fluide est aspiré verticalement avant d'être refoulé horizontalement. Dans une telle configuration, l'écoulement est hétérogène du fait de la présence d'un jet horizontal qui est projeté sur la paroi du réacteur (D. Bouyer et al., 2005a).

L'hydrodynamique dans un tel réacteur est caractérisée par le nombre de Reynolds défini auparavant dans l'équation (I-22) de la partie 2.1.1.

La puissance dissipée au sein du fluide est directement reliée à la vitesse angulaire de l'agitateur et au couple par la relation suivante :

$$P = C\omega \quad (I-36)$$

Où :

- C est le couple induit sur l'arbre d'agitation ($N.m$)
- ω est la fréquence de rotation de l'agitateur ($rad.s^{-1}$)

Dans le cas du jar-test, en raison des difficultés de mesure du couple, la puissance dissipée est généralement déterminée par le biais du nombre de puissance noté N_p . Ce dernier est spécifique à un mobile d'agitation. Il dépend du nombre de Reynolds et s'exprime de la façon suivante :

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5} \quad (I-37)$$

Où :

- P est la puissance dissipée (W)
- ρ est la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$)
- N est la vitesse de rotation ($tr.s^{-1}$)

Dans le cas du Jar-Test, la valeur de N_p peut être obtenue à partir des abaques de Nagata (Nagata, 1975). Connaissant la valeur de la puissance dissipée P , il est possible de la relier au taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique turbulente (ε) par la relation suivante :

$$P = \varepsilon \rho V \quad (I-38)$$

Où :

- ε est le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ($m^2.s^{-3}$)
- ρ est la masse volumique de la suspension ($kg.m^{-3}$)
- V est le volume de la suspension (m^3)

Le gradient de vitesse moyen peut alors être déterminé par la relation (I-39) :

$$G = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (I-39)$$

2.3.2 Calcul du gradient de vitesse moyen en réacteur de Taylor-Couette

Dans le cas du réacteur de Taylor-Couette, la puissance dissipée peut être directement calculée à partir du couple C . Les plus couramment utilisées sont celles de (Bilgen and Boulos, 1973; Donnelly and Simon, 1960; Wendt, 1933) et sont recensées dans l'article de synthèse de (Kazunori Kataoka, 1986).

L'expression du taux de cisaillement G peut être dérivée du couple adimensionnel C^* [-] donné par Wendt (Wendt, 1933) selon la relation suivante :

$$C^* = \begin{cases} 1.45 \frac{\zeta^{3/2}}{(1-\zeta)^{7/4}} Re^{1.5} & \text{for } 4 \cdot 10^2 < Re < 10^4 \\ 0.23 \frac{\zeta^{3/2}}{(1-\zeta)^{7/4}} Re^{1.7} & \text{for } 10^4 < Re < 10^5 \end{cases} \quad (I-40)$$

Où ζ [-] est le ratio des rayons $\zeta = R_1/R_2$.

Le couple C [N.m] est relié au couple adimensionnel C^* par la relation suivante :

$$C = \frac{C^*}{\rho \nu^2 H} \quad (I-41)$$

Où ρ est la masse volumique de la suspension ($kg.m^{-3}$), ν la viscosité cinématique du fluide ($m.s^{-2}$) et H est la hauteur du fluide (m).

La puissance totale P [W] dissipée dans le réacteur peut être déterminée à partir de la valeur du couple C grâce à la relation suivante :

$$P = C\omega \quad (I-42)$$

Donnelly et Simon ont quant à eux montré que la relation suivante (Donnelly and Simon, 1960):

$$C = a\omega^{-1} + b\omega^c \quad (I-43)$$

Où :

- C est le couple ($N.m$)
- a , b et c sont des constantes
- Ω_1 est la vitesse angulaire du cylindre interne (s^{-1})

permettait une bonne description des mesures dans une gamme de vitesse de rotation d'environ 10 fois la vitesse critique angulaire. Les résultats de leur étude leur ont également permis de montrer que les valeurs prises par n étaient indépendantes de l'écart entre les cylindres. Enfin,

lorsque $c = 1.5$ la corrélation conviendra plus particulièrement à des expériences conduites à vitesse élevée.

A partir de la puissance dissipée ($P = C\Omega_1$) le gradient de vitesse moyen G peut ensuite directement être calculé en utilisant la relation (I-35) présentée plus haut.

Outre la complexité des phénomènes physico-chimiques régissant les forces interparticulaires, une des difficultés d'appréhension de la floculation concerne la nature de l'hydrodynamique au sein du contacteur. Au vu de la taille des agrégats (comprise entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres), les phénomènes qui contrôlent la floculation ont lieu à des échelles inférieures à celle de la micro-échelle de Kolmogorov (η). Leur couplage avec les phénomènes d'agglomération et de rupture est discuté dans le paragraphe suivant.

3. Description de la floculation

Au sein d'une suspension, la formation d'agrégats est le fruit de deux principaux phénomènes : la rencontre ou agrégation de particules et la rupture qui seront présentées au sein de cette description de la floculation.

3.1 Agrégation

3.1.1 Mécanismes de coagulation ou floculation

Les colloïdes en suspension présentent fréquemment des charges à leur surface. De telles particules se repoussent fortement entraînant ainsi la stabilité de la suspension. Pour permettre la rencontre des particules et donc leur agrégation, différentes techniques sont envisageables.

La *neutralisation de charges* dont le principe consiste à abaisser la barrière de potentiel a été présentée sur la Figure I-4 (paragraphe : 1.3). Par l'ajout d'un coagulant apportant des charges opposées à celles présentes à la surface des particules que l'on cherche à agréger, les forces de répulsion électrostatique sont abaissées permettant ainsi la déstabilisation de la suspension et ainsi la rencontre entre particules (Duan and Gregory, 2003).

La *floculation par balayage* ou entrainement (« sweep flocculation ») doit son nom au fait que les particules en suspension sont « balayées » par un précipité. Ce dernier provient généralement de sels métalliques hydrolysables (Duan and Gregory, 2003) et sa formation reste extrêmement dépendante des conditions opératoires (du pH lorsqu'un sel métallique hydrolysable est utilisé). Cette méthode permet généralement de grandement améliorer l'élimination des particules en suspension par rapport à la méthode de neutralisation de charges.

La *floculation par pontage* est quant à elle réalisée par l'ajout d'additifs à longues chaînes qui sont généralement des polymères. Dans ce cas, le polymère s'adsorbe simultanément sur plusieurs particules créant ainsi des ponts entre elles (cf Figure I-8). On notera que ces macromolécules peuvent présenter une charge de même signe que celles des particules colloïdales sans que cela ne gêne la floculation. L'efficacité de cette méthode est influencée par la masse moléculaire et la densité de charge des macromolécules. En règle générale, une forte masse moléculaire est plus favorable au pontage. Cependant, une trop forte masse moléculaire entrainera le chevauchement des segments de chaîne et augmentera les phénomènes de répulsion, affaiblissant ainsi les effets de pontage et conduisant à une faible efficacité de floculation (Chang, 2016).

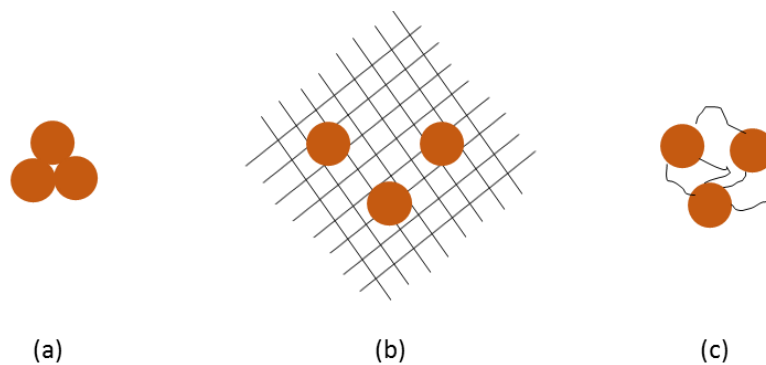


Figure I-8 : Représentation schématique des mécanismes d'agrégation : (a) neutralisation de charges, (b) balayage, (c) pontage

Enfin, la *floculation par déplétion* se produit lorsque la quantité en polymère dissous est assez élevée. Lorsque les macromolécules sont ajoutées en très grande quantité, elles recouvrent la totalité de la surface des particules en suspension. La floculation a alors lieu sous l'effet de la

pression osmotique des macromolécules non adsorbées à la surface de particules qui vont contraindre les particules en suspension à se rapprocher et à s'agréger (Kiratzis et al., 1999). Cette floculation est réversible c'est-à-dire qu'une dilution ou un cisaillement peuvent dissocier ou fragmenter les agrégats.

3.1.2 Mécanismes de rencontre

Quel que soit le mécanisme de coagulation ou floculation cité précédemment, les collisions entre particules sont dues à différents processus mais tous ont en commun le fait que les deux particules doivent avoir des vitesses différentes. Cette différence de vitesse peut être liée au mouvement brownien, au cisaillement du fluide ou à la sédimentation différentielle.

Mouvement brownien

La diffusion brownienne est due à l'agitation thermique et correspond au mouvement désordonné des colloïdes. La fréquence de collision entre deux particules i et j , de rayons respectifs r_i et r_j est calculée à partir du flux J de particules traversant la sphère de collision de rayon $r_i + r_j$:

$$J = 4\pi D_{ij} n_j (r_i + r_j) \quad (I-44)$$

Où :

- D_{ij} est le coefficient de diffusion relatif de la particule i vis-à-vis de j ($m^2 \cdot s^{-1}$)
- r_i (resp. r_j) est le rayon de la particule i (resp. j)
- n_j est le nombre de particules de taille j susceptibles de rentrer en collision avec la particule i . Si le milieu est dilué on peut considérer que $n_j = 1$

et $D_{ij} = D_i + D_j$ fait intervenir le coefficient de diffusion de Stokes de chaque particule

$$D_j = \frac{k_B T}{3\pi\mu(2r_j)} \quad (I-45)$$

Où :

- k_B est la constante de Boltzmann $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$
- μ est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s)
- T est la température (K)
- r_j est le rayon de la particule qui diffuse (m)

L'expression du taux de collision engendré par le mouvement brownien s'exprime alors sous la forme suivante :

$$\beta_{i,j}^{\text{brownien}} = \frac{2k_B T}{3\mu} (r_i + r_j) \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \quad (\text{I-46})$$

Sédimentation différentielle

La sédimentation différentielle provient du fait que les particules de tailles ou de densités différentes placées dans un fluide sédimentent à des vitesses différentes et peuvent ainsi entrer en collision. Le principe de détermination de la fréquence de collision par sédimentation différentielle est analogue à celui du cas du mouvement brownien et la fréquence de rencontre prend la forme suivante :

$$\beta_{i,j}^{\text{sédimentation}} = \pi (r_i + r_j)^2 |v_i - v_j| \quad (\text{I-47})$$

Où v_i et v_j sont respectivement les vitesses de sédimentation des particules i et j en régime de Stokes $\text{(m.s}^{-1}\text{)}$.

Cisaillement

Le terme de « shear-induced flocculation » est fréquemment employé car c'est le cisaillement au sein du fluide qui provoque une différence de vitesse entre deux particules. En régime laminaire, (van Smoluchowski, 1917) fut le premier à relier le taux de collision entre deux particules au mouvement du fluide. Il décrit le taux de collision entre deux particules i et j de rayons respectifs r_i et r_j comme étant le débit de particules j entrant dans la sphère de rayon $r_i + r_j$ autour de la particule i . En exprimant le gradient de vitesse G d'une particule sous cisaillement constant et en

l'intégrant sur toute la surface balayée, Smoluchowski arrive à l'expression suivante pour le noyau d'agrégation :

$$\beta_{i,j}^{laminaire} = \frac{4}{3} G (r_i + r_j)^3 \quad (I-48)$$

Le cas des écoulements turbulents est quant à lui plus complexe et a été étudié par de nombreux auteurs. Il est possible de synthétiser l'ensemble des résultats sous la forme suivante :

$$\beta_{i,j}^{turbulent} = C_1 \langle G \rangle (r_i + r_j)^3 \quad (I-49)$$

où $\langle G \rangle$ est le gradient de vitesse moyen (s^{-1}) et C_1 est une constante qui peut prendre différentes valeurs :

Les valeurs de la constante C_1 prises par différents auteurs sont présentées dans le Tableau I-3 :

Tableau I-3 : Valeurs de C dans l'équation (I-49) pour différents auteurs

Référence bibliographique	Valeur de la constante C_1
(Camp and Stein, 1943)	$\frac{4}{3}$
(Levich, 1962)	12π
(Bałdyga and Bourne, 1999; Saffman and Turner, 1956)	$\sqrt{\frac{8 \pi}{15}}$
Delichatsios & Probstein (1975)	$\pi \sqrt{\frac{1}{15}}$ si la particule a une taille inférieure à la micro-échelle de Kolmogorov

Nombre de Peclet

Les fréquences de rencontre des particules peuvent être considérées comme additives. Toutefois, selon la taille des particules les trois mécanismes cités précédemment n'ont pas le même poids. Ainsi, le nombre de Peclet (Pe) permet de comparer l'importance du transfert par convection à celui par diffusion brownienne. Pe s'exprime comme le rapport d'un temps de diffusion brownienne $\left(6\pi\mu \left(\frac{L}{2}\right)^3 / k_B T\right)$ et d'un temps caractéristique de l'écoulement ($1/G$) :

$$Pe = \frac{6\pi\mu R^3}{k_B T} \langle G \rangle \quad (I-50)$$

Où R est le rayon de l'agrégat (m), k_B est la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) et T est la température (K).

Lorsque le nombre de Péclet est très faible ($Pe \ll 1$), les effets de diffusion brownienne dominent. A l'inverse, lorsque le nombre de Péclet est très grand ($Pe \gg 1$), la diffusion brownienne est négligeable et le déplacement des particules est essentiellement dû à l'écoulement du fluide. Ainsi, on considère généralement qu'une particule est animée d'un mouvement brownien lorsque son diamètre est inférieur ou égal à $1 \mu m$.

3.1.3 Efficacité de rencontre

Suivant un comportement idéal, deux particules entrant en collision devraient automatiquement s'agréger. Or, ce comportement n'étant que rarement observé, une notion d'efficacité de rencontre doit souvent être introduite pour tenir compte de cette non-idéalité. Ainsi, (Han and Lawler, 1992) proposent des corrélations permettant d'estimer l'efficacité de collision selon les différents mécanismes d'agrégation cités précédemment. Leur approche, connue sous le nom d'approche curvilinéaire, prend en compte le fait que les agrégats influencent mutuellement leur trajectoire au fur et à mesure qu'ils s'approchent l'un de l'autre.

Dans le cas des collisions dues au mouvement brownien, l'efficacité dépend du rapport de taille δ entre les deux particules qui rentrent en collision.

$$\delta = \frac{\min(d_i, d_j)}{\max(d_i, d_j)} \quad (I-51)$$

L'efficacité s'exprime alors en fonction de quatre constantes (a, b, c, d) dépendantes du diamètre de la plus grosse des deux particules.

$$\alpha_c^{brownien} = a + b\delta + c\delta^2 + d\delta^3 \quad (I-52)$$

L'efficacité de collision résultante est comprise environ entre 0.4 et 1. Elle est d'autant plus grande que les particules qui se rencontrent ont des tailles semblables et faibles.

Dans le cas de la sédimentation différentielle ; (Han and Lawler, 1992) déterminent la valeur de l'efficacité de collision en fonction du même paramètre δ .

$$\alpha_c^{sédimentation} = 10^{a+b\delta+c\delta^2+d\delta^3} \quad (I-53)$$

Les collisions par sédimentation différentielle les plus efficaces sont celles qui ont lieu entre petites particules. $\alpha_c^{sédimentation}$ diminue d'autant plus que les particules qui se rencontrent ont des tailles différentes.

Lorsque les collisions sont dues à la vitesse relative générée par l'agitation du fluide, (Han and Lawler, 1992) déterminent un efficacité de collision en se basant sur les travaux d'Adler, (Adler, 1981), qui prennent en compte les forces hydrodynamiques ainsi que les forces électrostatiques. Pour un gradient de vitesse de $20s^{-1}$ l'expression de l'efficacité est alors la suivante :

$$\alpha_c^{agitation} = \frac{8}{(1 + \delta)^3} 10^{a+b\delta+c\delta^2+d\delta^3} \quad (I-54)$$

Les efficacités de collisions liées à l'agitation sont nettement inférieures à celles obtenues pour le mouvement brownien et tout particulièrement dans le cas des grosses particules.

Une des faiblesses majeures de l'approche de Han et Lawler (1992) réside dans le fait qu'elle ne tient pas compte de la porosité des agrégats et que la trajectoire du fluide peut aussi modifier celle de l'agrégat. Ainsi, (Torres et al., 1991) puis (Kusters et al., 1997) intègrent cette notion dans le calcul de l'efficacité de collision par le biais du modèle «core-shell » dans lequel un agrégat est constitué d'un noyau solide imperméable (core) entouré par une enveloppe perméable (shell). Les valeurs calculées par ce modèle montrent que la porosité des floccs augmente significativement l'efficacité de collision. Le calcul de l'efficacité basé sur les travaux de Kusters (1997) et faisant appel à des analyses de trajectoires dans différents cas de figure n'est pas trivial. Ainsi, (Selomulya et al., 2003) proposent un modèle mathématique permettant de reproduire les

tendances montrées par le modèle de Kusters (1997). L'efficacité de collision est alors calculée selon l'équation suivante :

$$\alpha(L, \lambda) = \alpha_{max} \cdot \frac{\exp\left(-x\left(1-\frac{n_i}{n_j}\right)^2\right)}{(n_i \cdot n_j)^y} \quad (I-55)$$

où n_i (respectivement n_j) est le nombre de particules primaires contenues dans le plus petit (respectivement le plus gros) des deux agrégats. Le comportement du modèle est régi par trois paramètres :

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

3.2 Rupture

La croissance d'agrégats est le résultat d'une compétition entre phénomènes d'agrégation et phénomènes de rupture, (Thomas, 1964), (Parker et al., 1972), (François, 1987), (Spicer et al., 1996b), (Ducoste and Clark, 1998), (Biggs and Lant, 2000), (Jarvis et al., 2005a).

Un agrégat se rompt lorsque les forces extérieures agissant sur lui deviennent supérieures aux forces internes de cohésion (Boller and Blaser, 1998; Coufort et al., 2005; Parker et al., 1972; Soos et al., 2010; Thomas, 1964), c'est-à-dire si le rapport des forces hydrodynamiques et des forces de cohésion devient supérieur à 1. Ce rapport s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\text{Forces hydrodynamiques}}{\text{Forces de cohésion}} = \frac{F_h}{F_c} \quad (I-56)$$

Avec :

$$F \propto \sigma d^2 \quad (I-57)$$

Où :

- σ est la contrainte hydrodynamique exercée sur l'agrégat ($kg.m^{-1}.s^{-2}$)
- d^2 est l'aire projetée sur un plan de l'agrégat (m^2)

L'expression de la contrainte σ exercée par le fluide sur l'agrégat dépend de la taille de l'agrégat par rapport à la taille de la micro-échelle de Kolmogorov.

Si la taille du floc est inférieure à celle de la micro-échelle de Kolmogorov $< \eta$, l'agrégat évolue alors dans le domaine visqueux. Une valeur approchée de la contrainte locale est alors donnée par la formule suivante :

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

Où :

- μ est la viscosité dynamique du fluide ($Pa.s$)
- $\langle G \rangle$ est le taux de cisaillement moyen (s^{-1})
- $\langle \varepsilon \rangle$ est le taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ($m^2.s^{-3}$)
- ν est la viscosité cinématique du fluide ($m^2.s^{-1}$)

Une estimation de la force exercée sur l'agrégat est donnée par l'expression suivante :

$$F_V = C_1 \mu \langle G \rangle d^2 \quad (I-59)$$

Où le coefficient $C_1 = \frac{5\pi}{8}$ (Coufort et al., 2005).

Si la taille du floc est supérieure à la micro-échelle de Kolmogorov $d > \eta$, l'agrégat évolue alors dans le domaine inertiel. Une valeur approchée de la contrainte locale est alors donnée par la formule suivante :

$$\sigma_I = \rho \overline{u'^2} \quad (I-60)$$

ρ étant la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$).

Avec :

$$\overline{u'^2} = C_2(\varepsilon d)^{\frac{2}{3}} \quad (I-61)$$

où le coefficient $C_2 = 0,7$

La force exercée sur l'agrégat peut alors être exprimée de la façon suivante :

$$F_I = \rho C_2 \varepsilon^{\frac{2}{3}} d^{\frac{8}{3}} \quad (I-62)$$

La rupture peut intervenir de deux façons : soit par érosion, soit par fragmentation. L'érosion d'un agrégat est liée à des contraintes de cisaillement (tangentes) tandis que la fragmentation est due à des contraintes normales (Jarvis et al., 2005a). Des travaux de (François, 1987) ont montré que les phénomènes d'érosion intervenaient dans le cas d'agrégats évoluant dans le domaine visqueux alors que les agrégats de taille plus importante, évoluant donc dans le domaine inertiel, sont plus sujets à la fragmentation.

Enfin, la fréquence à laquelle une particule va subir un phénomène de rupture est généralement décrite en fonction de l'hydrodynamique. Ainsi, deux formes de noyaux de rupture sont présentes dans la littérature : le noyau dit « exponentiel » et celui « en loi puissance ».

Reprenant les travaux de (Delichatsios and Probstein, 1976), (Kusters, 1991) proposent une expression de la fréquence de rupture faisant intervenir le gradient de vitesse global ainsi que le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente.

$$B(L) = \left(\frac{4}{15\pi}\right)^{1/2} \langle G \rangle \exp\left[\frac{-\varepsilon_c}{\varepsilon}\right] \quad (I-63)$$

Où ε_c est le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente critique auquel la rupture a lieu, dont la valeur est inversement proportionnelle au rayon de l'agrégat. D'autres expressions de la même forme ont été proposées par (Ayazi Shamlou et al., 1994; L. Marchisio et al., 2003; Wang et al., 2005).

L'autre forme est quant à elle plus simple et s'exprime sous la forme d'une loi puissance :

$$B(L) = C_1 \cdot l^{C_2} \quad (I-64)$$

où l est une taille, C_1 et C_2 des constantes avec $C_1 \propto \langle G \rangle^{C_3}$ (Marchisio et al., 2006; Soos et al., 2007a; Vlieghe et al., 2016; Wang et al., 2005) ou $C_1 \propto \varepsilon^{C_4} \nu^{C_5}$ (Kramer and Clark, 1999; L. Marchisio et al., 2003).

4. Résultats généraux de la littérature

Nombre d'études s'intéressent à la taille et la forme des agrégats. En effet, dans différents domaines tels que le traitement de l'eau, lors de la synthèse de matériaux céramiques ou de produits pharmaceutiques, la qualité du produit final est très souvent liée à la distribution en taille ainsi qu'à la forme et la structure des particules en suspension. Ces propriétés, qu'on regroupe sous le vocable de morphologie, peuvent en retour influencer l'efficacité d'un procédé, comme l'étape de séparation par décantation ou filtration membranaire dans le traitement des eaux potables ou résiduaires. En effet, dans le cas des procédés de filtration, des floccs solides mais ayant une certaine porosité sont privilégiés alors que dans le cas d'une étape de sédimentation, des floccs compacts et à forte densité sont préférentiellement recherchés (Nan and He, 2012) (Soos et al., 2008).

4.1 Propriétés caractéristiques des agrégats

4.1.1 Taille

Dans la littérature, les agrégats sont fréquemment caractérisés par leur taille. Celle-ci peut être définie de diverses manières en fonction de la méthode de mesure utilisée. Une des méthodes les plus fréquemment utilisées est la granulométrie par diffraction laser qui permet d'accéder à la répartition granulométrique des agrégats ((Spicer et al., 1998) (Sorensen, 2001)). La distribution native est de type volumique et la taille correspond à celle d'une sphère de diamètre équivalent. La mesure par diffraction laser donne par ailleurs accès à un autre critère de taille : le rayon de

giration moyen (noté R_g) qui représente la moyenne quadratique des distances des éléments de l'agrégat au barycentre (Sorensen, 2001) (Soos et al., 2006).

L'autre méthode de caractérisation de la taille des flocs fréquemment rencontrée dans la littérature est l'analyse d'images. Les données natives de cette technique sont généralement l'aire, le périmètre, la longueur, la largeur ou le rayon de giration.

Ces deux techniques de mesure ayant été mises en œuvre dans le cadre de ce travail, elles seront présentées en détail au chapitre II dans les parties 1.52 et 3.

4.1.2 Forme

La morphologie est une caractéristique importante des agrégats et des flocs. Un flocc est constitué d'un ensemble de particules primaires formant une structure bien souvent très éloignée de celle d'une sphère. La forme d'un agrégat dépend de la nature des particules primaires, du mécanisme de floculation mais aussi de l'hydrodynamique. De nombreux paramètres caractéristiques de la forme sont présents dans la littérature, les plus intuitifs sont généralement déterminés par analyse d'images. Ces caractéristiques morphologiques permettent de décrire l'agrégat à différentes échelles allant de l'aspect de surface (échelle locale) à la forme globale.

L'allongement d'un agrégat à l'échelle globale est notamment décrite par le rapport d'aspect AR défini par le rapport de la largeur sur la longueur de l'agrégat (Ehrl et al., 2008; Frappier et al., 2010; Soos et al., 2008) ou par l'élongation qui est égale à l'unité moins le rapport d'aspect (Chakraborti et al., 2000).

(Amaral and Ferreira, 2005; Mesquita et al., 2009) utilisent la solidité, définie comme le rapport de la surface de l'objet et de son enveloppe convexe. Ce paramètre est tout particulièrement sensible à la présence de concavités à la surface de l'agrégat. Il est donc caractéristique de la forme de l'agrégat à l'échelle locale.

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

(Allen, 1996; Gorczyca and Ganczarczyk, 1996) définissent un facteur de forme par le rapport $\frac{4\pi A}{P^2}$.

En comparant le carré du périmètre de l'image de l'objet à celui du disque de même aire, ce facteur de forme caractérise donc à la fois l'échelle intermédiaire et l'échelle locale.

4.1.3 Approche fractale

L'approche fractale (Mandelbrot, 1975) est fréquemment utilisée pour décrire la forme ou plus précisément la structure d'agrégats.

Dans le cas d'un processus d'agrégation on s'intéresse fréquemment à la mesure de la taille des floccs obtenus. Afin de trouver la masse d'un agrégat de taille donnée formé de particules primaires de même diamètre, il est possible d'utiliser la construction itérative proposée dans la Figure I-9 (Thill, 1999).

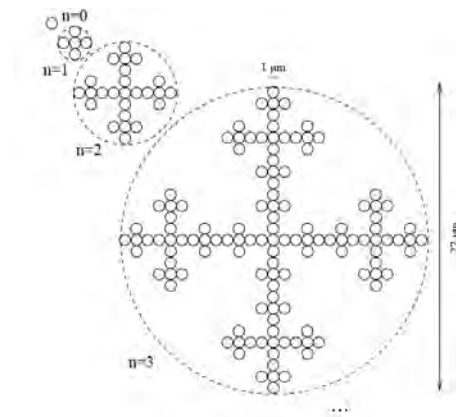


Figure I-9 : Construction itérative d'un agrégat de 27 μm de diamètre, (Thill, 1999)

On peut observer sur la Figure I-9 que pour chaque étape assimilée à une valeur croissante de n , le motif de l'étape précédente est réutilisé 5 fois pour former un nouveau motif. Le diamètre est quant à lui multiplié par 3. La taille de l'agrégat est donc fonction de n et évolue de la manière suivante $d = 3^n$. La masse quant à elle augmente comme $M_p = 5^n$.

Les valeurs du diamètre et de la masse de solide constituant l'agrégat sont ainsi reliées de la manière suivante :

$$n = \frac{\log(d)}{\log(3)} = \frac{\log(M_p)}{\log(5)} \quad (I-65)$$

On obtient finalement :

$$M_p = d^{\frac{\log 5}{\log 3}} \quad (I-66)$$

L'agrégat est alors caractérisé par l'exposant du diamètre appelé dimension fractale D_f . On a donc :

$$M_p = d^{D_f} \quad (I-67)$$

Connaissant la valeur de la dimension fractale il est possible de déterminer le nombre de particules constituant un agrégat via la formule suivante :

$$n(d) = k_0 \left(\frac{d}{d_0}\right)^{D_f} \quad (I-68)$$

Où :

- d_0 : diamètre des particules primaires (m),
- d : diamètre des agrégats (m),
- D_f : dimension fractale (-),
- k_0 : préfacteur (-).

La valeur du préfacteur k_0 est dépendante de la dimension fractale et de la compacité initiale du système.

Les valeurs de la dimension fractale varient entre 1 dans le cas d'un assemblage linéaire de particules primaires et 3 dans le cas d'une sphère. Ainsi, des valeurs faibles de D_f caractérisent

des objets ayant des formes ouvertes alors que des valeurs élevées caractérisent des formes d'agrégats denses et compacts. Avant le début des années 2000, les recherches s'étaient souvent attachées aux procédés d'agrégation d'un point de vue cinétique, peu d'un point de vue structural. (Lazzari et al., 2016) ont récemment recensé les différentes méthodes expérimentales permettant la mesure de D_f . Les méthodes les plus couramment utilisées sont la décantation, la diffusion de la lumière, des rayons X ou des neutrons et l'imagerie.

4.1.4 Méthodes de détermination de la dimension fractale

4.1.4.1 Décantation

Pendant longtemps la dimension fractale a été déterminée par le suivi de la décantation de particules dans une suspension. La détermination de la dimension fractale via cette méthode s'effectue en exploitant les relations de base de la sédimentation. La mesure de la vitesse terminale de chute d'un agrégat permet de déterminer sa masse (M_a) qui est alors reliée au rayon de l'agrégat (r) par l'expression :

$$M_a \propto r^{D_f} \quad (I-69)$$

Cette méthode est difficilement applicable expérimentalement. Il est en effet délicat d'accéder à un certain nombre de paramètres dont la masse volumique et le coefficient de trainée des agrégats. En effet, la structure non sphérique et poreuse des agrégats rend l'hydrodynamique complexe et génère ainsi des difficultés dans l'interprétation des données (Bushell et al., 2002).

4.1.4.2 Diffusion de la lumière

Un moyen de caractériser la dimension fractale consiste à exploiter la diffusion de la lumière par des agrégats. Cette méthode est basée sur le fait qu'une particule une fois irradiée émet spontanément une radiation secondaire. C'est la mesure du rayonnement diffusé en fonction de

l'angle de diffusion qui va permettre d'extraire des informations concernant la structure de la matière. La longueur d'onde de la lumière étant beaucoup plus importante que celle des rayons X ou des neutrons, elle est plus appropriée pour l'étude de structures de l'ordre du micron. Le problème de l'utilisation de la diffusion de lumière est que l'interprétation de l'intensité diffusée par l'agrégat peut être biaisée du fait des fortes interactions existant entre lumière et matière. La technique de détermination de la dimension fractale par diffusion de la lumière sera présentée plus en détail dans la partie 5 du chapitre II. Il est à noter que la dimension fractale obtenue par diffusion de la lumière est relative à l'ensemble de la population d'agrégats et non à un floc en particulier.

4.1.4.3 Analyse d'images

Enfin la troisième méthode s'appuie sur l'analyse d'images. Sa force réside dans la quantité d'informations qu'elle procure concernant la morphologie des particules en comparaison avec d'autres méthodes. Pour donner des résultats fiables d'un point de vue statistique, les mesures doivent être effectuées sur un grand nombre d'agrégats. Parmi les différentes techniques conduisant à l'obtention de la dimension fractale, on peut mentionner la méthode dite du « comptage des boîtes » (Bushell et al., 2002). Cette méthode consiste à déterminer le nombre minimum (N) de carrés d'arête (L) permettant de recouvrir entièrement l'objet.

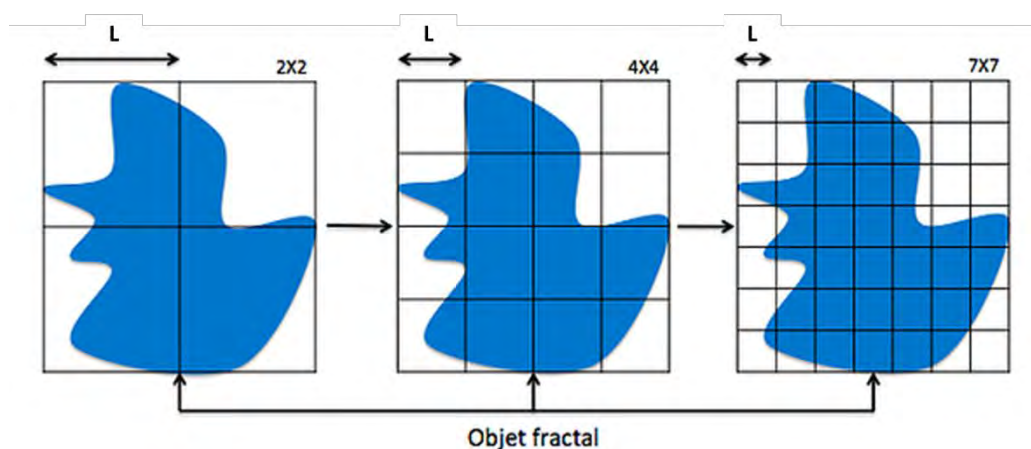


Figure I-10 : Influence de la taille de l'échelle L sur le nombre de boîtes remplies par l'objet fractal: d'après (Le Lannou et al., 2016)

La dimension fractale est déterminée par le calcul de la limite du rapport suivant lorsque l'arête du carré tend vers 0 (Bushell et al., 2002) :

$$D_f = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{-\log N_c}{\log L} \quad (I-70)$$

Où :

- N_c est le nombre de carrés (-),
- L est la longueur de l'arête d'un carré (L).

Plus couramment, la dimension fractale déterminée par analyse d'images est déduite de la connaissance de l'aire et du périmètre ou d'une dimension caractéristique des objets. Différentes définitions existent dans la littérature (Logan and Rabaey, 2012) ; (Lee and Kramer, 2004) ; elles seront développées dans le chapitre II dans la partie.5.1.2.

4.2 Résultats sur la floculation de particules

4.2.1 Floculation à taux de cisaillement constant

4.2.1.1 Taille moyenne

Nombre d'auteurs se sont intéressés à l'évolution au cours du temps de la taille moyenne des agrégats lorsque la floculation s'effectue dans des conditions hydrodynamiques constantes : le taux de cisaillement étant maintenu fixe au cours de l'expérience. La majeure partie des auteurs s'accordent sur la présence de deux phases bien distinctes. Durant la première phase les particules s'assemblent rapidement. L'augmentation de taille est couplée à une forte diminution du nombre de particules et le taux d'agrégation est bien supérieur au taux de rupture. La croissance ralentit ensuite en raison des phénomènes de rupture dont l'importance croît. Cette deuxième phase conduit à un état stationnaire caractérisé par un équilibre entre phénomènes d'agrégation et de rupture (Spicer et al., 1996b), (Serra and Casamitjana, 1998) (Biggs and Lant, 2000), (Bouyer, 2002). Certains auteurs observent parfois une légère décroissance de la taille

moyenne précédant l'atteinte de l'état stationnaire (Spicer et al., 1998), (Selomulya et al., 2001), (Bouyer et al., 2001), (Hopkins and Ducoste, 2003), (Bubakova et al., 2013). Ils relient ce phénomène à une restructuration entraînant une compaction des agrégats.

L'influence du taux de cisaillement sur la taille moyenne des agrégats a été largement étudiée. Plus le gradient de vitesse G est important, plus la vitesse de croissance des floccs est rapide et plus les tailles des agrégats obtenus à l'état stationnaire sont faibles (Oles, 1992; Serra et al., 1997). A titre d'illustration, (Oles, 1992) obtient ainsi à partir de particules sphériques de latex de diamètre $2.17 \mu\text{m}$ soumises à des taux de cisaillement variant entre 25 et 150 s^{-1} , des agrégats dont les tailles moyennes varient respectivement entre 40 et $120 \mu\text{m}$. Plusieurs auteurs (Oles, 1992; Serra et al., 1997), (Biggs and Lant, 2000; Denis Bouyer et al., 2005; Coufort et al., 2005; Ehrl et al., 2008; Vlieghe et al., 2014) s'accordent sur le fait que la taille moyenne à l'état stationnaire est directement reliée au gradient de vitesse G sous la forme suivante $d_{moyen} \sim \propto G^{-1/2}$. Ces mêmes auteurs montrent également que la taille moyenne des agrégats est généralement de l'ordre de grandeur de la taille de la micro-échelle de Kolmogorov.

Selon les études, la taille des particules primaires peut avoir une influence sur celle des agrégats obtenus à l'état stationnaire. Ainsi, (Selomulya et al., 2002) ont travaillé avec des particules sphériques de latex de diamètre 60 nm, 380 nm et 810 nm et ont montré que les agrégats obtenus avec des particules primaires de faible taille étaient plus grands que ceux obtenus en faisant flocculer les particules primaires les plus grandes. (Serra et al., 1997) se sont intéressés à l'agrégation de particules de latex de dimensions variées ($2.75 \mu\text{m}$, $3.5 \mu\text{m}$ et $4.25 \mu\text{m}$) et n'ont pas observé de différence notable dans la taille moyenne des agrégats obtenus à l'état stationnaire. D'après (Frappier et al., 2010), le comportement des agrégats vis-à-vis des contraintes exercées par l'hydrodynamique dépend de la taille des particules primaires. En effet, plus les particules primaires sont grosses (de l'ordre du micromètre), plus les forces qui les lient sont importantes leur conférant ainsi de la rigidité mais aussi une certaine fragilité. Si les contraintes hydrodynamiques sont trop importantes la rupture se produit. A l'inverse, si les particules primaires sont petites (de l'ordre de la dizaine de nanomètres), les forces qui les lient sont plus faibles leur conférant ainsi une certaine élasticité. Cette élasticité permet à l'agrégat de

mieux résister aux contraintes hydrodynamiques, de permettre ainsi la restructuration de l'agrégat et ainsi d'être moins sujet à la rupture.

L'influence de la fraction volumique en solides sur la taille des floccs a également été étudiée. (Frappier et al., 2010; Oles, 1992; Serra et al., 1997) ont montré qu'une augmentation de la fraction volumique conduisait généralement à l'obtention d'agrégats de dimensions plus importantes.

4.2.1.2 Distributions en taille

Les études portant sur l'évolution des distributions en taille au cours de la floculation sont plus rares que celles sur l'évolution de la taille moyenne. Elles font d'ordinaire apparaître deux types de comportement. Dans le cas de distributions en nombre monomodales, (Spicer and Pratsinis, 1996) montrent que les distributions de taille obtenues à l'état stationnaire sont auto-similaires c'est-à-dire que les distributions adimensionnalisées par la taille moyenne se superposent. (Frappier et al., 2010; Spicer and Pratsinis, 1996) montrent aussi que la largeur de la distribution est d'autant plus faible que le gradient de vitesse G est grand. Les distributions en taille peuvent également être bimodales. Dans le cas de floccs de bentonite formés par neutralisation de charges, (D. Bouyer et al., 2005a; Coufort et al., 2005) montrent que le mode principal de la distribution est directement relié à l'hydrodynamique (gradient de vitesse ou micro-échelle de Kolmogorov) tandis que le mode secondaire est quant à lui caractéristique de la présence d'agrégats de petite taille provenant principalement de la rupture de plus gros agrégats.

4.2.2 Structure et forme

Si l'évolution de la taille des agrégats a fait l'objet de nombreuses études, celles portant sur leur forme sont plus rares. Dans le cas d'agrégats de latex et pour différents mécanismes de floculation un récapitulatif est présenté dans le Tableau I-4. Dans ces études, l'évolution de la structure des agrégats est réalisée au travers du suivi de la dimension fractale D_f déterminée par les méthodes qui ont été présentées dans la partie 4.1.4. Toutes ces études montrent que l'hydrodynamique,

au travers du gradient de vitesse G , a une influence sur la dimension fractale des agrégats. Ainsi, une augmentation du taux de cisaillement engendre une augmentation de D_f . De fortes contraintes hydrodynamiques conduisent donc à des flocs de forme plus compacte. Dans ce tableau de synthèse, les études de (Oles, 1992; Spicer et al., 1998) distinguent au sein d'une même population deux dimensions fractales caractérisant les petits et les gros agrégats. Dans les deux cas, les agrégats les plus denses sont aussi les plus gros. Les auteurs relient ce résultat au fait que les phénomènes de rupture qui ont lieu sur les gros agrégats séparent préférentiellement les parties les plus fragiles des agrégats. Ces événements répétés au cours de la floculation produisent ainsi une densification des agrégats et une augmentation de la dimension fractale des agrégats les plus gros.

Reprenant l'idée (Oles, 1992; Spicer et al., 1998), (Bubakova et al., 2013) ont effectué une étude expérimentale, basée sur l'analyse d'images de flocs in situ en suivant à la fois la taille, le nombre total d'agrégats et deux dimensions fractales : D_2 , reliant l'aire à la taille des flocs et D_{pf} la dimension fractale basée sur le périmètre. L'analyse de l'évolution de ces quatre paramètres leur permet de distinguer parmi différents mécanismes l'érosion, la fragmentation et la restructuration et d'en déduire l'effet sur la structure des agrégats.

Ainsi, lors de l'approche de l'état stationnaire, les principales conclusions montrent que :

- Pour de faibles taux de cisaillement (dont les valeurs sont comprises entre 20 et 40 s^{-1}) le nombre de flocs évolue peu. Les agrégats sont donc peu soumis à la rupture. En revanche, leur taille diminue significativement et l'évolution des deux dimensions fractales révèle une compaction. Dans ce cas de figure, peu de rupture de type fragmentation se produit mais les phénomènes de restructuration sont importants.
- Pour des taux de cisaillement aux valeurs intermédiaires (dont les valeurs sont comprises entre 60 et 80 s^{-1}), les quatre paramètres évoluent nettement. Des phénomènes de rupture de type fragmentation ont alors lieu.
- Pour des taux de cisaillement plus élevés (dont les valeurs sont comprises entre 100 et 150 s^{-1}), la taille et le nombre évoluent fortement. La rupture est ainsi très importante. La dimension fractale basée sur le périmètre D_{pf} évolue, indiquant une compaction, alors que celle basée sur la taille évolue très peu (ces deux dimensions fractales seront

présentées dans le chapitre II). Les auteurs en déduisent que l'érosion est majoritaire et que seule la rugosité de surface de l'agrégat est impactée.

- Enfin, aux plus fortes valeurs du taux de cisaillement (au-delà de 200 s^{-1}), les agrégats formés pendant la phase de croissance ont déjà une structure compacte qui n'évolue pas au cours du temps.

La dimension fractale donne une information globale sur une population d'agrégats mais ne permet pas de décrire la diversité d'une population d'agrégats (Bubakova et al., 2013; He et al., 2012; Jarvis et al., 2005a; Wang et al., 2011; Xiao et al., 2011). Ce problème peut être contourné en analysant conjointement les distributions de taille et de forme des agrégats. A cet effet, (Vlieghe et al., 2014) a mis en œuvre un suivi par analyse d'images d'agrégats de bentonite en réacteur de Taylor-Couette. Le paramètre de forme suivi dans cette étude est la circularité présentée au Chapitre II :3.1. Les résultats obtenus à gradient de vitesse constant montrent qu'au sein d'une population d'agrégats il existe une diversité de taille aussi bien que de forme. L'influence de l'hydrodynamique est importante à la fois sur la taille et sur la forme mais ce ne sont pas les mêmes mécanismes qui sont impliqués. Ainsi, si la taille est limitée par la micro-échelle de Kolmogorov, la forme, au travers de la circularité, est corrélée à la vitesse d'agitation. Lorsqu'ils ont été soumis à des contraintes hydrodynamiques fortes, les flocs sont plus petits ; de forme plus régulière et plus lisses. De plus, la forme n'est pas directement dépendante de la taille. En effet, deux populations présentant une même distribution de taille peuvent ne pas présenter la même distribution de forme si ces deux populations ont été formées dans des conditions hydrodynamiques différentes.

Tableau I-4 : Données bibliographiques sur la structure d'agrégats de latex

Référence	d_0 (μm)	Φ (-)	Floculant et concentration	réacteur	G (s^{-1})	Outils de mesure	résultats
(Oles, 1992)	2,17	$\Phi_1 = 10^{-6}$ $\Phi_2 = 5 \cdot 10^{-6}$	NaCl (1,16 mol)	Taylor-Couette	25 à 150	Diffraction laser	$D_f = 2,1$: petits agrégats $D_f = 2,5$: gros agrégats
(Spicer et al., 1998)	0,07	$\Phi = 1,4 \cdot 10^{-5}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 16\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/L) Tampon : NaHCO_3 1mM pH = 7,2	Cuve agitée	50 à 500	Diffraction laser	$D_f = 2,1$: petits agrégats $D_f = 2,5$: gros agrégats Avec une augmentation de G : $D_f : 2,4 \rightarrow 2,65$
(Selomulya et al., 2001)	0,38	$\Phi = 3,8 \cdot 10^{-5}$	KNO_3 (1 M) pH = 6	Cuve agitée	16 à 100	Diffraction laser	Avec une augmentation de G $D_f : 1,7 \rightarrow 2,1$
(Selomulya et al., 2002)	0,06 0,38 0,81	$\Phi_1 = 3,83 \cdot 10^{-6}$ $\Phi_2 = 3,74 \cdot 10^{-5}$ $\Phi_3 = 3,76 \cdot 10^{-5}$	MgCl_2 (0,05 M) pH = 9,15	Taylor-Couette	30 à 330	Diffraction laser	Forte restructuration des agrégats formés de petites particules à $G \leq 100 \text{ s}^{-1}$
(Soos et al., 2008)	0,81	$\Phi = 4 \cdot 10^{-5}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Cuve agitée	108-1353	Diffraction laser	$D_f = 2,62$ Pas d'influence de G sur D_f
(Spicer et al., 1996a)	0,87	$\Phi = 1,4 \cdot 10^{-5}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 16\text{H}_2\text{O}$ pH = 7,2	Cuve agitée	10, 25, 50	Analyse d'images	Augmentation de l'irrégularité de surface avec le temps
(Spicer and Pratsinis, 1996)	0,87	$\Phi_1 = 8,3 \cdot 10^{-5}$ $\Phi_2 = 2,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 16\text{H}_2\text{O}$ pH = 7,2	Cuve agitée	63-129	Analyse d'images	Augmentation de l'irrégularité de surface avec le temps
(Vlieghe et al., 2016)	2,15	$\Phi = 3,5 \cdot 10^{-5}$	NaCl (1,16 mol. L^{-1})	Jar-Test	35, 65, 133	Diffraction laser	$D_f = 1,75 - 1,9 - 1,95$ Augmentation de la dimension fractale avec G
(Frappier et al., 2010)	0,202 0,2	$\Phi_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ $\Phi_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ $\Phi_3 = 5 \cdot 10^{-3}$	NaCl (1,45 mol. L^{-1})	Couette	3,4-136	Analyse d'images	Augmentation de la solidité des agrégats avec leur taille

4.2.3 Séquençage des conditions hydrodynamiques

Afin de mieux comprendre l'effet de l'hydrodynamique et de l'histoire des agrégats sur la taille et la morphologie d'une population, différents auteurs ont fait le choix de faire varier le gradient de vitesse G au cours de la floculation et enchaînent ainsi des étapes à faible puis fort taux de cisaillement. L'augmentation des contraintes hydrodynamiques engendre la plupart du temps la rupture des floccs formés préalablement. Une fois les agrégats rompus, une nouvelle diminution des contraintes hydrodynamiques (généralement similaires aux conditions initiales de floculation) est opérée et une refloculation des agrégats est observée. Lorsque la population formée suite à l'étape de refloculation est identique à la population obtenue à la fin de la première étape de floculation le système est dit « réversible », dans le cas contraire il est qualifié d' « irréversible ».

(Kusters, 1991) a réalisé des expériences d'agrégation séquencée de particules de latex en utilisant comme flocculant du sel. Le mécanisme en œuvre était la neutralisation de charges. Les résultats qu'il a obtenus révèlent une réversibilité des tailles des floccs obtenus lorsque le taux de cisaillement employé lors de la phase de refloculation est égal à celui de la première phase de floculation. (Spicer et al., 1998) et (Clark and Flora, 1991) ont quant à eux montré une irréversibilité lorsque le mécanisme est la floculation par balayage. Suite à l'étape de refloculation les floccs obtenus sont alors plus denses et plus petits que ceux obtenus à la fin de l'étape de floculation initiale. Lorsque les floccs se rompent sous l'effet du cisaillement ils ont tendance à le faire au niveau des points faibles de leur structure. Ceci génère des fragments qui sont plus solides et plus compacts mais aussi plus petits que le flocc d'origine. Ainsi, la floculation augmente la taille moyenne des floccs mais diminue leur compacité moyenne alors que la fragmentation diminue la taille des floccs en augmentant leur compacité. Selon Spicer et al. l'irréversibilité des agrégats au cours du cycle de cisaillement est probablement due à la rupture du lien particule-flocculant durant l'étape de fragmentation. Une fois brisés, ces liens ne peuvent se reformer comme ils étaient à l'origine, réduisant ainsi l'efficacité des collisions agrégat-agrégat suivantes (Spicer et al., 1998).

Dans le cas où le mécanisme de floculation est différent de la neutralisation de charges, de nombreux auteurs (Barbot et al., 2010; Denis Bouyer et al., 2005; Coufort et al., 2008; Li et al., 2007; Xiao et al., 2011) s'accordent sur le caractère irréversible de la refloculation. En effet, les tailles après refloculation sont presque systématiquement inférieures à celles obtenues lors de la première étape de floculation. De plus, les agrégats formés par la phase de rupture sont d'autant plus petits que le gradient de vitesse appliqué est important. La mise en œuvre de ce type d'expérience a ainsi permis de mieux comprendre la structuration du floc en différents niveaux : particules primaires, flocluli, agrégats ou floccs.

En particulier, plusieurs cycles ont été mis en œuvre lors des travaux de thèses de (Bouyer, 2002; Coufort, 2004; Vlieghe, 2014) pour des particules de bentonite. Les principaux résultats qui y ont été obtenus sont les suivants :

- Après la première phase de floculation, les agrégats ont des tailles supérieures à la microéchelle de Kolmogorov. Néanmoins, suite à la refloculation, les tailles obtenues sont très proches de η et les floccs sont plus denses.
- La calibration des flocluli s'opère sous les plus fortes contraintes hydrodynamiques rencontrées. Le passage à une phase de rupture aux contraintes moins élevées permet de retrouver les flocluli calibrés par une phase précédente durant laquelle les contraintes hydrodynamiques étaient plus élevées.
- Les agrégats formés possèdent une structure multi-échelle (agrégats d'agrégats voir Figure I-11). Deux populations distinctes de floccs sont ainsi observées : des flocluli qui ont été calibrés durant l'étape de rupture et les gros floccs qui sont quant à eux formés pendant les phases de refloculation. Les flocluli sont d'autant plus petits que les contraintes hydrodynamiques sont importantes. Les floccs de taille élevée sont d'autant plus gros que les flocluli sont petits. Une forte corrélation apparaît alors entre la taille et la forme au cours du séquençage si bien que quelles que soient les étapes du cycle (rupture ou refloculation) si à deux instants les distributions de taille sont identiques, alors les distributions de circularité le sont aussi.

- Le séquençage apporte une réversibilité après un ou plusieurs cycles de rupture et refloculation et améliore la répétabilité du procédé.

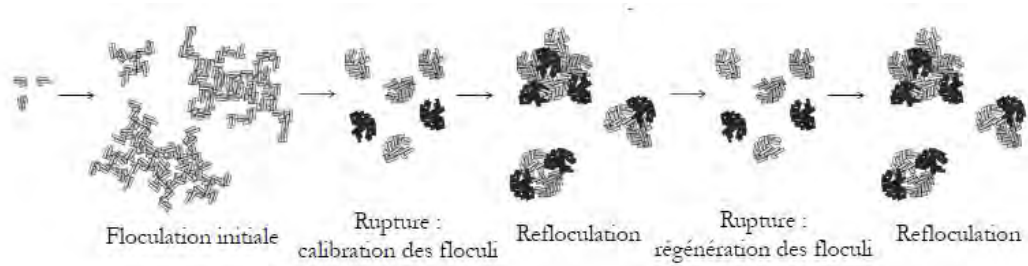


Figure I-11 : Représentation schématique des floccs aux différentes étapes du séquençage, (Vlieghe, 2014)

5. Conclusion :

Ce premier chapitre a permis de poser les bases théoriques nécessaires à l'étude des phénomènes fondamentaux impliqués en floculation et de réaliser une synthèse des travaux antérieurs de la littérature.

La première partie de ce chapitre s'est attachée à présenter les forces d'attraction et de répulsion s'exerçant entre des particules. Ces forces sont à la base de la théorie DLVO qui constitue un outil d'estimation de la stabilité des suspensions. Dans la limite des conditions de validité, cette théorie donne des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales mais nécessite que le système pour lequel on cherche à établir les conditions de stabilité soit extrêmement bien caractérisé. La théorie DLVO permet aussi de définir la concentration critique de coagulation qui correspond à la concentration minimale en sel à partir de laquelle les particules en suspension s'agrègent. Dès lors que la déstabilisation des particules a été effectuée, les particules peuvent entrer en collision et s'agglomérer. Les phénomènes alors impliqués sont en partie contrôlés par les mouvements du fluide. Ainsi, la seconde partie du chapitre s'est attachée à présenter les principaux paramètres hydrodynamiques impliqués en floculation. Le nombre de Reynolds permet la caractérisation globale du régime d'écoulement. La macro et la micro échelle de Taylor ainsi que la micro-échelle de Kolmogorov permettent quant à elles, de caractériser les écoulements turbulents. Dans le cas du réacteur de Taylor-Couette, les différents régimes d'écoulement sont définis au travers de différents nombres de Taylor critiques. Enfin, dans le cas de la floculation, la grandeur hydrodynamique de référence est le gradient de vitesse G . La méthodologie du calcul de G a été présentée dans le cas de la cuve agitée et du réacteur de Taylor-Couette.

La troisième partie de ce chapitre de synthèse bibliographique s'est attachée à présenter les différents mécanismes impliqués en floculation. Que la floculation ait lieu par neutralisation de charges, pontage, balayage ou déplétion, les collisions entre particules ou agrégats sont liées au mouvement brownien, à la sédimentation différentielle ou au cisaillement. Ainsi les expressions mathématiques des taux de collision correspondant à ces trois mécanismes ont été rappelées. Toutes les collisions ne menant pas à l'agrégation, la notion d'efficacité de collision a ensuite été

présentée et discutée. Enfin, la croissance des agrégats résultant d'une compétition entre phénomènes d'agrégation et de rupture, une synthèse des principaux résultats concernant l'expression de la fréquence de rupture a été exposée.

La quatrième partie de ce chapitre aborde les propriétés de taille et de forme des agrégats, les différentes méthodes de caractérisations associées ainsi qu'une synthèse de travaux de la littérature concernant la floculation de particules sous cisaillement constant ou séquencé. Les agrégats sont généralement caractérisés par leur taille moyenne ou par la distribution en taille de la population. Si différents paramètres de forme sont recensés dans la littérature, la morphologie des agrégats est souvent caractérisée par une dimension fractale mesurée par diffusion de la lumière ou analyse d'images. De nombreux travaux s'accordent sur l'influence de l'hydrodynamique, au travers du taux de cisaillement moyen, sur le diamètre moyen des agrégats. Bien que plus rares, d'autres études montrent qu'au sein d'une même population il existe une diversité non seulement de tailles mais aussi de formes et que ces deux propriétés ne sont pas influencées par les mêmes paramètres hydrodynamiques. Afin de mieux comprendre ces interactions taille – forme – hydrodynamique, différents auteurs ont ainsi fait le choix de faire varier le gradient de vitesse G et alternent ainsi phases de refloculation et de rupture. Les résultats obtenus dépendent du mécanisme de floculation et du type de particules mais s'accordent généralement sur le fait qu'après avoir subi un fort stress hydrodynamique les agrégats issus d'une étape de refloculation ont une structure multi-échelle (agrégats d'agrégats) et une compacité supérieure à celle d'agrégats issus d'une étape de floculation.

Nous disposons désormais des bases indispensables à l'étude des processus d'agglomération et de rupture des floes. L'objectif de ce travail est de pouvoir mieux comprendre les phénomènes qui gouvernent l'évolution de la taille et de la forme des agrégats sous contraintes hydrodynamiques. A terme cela permettrait de suggérer des formulations de noyaux d'agglomération et de rupture mieux adaptées à la modélisation de la floculation par bilan de population car tenant compte non seulement de la taille mais aussi de la forme ou structure des agrégats. A cet effet, les travaux précédents montrent que la réalisation d'expériences de floculation mettant en œuvre un séquençage des conditions hydrodynamiques (alternance de phases à faible puis fort taux de cisaillement) semble tout à fait pertinente pour analyser les liens

taille – forme – hydrodynamique et permet aussi d'étudier l'influence de l'histoire de la suspension sur les caractéristiques morphologiques des agrégats. Ainsi, le Chapitre III sera consacré à l'étude de la floculation de particules de latex par neutralisation de charges avec du NaCl sous hydrodynamique séquencée dans un réacteur de Taylor-Couette. Les résultats seront analysés conjointement en termes de distributions en taille et de forme puis reliés au taux de cisaillement. Afin de vérifier si les résultats obtenus au Chapitre III sont transposables à d'autres mécanismes de floculation, le Chapitre IV présentera des résultats obtenus au travers d'expériences du même type réalisées avec du sulfate d'Aluminium puis avec un polymère (PolyDADMAC). Le prochain chapitre s'attachera à présenter le dispositif expérimental mis en œuvre (réacteur, particules et agents de floculation) ainsi que les méthodes de mesures des distributions en taille et forme.

|CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente les matériels et méthodes expérimentales mises en place pour l'étude de la floculation de particules sphériques de latex en réacteur de Taylor-Couette et en Jar-Test.

La première partie porte sur les propriétés des particules de latex utilisées lors des expériences de floculation. Les différentes conditions physico-chimiques étudiées durant ces travaux de thèse relatives au choix de coagulants seront également précisées.

Les géométries des deux réacteurs utilisés : le Jar-Test et le réacteur de Taylor-Couette seront ensuite détaillées. La caractérisation de l'hydrodynamique de ces réacteurs ayant déjà fait l'objet de travaux antérieurs réalisés au LISBP (Bouyer, 2002; Coufort, 2004), nous rappellerons ici quelques résultats importants pour notre étude.

La détermination des distributions en taille des floes par analyse granulométrique sera ensuite développée. L'analyse morphologique des floes de latex sera détaillée. En particulier, les différents paramètres de forme et de structure utilisés pour la caractérisation de la morphologie des agrégats seront présentés ainsi que le dispositif d'acquisition. Enfin, les différentes méthodes de détermination de la dimension fractale seront développées.

1. Dispositif expérimental

1.1 Microsphères de latex

Des microsphères de latex ayant un diamètre de 0,2 μm commercialisées par Polysciences, Inc. sous forme de suspension contenant 2,5 % de solide ont été utilisées pour les expériences (référence produit : POLYBEAD SULFATE 0.20 MICRON cat # 19402). Celles-ci présentent une forte concentration de groupements sulfates à leur surface. Le potentiel zéta des particules de latex dans l'eau a été mesuré par mobilité électrophorétique à l'aide du Zétasizer Nano ZS de Malvern Instruments Ltd. Celui-ci est égal à -54 mV (± 3 mV) à 25°C. On peut donc estimer que la stabilité de la dispersion initiale est satisfaisante.

Notre choix s'est porté sur ce type de particules car il a déjà été largement employé dans la littérature (Oles, 1992, Frappier et al., 2010). De plus, les dimensions choisies (inférieures au micromètre) sont représentatives des suspensions colloïdales présentes dans de nombreuses

applications. L'ensemble des manipulations a été réalisé avec une fraction volumique en particules primaires de $3.5 \cdot 10^{-5}$.

La granulométrie de la suspension de microsphères de latex a été mesurée par diffraction laser. La distribution volumique en taille obtenue est donnée en Figure II-1. On observe que la distribution est monomodale avec une gamme de tailles variant approximativement entre 0,05 et 0,5 μm . Le diamètre équivalent moyen en volume est égal à 0,18 μm et la médiane à 0,16 μm .

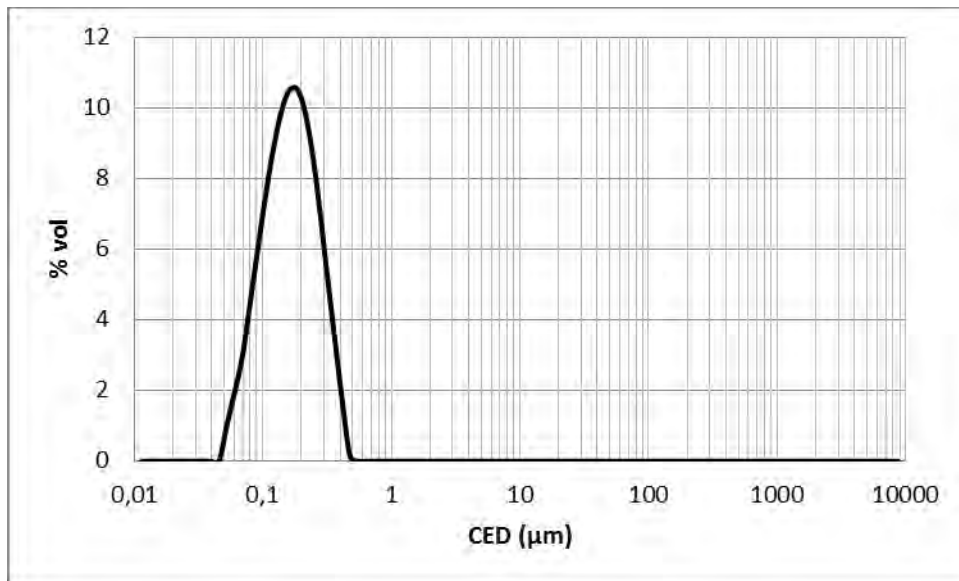


Figure II-1 : Granulométrie initiale des microsphères de latex

1.2 Coagulants

Différents types de coagulants ont été utilisés lors des expériences afin d'étudier leur impact sur les propriétés des agrégats de latex.

1.2.1 NaCl

Dans un premier temps, du chlorure de sodium (NaCl) a été utilisé comme coagulant. Une solution de sel a systématiquement été préparée la veille des expériences avec une concentration en NaCl de 82 grammes par litre, soit une concentration molaire de 1.4 mol/L. Cette concentration,

donnant lieu à une masse volumique de la solution saline équivalente à celle des particules (soit 1055 kg.m^{-3}), permet de s'affranchir des phénomènes de décantation. Elle est en outre suffisante pour déstabiliser la suspension de latex. En effet, d'après (Hiemenz, 1986) la concentration critique en coagulant (ccc en mol/L) d'un électrolyte pour une suspension aqueuse colloïdale peut s'exprimer dans le cas d'un électrolyte symétrique de type (z-z) par :

$$ccc = 3.9 * 10^{-39} \frac{\gamma^4}{A_{12}^2 z^6} \left(\frac{mol}{L} \right) \quad (II-1)$$

Où A_{12} est la constante de Hamaker ($A_{12} = 1,37 \cdot 10^{-20} \text{ J}$) pour le latex d'après (Prieve and Russel, 1988). z_i est la valence de l'ion ($z_i = 1$ pour un sel monovalent comme le NaCl) et le terme γ est donné par :

$$\gamma = \tanh\left(\frac{z_i e \Psi_0}{4k_B T}\right) \quad (II-2)$$

Où :

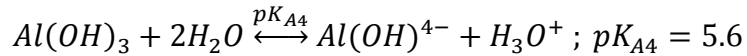
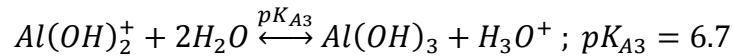
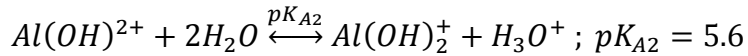
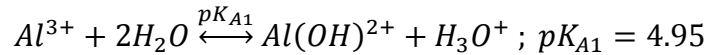
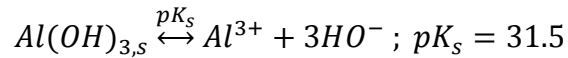
- e est la charge électronique ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$),
- Ψ_0 est le potentiel de surface (V) approximé par la valeur du potentiel zéta ($\xi = -54 \text{ mV}$).

La valeur calculée de la ccc est ainsi de $1,1 \text{ mol/L}$. Cette valeur est toutefois à considérer avec précaution car la ccc déterminée par ce calcul dépend fortement de la valeur prise pour la constante de Hamaker. Certains auteurs préconisent, dans le cas de solutions fortement chargées en sel de considérer des valeurs jusqu'à 10 fois plus faibles pour la constante de Hamaker du latex en solution aqueuse (Sato et al., 2004). Pour l'ensemble des expériences, de l'eau déminéralisée a été employée. Un dégazage de la solution saline a été effectué systématiquement en la plaçant sous forte agitation durant plusieurs heures, de manière à limiter l'apparition de bulles lors des

expériences qui pourrait fausser les résultats. L'ensemble des expériences a été réalisé à température ambiante soit entre 20 et 25 °C environ.

1.2.2 Sulfate d'aluminium

Dans un second temps, du sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$) sous forme de solide hydraté par 6 molécules d'eau par molécule de sulfate d'aluminium a été employé comme agent coagulant. Ce coagulant est fréquemment utilisé dans le domaine du traitement d'eau potable ((Duan and Gregory, 2003) (Wu et al., 2012)). La concentration massique en ($Al_2(SO_4)_3$) fixée dans le réacteur est de $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ soit une concentration en $[Al^{3+}]$ de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ en supposant que $[Al^{3+}]$ est l'espèce majoritaire. La chimie de l'aluminium en solution est très complexe. En effet, l'aluminium présente plusieurs équilibres en solution ainsi qu'un équilibre de précipitation. Ces équilibres ont été décrits précédemment par (Duan and Gregory, 2003). Les équations d'équilibre sont les suivantes :



Sur la base de ces réactions, il est possible de tracer pour une solution saturée le diagramme de prédominance des espèces à l'équilibre en fonction du pH de la solution (Figure II-2). D'autres espèces plus complexes existent mais n'ont pas été prises en compte dans cette étude.

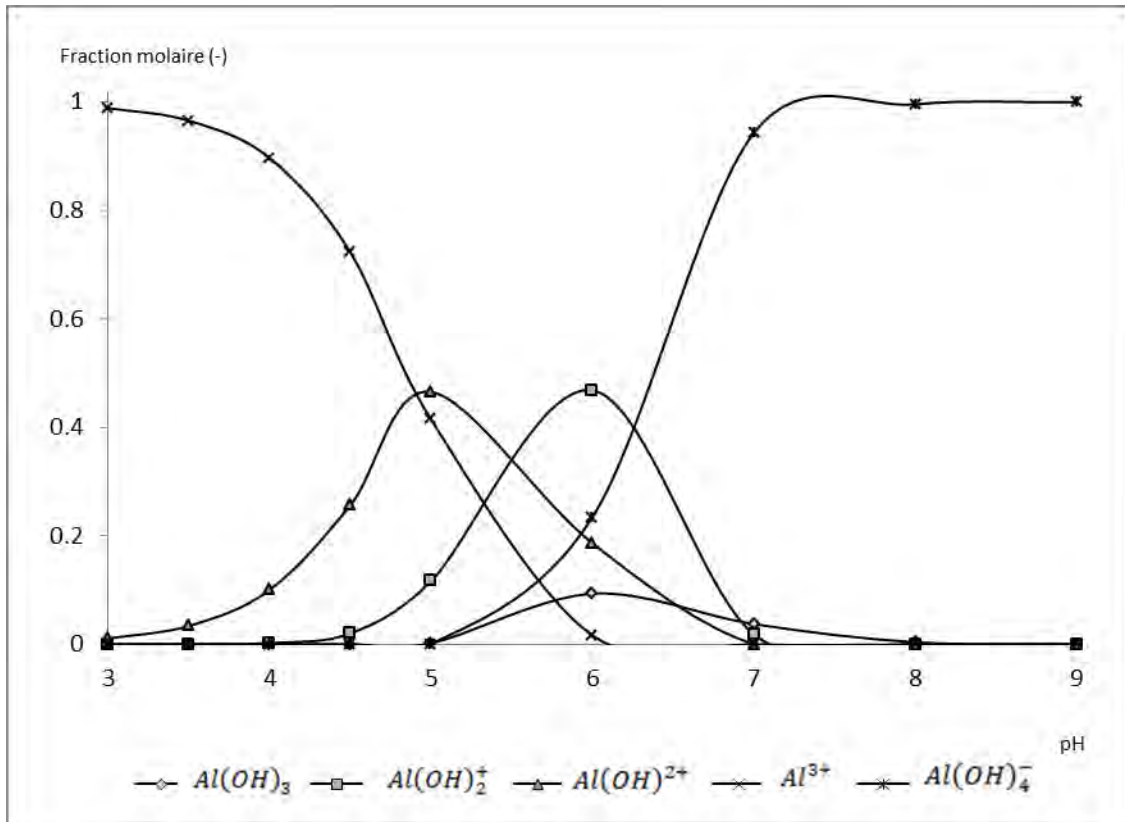


Figure II-2 : Diagramme de prédominance des espèces en solution saturée (Duan and Gregory, 2003)

Les propriétés des différentes espèces en solution évoluent fortement en fonction du pH. Il est important de noter que la forme de l'aluminium en solution va déterminer le mécanisme d'agrégation ayant lieu entre les particules. En effet, suivant le pH de la solution et la concentration en aluminium différents phénomènes sont susceptibles de provoquer la coagulation des particules. La Figure II-3 présente les domaines de coagulation relatifs à l'aluminium. Cette présentation a été utilisée par plusieurs auteurs (Amirtharajah and Mills, 1982; Bratby, 2006; Lu et al., 2005; Tchobanoglous et al., 2003)

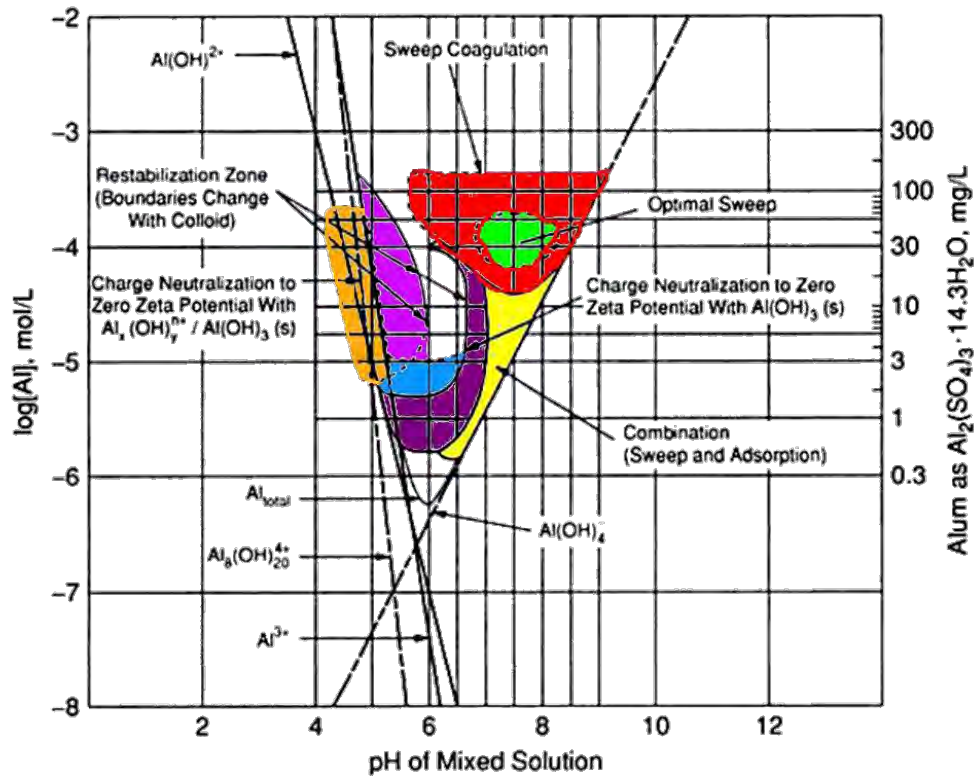


Figure II-3 : Diagramme des domaines de coagulation pour l'aluminium selon Amirtharajah et Mills, (A. Amirtharajah, 1982), (Lu et al., 2005), (Bratby, 2006), (Tchobanoglous et al., 2003)

Ainsi pour des valeurs de pH faibles (inférieures à 4,5), la forme prépondérante de l'aluminium est Al^{3+} . Il s'agit d'un cation trivalent dont les charges positives vont neutraliser les charges négatives présentes à la surface des particules de latex et ainsi permettre leur rapprochement. Pour des valeurs de pH supérieures à 5, un nouveau précipité se forme : le $Al(OH)_{3,s}$. Le mécanisme alors à l'œuvre n'est plus la neutralisation de charge mais la floculation par balayage ou « sweep flocculation ». Les particules de latex sont alors emprisonnées par le précipité. Dans notre cas d'étude, le pH de la solution est fixé à 4,5. La neutralisation de charge est ainsi le mécanisme d'agrégation en œuvre. L'espèce majoritaire dans ce cas d'étude est Al^{3+} avec présence d'une quantité plus restreinte de $Al(OH)^{2+}$ et très peu de $Al(OH)_2^+$. L'eau utilisée durant les expériences est comme précédemment de l'eau déminéralisée à température

ambiante (entre 20 et 25 °C). Les solutions de sulfate d'aluminium ont été préparées la veille des expériences et placées sous forte agitation pour favoriser le dégazage.

1.2.3 Polymère

Une troisième série d'expériences a été conduite en utilisant un polymère cationique de masse molaire $5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C595, Aldrich. Co. Ltd.) comme flocculant. Il s'agit de Poly chlorure de diallyl diméthyl ammonium (PolyDADMAC) qui est un coagulant organique liquide. Il est fréquemment utilisé en traitement de l'eau pour permettre la réduction de la turbidité ou pour le traitement de flux d'eaux usées. Il intervient également lors de procédés faisant intervenir une étape de filtration. Il peut être employé conjointement avec d'autres flocculants pour abaisser les coûts de traitement de l'eau. Il a en particulier été utilisé par Barbot et al (Barbot et al., 2010) lors d'expériences d'agrégation de bentonite.

L'ajout en faible quantité de polymères à longue chaîne à une suspension de particules permet l'adsorption des chaînes individuelles du polymère simultanément sur plusieurs particules, permettant ainsi un pontage de ces dernières les unes avec les autres. Ce phénomène est en général observé pour un dosage bien précis en polymère. En effet, une trop grande ou au contraire trop faible quantité de polymère peut limiter l'agrégation de particules. Une des conditions nécessaires au pontage est la présence d'une surface inoccupée suffisamment grande sur les particules pour d'une part favoriser la fixation de segments de chaînes de polymères et que, d'autre part, les ponts de polymère aient une étendue telle qu'elle couvre la distance sur laquelle la répulsion interparticulaire est prépondérante. Ainsi, pour de faibles dosages, la quantité de polymère n'est pas suffisante pour créer des ponts interparticulaires suffisants. A l'inverse, si une quantité excessive de polymère est ajoutée, il ne reste plus suffisamment d'espace disponible à la surface des particules pour l'attachement des segments. En règle générale, les agrégats formés par pontage sont beaucoup plus résistants que ceux produits par ajout de sel. Cependant, il arrive parfois que de tels floccs ne se reforment pas après avoir subi de fortes contraintes hydrodynamiques (Tridib and Bhudeb Ranjan, 2006).

Des essais préliminaires ont permis de définir la quantité de polymère favorable pour une floculation des particules de latex. Avant chaque expérience, une solution à 0.15 g.L^{-1} de polymère a été préparée avec de l'eau déminéralisée. Deux litres de solution saline à 2 g.L^{-1} sont également préparés dans lesquels on vient injecter 2 mL de solution de polymère. En effet, il a souvent été observé qu'une certaine quantité de sel était nécessaire pour favoriser l'adsorption et la floculation par ajout de polymère (Gregory and Barany, 2011).

L'ensemble est alors passé sous forte agitation plusieurs heures pour permettre le dégazage. Les expériences ont comme dans les cas précédents été réalisées à température ambiante.

1.3 Réacteur de Taylor-Couette

Le réacteur de Taylor-Couette utilisé dans les expériences d'agrégation est présenté en Figure II-4. Il est constitué de deux cylindres concentriques. Le cylindre interne de rayon $R_i = 10 \text{ cm}$ est composé de PVC et peut entrer en rotation grâce à un moteur. Le cylindre externe de rayon $R_e = 11,5 \text{ cm}$, composé de polyméthacrylate de méthyle ou plexiglas, reste fixe. La hauteur totale vaut $H = 20 \text{ cm}$.

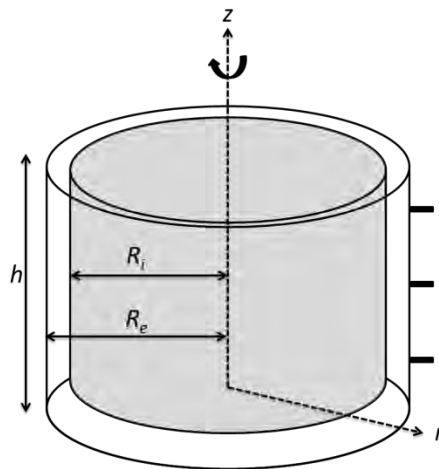


Figure II-4 : Schéma du réacteur de Taylor-Couette

Le volume dans l'espace annulaire (ou entrefer) est de 2L. L'ensemble est recouvert d'un couvercle de plexiglas transparent de 2 mm d'épaisseur percé de deux orifices circulaires qui

permettent la fermeture du réacteur sans emprisonner de bulles sous la surface du couvercle. Des prélèvements de suspension à l'aide d'une pipette peuvent également être effectués au travers des deux orifices. Une vidange est prévue en bas du réacteur.

Des réacteurs de mêmes dimensions ont été utilisés dans les travaux de thèse de C. Coufort (Coufort, 2004), M. Vlieghe (Vlieghe, 2014) et H. Singh (Singh, 2016). Dans le cadre de ce travail, les expériences ayant été réalisées avec des concentrations en particules et en coagulant faibles, on considérera que l'écoulement n'est pas affecté par la présence des particules.

Caractérisation de l'écoulement en réacteur de Taylor-Couette :

Pour des gammes de vitesse de rotation du cylindre interne comprises entre 30 et 120 tr/min, le régime observé est l'écoulement de Taylor turbulent ou turbulent vortex flow (cf. Chapitre I :2.2.3). L'hydrodynamique dans ce réacteur a été étudiée expérimentalement par PIV et numériquement par Coufort (2004) puis par Singh (2016), (Coufort, 2004; Singh, 2016). Quelle que soit la vitesse de rotation du cylindre interne, l'écoulement est axisymétrique et principalement tangential. Les profils radiaux de la composante tangentielle de la vitesse moyenne ont été déterminés par PIV durant la thèse de (Coufort, 2004) dans un plan horizontal à une hauteur fixée. Ils sont présentés sur la Figure II-5 dans laquelle la position radiale a été adimensionnée par le nombre de Reynolds (Re). r^+ vaut ainsi 0 au niveau de la paroi du cylindre interne et 1 sur la paroi externe. Les vitesses moyennes tangentielles sont maximales pour des positions radiales proches du cylindre interne car le fluide est entraîné par ce dernier. Entre $r^+ = 0.15$ et $r^+ = 0.9$, les profils sont plats. En se rapprochant de la paroi externe, la vitesse moyenne chute brutalement. Dans les zones en proche paroi, l'aspect du profil de vitesse rappelle fortement celui, classique en turbulence, de la loi logarithmique. Quelle que soit la vitesse de rotation considérée, les profils ont des formes similaires si bien qu'il est possible d'adimensionner la composante tangentielle de la vitesse par la vitesse du cylindre interne $R_i \Omega$. La forme des profils obtenus est alors presque indépendante de la vitesse de rotation comme le montre la Figure II-5 (b).

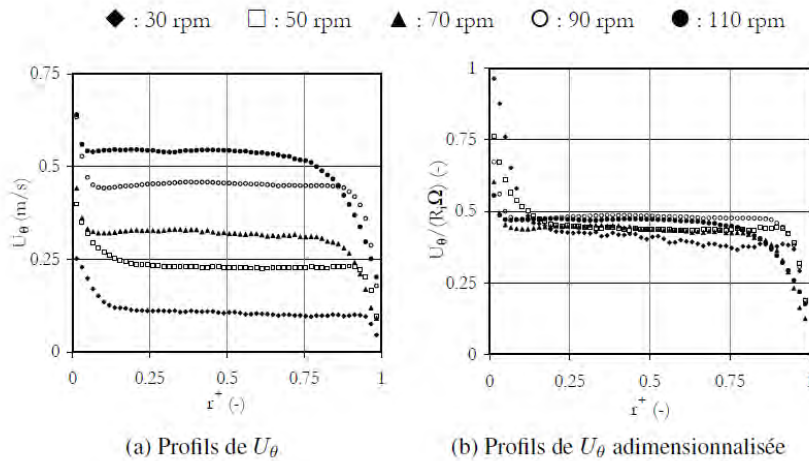


Figure II-5 : Profils radiaux de la composante tangentielle de la vitesse moyenne U_θ dans le réacteur de Taylor-Couette, (Coufort, 2004)

L'écoulement dans le réacteur n'est pas uniquement dirigé dans la direction tangentielle, il existe, en effet, des écoulements secondaires dus aux tourbillons de Taylor. A titre indicatif Coufort (2004) montre que la vitesse dans la direction radiale est de l'ordre de 10% de la vitesse tangentielle.

Les plus forts gradients de vitesse sont localisés dans les zones pariétales, où l'énergie cinétique turbulente est produite et dissipée comme le montre la

Figure II-6 sur laquelle sont représentés les profils radiaux du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente obtenus par CFD (Computational Fluid Dynamics) à différentes vitesses de rotation.

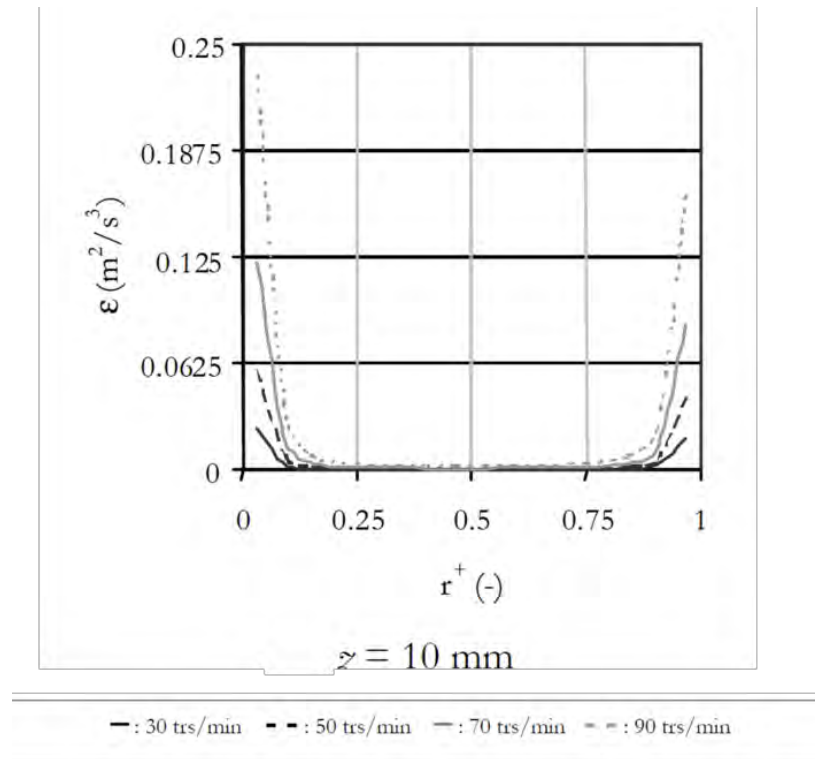


Figure II-6 : Profils radiaux de ϵ pour différentes positions verticales, (Coufort, 2004)

A partir des valeurs du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente, Coufort (2004) calcule les valeurs de la micro-échelle de Kolmogorov (η). Les plus faibles valeurs de la micro-échelle de Kolmogorov se trouvent à proximité des parois du réacteur où l'énergie est principalement dissipée. Au centre des tourbillons de Taylor se trouvent les zones aux plus faibles gradients de vitesse et les valeurs les plus élevées de la micro-échelle de Kolmogorov comme présenté sur le schéma de la Figure II-7.

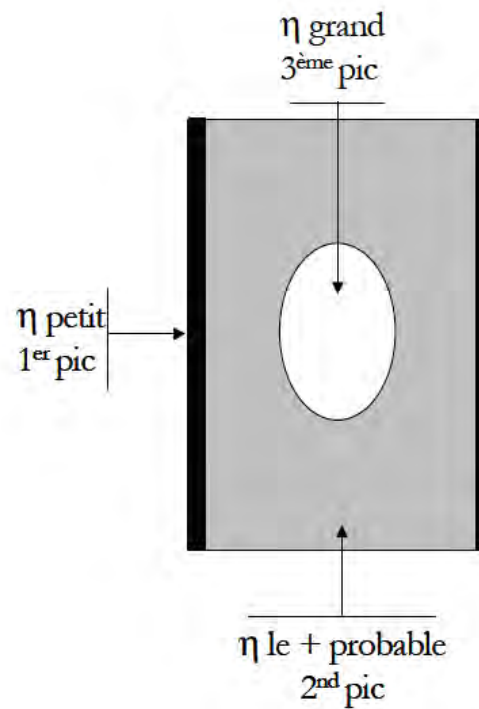
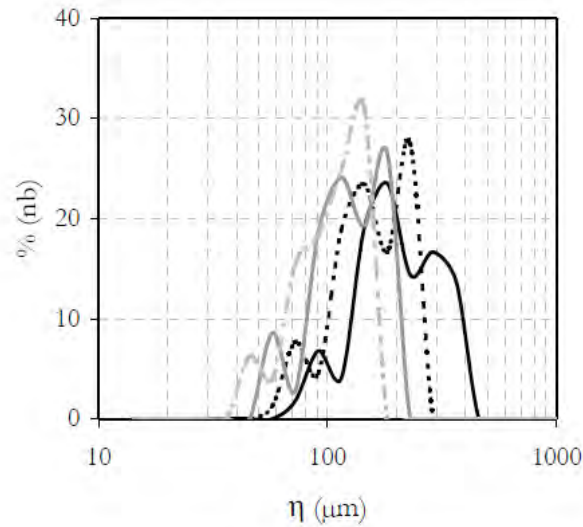


Figure II-7 : Répartition schématique de la micro-échelle de Kolmogorov dans un plan radial, (Coufort, 2004)

La Figure II-8 montre la tri modalité des distributions de la micro-échelle de Kolmogorov. Les valeurs moyennes de la micro-échelle de Kolmogorov sont ainsi peu représentatives de la réalité. La valeur moyenne de la micro-échelle de Kolmogorov est ainsi plus faible que certaines valeurs locales, qui peuvent avoir un impact important sur les propriétés des agrégats formés.



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

Figure II-8 : Distributions de la micro-échelle de Kolmogorov (Coufort, 2004)

Quelle que soit la vitesse de rotation du cylindre interne considérée, les profils de vitesses, d'énergie cinétique turbulente, de taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente et de la micro-échelle de Kolmogorov possèdent des allures identiques. Il est alors possible d'adimensionnaliser l'ensemble de ces grandeurs en utilisant le facteur approprié du Tableau II-1. En régime de Taylor turbulent la connaissance des profils pour une vitesse de rotation donnée permet ainsi de déterminer les grandeurs hydrodynamiques relatives à l'ensemble des vitesses en faisant intervenir ces facteurs d'adimensionnalisation.

Tableau II-1 : Facteurs d'adimensionnalisation des différentes grandeurs hydrodynamiques, (Coufort, 2004)

Grandeur hydrodynamique	Dimension	Echelle caractéristique
Vitesse	m/s	$R_i \Omega$
k	m^2/s^2	$R_i^2 \Omega^2$
ϵ	m^2/s^3	$R_i^2 \Omega^3$
η	m	$R_i^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Omega}{\nu} \right)^{\frac{3}{4}}$

Le Tableau II-2 récapitule les valeurs des grandeurs caractéristiques aux vitesses considérées dans la suite de ce travail :

Tableau II-2 : Grandeurs caractéristiques de l'écoulement en réacteur de Taylor-Couette

$G (s^{-1})$	$\Omega_c (rad/s)$	$N (rpm)$	Re	Ta	$\langle \varepsilon \rangle m^2/s^3$	$\eta (\mu m)$
34	2	18	$2,8.10^3$	$1,2.10^6$	$1,2.10^{-3}$	170
65	3	30	$4,7.10^3$	$3,4.10^6$	$4,2.10^{-3}$	125
112	5	47	$7,3.10^3$	$8,1.10^6$	$1,2.10^{-2}$	95
350	12	111	$1,7.10^4$	$4,6.10^7$	$1,2.10^{-1}$	55

1.4 Réacteur agité de type Jar-Test

Le Jar-Test est l'un des réacteurs les plus communément utilisés dans les unités de production d'eau potable. Il sert notamment à la détermination de la concentration optimale en coagulant. Il s'agit d'une petite cuve agitée d'un litre de forme cylindrique et dépourvue de chicanes. Dans le cas d'une recherche d'optimisation des paramètres opératoires il est généralement utilisé en batterie. Un mobile d'agitation sous forme de pale droite est placé dans la cuve et est mis en rotation par un moteur. Les dimensions du dispositif présenté dans cette étude sont présentées dans la Figure II-9.

Caractérisation de l'écoulement en Jar-Test

L'écoulement dans un réacteur de type Jar-Test est présenté dans les travaux de (D. Bouyer et al., 2005b) qui l'a caractérisé par PIV (Particle Image Velocimetry).

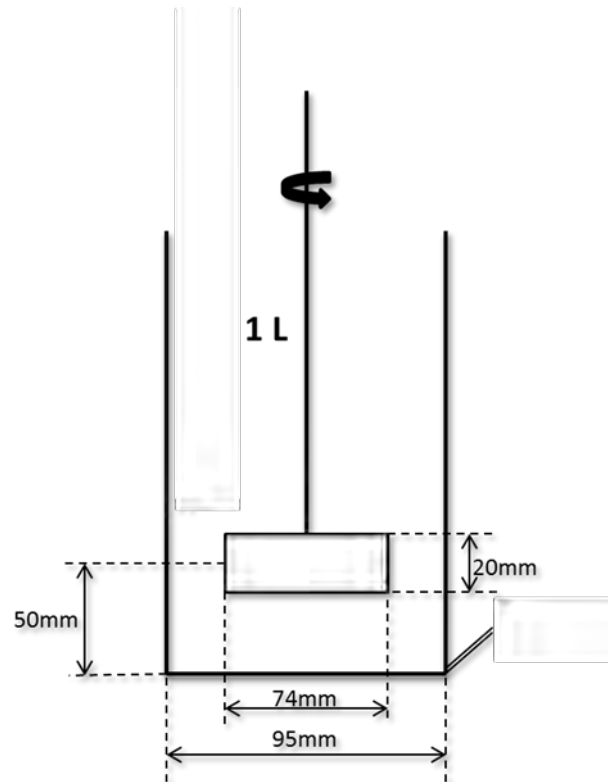


Figure II-9 : Schéma du Jar-Test

Selon (D. Bouyer et al., 2005b), l'écoulement dans un tel réacteur est axisymétrique avec une vitesse principalement tangentielle. Il présente par ailleurs d'importants écoulements secondaires, engendrés par la rotation de l'agitateur comme le montre le champ de vitesse vertical présenté en Figure II-10.

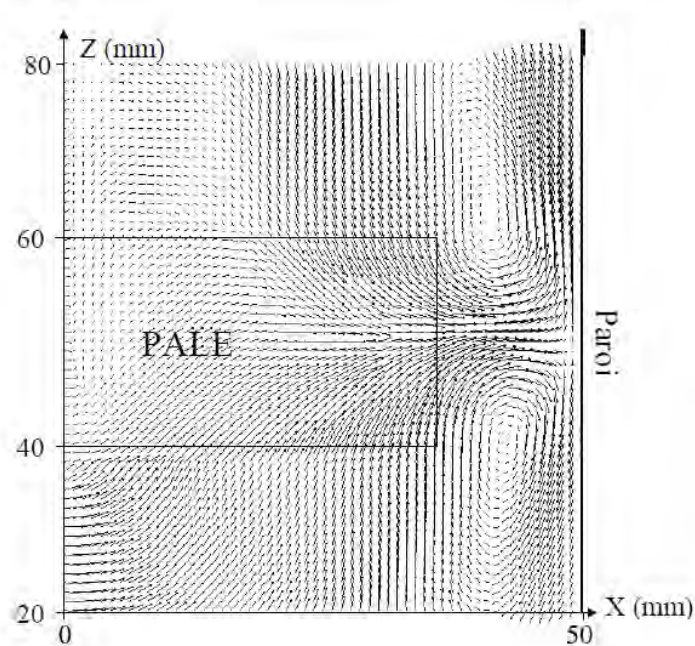


Figure II-10 : Allure du champ de vitesse vertical dans la zone de l'agitateur (Bouyer, 2002)

C'est dans la zone du jet que les fluctuations de vitesse sont les plus importantes. C'est aussi dans cette même zone que le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente (ε) est maximal et que la taille de la micro-échelle de Kolmogorov (η) est la plus faible.

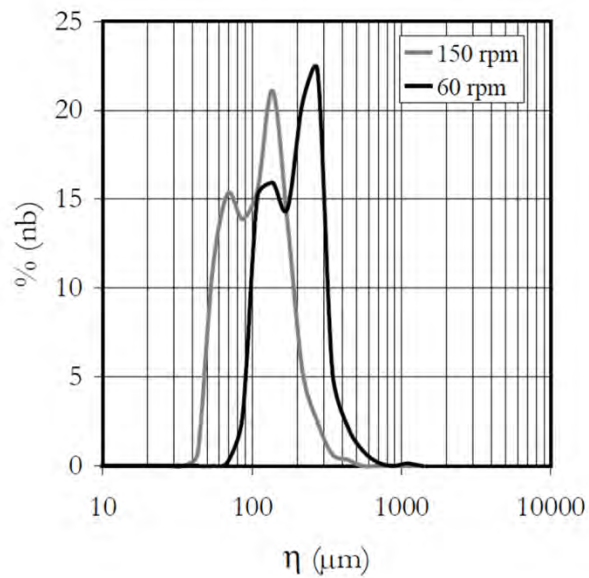


Figure II-11 : Distributions de la micro-échelle de Kolmogorov en Jar-test (Vlieghe, 2014)

Les distributions de η de la Figure II-11 font état de la présence de deux pics : celui aux plus petites tailles correspond à la zone de l'agitateur tandis que l'autre (le mode principal) est représentatif du reste du volume du réacteur. Les grandeurs caractéristiques de l'écoulement aux différentes vitesses de rotation étudiées durant les expériences sont présentées en Tableau II-3.

Tableau II-3 : Grandeurs globales caractéristiques de l'écoulement dans le Jar-test

$G (s^{-1})$	$N (rpm)$	Re	$\eta (\mu m)$
34	60	$5,8.10^3$	170
65	90	$8,7.10^3$	130
112	120	$1,1.10^4$	100
350	300	$2,9.10^4$	55

1.5 Analyse granulométrique en ligne de floccs de latex

Des analyses en ligne des réacteurs ont été effectuées par diffraction laser à l'aide d'un appareil Mastersizer 2000 de Malvern Instruments Ltd. A cet effet, une boucle de mesure a été mise en place telle que schématisée sur la Figure II-12 dans le cas du réacteur de Taylor-Couette. Une vue de l'ensemble du dispositif est présentée sur la Figure II-13. Le dispositif consiste en l'emploi d'une pompe péristaltique située en aval de la cellule de mesure du granulomètre qui permet le transfert de la suspension du réacteur vers le granulomètre laser puis à nouveau vers le réacteur. Un montage expérimental similaire a été utilisé pour les expériences réalisées avec le jar-test, en positionnant le jar-test à la place du réacteur de Taylor-Couette.

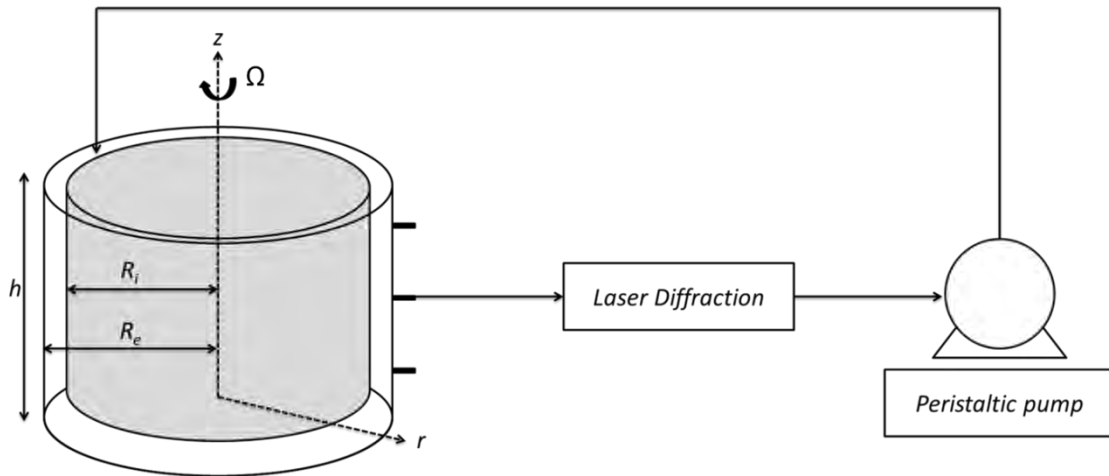


Figure II-12 : Schéma du montage expérimental

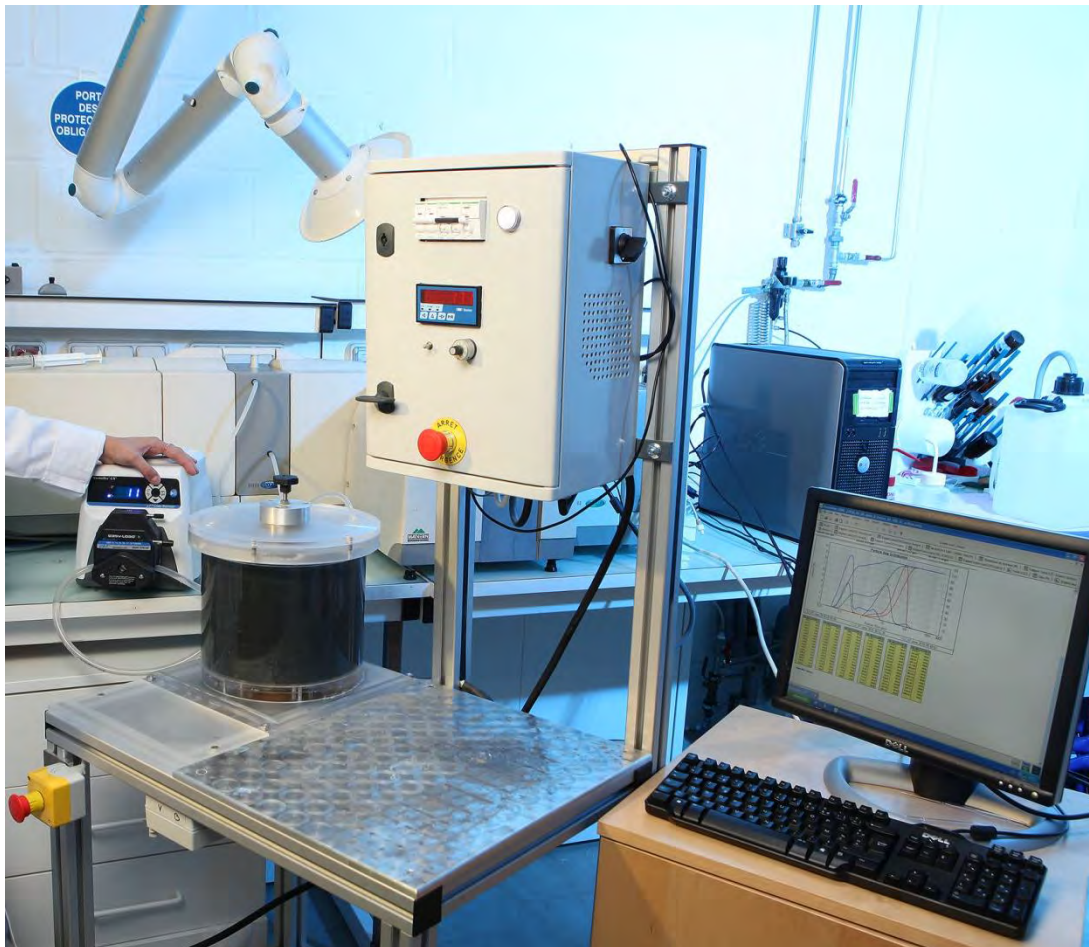


Figure II-13 : Montage expérimental

Pour les expériences réalisées avec le sulfate d'aluminium ou le polymère, les mesures par granulométrie laser ont été effectuées toutes les 20 secondes sur toute la durée de l'essai et donc sur l'ensemble du séquençage qui sera décrit au Chapitre III :1. Lorsque le coagulant utilisé est le NaCl, un dépôt sur les parois de la cellule de mesure du granulomètre a nécessité la mise en œuvre d'un protocole de nettoyage lors de chaque séquence du séquençage hydrodynamique. Ainsi les mesures ont été réalisées toutes les 20 secondes pendant environ 15 minutes au début de chaque phase conduite dans des conditions hydrodynamiques définies puis quelques minutes avant la fin de la séquence avant le changement de vitesse de rotation.

Une attention particulière a été portée au choix des flexibles utilisés pour le transfert de la suspension. Le diamètre des tubes de 5mm a été choisi de manière à limiter les changements de sections sur le trajet de la suspension entre le réacteur et le granulomètre. De plus, une longueur minimale de flexible a été utilisée pour réduire le temps de séjour de la suspension hors du réacteur et donc limiter les éventuels phénomènes d'agrégation ou de rupture qui pourraient avoir lieu. Enfin, le débit de circulation de la suspension a été fixé de sorte à obtenir à tout moment un taux de cisaillement moyen équivalent dans les flexibles et dans le réacteur.

La méthode retenue pour le calcul du taux de cisaillement dans les flexibles est la suivante. L'écoulement dans les flexibles étant considéré comme établi et axisymétrique, le calcul est effectué sur un plan en 2 dimensions, comme présenté dans la Figure II-14.

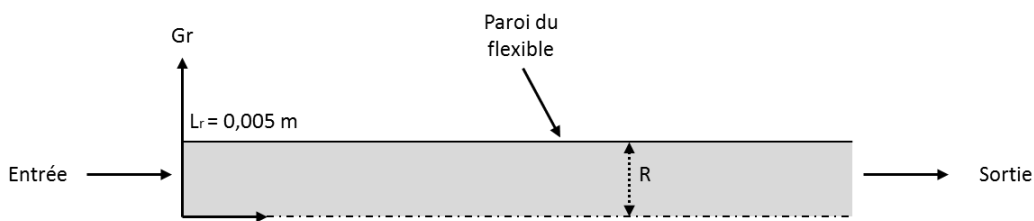


Figure II-14 : Coupe d'un flexible

L'expression analytique d'un écoulement laminaire dans un flexible est la suivante :

$$V_z(r) = 2\langle V_z \rangle \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (\text{II-3})$$

Où $\langle V_z \rangle$ est la vitesse moyenne ($m.s^{-1}$) dans la section et R (m) est le rayon du tube. L'expression du taux de cisaillement étant :

$$G = \frac{\partial V_z}{\partial r} \quad (\text{II-4})$$

On a donc :

$$|G| = 4\langle V_z \rangle \frac{r}{R^2} \quad (\text{II-5})$$

Le taux de cisaillement moyen dans la section peut être exprimé de la manière suivante :

$$G = \frac{\int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{r=0}^R G(r) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta}{\int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{r=0}^R r \cdot dr \cdot d\theta} = \frac{\int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{r=0}^R 4\langle V_z \rangle \cdot \frac{r^2}{R^2} \cdot dr \cdot d\theta}{\int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{r=0}^R r \cdot dr \cdot d\theta} = \frac{4\langle V_z \rangle \frac{1}{3} \frac{R^3}{R^2}}{\frac{R^2}{2}} = \frac{8\langle V_z \rangle}{3R} \quad (\text{II-6})$$

Si l'on intègre maintenant les expressions du débit (Q) ($m^3.s^{-1}$) et le diamètre du tube D (m) à l'équation précédente, la nouvelle expression du taux de cisaillement est :

$$G = \frac{64Q}{3\pi D^3} \quad (\text{II-7})$$

Ainsi, pour un taux de cisaillement moyen G imposé dans le réacteur, le débit de circulation (Q) dans les flexibles de diamètre D à appliquer est donné par :

$$Q = \frac{3\pi G D^3}{64} \quad (\text{II-8})$$

2. Mesures des distributions en taille par diffraction laser

Le principe de fonctionnement du Mastersizer 2000 est présenté sur la Figure II-15. Durant les analyses par diffraction laser, la suspension qui circule au sein de la cellule de mesure dont le volume est de quelques millilitres, est traversée par un faisceau laser. Les particules présentes dans la suspension diffusent la lumière et l'intensité angulaire de la lumière diffusée est alors mesurée par une série de détecteurs photosensibles. La cartographie de l'intensité diffusée en fonction de l'angle est la source primaire d'information utilisée pour calculer la taille des particules. La diffusion des particules est prédite de manière fiable par le modèle de diffusion de Mie.

Il existe deux systèmes de détection. Le premier utilise la lumière rouge et donne des informations sur tous les phénomènes de diffusion ayant lieu devant, derrière et sur les côtés de la particule ou l'agrégat observé. Le second utilise la lumière bleue et sert aux mesures de diffusion aux grands angles à l'avant de la particule et également aux mesures en rétrodiffusion. La lampe rouge est un laser hélium-néon de longueur d'onde 630 nanomètres tandis que la lampe bleue est une source d'éclairage à semi-conducteurs de longueur d'onde 466 nanomètres. La lumière rouge servira à la mesure de particules de diamètre supérieur à 60 nanomètres. Tandis que la lumière bleue sera valable pour des particules de diamètre minimal proche de 45 nanomètres.

Les détecteurs aux petits angles sont ainsi utilisés pour la mesure de la taille des grosses particules, ceux aux grands angles pour la mesure des petites particules.

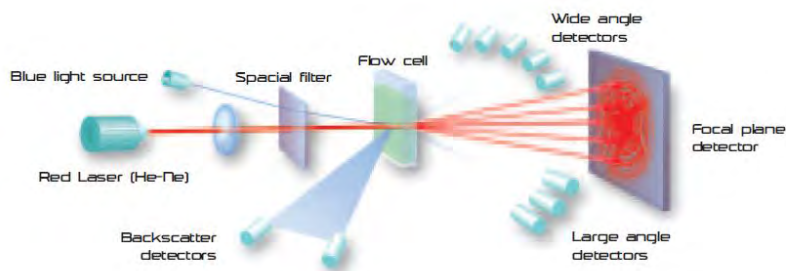


Figure II-15 : Principe de fonctionnement du granulomètre laser Mastersizer 2000 d'après la documentation Malvern Instruments Ltd, ("MS2000E," 2005)

Le granulomètre laser permet d'extraire la distribution en volume des diamètres des floccs en suspension. Il donne également différentes grandeurs caractéristiques, notamment les valeurs $D_{0,1}$, $D_{0,5}$ et $D_{0,9}$ qui sont respectivement les diamètres de particules pour lesquels 10, 50 et 90 % des particules de l'échantillon se situent en dessous de cette dimension.

3. Analyse morphologique des floccs de latex

3.1 Acquisition d'images de floccs

La caractérisation de la forme des floccs de latex a été réalisée à l'aide d'un morphomètre (appareil Morphologi G3 de Malvern Instruments Ltd). Il s'agit d'un microscope associé à une platine automatisée et couplé à un logiciel d'acquisition et de traitement d'images. L'échantillon de la suspension à analyser est déposé avec précaution entre deux plaques de verre séparées par un joint puis placé sur le dispositif de mesure. La mise au point est alors réalisée de façon à faire apparaître nettement un maximum d'agrégats. Une étape de seuillage permet ensuite de définir la limite entre particules et phase liquide et de binariser les images. La position et l'image de chacune des particules analysées sont sauvegardées. Le logiciel d'analyse mesure les caractéristiques de chaque image binaire. Il est important de noter que les images présentant une surface inférieure à 10 pixels ne sont pas considérées dans l'analyse de la forme.

Il est particulièrement difficile de caractériser une particule suivant sa taille. En effet, la notion de taille de particule n'a réellement de sens que dans le cas de l'étude de particules sphériques ce qui est rarement le cas en pratique. Afin de décrire la forme des particules le Morphologi G3 identifie chaque particule et donne accès à un certain nombre de paramètres. Le périmètre et l'aire de chaque particule sont ainsi déterminés, ainsi que la longueur, la largeur, la distance maximale... L'une des premières grandeurs accessibles, représentative de la taille des agrégats est ainsi le diamètre équivalent à un cercle (Circle Equivalent Diameter ou CED) défini par :

$$CED = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (\text{II-9})$$

Où A est la surface de l'agrégat (m²)

De nombreux descripteurs peuvent être utilisés pour caractériser la forme globale ou la rugosité de surface. Sur la base d'une représentation en 2 dimensions d'un agrégat de latex, comme illustré sur la Figure II-16 où A désigne l'agrégat et B son enveloppe convexe, nous pouvons en particulier mentionner les descripteurs suivants :

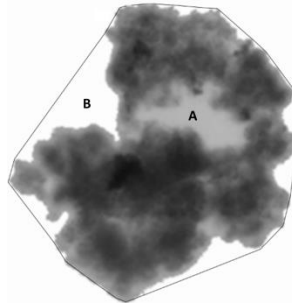


Figure II-16 : Représentation 2D d'un agrégat (A : agrégat, B : enveloppe convexe de l'image 2D)

La circularité : elle permet de quantifier la forme d'un agrégat en le comparant à celui d'un cercle parfait. Elle peut être exprimée, comme présenté dans l'équation suivante comme le rapport du périmètre d'un cercle ayant la même aire que l'image projetée de l'agrégat sur le périmètre réel de l'agrégat. Les valeurs de circularité s'étendent de 0 à 1. Plus la circularité d'un agrégat prend une valeur proche de 1, plus sa forme est similaire à celle d'un cercle parfait.

$$circularité = \frac{2 * \sqrt{\pi * Aire(A)}}{Périmètre (A)} \quad (II-10)$$

La convexité : elle donne une indication sur la régularité du contour d'un flocc. Elle est calculée comme présenté dans l'équation suivante en divisant le périmètre de l'enveloppe convexe par le périmètre réel de l'agrégat. Les valeurs de convexité s'étendent également entre 0 et 1. Plus la convexité prend des valeurs proches de 1 plus la surface de l'agrégat sera lisse.

$$Convexité = \frac{Périmètre(B)}{Périmètre(A)} \quad (II-11)$$

La solidité: elle est égale au rapport de l'aire de l'image projetée de l'agrégat sur l'aire de l'enveloppe convexe de l'objet.

$$\text{Solidité} = \frac{\text{Aire}(A)}{\text{Aire}(A + B)} \quad (\text{II-12})$$

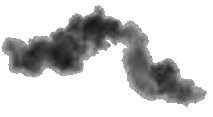
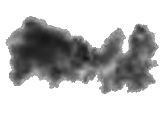
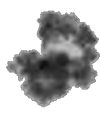

La solidité, qui traduit la présence de concavités à la surface, est comprise entre 0 et 1.

Par ailleurs l'élongation caractérise l'allongement des agrégats. Elle est calculée en soustrayant à 1 le rapport entre la largeur et la longueur de l'agrégat. Plus les valeurs prises par l'élongation sont proches de 1, plus la forme du floc est similaire à un bâtonnet.

$$\text{Elongation} = 1 - \frac{\text{Largeur}}{\text{Longueur}} \quad (\text{II-13})$$

Les valeurs respectives de la circularité, de la convexité, de l'élongation et de la solidité de quatre agrégats de tailles variables obtenus expérimentalement sont données dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Valeurs de circularité, convexité et CED de 4 agrégats types

				
Circularité	0,37	0,44	0,61	0,61
Convexité	0,58	0,58	0,68	0,80
Elongation	0,61	0,53	0,13	0,62
Solidité	0,68	0,75	0,86	0,83
CED (µm)	165	160	135	70

On remarque ici que des agrégats ayant des circularités identiques peuvent avoir des valeurs de convexité, solidité et ou élongation très variées. De même, deux agrégats ayant la même convexité peuvent avoir des circularités, élongations et solidités différentes. L'observation quantitative des images de flocs souligne également l'augmentation des valeurs de circularité

lorsque l'agrégat est plus arrondi (ou plus compact) et une augmentation de la convexité lorsque la surface présente moins d'irrégularités. De manière générale, la convexité est sensible à la présence de concavités à la surface alors que la circularité est sensible à la fois à la forme générale de l'agrégat et à la rugosité de surface.

3.2 Post-traitement et calcul des distributions

Les images de floes obtenues à l'aide du MorphologiG3 sont d'abord triées afin de retirer les images floues. Celles-ci sont dues à la difficulté de faire une mise au point sur l'ensemble de la population d'agrégats, ces derniers pouvant être répartis sur plusieurs plans focaux. Suite à l'analyse des images de floes, un fichier contenant les valeurs des paramètres morphologiques respectifs à chaque agrégat peut être extrait. Ce fichier sera alors utilisé pour le calcul des distributions des différents paramètres de forme.

Le calcul des distributions d'une propriété morphologique X s'effectue sur une plage discrétisée en n_c classes et comprenant ainsi n_{c+1} valeurs. Les propriétés de forme présentées par la suite prenant des valeurs comprises entre 0 et 1, le nombre de classes est fixé à $n_c = 20$.

Ces classes sont réparties linéairement entre les n_{c+1} frontières X_i . Notre progression étant arithmétique, on peut définir les X_i de la façon suivante :

$$X_i = X_1 + (i - 1)(X_{n_{c+1}} - X_1)/n_c \quad (\text{II-14})$$

Les classes étant définies, il est possible de déterminer les distributions en nombre, en surface et en volume des différents paramètres de forme. Les principes de détermination de ces 3 types de distributions sont les suivants :

- La distribution en nombre consiste en un calcul du ratio du nombre de particules ou agrégats présents dans une classe donnée sur le nombre total de particules mesurées :

$$\%(nb) = \frac{\sum_{i=1}^{nb \text{ part. dans la classe}} 1}{nb \text{ total part.}} = \frac{nb \text{ part. dans la classe}}{nb \text{ total part.}} \quad (\text{II-15})$$

- Le pourcentage en surface d'agrégats compris dans une classe donnée correspond au rapport de la somme des aires des agrégats dont le paramètre de forme est compris entre les bornes de cette classe sur la somme des aires des floccs :

$$\%(surf) = \frac{\sum_{i=1}^{aire\ agrégats\ dans\ la\ classe} A_i}{aire\ totale\ part.} = \frac{aire\ totale\ part.\ dans\ la\ classe}{aire\ totale\ part.} \quad (II-16)$$

- Le pourcentage en volume quant à lui est déterminé de manière analogue au pourcentage en surface, en remplaçant la surface des agrégats par leur volume en considérant le volume de la sphère ayant une surface équivalente à celle de l'agrégat :

$$\%(vol) = \frac{\sum_{i=1}^{vol.\ agrégats\ dans\ la\ classe} V_i}{vol.\ totale\ part.} = \frac{vol.\ totale\ part.\ dans\ la\ classe}{vol.\ totale\ part.} \quad (II-17)$$

Dans la suite de ces travaux, seules les distributions surfaciques des paramètres morphologiques seront étudiées. Les pourcentages surfaciques obtenus sont alors tracés en fonction du centre arithmétique des classes $[X_i ; X_{i+1}]$. Ces distributions attachent plus d'importance aux floccs de grande taille (dont la surface est élevée) qu'aux petits flocculi. Le choix d'étudier des distributions surfaciques et des distributions en nombre est justifié par notre volonté de privilégier la description de la forme d'agrégats de grande taille.

4. Comparaison des résultats obtenus par diffraction laser et analyse d'images

Les deux appareils de mesure mis en œuvre dans le cadre de ce travail nous permettent de recueillir des informations concernant la taille de nos agrégats. Ces deux appareils ne fonctionnent pas sur le même principe ni sur la même gamme de tailles. En effet, la granulométrie laser mesure un diamètre équivalent à celui d'une sphère alors que l'analyse d'image donne une information en 2 dimensions. Le Mastersizer2000 permet l'analyse d'agrégats dont les tailles

s'étendent de $0,02 \mu\text{m}$ à $2000 \mu\text{m}$ alors que le MorphologiG3 peut visualiser des agrégats dont les tailles sont comprises entre $3,5$ et $210 \mu\text{m}$. Il n'est donc pas possible de réaliser une comparaison directe des distributions en taille obtenues par les deux méthodes.

Afin de pouvoir tout de même effectuer une comparaison qualitative des informations de taille fournies par les deux méthodes, les distributions volumiques issues du granulomètre ont été recalculées sur les classes de taille utilisées par le MorphologiG3 en faisant l'hypothèse que les agrégats sont sphériques. Dans la Figure II-17 sont donnés des exemples typiques de distributions obtenues grâce à ces deux techniques. Les graphiques reportés ici présentent des distributions en surface. Il est à noter que ce type de représentation donne plus de poids aux agrégats de grande taille par rapport aux distributions en nombre. Les graphiques (a) et (b) proposent des résultats assez proches les uns des autres, bien que ces deux techniques ne mesurent pas les mêmes propriétés. A l'inverse, sur le graphique (c), des différences dans les distributions obtenues par le biais de ces deux méthodes sont mises en évidence. Il révèle notamment l'existence de petits agrégats concernant les distributions obtenues par diffraction laser. Ces petits agrégats pourtant présents en solution ne sont pas visibles sur les distributions données par analyse d'image, même si, théoriquement, le microscope utilisé est capable de mesurer une grande gamme de tailles d'agrégats. Ce défaut d'observation est dû à la mise au point faite sur la suspension qui ne permet de visualiser nettement que certains agrégats. Or ceux-ci, de tailles variées, se situent sur plusieurs plans focaux entre les plaques de verre contenant l'échantillon. Quand des populations distinctes de floes coexistent, un traitement d'image plus complexe pourrait être envisagé en combinant plusieurs résultats obtenus avec différents seuillages afin d'obtenir une distribution en taille aussi complète que possible. La limite de cette méthode est qu'elle nécessite environ deux heures de mesure par échantillon. Si la mesure doit être répétée sur différents plans focaux, des durées extrêmement longues sont rapidement atteintes, pouvant entraîner une évaporation du liquide contenu entre les plaques lorsque les mesures sont effectuées sur un même échantillon. Si toutefois l'on choisit d'effectuer les mesures sur plusieurs échantillons se pose alors le problème du stockage de la suspension dans l'attente de sa caractérisation et de l'évolution des agrégats durant ce laps de temps. Néanmoins, dans l'objectif d'étudier l'impact de l'hydrodynamique sur les propriétés des floes, l'information la plus riche

concernant la forme est contenue dans les plus gros agrégats. C'est pourquoi la technique d'analyse d'images a été retenue. Par contre, en ce qui concerne la taille des floccs, on privilégiera l'information issue de la diffraction laser ; qui permet d'obtenir des données fiables en ligne du procédé de floculation.

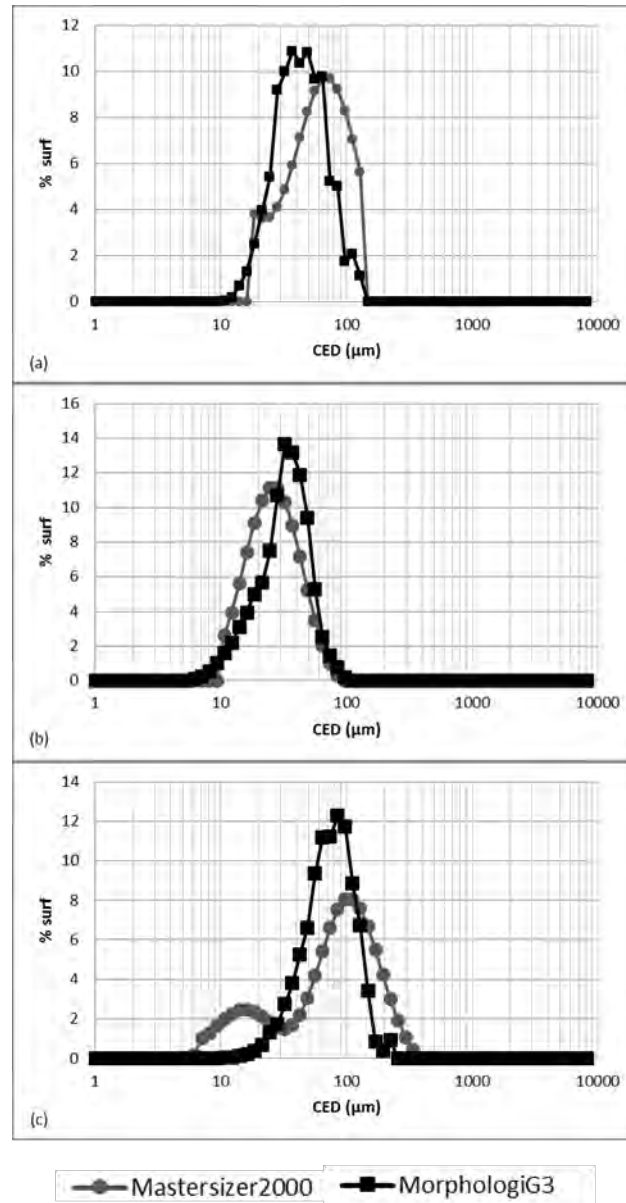


Figure II-17 : Comparaison de distributions surfaciques en taille avec le Mastersizer2000 et le MorphologiG3

5. Mesure de la dimension fractale

Comme cela a été présenté dans le Chapitre I :4.1.4, différentes méthodes de détermination de la dimension fractale existent. Dans le cadre de ce travail, les dimensions fractales des agrégats ont été mesurées par diffusion de la lumière et analyse d'images.

5.1.1 Diffusion de la lumière

Le granulomètre laser permet d'accéder à la valeur de la dimension fractale D_f caractérisant l'ensemble de la population d'agrégats à partir de la connaissance de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion. Pour un agrégat fractal, l'intensité lumineuse diffractée en régime de diffusion simple de la lumière peut s'exprimer par :

$$I(q) \propto S(q)P(q) \quad (\text{II-18})$$

Où $P(q)$ est le facteur de forme, $S(q)$ le facteur de structure et q (m^{-1}) le vecteur d'onde de la lumière diffusée donné en fonction de l'angle de diffusion θ par l'équation suivante :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II-19})$$

Où n [–] est l'indice de réfraction du milieu dispersant et λ [m] la longueur d'onde du rayon incident.

Le facteur de forme $P(q)$ représente l'intensité diffusée par les particules primaires sphériques. Quant au facteur de structure $S(q)$, il peut s'exprimer de différentes manières selon les valeurs prises par q par rapport au rayon de giration des agrégats (R_g). (Sorensen, 2001) a défini trois domaines :

- Le régime de Guinier lorsque $q < R_g^{-1}$ où :

$$I(q) \propto S(q) \propto \left(1 - \left(\frac{1}{3}\right)(qR_g)^2\right) \quad (\text{II-20})$$

- Le régime fractal lorsque $R_g^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$ où r_0 est le rayon des particules primaires
Le facteur de structure varie selon une loi de puissance fonction de la dimension fractale, on a alors :

$$I(q) \propto S(q) \propto q^{-D_f} \quad (\text{II-21})$$

- Le régime de Porod lorsque $q > r_0^{-1}$ où le facteur de structure est en puissance -4 du vecteur d'onde.

Le tracé de $\log(I)$ en fonction de $\log(q)$ comme présenté dans la Figure II-18 met en évidence l'existence de ces 3 régimes, identifiables par des changements de pente. Il permet ainsi de déterminer la dimension fractale apparente en exploitant la partie linéaire de la courbe dans le régime fractal.

Toutefois, cette méthode de détermination comporte quelques subtilités. Tout d'abord, le régime fractal a été défini grâce à l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans qui n'est rigoureusement valide que lorsque $|m - 1| \leq 1$ et $(4\pi r_0/\lambda)|m - 1| \leq 1$ (où m est l'indice de réfraction relatif et r_0 le rayon des particules primaires) et qui suppose que chaque particule primaire dans l'agrégat diffuse la lumière indépendamment des autres. En dehors des limites de validité de la loi, en particulier si la taille des particules primaires est équivalente ou supérieure à la longueur d'onde du laser ou lorsque les agrégats formés ont une structure très compacte Soos et al. (Soos et al., 2010) désignent la pente du graphe log-log de $S(q)$ en fonction de q comme un facteur d'échelle, qui n'est pas nécessairement égal à la dimension fractale des agrégats.

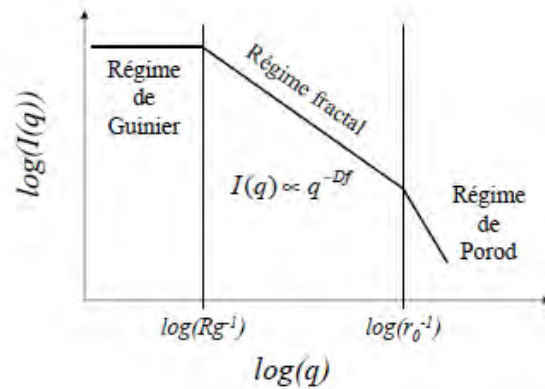


Figure II-18 : Différents régimes de diffusion de la lumière par des agrégats fractals

Dans notre cas, le diamètre des particules primaires de latex est de 0,2 μm soit 200nm, et donc bien inférieur à la longueur d'onde des lasers. Par ailleurs, l'indice de réfraction relatif du latex dans l'eau étant égal à $m = 1,58$ les conditions de validité de la théorie de Rayleigh-Debye-Gans sont bien respectées. La dimension fractale des floccs de latex sera donc estimée à partir de la pente de la partie linéaire décroissante de la courbe $\log(I)$ en fonction de $\log(q)$.

5.1.2 Analyse d'images :

A partir des données morphologiques fournies par le MorphlogiG3, il est possible d'exprimer différentes dimensions fractales. La première, notée D_{pf} est définie en se basant sur l'aire et le périmètre de l'agrégat (Logan and Rabaey, 2012) :

$$A \propto P^{2/D_{pf}} \quad (\text{II-22})$$

Selon cette expression la dimension fractale D_{pf} sera égale à 1 lorsque le contour de l'objet est lisse (cas du disque par exemple). Lorsqu'elle prend des valeurs supérieures à 1, l'objet est alors irrégulier et présente une surface plutôt rugueuse.

La dimension fractale bidimensionnelle D_2 est quant à elle définie par :

$$A \propto l^{D_2} \quad (\text{II-23})$$

l est une taille caractéristique de l'agrégat considéré et D_2 est l'équivalent en deux dimensions de la dimension fractale massique. Elle prend des valeurs comprises entre 1 et 2. Plus sa valeur est proche de 1 plus l'image sera linéaire, plus elle est proche de 2 plus sa forme sera semblable à un disque.

Enfin, la dimension fractale tridimensionnelle D_3 est définie par :

$$M \propto l^{D_3} \quad (\text{II-24})$$

Où M est la masse de l'agrégat. D_3 est équivalente à la dimension fractale massique. Elle varie entre 1 et 3. Plus sa valeur est proche de 1 plus l'agrégat est linéaire. Plus elle prend des valeurs proches de 3, plus l'agrégat sera assimilable à une sphère. La détermination des valeurs de D_3 nécessite d'avoir connaissance du volume de l'agrégat et du nombre de particules primaires qui le composent ce qui peut poser problème car l'analyse d'image ne permet qu'une visualisation en deux dimensions de l'agrégat et ne donne ainsi pas accès à ces données (Lee and Kramer, 2004).

6. Conclusion

Au cours de ce chapitre les particules et les coagulants utilisés dans ce travail ont été présentés, ainsi que les dispositifs et les méthodologies retenues pour les expériences qui seront présentées dans les chapitres suivants.

Des particules sphériques de latex ayant un diamètre de 0,2 micromètres ont été utilisées pour l'ensemble des expériences. Initialement, les suspensions de latex sont stables, les particules présentant des charges négatives à leur surface. Leur déstabilisation a été opérée par l'ajout de trois coagulants différents. Dans les conditions expérimentales choisies, le chlorure de sodium et le sulfate d'aluminium déstabilisent les suspensions de latex par neutralisation de charge. Au

contraire, le polychlorure de diallyl diméthyl ammonium (PolyDADMAC) permet l'agrégation des particules par un mécanisme de pontage. L'importance d'une bonne détermination de la quantité de coagulant à utiliser pour favoriser la rencontre et l'adhésion des particules a été soulevée.

Afin d'analyser l'effet des conditions hydrodynamiques sur la floculation du latex, le réacteur de Taylor-Couette a été privilégié. La caractérisation de l'écoulement dans un réacteur de même dimension avait été réalisée notamment au cours des thèses de (Coufort, 2004) et de (Singh, 2016). L'écoulement dans ce réacteur est axisymétrique. La vitesse principale est tangentielle mais des cellules de Taylor engendrent des écoulements secondaires. Il a notamment été rappelé que les plus forts gradients de vitesse dans ce type de réacteur sont présents dans les zones pariétales. Du fait de l'hétérogénéité de l'hydrodynamique, la micro-échelle de Kolmogorov présente une distribution trimodale ; les valeurs les plus fortes correspondant au centre des cellules, les plus faibles étant localisées en proche paroi. Le Jar-Test, dispositif fréquemment utilisé dans les unités de production d'eau potable, a ensuite été présenté. L'hydrodynamique y est très hétérogène : la vitesse principale est tangentielle mais d'importants écoulements à flux radial coexistent également (Bouyer, 2002). Des tableaux récapitulatifs des principales grandeurs hydrodynamiques pour les deux réacteurs ont été présentés.

Au cours des essais de floculation, des analyses en ligne des réacteurs, via une boucle de circulation, seront réalisées par diffraction laser. Ce dispositif permet de suivre l'évolution de la distribution en volume des floccs en suspension et d'approximer la dimension fractale de l'ensemble de la population des plus grosses structures présentes en suspension.

Des analyses hors ligne de la morphologie des floccs seront également réalisées grâce à un dispositif associant un microscope et une platine automatisée couplé à un système de traitement d'images. Divers descripteurs de forme peuvent être déduits de l'aire et du périmètre de la silhouette des floccs, ainsi que l'aire et du périmètre de l'enveloppe convexe. De même, il est possible pour chaque agrégat analysé de calculer une dimension fractale associée à son périmètre ou à une taille caractéristique. Une attention particulière a été apportée au post-traitement des données morphologiques et au calcul des distributions des paramètres de forme. Une comparaison des distributions en taille obtenues par analyse d'image et par granulométrie laser a mis en évidence les limitations de la microscopie optique pour caractériser l'ensemble de la

distribution de taille des agrégats. Toutefois, cette méthode reste pertinente pour caractériser la forme des plus grosses structures en régime stationnaire en fonction des contraintes hydrodynamiques appliquées.

| CHAPITRE III :

FLOCCULATION EN

HYDRODYNAMIQUE SEQUENCEE

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence des conditions hydrodynamiques sur la morphologie des floccs de latex. Les suspensions de latex de concentration en solide fixée sont déstabilisées du fait de l'ajout de chlorure de sodium en solution agissant par neutralisation de charge.

Dans une première partie nous présenterons les résultats d'expériences de floculation réalisées dans le réacteur de Taylor Couette en conditions turbulentes en appliquant un séquençage des conditions hydrodynamiques consistant en une alternance de phases à faibles et forts taux de cisaillement. L'effet des conditions hydrodynamiques sera analysé d'abord pour une séquence de cisaillement fixée puis en faisant varier le taux de cisaillement appliqué pendant les phases à faible taux au cours desquelles la formation des floccs est favorisée. L'évolution des distributions de taille des floccs au cours du temps et à la fin de chaque phase du séquençage sera présentée ainsi que les distributions de certains paramètres morphologiques déterminées également à la fin de chaque phase. L'effet de l'hydrodynamique sur la taille et la forme des floccs sera discuté dans un premier temps de manière indépendante puis au travers d'une analyse bidimensionnelle.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats d'expériences de floculation de latex réalisées en Jar-Test dans les mêmes conditions physico-chimiques et hydrodynamiques que pour les expériences menées en réacteur de Taylor Couette. Enfin, une comparaison des résultats obtenus permettra de discuter de l'effet de la géométrie sur les propriétés des floccs.

1. Présentation du séquençage :

Des expériences en hydrodynamique séquencée ont été effectuées. Elles consistent en l'alternance de phases à faible et fort taux de cisaillement. Notre choix s'est porté sur le séquençage hydrodynamique dans un souci de reproductibilité des résultats. En effet, lors des premiers instants d'agrégation, la reproductibilité des expériences peut être grandement affectée par de faibles variations des conditions initiales (ajout de la solution de particules quelques secondes avant ou après, zone d'injection,...). Ces petites différences peuvent conduire à la formation d'agrégats de taille et ou de forme significativement différentes. Comme cela a été mentionné dans le chapitre I, le séquençage hydrodynamique permet de s'affranchir de ces soucis

de reproductibilité. En effet, après la première phase de formation des floccs, l'étape suivante réalisée à fort taux de cisaillement conduit à la formation de flocculi dont la distribution est indépendante des conditions initiales (Vlieghe, 2014).

L'ensemble des expériences présentées dans ce chapitre a consisté en la mise en oeuvre de 6 étapes comme illustré sur la Figure III-1. Chaque expérience débutait par une étape à faible taux de cisaillement (LSR) de 30 minutes suivie par 5 étapes d'une heure alternant successivement fort (HSR) puis faible (LSR) taux de cisaillement.

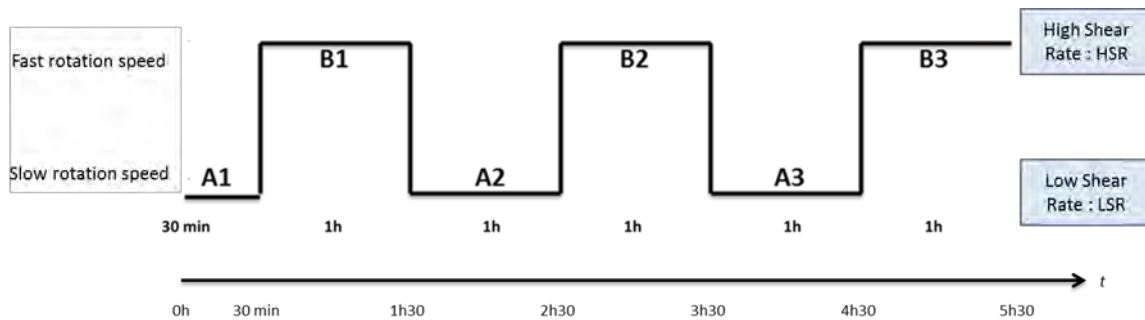


Figure III-1 : Schéma du séquençage hydrodynamique

Chaque expérience est caractérisée par un couple faible taux de cisaillement (LSR) - fort taux de cisaillement (HSR). Trois valeurs différentes de LSR ont été testées : 34, 65 et 112 s^{-1} correspondant à des vitesses de rotation du cylindre interne de 18, 30 et 46 $tr.min^{-1}$. Toutes les étapes à fort taux de cisaillement (HSR) ont été réalisées à 350 s^{-1} , correspondant à une vitesse de rotation de 111 $tr.min^{-1}$.

Etant donné que lors des étapes à faible taux de cisaillement, le mécanisme principalement observé est l'agrégation et, à l'inverse, durant les phases à fort taux de cisaillement, la rupture, nous appellerons par la suite ces 6 étapes successives du séquençage : Agrégation 1, 2 et 3 et Rupture 1, 2 et 3 (respectivement notées A1, A2, A3 et B1, B2, B3).

2. Présentation des expériences de floculation du latex en présence de NaCl en Réacteur de Taylor-Couette

Le Tableau III-1 rassemble les valeurs des grandeurs hydrodynamiques moyennes pour l'ensemble des expériences réalisées.

Tableau III-1 : Grandeurs hydrodynamiques moyennes pour les expériences de floculation

<i>N (rpm)</i>	18	30	46	111
<i><G> (s⁻¹)</i>	34	65	112	350
<i>Nombre de Reynolds(-)</i>	2.8 10³	4.7 10³	7.3 10³	1.7 10⁴
<i>Nombre de Taylor (-)</i>	1.2 10⁶	3.4 10⁶	8.1 10⁶	4.6 10⁷
<i><η> (μm)</i>	170	125	95	55
<i>Diamètre min (Pe=1) (μm)</i>	0.37	0.30	0.25	0.17

Les valeurs des nombres de Reynolds et Taylor obtenues nous permettent de conclure que le régime de l'écoulement est du type Taylor turbulent pour toute la gamme de cisaillement étudiée (Kunio Kataoka, 1986). De plus, dans les conditions physico-chimiques et hydrodynamiques choisies, le nombre de Peclet prend des valeurs supérieures à 1 lorsque les agrégats ont une taille supérieure à environ 0,4 μm. Ainsi, au tout début du processus, l'agrégation est induite de manière prépondérante par le mouvement brownien, mais très rapidement le mécanisme d'agrégation est essentiellement contrôlé par les gradients de vitesse du fluide.

Le protocole retenu pour les expériences de floculation du latex en présence de NaCl est le suivant. La solution de coagulant est d'abord préparée et placée sous forte agitation durant plusieurs heures, elle est ensuite transvasée dans le réacteur de Taylor-Couette. L'ensemble est alors connecté via l'utilisation de flexibles au granulomètre laser (Mastersizer2000) et à une pompe péristaltique comme présenté au Chapitre II :1.5. Chaque mesure démarre par la réalisation d'un « blanc » qui permettra par la suite, par soustraction de l'intensité diffusée par la phase continue, de réaliser la mesure de la distribution de taille des agrégats. Une fois que la vitesse de rotation du cylindre interne du réacteur ainsi que le débit de la pompe ont été fixés, une quantité de particules de latex de diamètre 0,2 μm correspondant à une fraction volumique de 3,5 10⁻⁵ est alors injectée dans le réacteur. Des mesures sont effectuées toutes les 20 secondes

pendant environ 13 minutes au début de chaque étape et durant 2 minutes à la fin pour un taux de cisaillement donné. Entre chaque série de mesure, la pompe péristaltique est arrêtée, les flexibles déconnectés de la cellule de mesure du granulomètre laser qui est alors nettoyée avec de l'eau déminéralisée. Ces nettoyages fréquents de la cellule préviennent les phénomènes d'encrassement qui pourraient fausser les mesures par la suite. Ces interventions ne perturbent pas le séquençage hydrodynamique car ils n'impliquent que la déconnexion des flexibles. Les séries de mesure effectuées en ligne permettent finalement d'accéder aux distributions volumiques des tailles des agrégats durant chaque étape du séquençage et d'un taux de cisaillement à l'autre. Des mesures ex situ sont également effectuées grâce à un système automatisé de caractérisation des particules : le MorphologiG3, présenté précédemment (Chapitre II :3). Les propriétés de forme des agrégats ont été mesurées à la fin de chacune des étapes du séquençage. Pour cela, à la fin de chaque étape, un échantillon de la suspension a été précautionneusement prélevé à l'aide d'une pipette grâce à une ouverture dans la partie supérieure du réacteur. L'échantillon est ensuite placé délicatement entre deux plaques de verre séparées par un joint, ce qui réduit les risques de déformation ou de fragmentation des agrégats et ainsi de biaiser les résultats d'analyse d'images. L'échantillon est alors scanné et des images numériques sont sauvegardées pour chaque agrégat. Toutes les mesures ont été réalisées sur une surface bien définie des plaques d'environ 30 cm² et jusqu'à 75 000 agrégats ont été mesurés. Une fois la totalité de la surface définie balayée par le microscope ou le nombre maximal d'agrégats (75 000) atteint, la mesure s'arrête. Pour chaque agrégat, le logiciel mesure ou calcule un certain nombre de paramètres de taille ou de forme.

3. Floculation de particules de latex en réacteur de Taylor-Couette avec ajout de NaCl

3.1 Répétabilité

Toutes les expériences ont été réalisées au moins deux fois, de façon à s'assurer de la répétabilité des résultats. La Figure III-2 présente les évolutions volumiques du CED à l'état stationnaire en taille à la fin des étapes B1 et A2 conduites respectivement à $HSR= 350 \text{ s}^{-1}$ et $LSR= 34 \text{ s}^{-1}$. Quelle que soit l'étape considérée les distributions se superposent ce qui confirme la répétabilité des expériences.

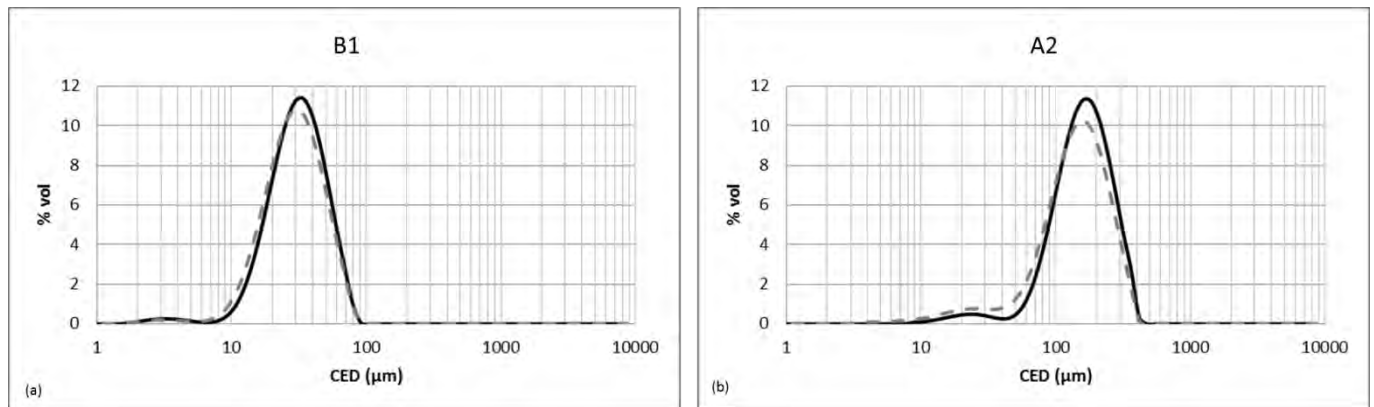


Figure III-2 : Reproductibilité en taille à la fin des étapes B1 (a) et A2 (b) à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$

La Figure III-3 présente les évolutions surfaciques en circularité et convexité à la fin de l'étape A3 du séquençage pour un taux de cisaillement faible de 34 s^{-1} . Les écarts entre les distributions sont faibles et restent inférieurs à l'écart entre deux classes de circularité ou de convexité.

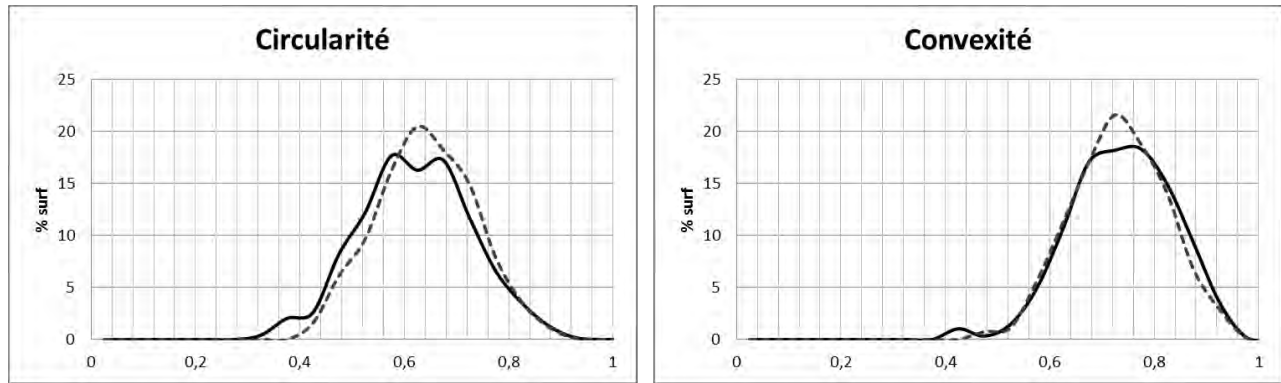


Figure III-3 : Reproductibilité des distributions de circularité et de convexité à la fin de l'étape A3 à $LSR=34\text{ s}^{-1}$

Ces vérifications ont été effectuées pour chaque valeur du taux de cisaillement, à chaque étape du séquençage que ce soit pour la taille ou la forme des agrégats. Des résultats similaires ont systématiquement été obtenus. La répétabilité des expériences a donc été jugée satisfaisante.

3.2 Pour des conditions hydrodynamiques séquencées fixées :

3.2.1 Evolution des distributions volumiques au cours du temps

Les distributions volumiques en taille obtenues par diffraction laser durant les expériences d'agrégation séquencée avec pour taux de cisaillement faible $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et pour taux de cisaillement fort $HSR=350\text{ s}^{-1}$ sont présentées dans la Figure III-4.

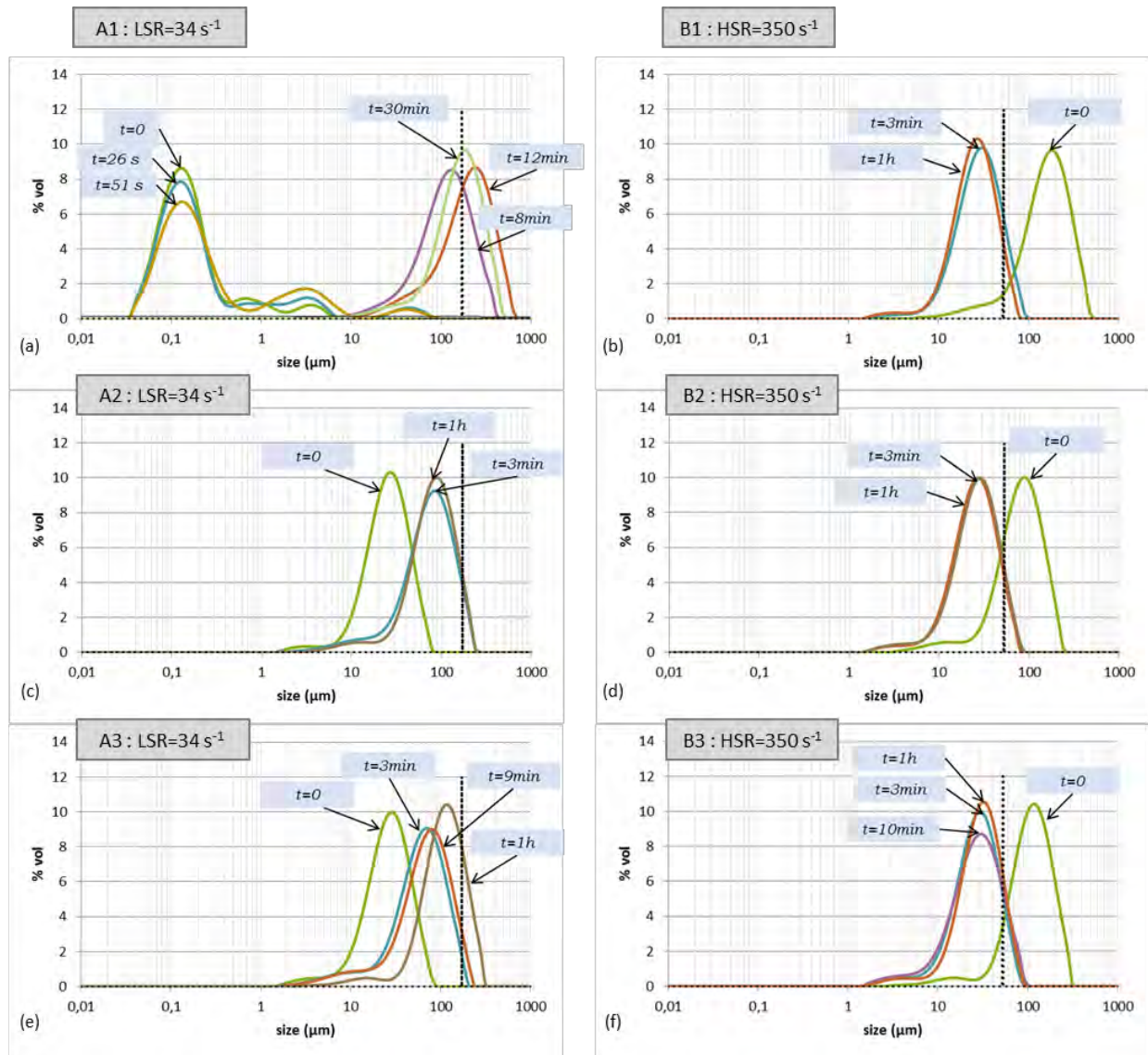


Figure III-4 : Evolution des distributions volumiques en taille durant chaque étape du séquençage

La Figure III-4 rassemble les évolutions des distributions volumiques en taille des agrégats durant les étapes du séquençage réalisées à faible taux de cisaillement (Figure III-4 a, c, e) et à fort taux de cisaillement (Figure III-4 b, d, f). Les lignes verticales représentent la valeur de la micro échelle de Kolmogorov au taux de cisaillement considéré. Pour chaque étape, plusieurs distributions sont données à différents instants de l'expérience. Ce suivi en ligne permet de voir l'évolution en taille des agrégats au cours du temps et d'une étape (donc d'un taux de cisaillement) à l'autre. A la fin de chaque étape, quel que soit le taux de cisaillement étudié, un état stationnaire en termes de taille semble atteint.

Durant la première étape (A1, Figure III-4 a), la taille des agrégats augmente rapidement. Les distributions se décalent donc de plus en plus vers la droite au fur et à mesure de l'avancement de l'étape. La première distribution à gauche, est obtenue seulement quelques secondes après l'ajout des particules de latex dans le réacteur et le début de l'expérience. Par la présence d'un pic dont le mode se situe autour de $0,2 \mu\text{m}$ elle souligne la présence lors des premiers instants d'une majorité de particules primaires. Par la suite, des agrégats se forment progressivement et croissent jusqu'à atteindre un état stationnaire.

A la fin de la première étape le mode des distributions est proche de la valeur de la micro échelle de Kolmogorov $\langle \eta \rangle$ basée sur la dissipation moyenne de l'énergie cinétique (soit $170 \mu\text{m}$ pour un taux de cisaillement de 34 s^{-1}). Il est représenté par une ligne noire sur les graphiques de la Figure III-4. Contrairement à l'étape A1, à la fin des étapes suivantes le mode est généralement inférieur à la valeur de la micro échelle de Kolmogorov. La présence de zones où la dissipation est plus élevée et pouvant ainsi calibrer la taille des floccs, peut expliquer l'existence de modes inférieurs à la micro échelle de Kolmogorov. A l'inverse, la présence de zones à l'intérieur desquelles la dissipation est plus faible rend possible la formation d'agrégats plus grands que la micro échelle de Kolmogorov (Xiao et al., 2011).

Durant la deuxième étape du séquençage (B1, Figure III-4 b), un taux de cisaillement de 350 s^{-1} est appliqué. La taille des agrégats décroît alors ; le phénomène principalement en jeu du fait des fortes valeurs de taux de cisaillement étant la rupture. A la fin de cette deuxième étape, de plus petits agrégats que dans la première étape sont alors obtenus.

Par la suite, lors des étapes A2 à B3, les mêmes processus se répètent. Durant les étapes effectuées à faible taux de cisaillement (Figure III-4 c, e) une augmentation de la taille des agrégats est notée, tandis qu'une diminution est remarquée lors des étapes réalisées à fort taux de cisaillement (Figure III-4 d, f).

Par ailleurs, quelle que soit l'étape considérée, les distributions obtenues sont bimodales. En effet, sur l'ensemble des distributions, deux populations distinctes sont observées : une population de petits agrégats d'un diamètre de seulement quelques micromètres, et une population de gros agrégats dont le mode dépend à la fois de l'étape considérée et de l'hydrodynamique du réacteur de Taylor-Couette, en particulier du fait de la présence de zones à

fortes contraintes. Il a de plus été remarqué que l'étalement des distributions reste similaire tout au long des expériences.

Si les résultats présentés ici ont été obtenus avec pour faible taux de cisaillement $LSR=34\text{ s}^{-1}$, des résultats similaires ont été obtenus à $LSR=65\text{ s}^{-1}$ et $LSR=112\text{ s}^{-1}$. La seule différence réside dans la diminution de l'amplitude des variations de taille entre les faibles et fortes valeurs de taux de cisaillement lorsque les expériences sont réalisées avec des taux de cisaillement faible (LSR) plus élevés.

3.2.2 Comparaison des distributions en taille aux différentes étapes du séquençage

La Figure III-5 compare les distributions volumiques en taille obtenues à l'état stationnaire à la fin des étapes conduites pour des valeurs du taux de cisaillement faible ($LSR=34\text{ s}^{-1}$) qui engendrent principalement un phénomène d'agrégation.

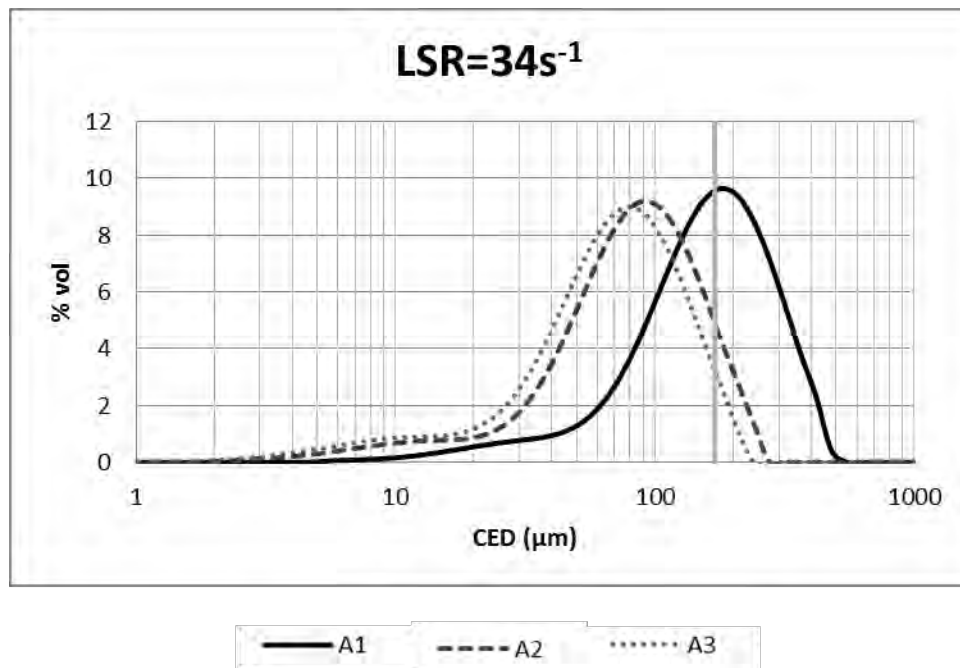


Figure III-5 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage à $LSR=34\text{ s}^{-1}$

On observe ici sur la Figure III-5 une diminution significative de la taille des agrégats entre la première étape à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ (A1) et les deux suivantes réalisées avec la même valeur de taux de cisaillement (étapes A2 et A3). Entre l'étape A1 et l'étape A2 la diminution est significative avec un passage du mode d'environ $170\text{ }\mu\text{m}$ à moins de $100\text{ }\mu\text{m}$. Entre les étapes A2 et A3, les distributions volumiques des agrégats restent relativement similaires. Le même type de résultats a été obtenu pour des valeurs du taux de cisaillement de 65 et 112 s^{-1} caractérisés par une diminution de la taille des agrégats après plusieurs étapes conduites à faible taux de cisaillement. Les distributions obtenues à la fin des étapes A1, A2 et A3 pour ces deux valeurs du taux de cisaillement sont présentées respectivement en Figure III-6 et Figure III-7.

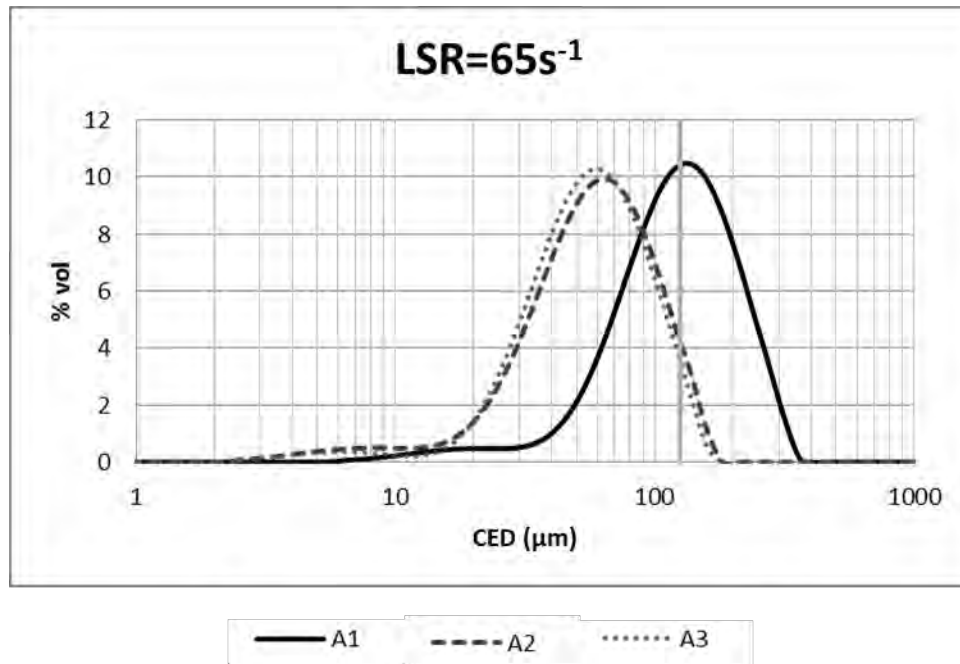


Figure III-6 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage à $LSR=65\text{ s}^{-1}$

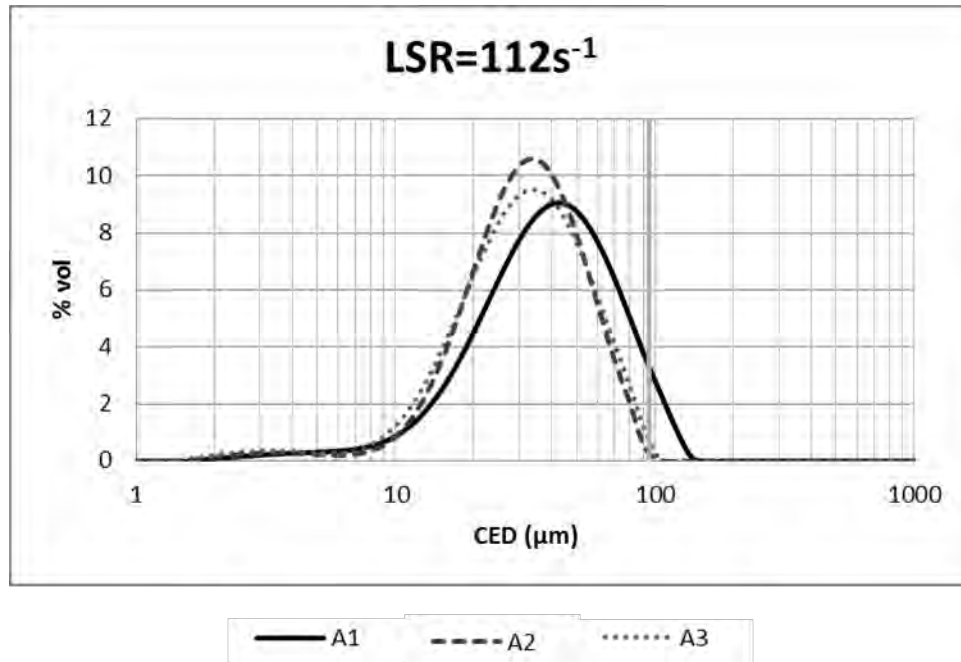


Figure III-7 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage à $LSR=112\text{ s}^{-1}$

La seule différence observée réside dans les valeurs prises par les agrégats en termes de taille. Les modes des distributions observés à faible taux de cisaillement présentent des valeurs plus élevées que ceux obtenus à fort taux de cisaillement. De plus, l'écart observé entre les distributions observées après la première étape à faible taux de cisaillement et les deux suivantes se restreint avec une augmentation de G .

Des résultats similaires avaient été obtenus au préalable en cuve agitée par plusieurs auteurs (Denis Bouyer et al., 2005), (Soos et al., 2008), (Coufort et al., 2005), (Solomentseva et al., 2007), (Verney et al., 2011), (Keyvani and Strom, 2014) ainsi qu'en réacteur de Taylor-Couette (Xiao et al., 2011), (Solomentseva et al., 2007).

La Figure III-8 présente les distributions volumiques en taille des agrégats obtenues à l'état stationnaire après les étapes conduites aux valeurs de taux de cisaillement élevées ($HSR=350\text{ s}^{-1}$). Des distributions similaires ont été obtenues pour l'ensemble des étapes à fort taux de cisaillement et ce quelle que soit la distribution obtenue à la fin de l'étape précédente. De tels taux de cisaillement favorisent donc la rupture des flocs déjà formés et conduisent de ce fait à la calibration des distributions en taille. Sur la Figure III-9 et la Figure III-10 sont tracées les

distributions volumiques en taille des agrégats après chacune des étapes à $HSR=350\text{ s}^{-1}$ pour des valeurs de faible taux de cisaillement respectivement de 65 s^{-1} et 112 s^{-1} . Les observations sont ici identiques à celles faites précédemment. Peu de différences sont observées entre les distributions pour les différentes étapes à fort taux de cisaillement.

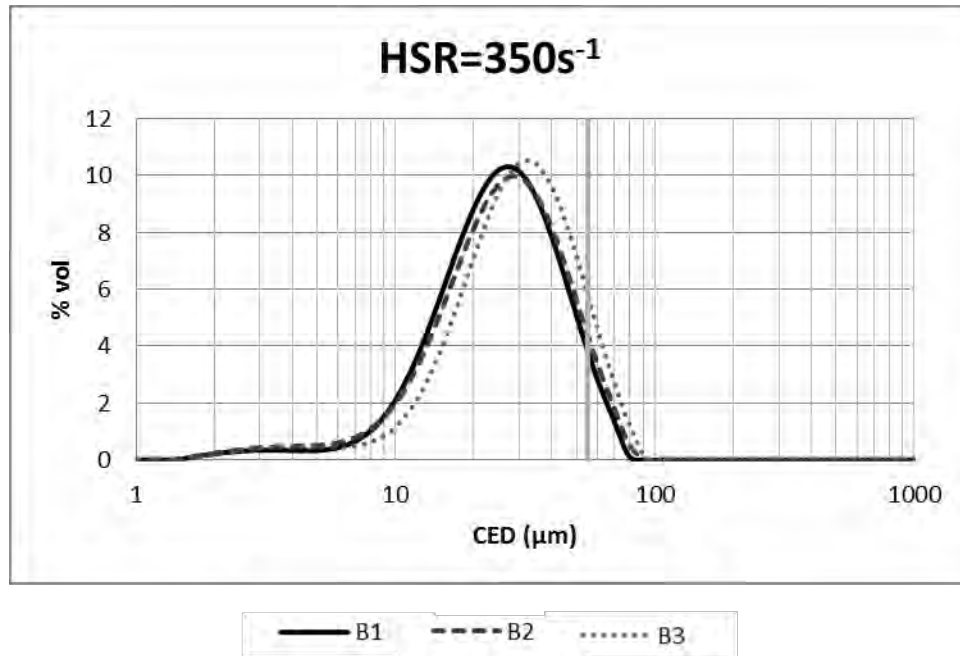


Figure III-8 : Comparaison des distributions volumiques en taille après chaque étape du séquençage conduite à $HSR=350\text{ s}^{-1}$, (avec $LSR=34\text{ s}^{-1}$)

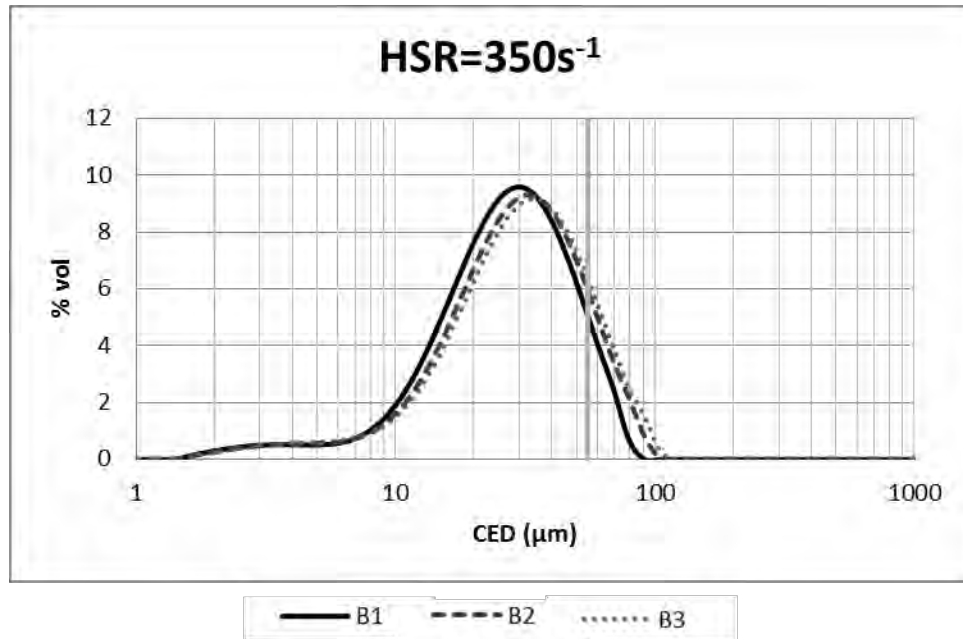


Figure III-9 : Comparaison des distributions volumiques en taille après chaque étape du séquençage conduite à HSR=350 s⁻¹, (avec LSR=65 s⁻¹)

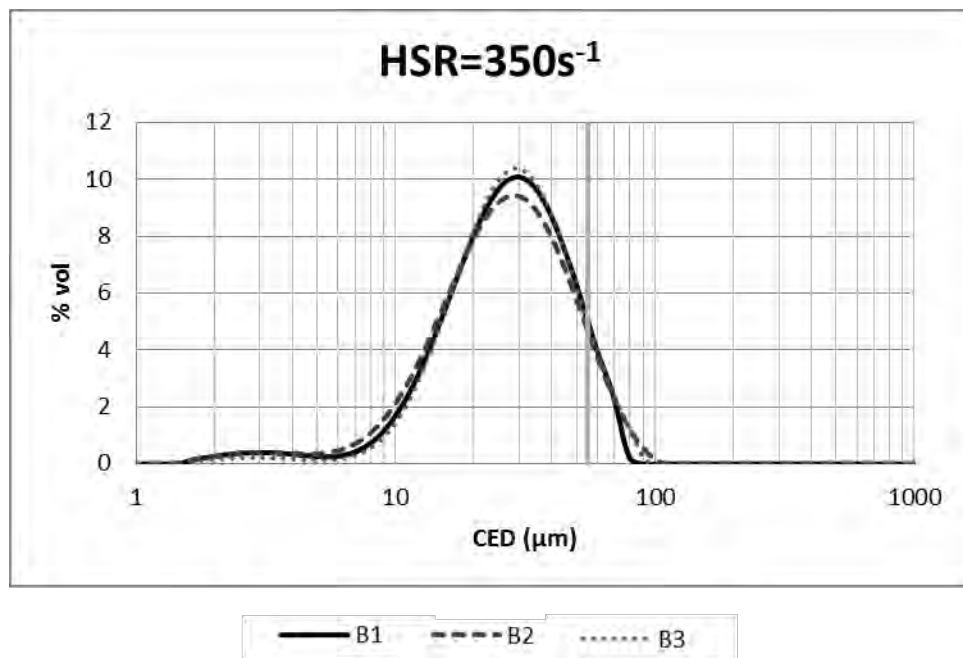


Figure III-10 : Comparaison des distributions volumiques en taille après chaque étape du séquençage conduite à HSR=350 s⁻¹, (avec LSR=112 s⁻¹)

3.2.3 Comparaison des paramètres morphologiques aux différentes étapes

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus par analyse d'images pour une expérience réalisée en agrégation séquencée, selon le protocole illustré sur la Figure III-1, avec pour valeur du taux de cisaillement faible $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$ pour les étapes réalisées à fort taux de cisaillement.

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, le MorphologiG3 permet l'obtention de nombreux paramètres morphologiques par image d'agrégat. Une étude des distributions surfaciques de quatre de ces paramètres : la circularité, la convexité, la solidité et l'élongation a été réalisée entre les étapes A2 et B2 conduites respectivement à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$. Les résultats des comparaisons de ces distributions sont proposés en Figure III-11.

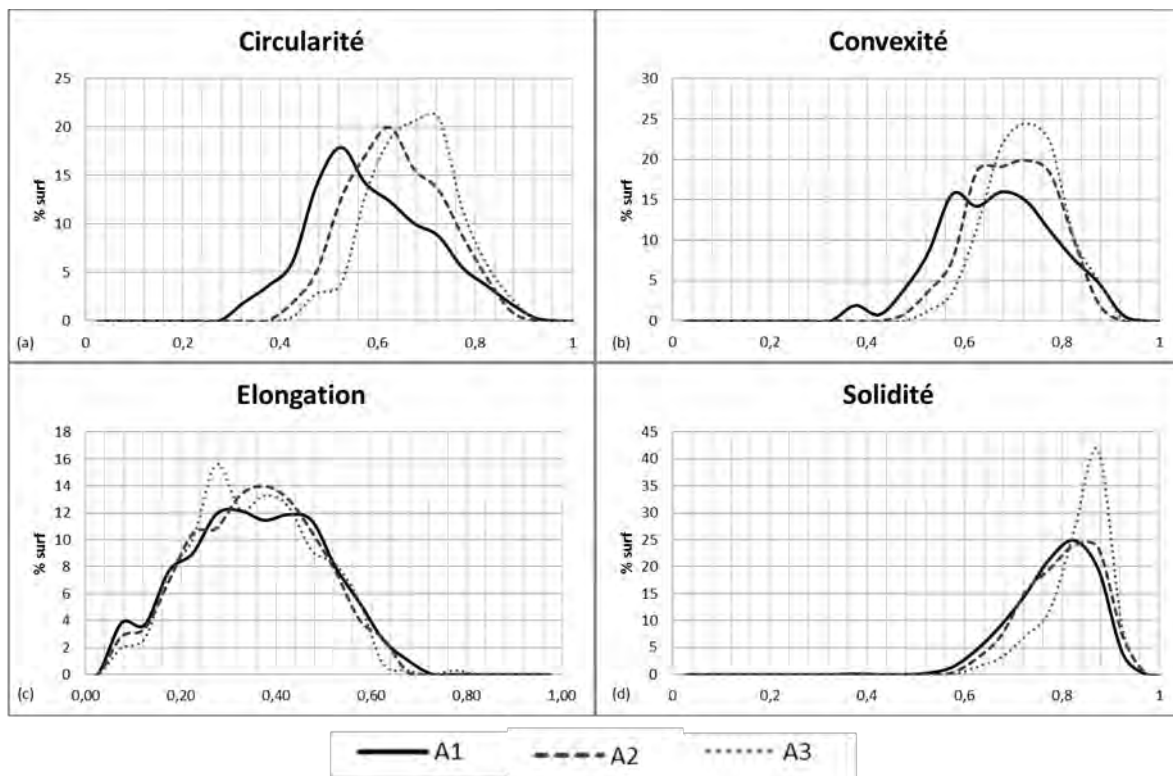


Figure III-11 : Comparaison des distributions surfaciques de la circularité (a), convexité (b), élongation (c) et solidité (d) aux étapes A1, A2 et A3 à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$

La Figure III-11 (a) révèle une distribution de circularité en fin d'étape très large, s'étalant de 0,24 à 0,98 avec un mode à 0,52. Ce résultat suggère la présence d'agrégats à la fois très sphériques

(circularité proche de 1) et d'autres plutôt allongés ou de forme irrégulière (valeurs de circularité plus proche de 0,2) comme expliqué au Chapitre II :3 Au cours du séquençage, lors des étapes à faible taux de cisaillement, la largeur de la distribution diminue à partir de l'étape A2 et reste constante par la suite. Toutefois, entre les étapes A2 et A3, la distribution se décale légèrement vers la droite, laissant penser que les agrégats formés ont en moyenne des morphologies de moins en moins irrégulières.

La Figure III-11 (b) révèle une augmentation de la convexité au cours des phases d'agitation lente. La distribution en surface de la première étape est très large (comme c'était le cas pour la circularité) faisant apparaître la présence de quelques particules ayant une forte rugosité de surface du fait de valeurs de convexité peu élevées. On constate qu'aucune particule n'a de surface parfaitement lisse. Dans le cas de la première étape (A1) la distribution en surface est large, indiquant ainsi que la population de grosses particules est répartie de façon homogène en termes de convexité dont les valeurs sont comprises entre 0,4 et 0,9 environ. Les agrégats ont donc des bordures très irrégulières. Au cours du séquençage la distribution de convexité s'affine et son mode évolue vers des valeurs plus élevées. Lors de la troisième étape à faible taux de cisaillement (A3), 25% des agrégats en surface ont une convexité de 0,7. Contrairement à la circularité et la convexité, l'élongation des agrégats (Figure III-11 (c)) reste quasiment identique d'une étape à l'autre. Les valeurs sont globalement comprises entre 0,05 et 0,7 donc une gamme de variation relativement étalée qui suggère que les floes ont des formes quelconques. Certains agrégats ont une forme proche de la sphère mais la majorité des floes ont des formes globales moins isotropes sans pour autant être très allongés. Ce résultat a été retrouvé pour quasiment toutes les distributions surfaciques, quelle que soient les étapes et/ou les conditions hydrodynamiques fixées. Pour cette raison l'examen de ce paramètre morphologique n'a pas été considéré par la suite.

De même, la distribution en surface de la solidité (Figure III-11 d) évolue peu au cours des différentes étapes. Les valeurs de la solidité sont globalement comprises entre 0,6 et 1, ce qui suggère que les floes présentent peu de larges concavités ; la surface de la silhouette des floes est proche de la surface de leur enveloppe convexe. Ce résultat a également été retrouvé pour les différentes conditions hydrodynamiques. La solidité est donc dans ce cas d'étude un paramètre

qui semble peu significatif, notamment par comparaison avec la convexité, et ne sera pas présenté dans la suite de ce document.

Par ailleurs, un premier examen des paramètres « circularité » et « convexité » a montré que ces deux grandeurs changent au cours des étapes de manière assez similaire (Figure III-11 a et Figure III-11 b) mais les informations sur la forme des floccs fournies par ces deux grandeurs sont différentes. Rappelons que la convexité est sensible à la présence de concavités à faible échelle à la surface des agrégats, alors que la circularité est sensible à la forme globale des objets et la rugosité de surface. Aussi, à ce stade de l'étude, nous conserverons ces deux paramètres morphologiques pour l'analyse des résultats.

Les distributions en surface de la circularité et de la convexité après les étapes à fort taux de cisaillement pour la même expérience sont présentées sur la Figure III-12 ($HSR=350\text{ s}^{-1}$).

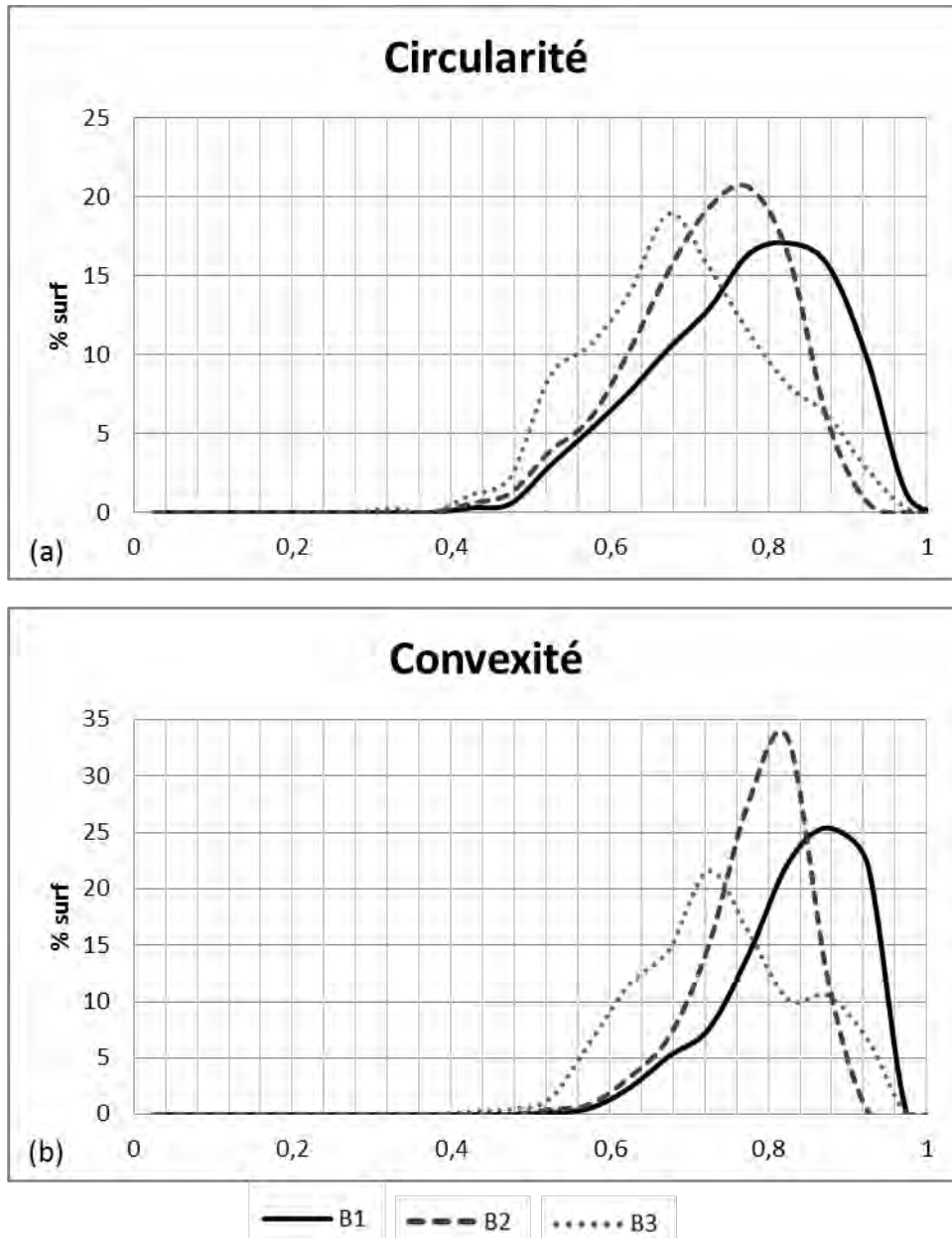


Figure III-12 : Comparaison des distributions en surface des paramètres morphologiques entre les différentes étapes du séquençage ($HSR=350\text{ s}^{-1}$ (circularité (a) et convexité (b)) ($LSR = 34\text{ s}^{-1}$)

Sur la Figure III-12 (a) l'évolution des distributions en circularité lors des étapes effectuées à fort taux de cisaillement est tout à fait différente des phases à faible taux de cisaillement. En effet, si la largeur de la distribution évolue relativement peu, le mode de la distribution diminue au cours du temps. Les agrégats formés durant ces phases sont donc de moins en moins circulaires au cours du séquençage, c'est-à-dire de plus en plus irréguliers.

Sur la Figure III-12 (b), à l'instar de la circularité, la convexité tend à diminuer au cours des étapes d'agitation rapide. La première étape à $HSR=350\text{ s}^{-1}$ donne naissance ou produit des agrégats dont la convexité est proche de 0,9, leur contour est plutôt lisse. Au fur et à mesure des cycles d'agrégation-rupture la distribution tend à s'élargir. La palette de « formes » en termes de convexité évolue donc et les agrégats, bien que soumis à une contrainte hydrodynamique forte, conservent bien une certaine irrégularité de surface.

Durant les phases d'agitation lente à $LSR=65\text{ s}^{-1}$ (Figure III-13), la circularité et la convexité évoluent de façon analogue aux expériences effectuées à $LSR=34\text{ s}^{-1}$. En revanche, pour l'expérience réalisée à $LSR=112\text{ s}^{-1}$ (Figure III-14) il est possible de constater que les distributions en forme, que ce soit pour la circularité ou la convexité, n'évoluent plus après la deuxième phase d'agitation rapide. Il semble donc que la forme des agrégats n'évolue plus entre les étapes A2 et A3. Cette observation est très certainement liée aux distributions obtenues lors des phases d'agitation rapide. Si lorsque $LSR=34\text{ s}^{-1}$ on constatait une évolution de la circularité ou de la convexité lors des étapes à $HSR=350\text{ s}^{-1}$, les expériences réalisées à $LSR=65\text{ s}^{-1}$ et $LSR=112\text{ s}^{-1}$ montrent que les distributions en surface de ces deux paramètres morphologiques n'évoluent pas au cours du séquençage, laissant supposer que les contraintes hydrodynamiques calibrent non seulement la taille mais peut être aussi la forme des agrégats.

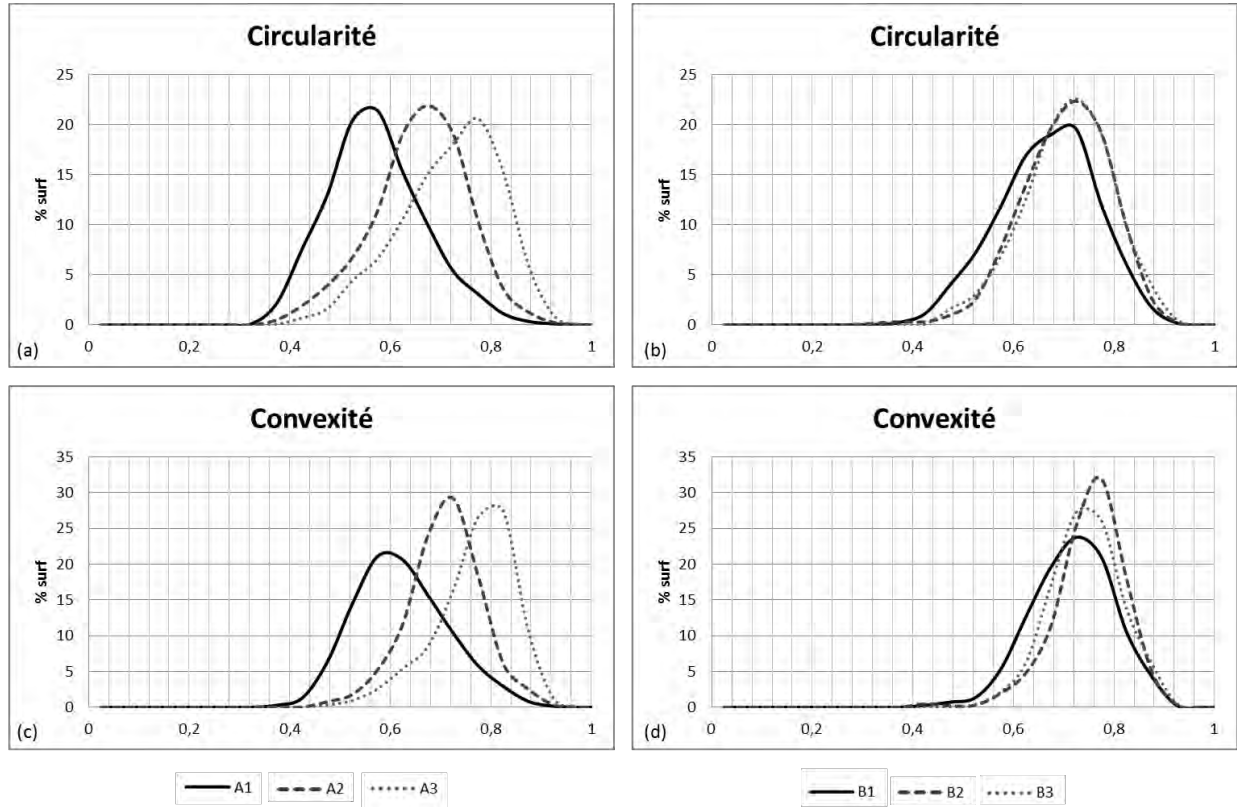


Figure III-13 : Comparaison des distributions en surface des paramètres morphologiques entre les différentes étapes du séquençage (LSR=65 s⁻¹ (a, c) and HSR=350 s⁻¹ (b, d))

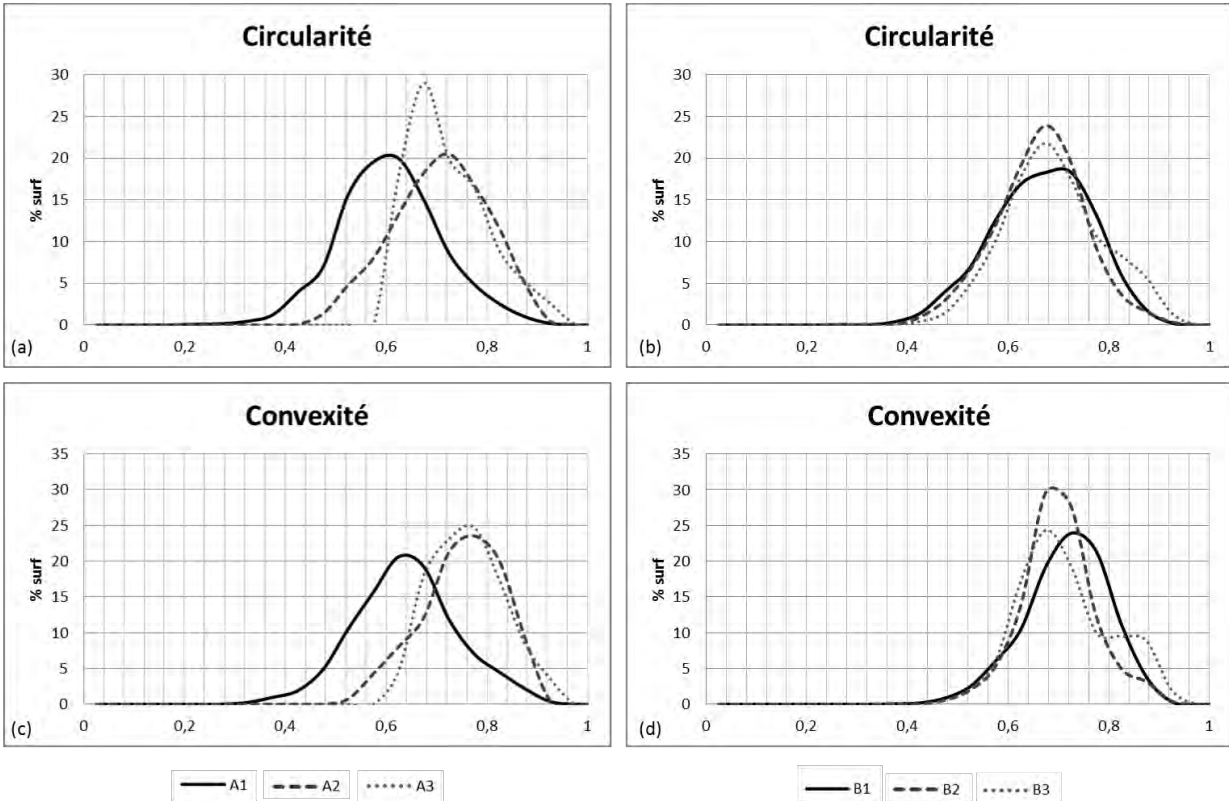


Figure III-14 : Comparaison des distributions en surface des paramètres morphologiques entre les différentes étapes du séquençage (LSR=112 s⁻¹ (a, c) and HSR=350 s⁻¹ (b, d))

Les figures précédentes (Figure III-11 à Figure III-14) présentaient de façon séparée l'évolution des distributions en termes de forme pour les étapes à faible taux de cisaillement et celles à fort taux de cisaillement. La Figure III-15 et la Figure III-16 rassemblent quant à elles sur un même graphique les résultats obtenus pour les 6 étapes du séquençage respectivement sur la circularité et a convexité. Dans le cas où le taux de cisaillement faible vaut LSR=34 s⁻¹, une évolution particulière des distributions de la circularité peut être notée. En effet, si lors de l'étape A1 les agrégats ont une circularité faible, l'étape à fort taux de cisaillement qui suit (HSR=350 s⁻¹, B1) décale fortement la distribution vers des circularités élevées. Les floes sont alors grandement impactés par les contraintes de cisaillement et deviennent de plus en plus circulaires. L'étape à faible taux de cisaillement suivante (étape A2), permet de par les phénomènes d'agrégation qui s'y déroulent, d'obtenir des agrégats à la forme plus complexe, moins sphérique que lors de

l'étape 2 ($HSR=350\text{ s}^{-1}$) mais également moins circulaires que ceux qui avaient été obtenus suite à la première phase d'agrégation (étape A1).

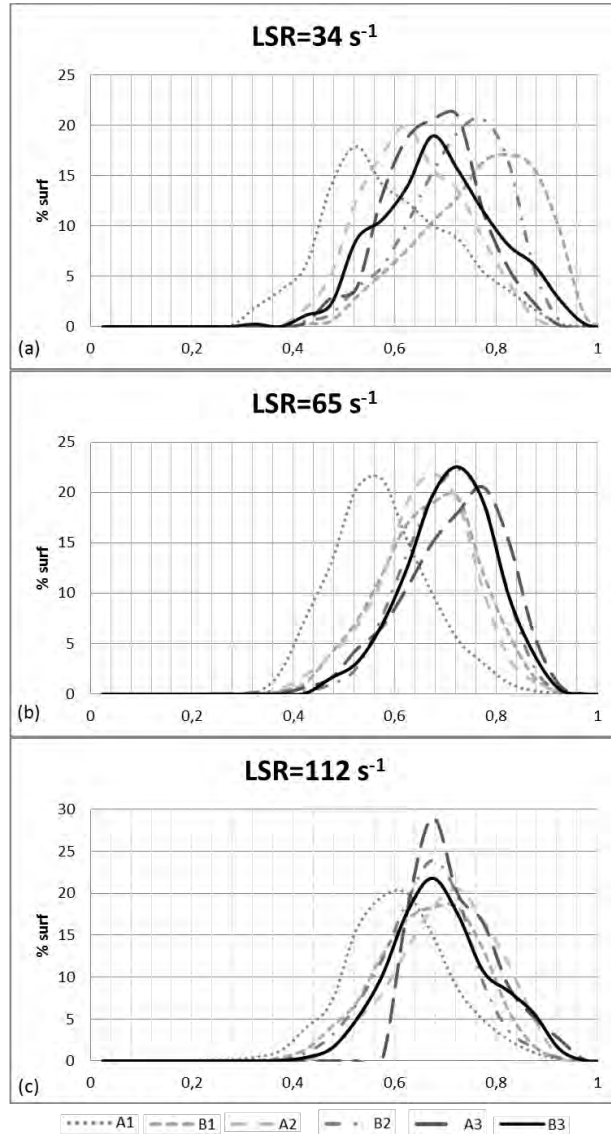


Figure III-15 : Comparaison des distributions en surface de la circularité après chaque étape du séquençage pour différents taux de cisaillement ($LSR=34\text{ s}^{-1}$ (a), $LSR=65\text{ s}^{-1}$ (b) et $LSR=112\text{ s}^{-1}$ (c))

Il apparait ici que les distributions de circularité oscillent autour d'une distribution finale, à l'équilibre entre deux passages du taux de cisaillement d'une valeur faible ($LSR=34, 65$ ou 112 s^{-1}) vers la valeur élevée ($HSR=350\text{ s}^{-1}$). Ainsi pour les faibles valeurs de LSR, les distributions seront situées plus à gauche que celles obtenues après une étape effectuée à $HSR=350\text{ s}^{-1}$. Cet effet de balancier s'atténue d'une étape à l'autre pour évoluer vers ce qui semble être une distribution

stable. En effet, les résultats obtenus à la fin des étapes A3 et B3 donnent des distributions très similaires. La morphologie des agrégats en termes de circularité semble donc être dépendante du numéro de l'étape à laquelle l'échantillon a été prélevé. La seconde étape à fort taux de cisaillement (étape B2), au cours de laquelle les phénomènes de rupture sont prépondérants produit des agrégats plus circulaires et réguliers que ceux de l'étape A2 mais moins que ceux de la précédente étape de rupture (étape B1). Les distributions en forme des étapes A3 et B3, respectivement d'agglomération (faible taux de cisaillement) et de rupture (fort taux de cisaillement) montrent quant à elles une évolution très minime. En effet, les distributions de ces deux dernières ont pratiquement le même mode et la même largeur. En résumé, il semble que les distributions de circularité oscillent au cours du séquençage pour finalement se stabiliser autour d'une distribution finale qui semble être indépendante de la contrainte hydrodynamique (c'est-à-dire de la valeur du taux de cisaillement faible appliqué). Les deux premières phases à faible taux de cisaillement (étapes A1 et 3 A2) produisent des agrégats ayant une circularité plus faible que ceux obtenus aux étapes A3 ou B3. A l'inverse, les deux premières phases à fort taux de cisaillement engendrent des agrégats ayant une circularité plus importante que ceux obtenus aux étapes A3 et B3.

Cet effet de balancier peut aussi être remarqué dans les résultats obtenus lorsque le taux de cisaillement faible considéré vaut $LSR=65\text{ s}^{-1}$, même si dans ce cas il est moins visible que pour $LSR=34\text{ s}^{-1}$.

Concernant le séquençage réalisé à $LSR=112\text{ s}^{-1}$, il est possible de constater que la distribution de circularité de la première étape du séquençage (étape A1) est plus largement décalée sur les faibles valeurs que pour les autres étapes pour lesquelles il ne semble pas y avoir d'évolution de la forme de la distribution au cours des différentes phases du séquençage, que les agrégats soient soumis à de fortes ou de faibles contraintes hydrodynamiques. Cette distribution finale en termes de forme semble donc être atteinte à l'étape A3 quand $LSR=34\text{ s}^{-1}$, à l'étape A2 quand $LSR=65\text{ s}^{-1}$ et enfin, à l'étape B1 pour $LSR=112\text{ s}^{-1}$.

La Figure III-16 présente les distributions en surface de la convexité obtenues après les 6 étapes de séquençage pour les 3 valeurs de taux de cisaillement considérées : 34, 65 et 112 s^{-1} (respectivement Figure III-16 a, b et c). On observe, comme avec la circularité, un effet de

balancier d'une étape à faible contrainte hydrodynamique à une à fort taux de cisaillement. Une nouvelle fois, l'état d'équilibre en termes de convexité est atteint plus rapidement lorsque de fortes valeurs de LSR sont utilisées durant les expériences. Les valeurs de convexité les plus faibles sont observées durant les premières étapes à faible taux de cisaillement et les plus élevées suite aux étapes à fort taux de cisaillement. Les étapes A3 et B3 présentent systématiquement des distributions en surface de la convexité similaires.

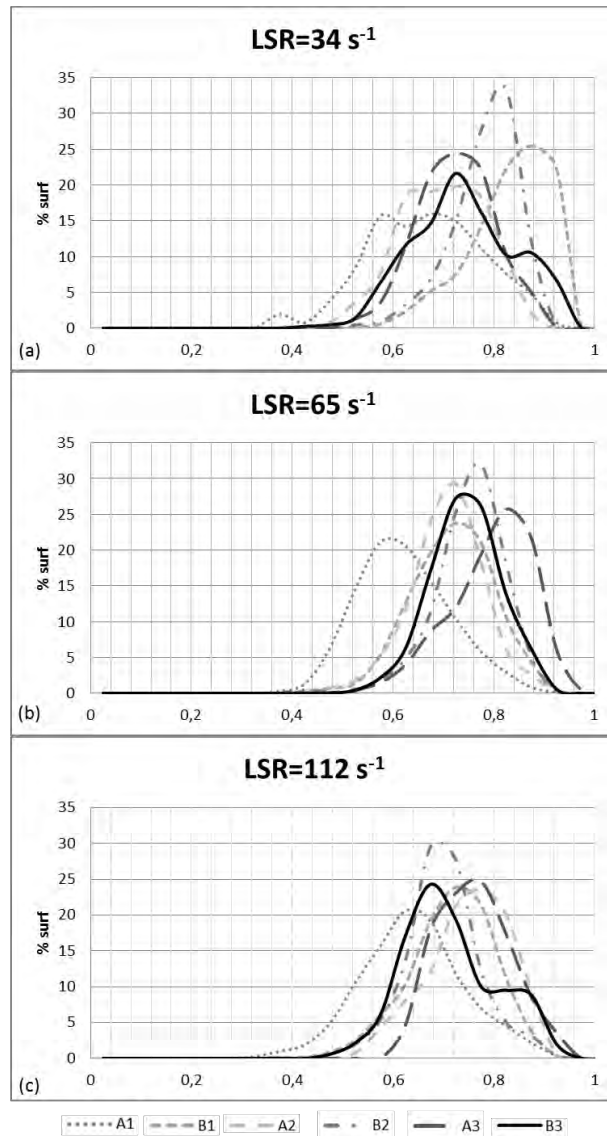


Figure III-16 : Comparaison des distributions en surface de la convexité après chaque étape du séquençage pour différents taux de cisaillement

3.3 Influence du taux de cisaillement sur les propriétés des agrégats

3.3.1 Influence sur la taille des agrégats

Dans la partie précédente les évolutions des distributions en taille et en forme ont été analysées de façon indépendante pour chaque taux de cisaillement faible. Nous allons à présent nous intéresser à l'influence du taux de cisaillement sur les différentes propriétés des agrégats.

Les graphiques présentés en Figure III-17 ont été obtenus par diffraction laser et donnent les distributions volumiques en taille des agrégats à l'équilibre, à la fin de chacune des étapes du séquençage, pour les trois taux de cisaillement faible considérés : 34, 65 et 112 s⁻¹ et le même taux de cisaillement élevé dans chaque cas (350 s⁻¹). Six graphiques sont ainsi proposés en Figure III-17 correspondant aux six étapes du séquençage.

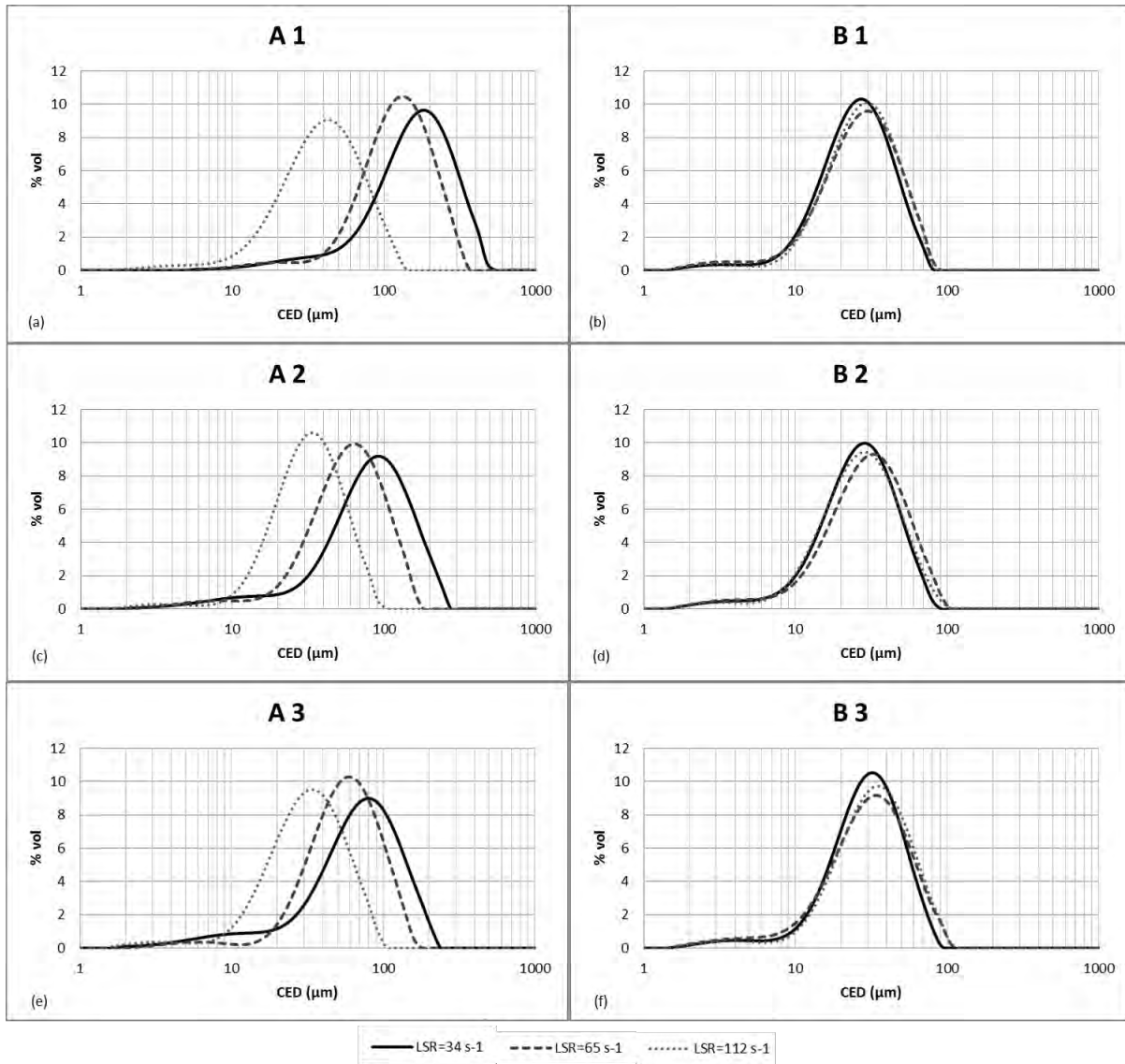


Figure III-17 : Comparaison des distributions volumiques en taille pour chaque étape aux différentes valeurs de taux de cisaillement (a, c, e : LSR=34, 65 et 112 s⁻¹), (b, d, f : HSR=350 s⁻¹)

Concernant les étapes A1, A2 et A3 (Figure III-17, a, c, e), correspondant aux étapes effectuées à faibles valeurs du taux de cisaillement, quelle que soit l'étape d'agitation lente considérée, une diminution significative de la taille des agrégats avec une augmentation du taux de cisaillement est notée. Il est important de noter que quel que soit le taux de cisaillement, approximativement la même quantité d'agrégats de diamètre compris entre 1 et 10 micromètres subsiste. Ce phénomène est particulièrement visible aux étapes A2 et A3 du séquençage (Figure III-17, c, e). La fréquence de collision étant plus élevée pour les agrégats

de grande taille et en supposant l'efficacité d'agrégation des agrégats en fin d'étapes B2 et B3 similaire du fait de l'obtention d'agrégats de tailles équivalentes durant ces étapes, les résultats expérimentaux révèlent l'apparition d'agrégats bien plus petits que ceux attendus. Le lien entre la taille des agrégats et le taux de cisaillement est cohérent avec les travaux de (François, 1987; Bache et al., 1999; Biggs and Lant, 2000; Bouyer et al., 2005; Wang et al., 2009). Lorsque le taux de cisaillement augmente, la fréquence d'agglomération augmente également car son expression est une fonction du taux de cisaillement (Wright et al., 1992). D'après l'assertion précédente, la taille des agrégats devrait donc augmenter avec le taux de cisaillement. Cependant, les résultats précédents montrent une évolution contraire. Deux raisons majeures peuvent expliquer cette observation. La première raison est liée à l'efficacité de collision. Cette dernière dépend à la fois du taux de cisaillement, de la taille et des propriétés de surface des particules en collision. La dépendance entre le taux de cisaillement et l'efficacité de collision a été étudiée expérimentalement par Higashitani et al. (1983) et Brunk et al. (1998) (Higashitani et al., 1983 ; Brunk et al., 1998) et l'efficacité de collision est fréquemment exprimée sous la forme :

$$\alpha = K_{eff} \cdot G^{-c} \quad \text{(III-1)}$$

En effet, de nombreuses études théoriques ou expérimentales (Zeichner and Schowalter, 1977 ; Feke and Schowalter, 1983 ; Melis et al., 1999) ont rapporté une dépendance plutôt faible de K_{eff} avec G . Cette dernière pourrait alors être considérée constante. La valeur de l'exposant de G , c prend généralement des valeurs comprises entre 0,11 et 0,23 (Ven and Hunter, 1977 ; Adachi et al., 1994; Soos et al., 2007). Dans notre cas, l'augmentation du taux de cisaillement conduit à une diminution de l'efficacité de collision. La seconde raison réside dans une augmentation de la fréquence de rupture qui est proportionnelle au taux de cisaillement :

$$B = K_1 \cdot G^{K_2} \quad (\text{III-2})$$

Où K_2 , est une constante strictement positive (Marchisio et al., 2006; Soos et al., 2007b; Wang et al., 2009). Par conséquent, lorsque le taux de cisaillement augmente, la probabilité pour que deux agrégats entrent en collision sera plus élevée mais leur collision sera moins efficace et les agrégats formés seront plus susceptibles de se rompre. Ainsi, la diminution de la taille des agrégats observée plus haut avec une augmentation du taux de cisaillement est due à la conjonction d'une plus faible efficacité de collision et de plus fortes contraintes hydrodynamiques.

La diminution en taille des agrégats observée avec une augmentation des contraintes hydrodynamiques (Figure III-17 a, c, e) est donc liée à une augmentation de la fréquence de rupture des agrégats. Ce résultat est couramment observé dans la littérature (Clark and Flora, 1991; Spicer et al., 1998; Kobayashi, 2004; Yu et al., 2011).

Concernant les étapes où interviennent majoritairement des phénomènes de rupture (Figure III-17, b, d, f), (conduites aux fortes valeurs du taux de cisaillement, $HSR=350 \text{ s}^{-1}$), aucune différence significative n'a été observée entre les distributions volumiques obtenues à l'état stationnaire pour chaque expérience, quelle que soit la vitesse de rotation imposée durant les étapes à faible contrainte hydrodynamique. Ces résultats permettent ainsi de conclure que les distributions volumiques en taille ne sont pas affectées par l'histoire de la suspension en termes de taux de cisaillement mais seulement par l'hydrodynamique dans le réacteur sur l'étape considérée. En d'autres termes, les distributions volumiques en taille des agrégats de latex obtenues après une étape de rupture sont indépendantes des distributions en taille observées durant les précédentes étapes du séquençage.

Le Tableau III-2 donne un récapitulatif des modes des distributions volumiques en taille des agrégats à l'état stationnaire à la fin de chacune des 6 étapes du séquençage pour les trois valeurs de taux de cisaillement faible considérées.

Tableau III-2 : Valeurs des modes des distributions volumiques en taille à la fin de chaque étape du séquençage à LSR= 34, 65 et 112 s⁻¹

	<i>Valeurs des modes des distributions volumiques en taille (μm)</i>					
	<i>A1</i>	<i>B1</i>	<i>A2</i>	<i>B2</i>	<i>A3</i>	<i>B3</i>
<i>LSR=34 s⁻¹</i>	182	30	91	30	80	30
<i>LSR=65 s⁻¹</i>	138	30	60	30	60	30
<i>LSR=112 s⁻¹</i>	43	30	35	30	35	30

Ces valeurs mettent en évidence l’obtention de modes de valeur équivalente lors des phases réalisées à forte valeur du taux de cisaillement (HSR=350 s⁻¹). Elles confirment également la légère diminution en taille des agrégats d’une phase à faible taux de cisaillement à l’autre. La diminution est d’autant plus marquée que la valeur prise par le taux de cisaillement est faible.

3.3.2 Influence sur la forme des agrégats

3.3.2.1 Comparaison des distributions en surface

Les résultats présentés sur la Figure III-18 ont été obtenus par analyse d’image au MorphologiG3 (Malvern Instruments). Il s’agit de la comparaison des distributions en surface de la circularité suite aux étapes A2, A3, B2 et B3 pour 3 taux de cisaillement faibles différents (LSR=34, 65 et 112 s⁻¹).

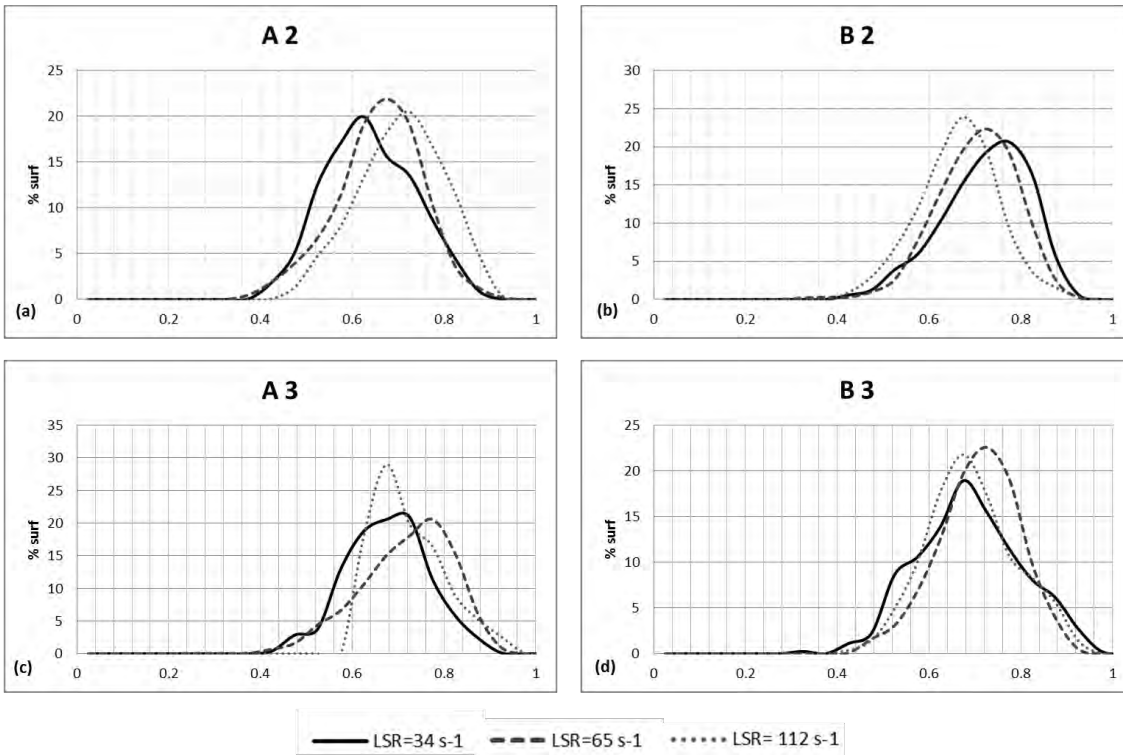


Figure III-18 : Comparaison des distributions en surface de la circularité après les étapes A2 et A3 (a, c) et B2 et B3 ((b, d) pour 3 taux de cisaillement faibles.

La Figure III-18 présente les distributions de circularité obtenues pour différentes valeurs du taux de cisaillement faible pour les étapes A2 à B3 du séquençage. Quelle que soit l'étape considérée, les distributions obtenues sont plutôt semblables, ce qui laisse suggérer que le taux de cisaillement ne joue pas un rôle majeur sur la distribution en circularité des agrégats. Ainsi, la morphologie des agrégats semble être moins sensible à l'hydrodynamique qu'à l'histoire de la suspension. En effet, les résultats précédents montrent que la morphologie (circularité et convexité) évolue au cours du séquençage pour se stabiliser autour d'une distribution finale et ce d'autant plus rapidement que le taux de cisaillement faible considéré est élevé. La Figure III-18 permet donc d'apporter la précision suivante : la forme de cette distribution finale est indépendante de l'hydrodynamique (c'est-à-dire des valeurs prises par les taux de cisaillement, faibles ou élevés).

3.3.2.2 Comparaison des distributions bi variables

Jusqu'à présent les résultats concernant la taille et la forme des agrégats ont été analysés de façon indépendante. Il est toutefois primordial d'arriver à relier ces deux paramètres. Pour cela, une analyse complémentaire est proposée ci-après sous la forme d'une représentation bidimensionnelle. Ce couplage taille-forme peut être réalisé au travers de l'expression de la circularité.

La Figure III-19 propose une comparaison couplée des résultats concernant la taille et la forme des agrégats. Rappelons que l'expression de la circularité est donnée par le ratio $\frac{2\sqrt{\pi \cdot Aire}}{Périmètre}$. Le numérateur de cette formule peut être exprimé en utilisant le diamètre équivalent à un cercle (CED) d'un agrégat d'une aire donnée et ainsi il est proportionnel à $\pi \cdot CED$. L'expression $2\sqrt{\pi \cdot Aire}$ est donc directement reliée à la taille des agrégats. Le périmètre qui exprime la présence d'irrégularités à la surface des agrégats peut être considéré comme caractéristique de la forme d'un agrégat. Sur la Figure III-19, l'axe des abscisses reporte les informations concernant la taille des agrégats ($2\sqrt{\pi \cdot Aire}$) tandis que l'axe des ordonnées contient les informations concernant la forme des agrégats (*Périmètre*). Selon cette représentation, la première bissectrice représentée par une ligne continue représente les iso valeurs de 1 pour la circularité. D'autres iso valeurs sont représentées par des traits en pointillés. Etant donné que les valeurs de circularité n'excèdent pas 1, seule la moitié supérieure de la surface du graphique est nécessaire au tracé des résultats obtenus pour une étape. A des fins de comparaison, les résultats obtenus à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ sont présentés dans la partie supérieure et ceux à $LSR=65 \text{ s}^{-1}$ dans la partie inférieure. Notons que la partie inférieure est placée en miroir par rapport à la première bissectrice pour faciliter la comparaison directe de ces deux résultats. Ainsi, pour des valeurs de $LSR=65 \text{ s}^{-1}$, le périmètre des agrégats est accessible sur l'axe horizontal tandis que $2\sqrt{\pi \cdot Aire}$ l'est sur l'axe vertical.

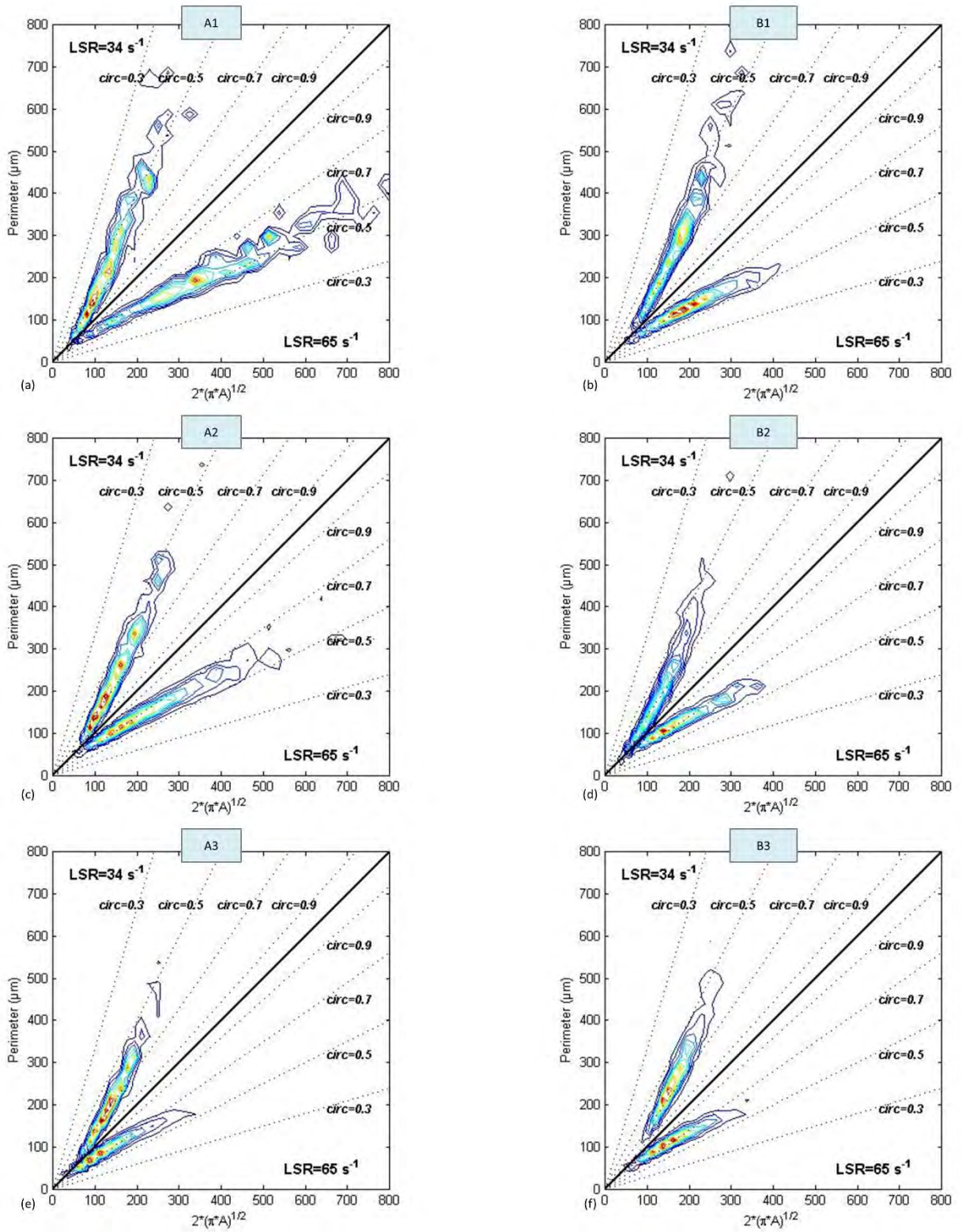


Figure III-19 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $LSR=65 \text{ s}^{-1}$

Quelle que soit l'étape considérée la circularité semble être corrélée au périmètre. Rappelons que ces paramètres sont représentatifs de la forme des floccs. Cependant, pour un agrégat de taille donnée, quelques disparités dans les valeurs de circularité sont révélées même si elles se présentent sur une gamme limitée. A titre d'exemple, pour une valeur de 200 μm en abscisse ($2\sqrt{\pi\text{Aire}}$), les valeurs prises par la circularité s'étendent approximativement de 0,5 à 0,7 (d'après les droites représentant les iso valeurs de la circularité situées de part et d'autre de chaque représentation bidimensionnelle). De même, plusieurs valeurs de circularité peuvent être obtenues pour une valeur donnée de périmètre choisie sur l'axe des ordonnées. En d'autres termes, les propriétés de taille et de forme des agrégats sont des variables indépendantes. Ces résultats conduisent à conclure que seules une représentation 2D ou une modélisation par bilan de population bi-dimensionnel pourront exprimer la complexité des propriétés morphologiques des agrégats et l'effet des contraintes hydrodynamiques sur leur évolution durant le procédé de floculation.

Par ailleurs, une symétrie des graphes bi dimensionnels par rapport à la première bissectrice est observée. Quel que soit le taux de cisaillement considéré il semblerait donc qu'à une valeur de taille donnée corresponde une même gamme de valeurs de circularité. Les seules différences observables à une étape donnée entre deux valeurs de taux de cisaillement faibles sont les tailles maximales prises par les agrégats et la densité de population. Cette dernière est fonction à la fois des agrégats caractérisés par analyse d'image (donc dépendant de la mise au point sur une partie de la population en suspension) et du taux de cisaillement qui, lorsqu'il prend de fortes valeurs, conduit à l'apparition d'une majorité de petits agrégats.

D'autres graphiques bi dimensionnels sont proposés en Figure III-20 qui donne une comparaison aux 6 étapes du séquençage des résultats obtenus à $\text{LSR}=34 \text{ s}^{-1}$ et $\text{LSR}=112 \text{ s}^{-1}$.

Dans la partie précédente il a été mis en évidence que des distributions volumiques en taille similaires étaient obtenues suite aux étapes à fort taux de cisaillement, indépendamment du taux de cisaillement faible utilisé lors de l'étape précédente et que la taille des agrégats était directement corrélée au taux de cisaillement comme présenté en Figure III-17. La comparaison des paramètres morphologiques a permis d'ajouter que bien que la formation d'agrégats soumis à un taux de cisaillement donné permette l'obtention de distributions en taille similaires, leur

morphologie peut rester très diverse suivant l'étape durant laquelle l'échantillon de suspension a été prélevé et analysé.

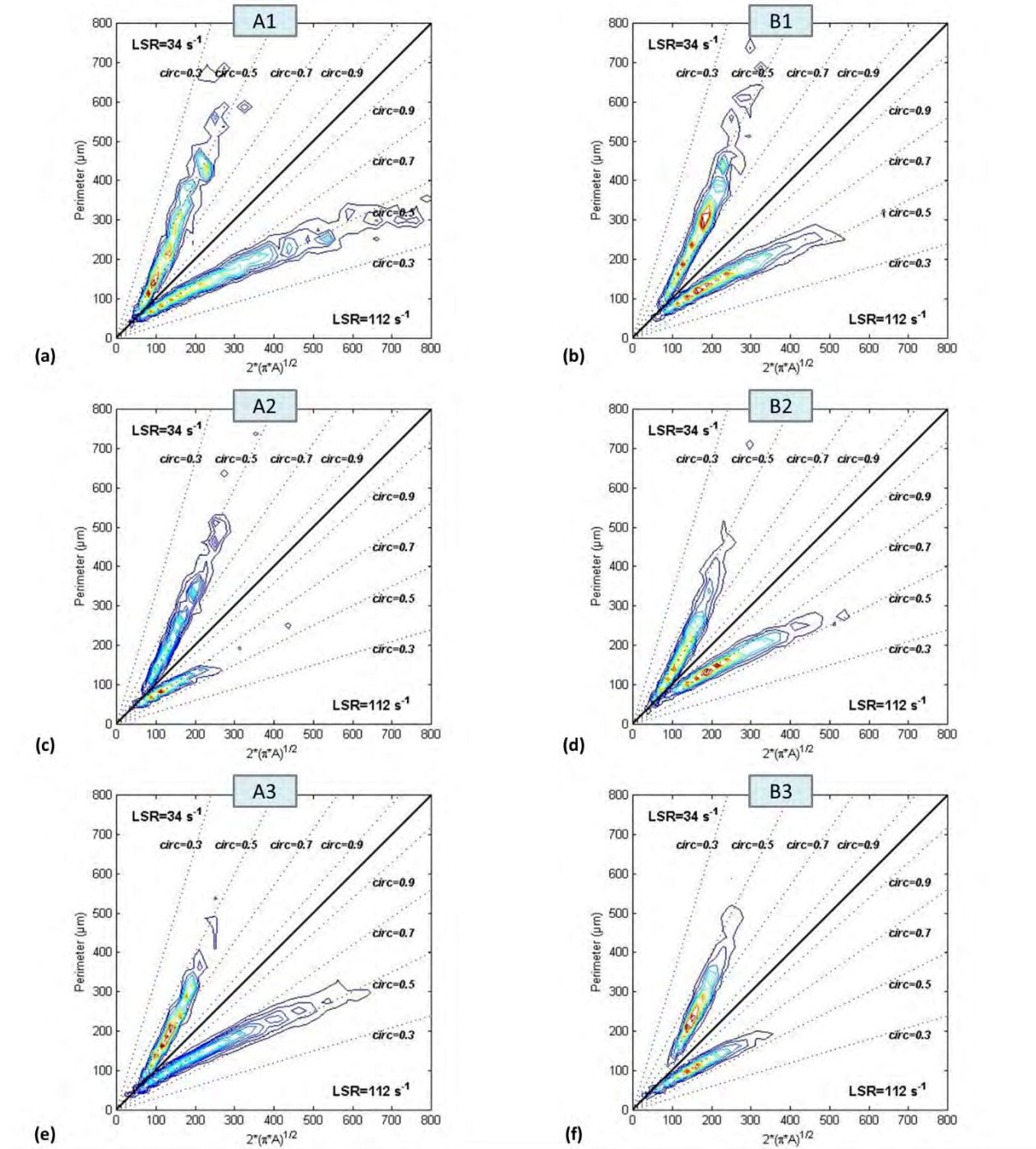


Figure III-20 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $LSR=112 \text{ s}^{-1}$

La Figure III-21 quant à elle donne une comparaison des convexités des agrégats à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et $LSR=65\text{ s}^{-1}$. Enfin, la Figure III-22 présente les résultats obtenus en termes de convexité à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et $LSR=112\text{ s}^{-1}$.

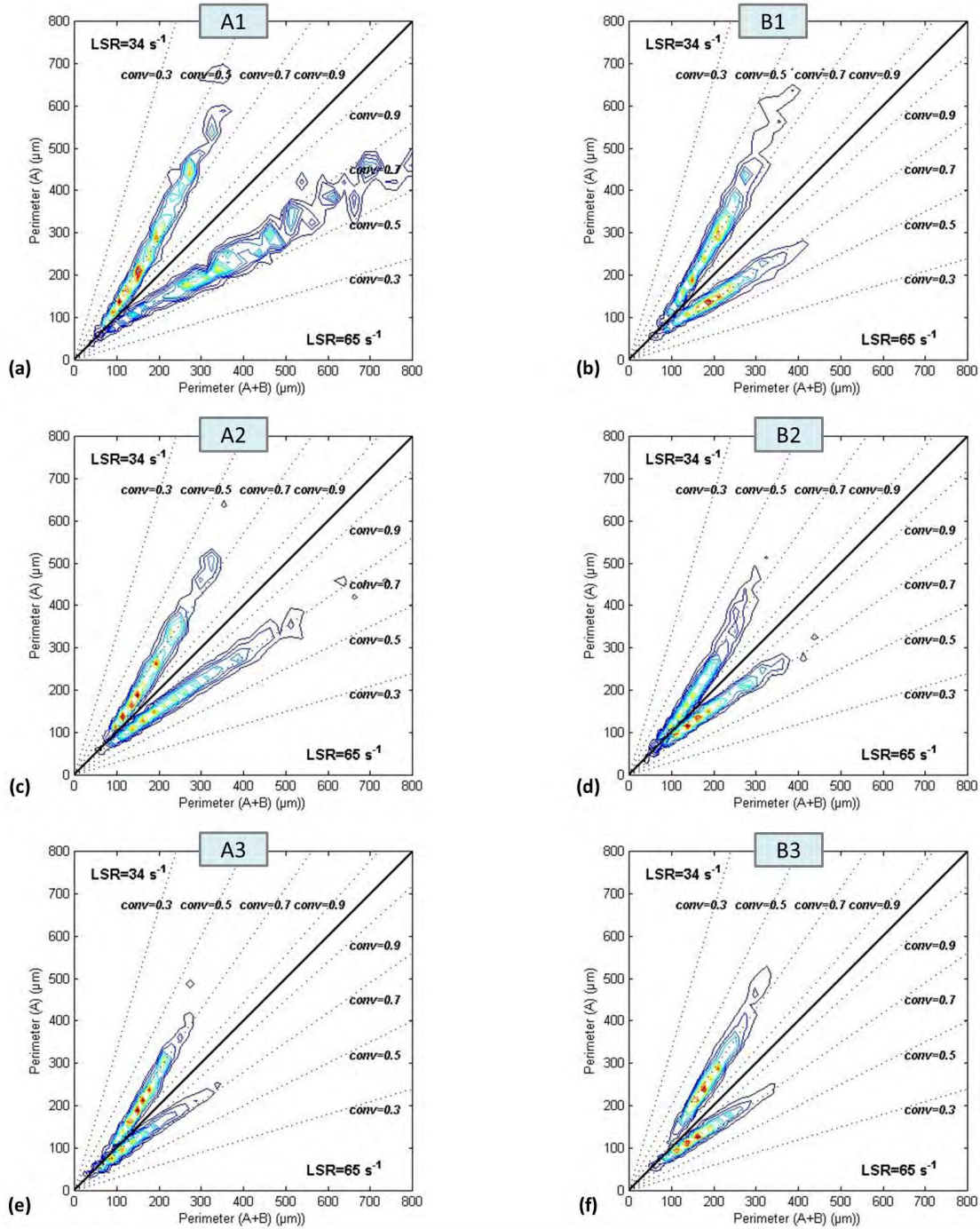


Figure III-21 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la convexité à LSR=34 s⁻¹ et LSR=65 s⁻¹

Les mêmes conclusions que celles faites précédemment peuvent être tirées suite à l'observation des représentations bi dimensionnelles de la convexité et ce quel que soit le taux de cisaillement considéré et les deux taux de cisaillement comparés.

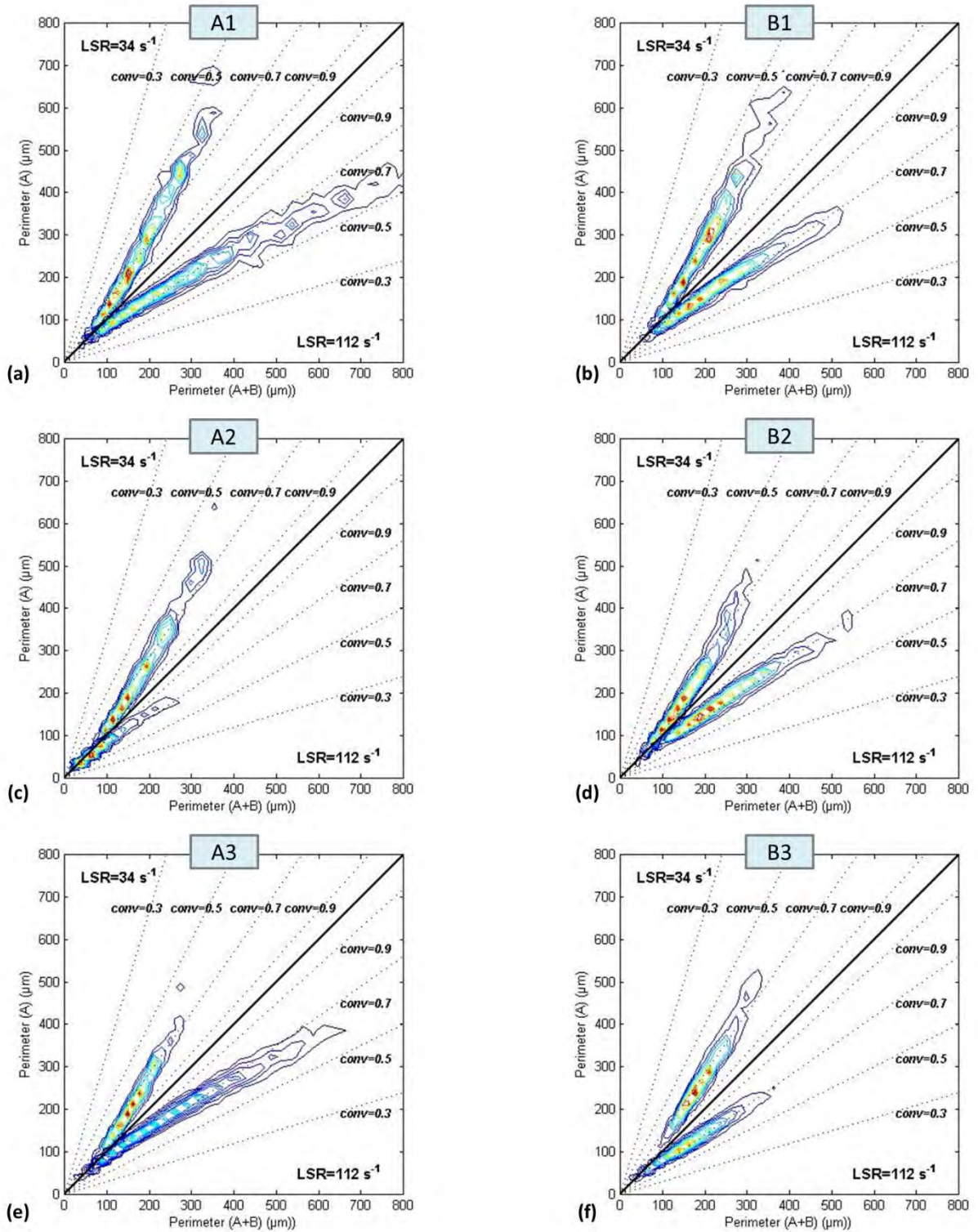


Figure III-22 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la convexité à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $LSR=112 \text{ s}^{-1}$

4. Floculation de particules de latex en Jar-Test avec ajout de NaCl

Les résultats présentés précédemment mettent en exergue un comportement particulier des agrégats dans le réacteur de Taylor-Couette que ce soit sur la taille ou sur la forme. Afin de déterminer si de tels résultats peuvent être étendus à un autre type de géométrie, des expériences de floculation ont été réalisées au sein d'une cuve agitée (Jar-Test) avec les mêmes particules, la même concentration en NaCl et le même séquençage hydrodynamique. Ces nouvelles expériences ont été réalisées pour les mêmes valeurs de taux de cisaillement moyen (G) que celles mises en œuvre dans le réacteur de Taylor-Couette. Les valeurs des différentes vitesses de rotation utilisées sont récapitulées au sein du Tableau II-2.

4.1 Distributions en taille

La Figure III-23 donne une comparaison des distributions volumiques en taille des agrégats de latex formés en Jar-Test respectivement à la fin des trois étapes conduites à LSR=34 s⁻¹ (Figure III-23, a) et à la fin des trois étapes réalisées à HSR=350 s⁻¹ (Figure III-23, b).

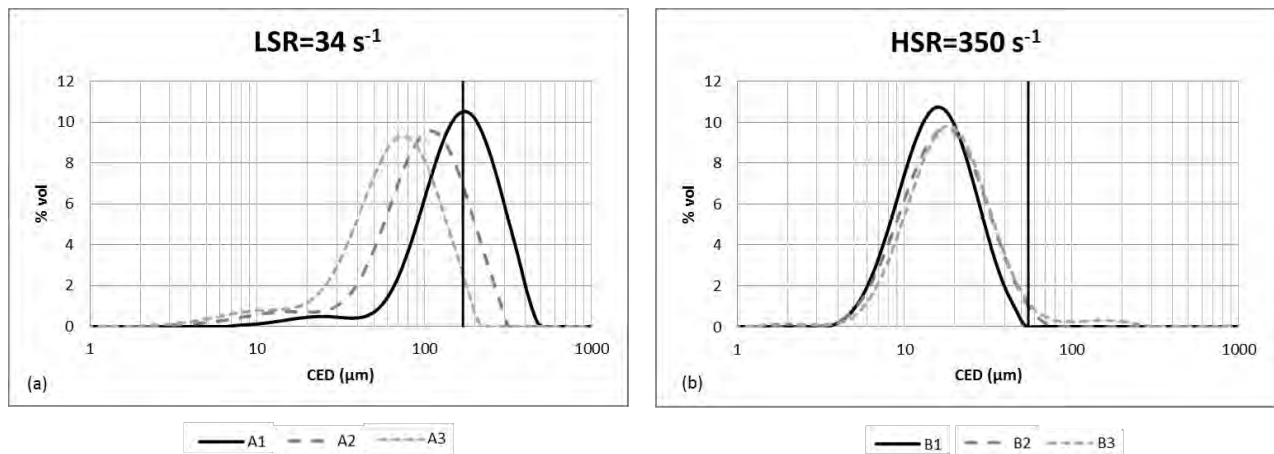


Figure III-23 : Comparaison des distributions en taille aux trois étapes à LSR= 34 s⁻¹ (a) et HSR=350 s⁻¹ (b)

De façon similaire aux résultats présentés en réacteur de Taylor-Couette, une diminution de la taille des agrégats d'une étape à faible taux de cisaillement à la suivante (Figure III-23, a) est observée. Les trois étapes conduites à $HSR=350\text{ s}^{-1}$ quant à elles présentent des distributions en taille similaires. Les lignes pleines et verticales positionnées sur les graphiques représentent la valeur moyenne de la micro échelle de Kolmogorov. Cette dernière est atteinte à la fin de la première étape à faible taux de cisaillement (A1) et coïncide avec le mode de la distribution. En revanche, les phénomènes de rupture et de restructuration successifs conduisent à la formation d'agrégats de dimensions plus faibles durant les étapes A2 et A3. Les distributions obtenues à la fin des étapes B1, B2 et B3 conduites à fort taux de cisaillement possèdent un mode inférieur à la micro échelle de Kolmogorov. Ce résultat pourrait être expliqué par la présence de contraintes locales, notamment en bout de pale d'agitation ou dans le jet, où le taux de cisaillement prend des valeurs plus élevées et calibre alors certainement les agrégats.

La Figure III-24 compare à la fin de chacune des six étapes du séquençage les distributions volumiques en taille obtenues à 3 taux de cisaillement faible donnés ($LSR= 34, 65$ et 112 s^{-1}) et un seul et même taux de cisaillement fort ($HSR=350\text{ s}^{-1}$).

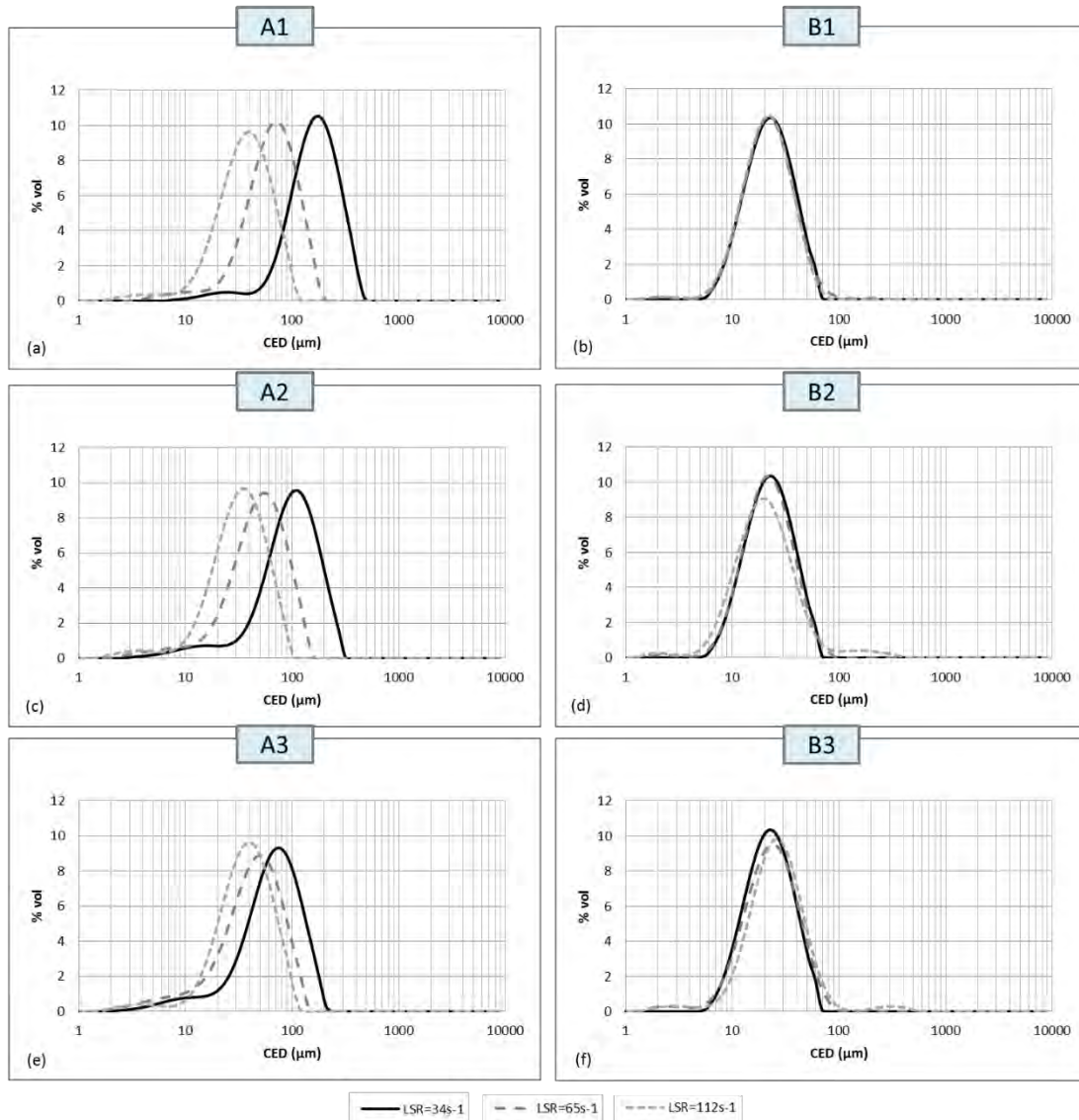


Figure III-24 : Comparaison des distributions en taille aux différentes étapes du séquençage pour 3 taux de cisaillement faibles : $LSR=34\text{ s}^{-1}$, 65 s^{-1} et 112 s^{-1}

Comme dans le cas du réacteur de Taylor-Couette, les distributions volumiques en taille obtenues à l'issue des étapes conduites à fort taux de cisaillement ($HSR=350\text{ s}^{-1}$) sont similaires quel que soit le taux de cisaillement appliqué durant l'étape précédente. L'histoire des agrégats en termes d'hydrodynamique n'a donc à nouveau aucune influence sur la taille des agrégats formés durant une étape conduite avec le même taux de cisaillement.

La comparaison des distributions à la fin des étapes A1, A2 et A3 réalisées aux vitesses d'agitation les plus faibles révèle des différences entre les trois taux de cisaillement. Plus le taux de

cisaillement est faible, plus la taille des agrégats est élevée. Les distributions en taille en fin d'étape sont ainsi une nouvelle fois liées à l'hydrodynamique.

4.2 Distributions en forme

Les résultats obtenus en terme de taille ayant révélé un comportement similaire à ce qui avait été observé en réacteur de Taylor-Couette et confirmé le lien entre taille des floccs de latex et hydrodynamique il reste à présent à étudier l'impact du séquençage et de l'hydrodynamique sur la morphologie des agrégats.

La Figure III-25 donne une comparaison des distributions en surface de la circularité à la fin des 6 étapes du séquençage pour les 3 taux de cisaillement considérés : LSR= 34, 65 et 112 s⁻¹ auxquels correspondent respectivement la Figure III-25 a, b et c.

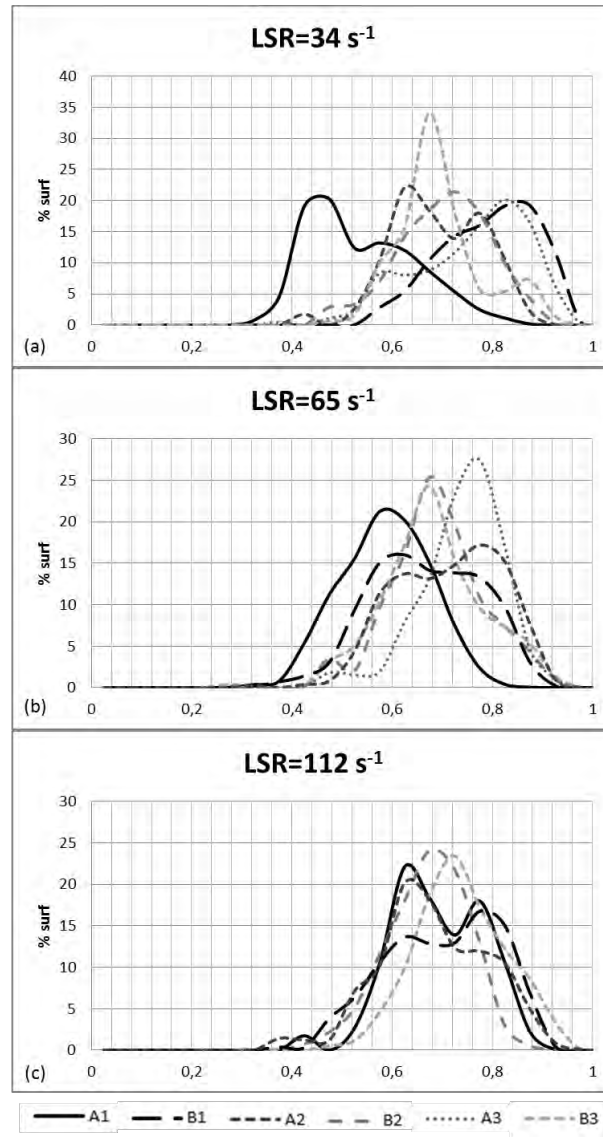


Figure III-25 : Comparaison des distributions en surface de la circularité après chaque étape du séquençage pour différents taux de cisaillement

Les distributions en surface de la circularité adoptent un comportement semblable à celui noté précédemment en réacteur de Taylor-Couette. Les distributions correspondant à l'étape 1 réalisée à faible taux de cisaillement sont celles qui présentent les plus faibles valeurs de circularité. Suite à l'étape B1, effectuée à fort taux de cisaillement les distributions se décalent vers la droite, révélant une forte augmentation de la circularité des agrégats.

Par la suite, lors des étapes A2 à B3 les distributions se déplacent consécutivement de la gauche (après les étapes à faible taux de cisaillement) vers la droite (après les étapes à fort taux de cisaillement), mettant en évidence un effet de balancier. Plus le nombre d'étapes du séquençage

augmente, plus les distributions se resserrent vers une distribution centrale, unique. L'atteinte de cette distribution est d'autant plus rapide que le taux de cisaillement faible considéré est élevé.

5. Comparaison des résultats obtenus en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette

5.1 Taille des agrégats

La Figure III-26 donne une comparaison des distributions volumiques en taille des agrégats obtenues à la fin de chaque étape du séquençage en réacteur de Taylor-Couette et en Jar-Test. Pour chaque étape les distributions obtenues à l'état final sont très similaires pour les deux réacteurs. Ce résultat remarquable suggère que les distributions en taille des agrégats sont déterminées par le taux de cisaillement moyen s'exerçant dans le réacteur. En effet, bien que l'hydrodynamique soit plus hétérogène en Jar-Test qu'en réacteur de Taylor-Couette, cela n'a pas d'effet sensible sur la répartition en taille des floes.

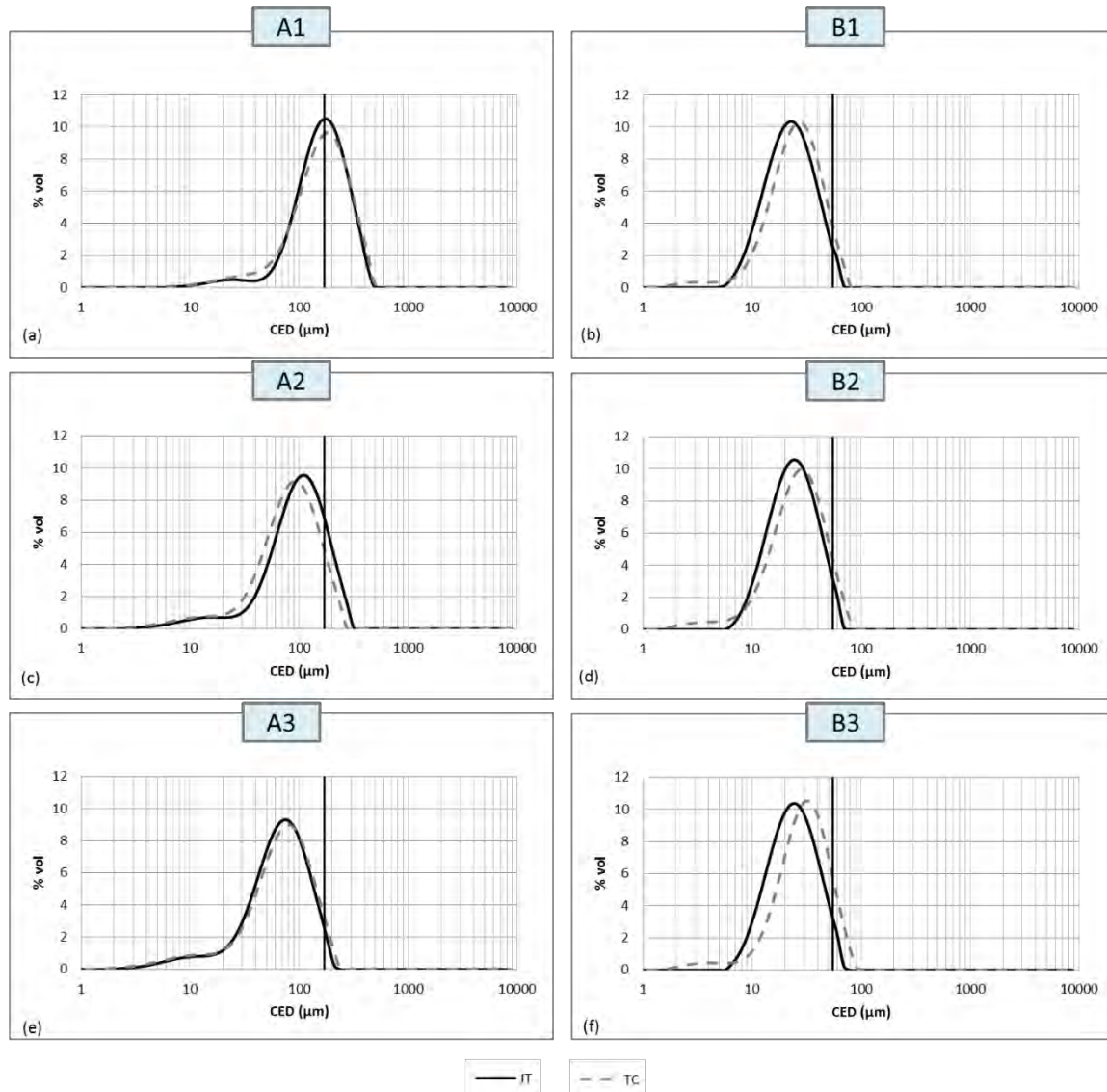


Figure III-26 : Comparaison des distributions en volume aux différentes étapes du séquençage en Jar-Test et en réacteur de Taylor-Couette à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$

5.2 Forme des agrégats

La Figure III-27 propose une comparaison des distributions surfaciques de la circularité en réacteur de Taylor-Couette et en Jar-Test aux différentes étapes du séquençage à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$. Les résultats obtenus révèlent de grandes similitudes dans les distributions. Les mêmes similarités ont été observées sur la comparaison des distributions en surface de la convexité. Bien que l'hydrodynamique dans le jar-test soit plus hétérogène que celle du réacteur

de Taylor-Couette, les résultats semblent montrer que l'hydrodynamique locale n'a que très peu d'influence sur la morphologie des agrégats.

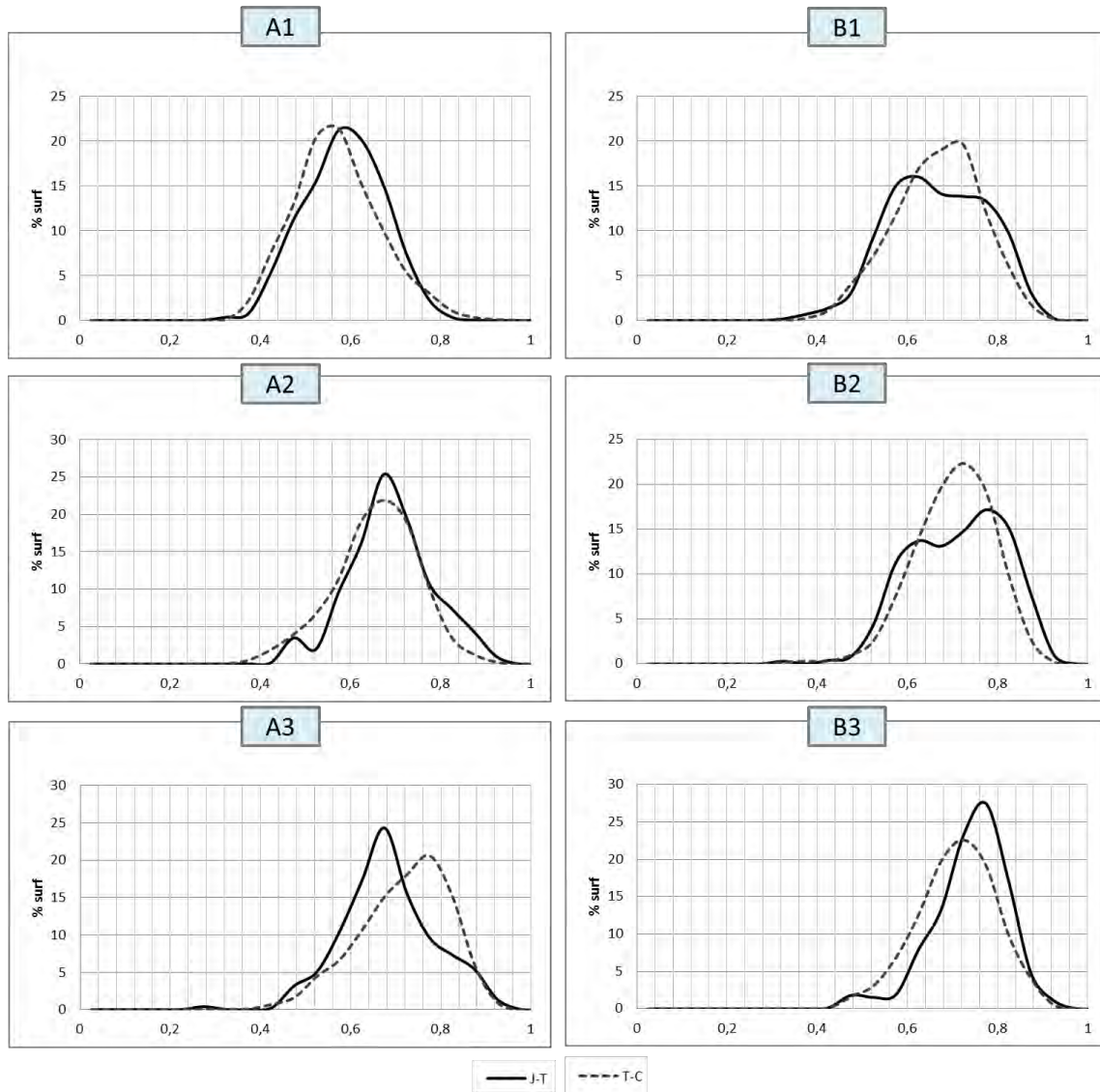


Figure III-27 : Comparaison des paramètres morphologiques aux différentes étapes du séquençage en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette à LSR=34 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

La Figure III-28 donne quant à elle une comparaison des graphiques bi dimensionnels de la circularité en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette. Les résultats relatifs au Jar-Test sont présentés dans la partie supérieure tandis que les résultats obtenus en réacteur de Taylor-Couette sont présentés dans la partie inférieure de la figure. Les deux graphes bi dimensionnels sont présentés symétriquement par rapport à la première bissectrice de la même façon que dans la Figure III-19 et la Figure III-20 présentées dans le cas du réacteur de Taylor-Couette.

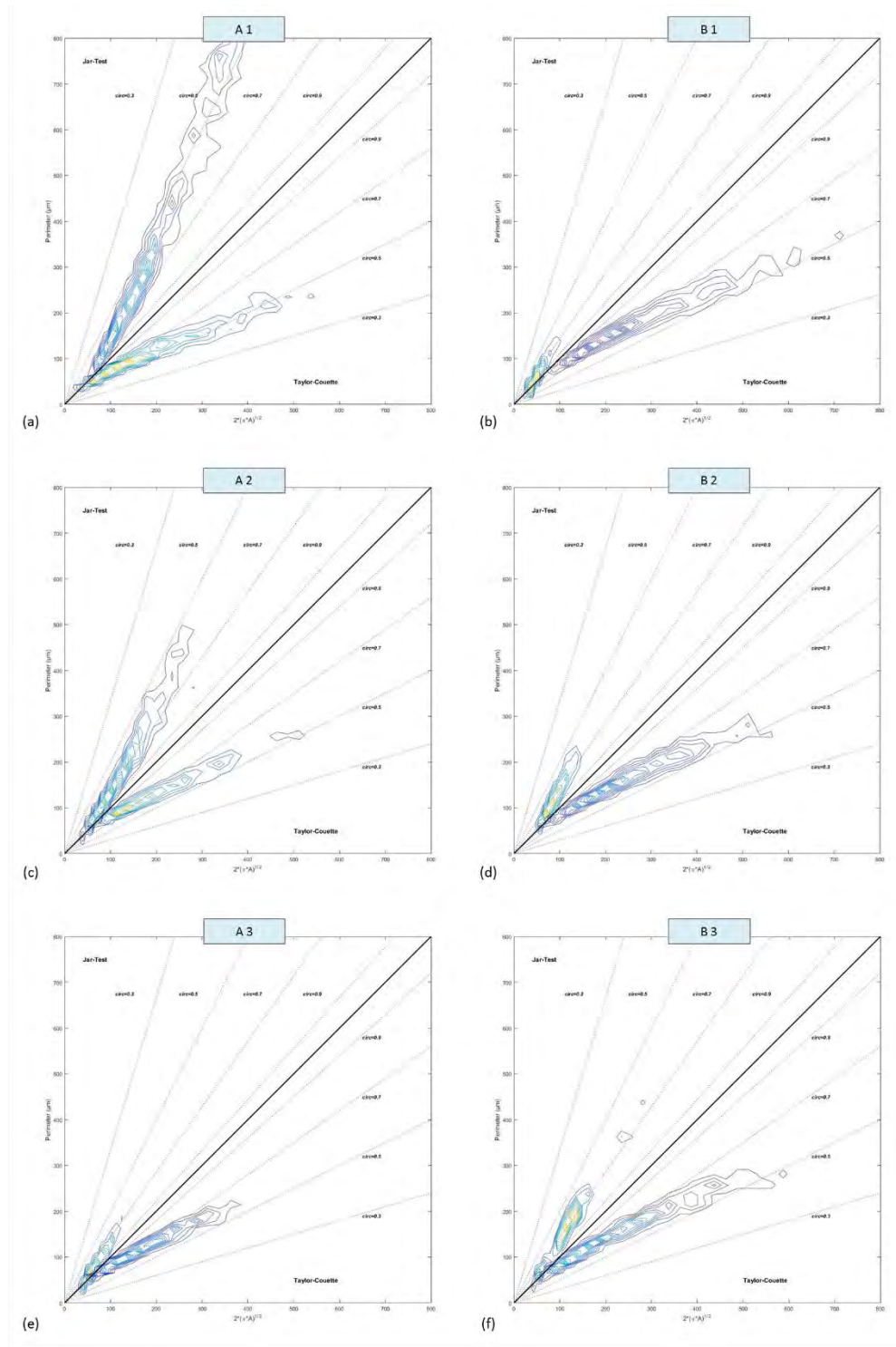


Figure III-28 : Comparaison des graphes bi dimensionnels en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette aux différentes étapes du séquençage à LSR=34 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

Les différences sur les tailles maximales observées pour les deux types de réacteur sont secondaires, elles sont certainement dues à la méthode de mesure par analyse d'images qui ne permet une mise au point focale que sur une partie des agrégats présents en solution. Par contre, ces graphes montrent une symétrie entre les tracés bidimensionnels correspondant aux résultats obtenus en Jar-Test et en réacteur de Taylor-Couette. En outre, les profils bi-dimensionnels se rapprochent sensiblement de la première bissectrice au fur et à mesure des étapes à faible taux de cisaillement, signifiant une augmentation de la circularité des floccs.

5.3 Discussion

Les résultats précédents suggèrent que la taille et la morphologie des agrégats semblent être indépendantes du type de réacteur. Les expériences en jar-test ont été réalisées aux mêmes valeurs de G que celles en réacteur de Taylor-Couette. Des valeurs identiques de G dans les deux réacteurs ne correspondent pas à des valeurs identiques de vitesse de rotation comme le rappelle le tableau de synthèse suivant :

Tableau III-3 : Vitesses de rotation mises œuvre dans les expériences

G (s^{-1})	34	65	112	350
N ($tr.min^{-1}$) en réacteur de Taylor-Couette	18	30	47	111
N ($tr.min^{-1}$) en Jar-test	60	90	120	300

Au regard de certains travaux antérieurs de la littérature portant aussi bien sur la caractérisation de l'hydrodynamique de ces réacteurs que sur des expériences de floculation de bentonite (Denis Bouyer et al., 2005; Coufort et al., 2005), la similarité des résultats obtenus dans les deux réacteurs au cours de ce travail peut paraître surprenante. Toutefois, nous devons rappeler que les expériences de floculation n'ont pas été réalisées sur le même type de particules primaires et que les agrégats de latex de cette étude n'atteignent jamais la taille de Kolmogorov contrairement à ceux des études précédemment citées. Afin de pouvoir apporter un début d'explication, il est intéressant de comparer des paramètres caractérisant l'écoulement moyen du fluide ainsi que la turbulence dans les deux réacteurs.

A cet effet, la vitesse moyenne de la suspension \overline{U} ainsi que la vitesse de frottement à la paroi (U_e^*) ont été déterminées pour les deux réacteurs.

Dans le cas du réacteur de Taylor-Couette, Coufort (Coufort, 2004) montre que :

- l'écoulement est principalement orienté dans la direction tangentielle (θ),
- l'échelle caractéristique de la vitesse est liée à la vitesse de rotation du cylindre interne $R_i\Omega$,

A partir de ces informations, il est donc possible d'estimer une vitesse moyenne du fluide dans le réacteur de Taylor-Couette ($\overline{U_{RTC}}$) par la relation suivante :

$$\frac{\overline{U_{RTC}}}{R_i\Omega} = 0.5 \quad (\text{III-3})$$

Où :

- Ω est la vitesse de rotation [$rad.s^{-1}$],
- R_i est le rayon du cylindre interne [m].

La vitesse de frottement à la paroi externe (U_e^*) est déterminée à partir de la contrainte pariétale τ_p ($[Pa]$) et du couple. Dans le cas d'un réacteur de Taylor-Couette, (Wendt, 1933) donne l'expression du couple adimensionnel C^* [-]:

$$C^* = \frac{C}{\rho v^2 H} = \begin{cases} 1.45 \frac{\zeta^{3/2}}{(1-\zeta)^{7/4}} Re^{1.5} & \text{pour } 4 \cdot 10^2 < Re < 10^4 \\ 0.23 \frac{\zeta^{3/2}}{(1-\zeta)^{7/4}} Re^{1.7} & \text{pour } 10^4 < Re < 10^5 \end{cases} \quad (\text{III-4})$$

Où :

- C^* est le couple adimensionnel [-],
- C est le couple [$N.m$],
- Ω est la vitesse de rotation [$rad.s^{-1}$],

- H est la hauteur de fluide dans le réacteur [m],
- $\zeta [-]$ est le rapport des rayons des cylindres $\zeta = \frac{R_1}{R_2}$.

Le couple C est directement relié à la contrainte exercée sur la paroi interne du réacteur τ_{p_i} ([Pa]).

$$C = C^* \rho v^2 H = 2\pi R_i H \tau_{p_i} R_1 \quad (\text{III-5})$$

L'expression de la contrainte exercée sur la paroi externe du réacteur (τ_{p_e}) provient quant à elle de l'égalité des couples induits à la paroi :

$$\tau_{p_i}^2 R_1^2 = \tau_{p_e}^2 R_2^2 \quad (\text{III-6})$$

La vitesse de frottement à la paroi externe (U_e^*) peut être ensuite déterminée par la relation suivante :

$$\tau_{p_e} = \rho U_e^* \quad (\text{III-7})$$

La vitesse de frottement à la paroi externe (U_e^*) s'écrit alors en fonction du couple C :

$$U_e^* = \sqrt{\frac{C}{2\pi R_2^2 \rho H}} \quad (\text{III-8})$$

A partir des équations présentées au Chapitre I :2.3 reliant la puissance dissipée P , le couple C et le gradient de vitesse global G , il est possible d'exprimer directement U_e^* en fonction de G :

$$U_e^* = G \sqrt{\frac{\mu(1 - \zeta^2)}{2\Omega\rho}} \quad (\text{III-9})$$

De façon analogue, Bouyer (Denis Bouyer et al., 2005) montre que dans le jar-test :

- l'écoulement est principalement orienté dans la direction tangentielle (θ),
- l'échelle caractéristique de la vitesse est liée à la vitesse en bout de pale U_{tip} .

A partir de ces informations, il est donc possible d'estimer une vitesse moyenne du fluide ($\overline{U_{JT}}$) par la relation suivante :

$$\frac{\overline{U_{JT}}}{U_{tip}} = 0.5 \quad (III-10)$$

Dans le cas d'une cuve agitée, la contrainte exercée sur la paroi externe du réacteur (τ_{pe}) est déterminée à partir du couple C (N.m) et de la puissance dissipée P (W) obtenue à partir du nombre de puissance N_p (Nagata, 1975) :

$$P = N_p \rho N^3 D^5 = C \Omega = 2\pi R H' \tau_{pe} R \Omega \quad (III-11)$$

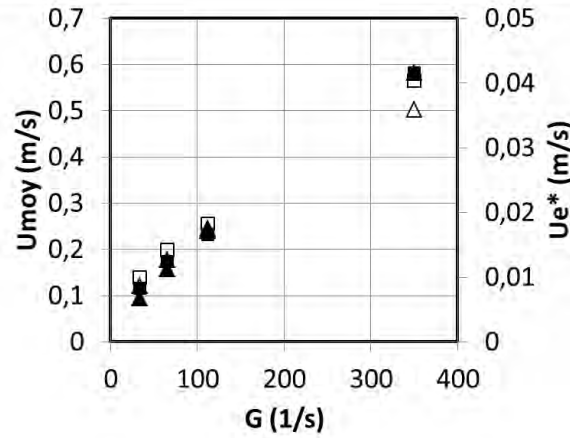
Où :

- H' est la hauteur de fluide dans le jar-test [m],
- N est la fréquence de rotation [tr/s],
- D est le diamètre de la pale [m],
- R est le rayon de la cuve [m].

Il vient alors :

$$U_e^* = \sqrt{\frac{N_p N^3 D^5}{\Omega 2\pi R^2 H'}} = G \sqrt{\frac{\mu}{2\rho\Omega}} \quad (III-12)$$

Les valeurs des vitesses moyennes (\overline{U}) et des vitesses de frottement en paroi (U_e^*) dans les deux réacteurs sont présentées en fonction du taux de cisaillement moyen dans la Figure III-29 :



\blacktriangle : \overline{U}_{RTC} (m/s) - \blacksquare : \overline{U}_{JT} (m/s)
 \triangle : U_{eRTC}^* (m/s) \square : U_{eJT}^* (m/s)

Figure III-29 : Vitesses moyennes (\overline{U}) et vitesses de frottement en paroi (U_e^*) dans le réacteur de Taylor-Couette (RTC) et en Jar-Test (JT)

D'après le graphique précédent il est possible de constater que quel que soit le cisaillement moyen G , les vitesses moyennes (\overline{U}) ainsi que les vitesses de frottement (U_e^*) à la paroi sont équivalentes dans les deux réacteurs. Ainsi, bien que l'hydrodynamique du Jar-Test soit certainement bien plus hétérogène que celle du réacteur de Taylor-Couette, il s'avère que les expériences ont donc été réalisées dans des conditions hydrodynamiques relativement proches que ce soit en termes d'hydrodynamique globale ou de turbulence (en termes de dissipation à la paroi). Ces résultats nous permettent de confirmer que bien que l'hydrodynamique locale soit différente, la taille des agrégats dépend du gradient de vitesse global G . Quant à la circularité des agrégats, elle semble plus dépendre de l'histoire de la suspension que du taux de cisaillement.

6. Conclusion

Des expériences de floculation en hydrodynamique séquencée en régime turbulent ont été conduites en réacteur de Taylor-Couette et en Jar-Test. Elles ont consisté en une succession de 6 étapes alternant de faibles et fortes valeurs du taux de cisaillement. Les étapes réalisées en

appliquant une faible valeur du taux de cisaillement favorisent la formation d'agrégats, celles conduites en appliquant un fort taux de cisaillement induisent au contraire la rupture des floes.

Des mesures in situ ont été effectuées en utilisant un outil reposant sur le principe de la diffraction laser permettant le suivi de l'évolution des distributions volumiques en taille des agrégats tout au long des expériences. Des mesures ex situ ont également été réalisées sur des échantillons de suspension prélevés à la fin de chacune des six étapes du séquençage en utilisant un microscope couplé à une platine automatisée et associé à un logiciel d'analyse d'images. Cet outil a permis d'acquérir des données sur la forme des floes décrite au travers de différents paramètres morphologiques comme la circularité et la convexité.

Les résultats obtenus en réacteur de Taylor-Couette et en Jar-Test ont montré le lien direct existant entre l'hydrodynamique dans le réacteur et les distributions en taille des agrégats, en accord avec les travaux antérieurs de la littérature. Ainsi, plus les valeurs prises par le taux de cisaillement sont élevées plus la taille des floes diminue (Spicer et al., 1998; Coufort et al., 2005; Jarvis et al., 2005). Les résultats ont également mis en évidence une diminution de la taille des agrégats entre la première étape du séquençage, effectuée à faible taux de cisaillement et les étapes à faible vitesse de rotation suivantes que certains auteurs avaient observé (Solomentseva et al., 2007; Xiao et al., 2011). Une attention particulière a été portée à l'acquisition de données morphologiques suite à chacune des étapes du séquençage. Ces observations sur la forme des floes ont permis de discuter du lien entre la forme des agrégats, le taux de cisaillement et l'histoire de la suspension. Il s'avère que contrairement à la taille qui est directement corrélée au taux de cisaillement, la morphologie des floes caractérisée par leur circularité ou leur convexité est moins sensible aux variations des contraintes hydrodynamiques. Les distributions surfaciques des paramètres de forme évoluent tout au long des expériences mais tendent à atteindre une seule et même distribution au terme de plusieurs étapes successives à faible et fort taux de cisaillement. Ainsi, après un certain nombre de cycles agrégation-rupture, la distribution en forme des agrégats semble devenir indépendante du taux de cisaillement. Notons toutefois, que cette distribution de forme est atteinte d'autant plus rapidement que le taux de cisaillement de la phase d'agrégation est grand.

La comparaison des résultats obtenus en réacteur de Taylor-Couette et en Jar-Test a révélé que lorsque le taux de cisaillement moyen dans les deux réacteurs était identique les distributions volumiques en taille étaient similaires. Les mêmes conclusions ont été tirées quant à la forme des agrégats. Les propriétés de taille et de forme des floccs étudiés ici sont donc exclusivement liées aux conditions physico-chimiques et au taux de cisaillement moyen.

Les expériences exploitées dans ce chapitre ont été réalisées avec des suspensions de latex en présence de chlorure de sodium dans des conditions physico-chimiques fixées. Le sel entraîne une déstabilisation de la suspension de latex par neutralisation de charges. Nous étudierons dans la suite de ce manuscrit l'impact de conditions physico-chimiques variées sur la taille et la morphologie des agrégats.

CHAPITRE IV :

INFLUENCE DU COAGULANT SUR LES

CARACTERISTIQUES DE TAILLE ET DE

FORME DES AGREGATS

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

Les résultats obtenus dans ce chapitre sont issus d'expériences de floculation en réacteur de Taylor-Couette en hydrodynamique séquentielle. Les conditions de l'écoulement demeurent inchangées. Les mêmes taux de cisaillement seront étudiés et le séquencage sera identique à celui développé dans le chapitre précédent. Nous étudierons ainsi l'influence des conditions hydrodynamiques durant les six étapes conduites alternativement à faible et fort taux de cisaillement sur les propriétés des agrégats de latex. Nous nous intéressons à présent à l'influence du choix du coagulant sur les propriétés de taille et de forme des agrégats. Trois coagulants ont été choisis: le chlorure de sodium, le sulfate d'aluminium et le polychlorure de diallyl diméthyl ammonium (PolyDADMAC). Dans les conditions de l'expérience, le mécanisme à l'œuvre lors de l'ajout de chlorure de sodium ou de sulfate d'aluminium comme nous l'avons vu au chapitre II est principalement la neutralisation de charges. Le polymère quant à lui induit un mécanisme de floculation par pontage. L'étude de ces trois coagulants, mettant en avant deux mécanismes fréquemment observés d'agrégation, va permettre de discuter de l'impact de la physico-chimie sur la taille et la structure de floccs de latex placés sous contraintes hydrodynamiques. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'impact des trois coagulants préalablement cités sur la taille des agrégats puis, dans un second temps, aux conséquences sur leur forme.

1. Analyse de la reproductibilité des résultats

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats des expériences en termes de taille et de forme, pour l'ensemble des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques, chaque expérience a été réalisée plusieurs fois. Dans le cas du chlorure de sodium la reproductibilité des résultats a été discutée au Chapitre III. Nous nous intéressons donc ici aux deux autres coagulants choisis.

1.1 Reproductibilité des distributions en taille

La Figure IV-1 présente des exemples de répétabilité des distributions volumiques en taille d'agrégats de latex obtenus par ajout de sulfate d'aluminium pour chaque taux de cisaillement étudié : $LSR=34 \text{ s}^{-1}$, 65 s^{-1} et 112 s^{-1} et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$. Les graphiques ci-dessous proposent pour

chaque valeur de LSR un exemple de répétabilité sur les distributions en taille à taux de cisaillement faible (A2) et un exemple à fort taux de cisaillement (B2).

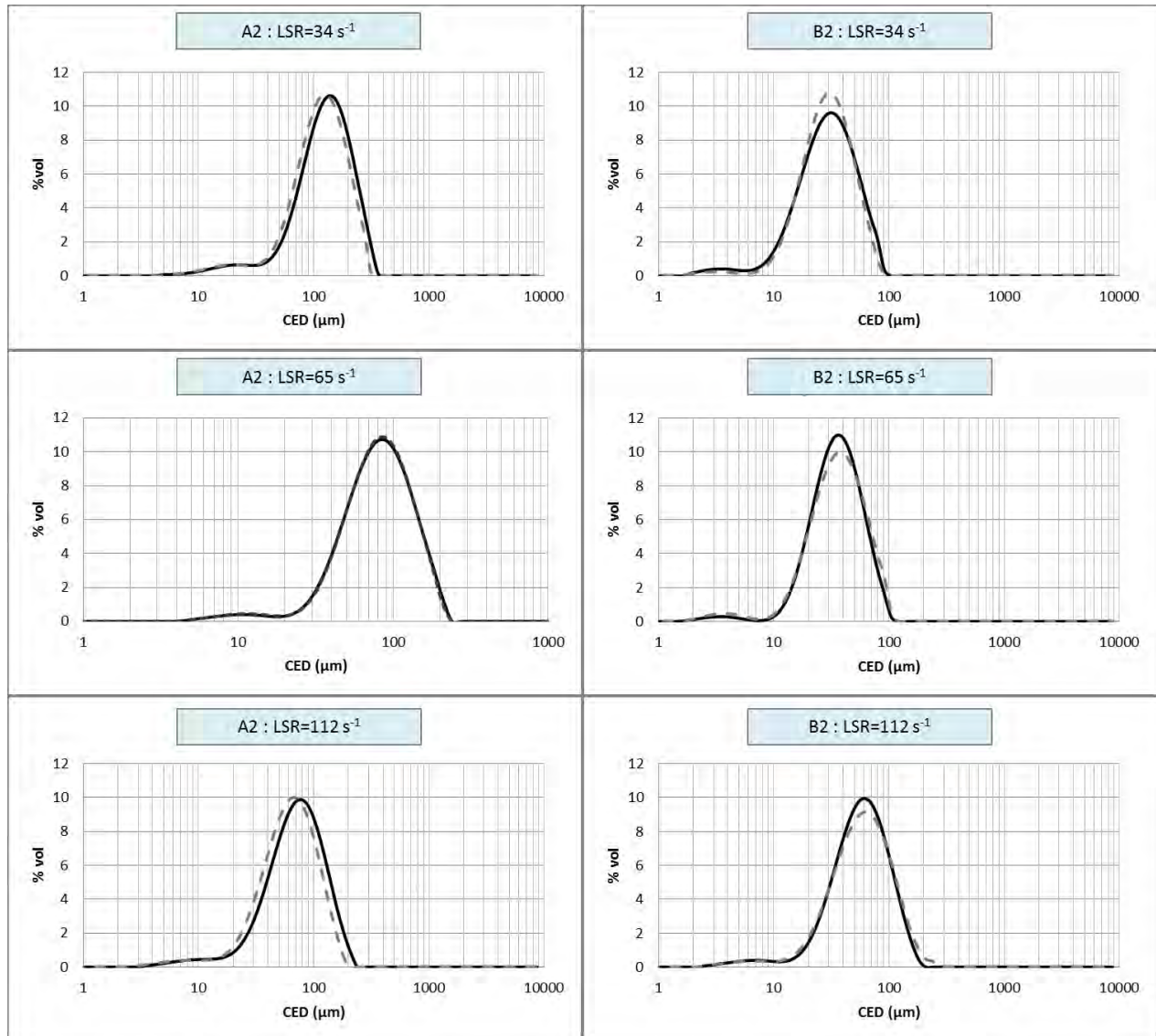


Figure IV-1 : Répétabilité des expériences avec ajout de sulfate d'aluminium à LSR=34, 65 et 112 s⁻¹ sur les distributions volumiques en taille aux étapes A2 et B2 du séquençage

Comme le montre la Figure IV-1, d'une expérience à l'autre, des distributions volumiques en taille très similaires ont pu être observées quel que soit le taux de cisaillement considéré. L'étude de la répétabilité sur les étapes A1, B1, A3 et B3, non présentées ici, conduit aux mêmes conclusions. La répétabilité des expériences sur la taille des agrégats est ainsi vérifiée sur les expériences pour lesquelles le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium.

La Figure IV-2 présente des exemples de répétabilité des distributions volumiques en taille d'agrégats de latex obtenus par ajout de PolyDADMAC (polymère). Ces expériences ont été réalisées à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et $LSR=65\text{ s}^{-1}$ seulement. En effet, des essais à $LSR=112\text{ s}^{-1}$ n'ont pas permis d'obtenir des résultats concluants. Les particules de latex s'agrégeaient peu et les résultats obtenus n'étaient pas répétables. Ce point sera discuté ultérieurement. Les graphiques ci-dessous proposent pour les valeurs de taux de cisaillement $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et 65 s^{-1} et $HSR=350\text{ s}^{-1}$ un exemple de répétabilité sur les distributions en taille à taux de cisaillement faible (A2) et un exemple à fort taux de cisaillement (B2).

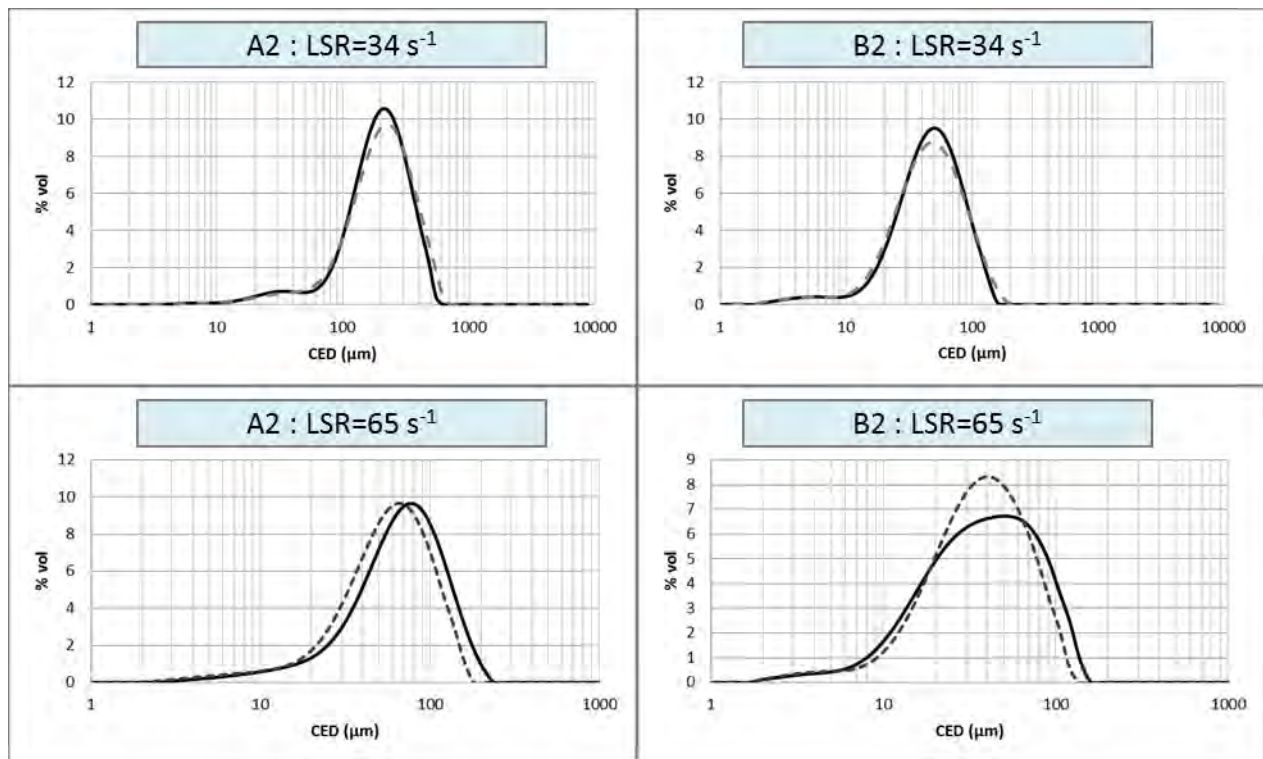


Figure IV-2 : Répétabilité des expériences avec ajout de polymère à $LSR=34$ et 65 s^{-1} sur les distributions volumiques en taille aux étapes A2 et B2 du séquençage

Comme pour les résultats obtenus par ajout de sulfate d'aluminium la répétabilité des expériences de floculation par ajout de polymère est relativement correcte. Il est toutefois possible de noter quelques différences sur les expériences à $LSR=65\text{ s}^{-1}$.

1.2 Reproductibilité des distributions en forme

Les expériences de floculation de particules de latex avec ajout de polymère n'ayant pas été réalisées en nombre suffisant pour observer la répétabilité sur la forme des agrégats seuls les résultats obtenus avec le sulfate d'aluminium sont présentés ici.

La Figure IV-3 propose deux exemples de répétabilité des expériences avec ajout de sulfate d'aluminium à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ sur les distributions surfaciques de la circularité aux étapes A2 et B2 du séquençage.

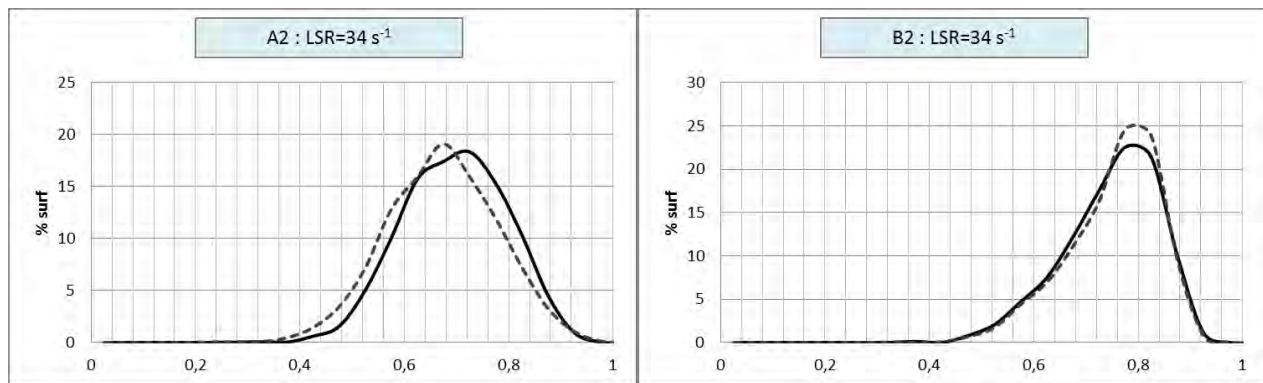


Figure IV-3 : Répétabilité des expériences avec ajout de sulfate d'aluminium à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ sur les distributions surfaciques de la circularité aux étapes A2 et B2 du séquençage

Les distributions surfaciques de la circularité se superposent correctement suite aux étapes A2 et B2 du séquençage comme présenté sur la figure ci-dessus. L'analyse (non présentée ici) de la répétabilité des expériences en termes de forme aux quatre autres étapes du séquençage (étapes A1, B1, A3 et B3) et pour les autres valeurs de taux de cisaillement faible ($LSR= 65$ et 112 s^{-1}) a révélé également une bonne répétabilité des expériences.

2. Evolution des distributions en taille au cours du séquençage

2.1 Comparaison des distributions lors du séquençage hydrodynamique pour les différents coagulants

Afin de mieux comprendre l'influence du type de coagulant ou flocculant sur la taille et la forme des agrégats de latex, le séquençage hydrodynamique présenté au Chapitre III a été mis en œuvre avec du sulfate d'aluminium et du PolyDADMAC. Comme indiqué dans le Chapitre II, les conditions opératoires en termes de particules (type et concentration) sont identiques pour toutes les expériences. Les doses optimales de sulfate d'aluminium et de polymère ont été déterminées par le biais d'essais en jar-test.

L'objectif de cette partie est d'observer l'effet de divers coagulants et mécanismes de coagulation sur la taille et la forme d'agrégats de latex. Rappelons que le mécanisme à l'œuvre lors d'expériences de floculation avec ajout de NaCl est la neutralisation de charges. Lorsque le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium au pH des expériences (pH=4,5), trois espèces cohabitent. L'espèce majoritaire est le Al^{3+} . Une proportion plus faible de $Al(OH)^{2+}$ est également présente et une très faible quantité de $Al(OH)_2^+$ subsiste encore pour une telle valeur de pH. Ainsi, le mécanisme prépondérant mis à l'œuvre dans les conditions physico-chimiques choisies pour les expériences est également la neutralisation de charges. Enfin, lorsqu'un polymère, le PolyDADMAC est utilisé, le mécanisme à l'œuvre est la floculation par pontage (Barbot et al., 2010).

Quel que soit le coagulant étudié, le taux de cisaillement ou l'étape du séquençage hydrodynamique, l'état stationnaire a été atteint avant la fin de chacune des six étapes.

La Figure IV-4 donne une comparaison des distributions volumiques obtenues par diffraction laser à la fin de chacune des six étapes du séquençage pour des expériences réalisées à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et $HSR=350\text{ s}^{-1}$.

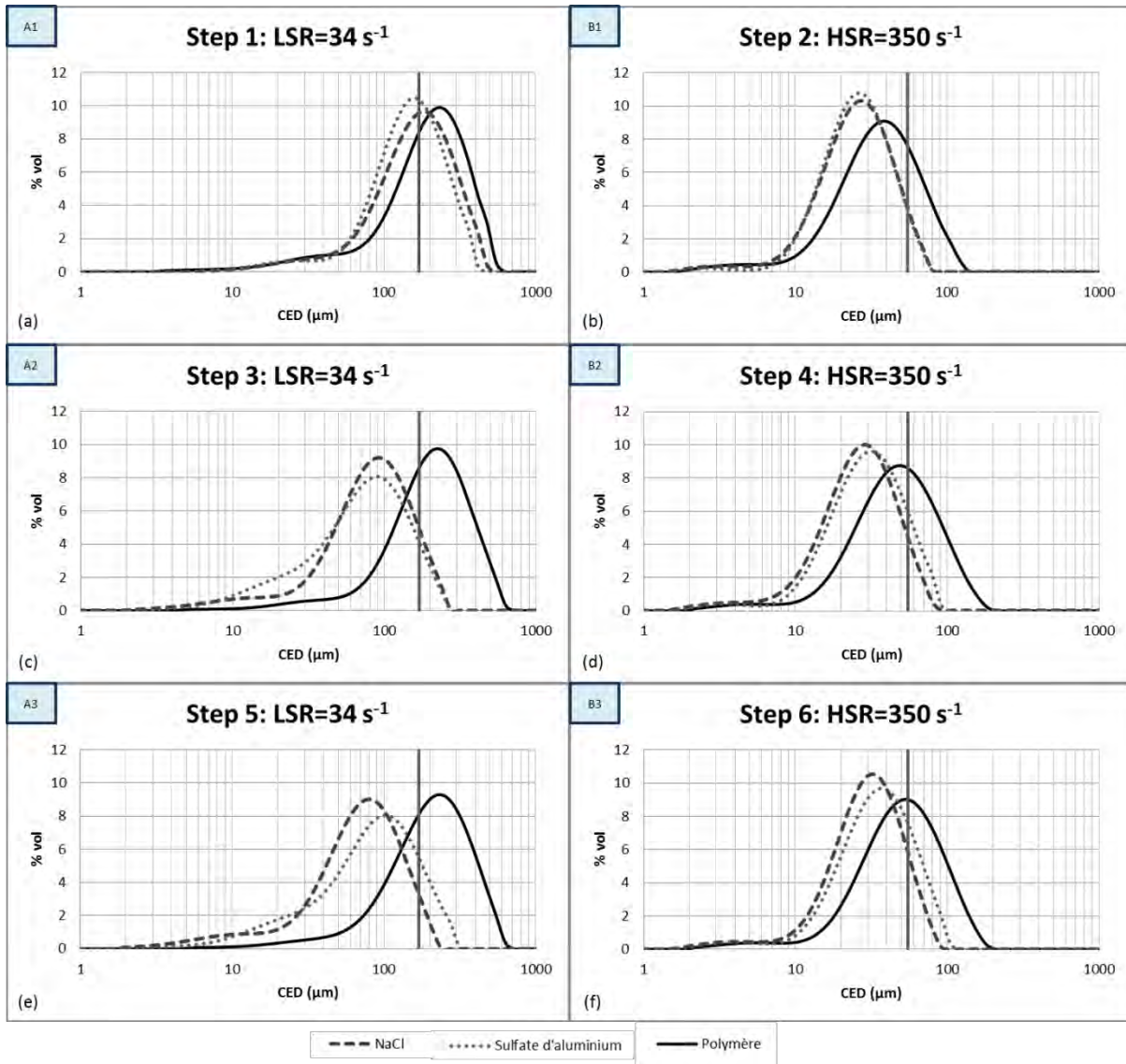


Figure IV-4 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage pour différents types de coagulants à LSR= 34 s⁻¹ et HSR= 350 s⁻¹

Quelle que soit l'étape du séquençage, la Figure IV-4 montre que les distributions volumiques sont de type monomodal avec une trainée à gauche des distributions. Alors que lors de la première étape réalisée à LSR=34 s⁻¹, les modes de la distribution en taille des agrégats obtenus avec le NaCl et le sulfate d'aluminium sont proches de la valeur de la taille moyenne de la micro-échelle de Kolmogorov η (représentée par un trait vertical), l'utilisation de polymère comme agent de floculation permet d'obtenir des agrégats légèrement plus gros. L'étape suivante de rupture (Figure IV-4b) réalisée sous fortes contraintes de cisaillement permet de casser les agrégats quel que soit le type de floculant. Les modes des distributions sont tous inférieurs à η

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

mais les agrégats formés à partir de polymère sont plus gros que ceux formés par neutralisation de charges. Quel que soit le mécanisme de floculation, l'augmentation de G entraîne l'apparition d'agrégats de faible taille, comprise entre 2 et 10 μm . Bien que leur proportion dans les distributions en volume soit faible, ces petits agrégats doivent être majoritairement présents en nombre.

Lors de la troisième étape du séquençage à $\text{LSR} = 34 \text{ s}^{-1}$ (A2), la distribution en taille obtenue à l'état stationnaire fait apparaître deux comportements différents. Dans le cas où les agrégats ont été formés par neutralisation de charges, les floccs obtenus sont plus petits que ceux de l'étape A1, le mode de ces distributions est d'ailleurs bien inférieur à η . En outre, il reste un nombre conséquent d'agrégats dont la taille est proche de quelques micromètres au sein de la population, ces derniers sont très certainement la trace des petits agrégats formés lors de l'étape B1 et qui n'ont pas réussi à s'agglomérer au cours de l'étape d'agitation lente. Avec le sulfate d'aluminium il reste beaucoup plus de petites et bien que le mode soit le même que pour NaCl la proportion est plus faible. Dans le cas où le polymère est utilisé, le mode de la distribution est bien supérieur à celui de la micro-échelle de Kolmogorov. Les distributions en taille de l'étape A1 et de l'étape A2 semblent d'ailleurs similaires, comme si les agrégats avaient pu se reconstruire à l'identique. Par ailleurs, à la fin de l'étape A2, il n'y a presque plus de trace des petits agrégats (de taille approximative comprise entre 2 et 10 μm) formés par l'étape de rupture précédente.

Lors des étapes de rupture suivantes (B2 et B3), les distributions en taille obtenues avec du chlorure de sodium sont très proches de celles de l'étape B1, comme cela a été montré dans le chapitre précédent. Il semble que la population de ces phases n'évolue plus au cours du séquençage laissant à penser qu'une population de flocculi a été créée au cours de l'étape B1 et que ce sont ces agrégats qui sont régénérés au cours des différentes étapes de rupture. Les distributions en taille relatives à la dernière étape à vitesse lente (A3) sont similaires à celles obtenues lors de l'étape A2.

Cependant, suite aux étapes B2 et B3 les agrégats formés avec du sulfate d'aluminium et du polymère sont de dimension sensiblement plus importante que ceux formés avec du NaCl. Les distributions obtenues avec le polymère sont nettement plus décalées sur la droite que les deux autres, révélant l'obtention d'agrégats de dimensions bien supérieures à ceux issus d'expériences

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

de floculation avec du chlorure de sodium ou du sulfate d'aluminium. De plus, l'étude des distributions obtenues suites aux étapes B1, B2 et B3 met en lumière une sensible augmentation de la taille des agrégats dans le cas de l'emploi de sulfate d'aluminium et du polymère. Cette augmentation est telle dans le cas du polymère que le mode de la distribution de l'étape B3 coïncide avec la valeur de la micro échelle de Kolmogorov ($55 \mu\text{m}$ dans ce cas). Les étapes successives de rupture et de refloculation ont donc permis de former des agrégats plus résistants à la rupture et donc de dimension plus importante dans ces conditions hydrodynamiques.

En conséquence, l'analyse de l'évolution des distributions en taille au cours du séquençage avec différents coagulants met en lumière les éléments suivants :

- Les résultats obtenus avec le sulfate d'aluminium sont relativement proches de ceux présentés dans le Chapitre III avec du chlorure de sodium. Le sulfate d'aluminium au pH considéré, étant principalement sous forme Al^{3+} , le mécanisme majoritaire est la neutralisation de charges. Il semble donc que la valence du coagulant ne modifie pas fondamentalement les distributions en taille obtenues.
- Dans le cas de la neutralisation de charges, le processus de floculation après la première étape n'est pas réversible. Ainsi, la taille des agrégats après refloculation est inférieure à celle obtenue lors de la première phase d'agrégation.
- Dans le cas de la floculation par pontage, les agrégats obtenus sont plus gros. Le mode de la distribution en taille aux faibles valeurs de taux de cisaillement est toujours supérieur à η . Ces agrégats semblent donc plus résistants à l'hydrodynamique. En outre, les résultats montrent une réversibilité de la floculation puisque des distributions en taille similaires sont obtenues au cours des différentes étapes d'agitation lente.
- Enfin, les étapes successives de rupture et de refloculation ont montré, une augmentation notable de la taille des agrégats formés par ajout de polymère d'une étape à HSR à l'autre. Les agrégats formés suite à une étape à LSR ont donc semble-t-il vu s'accroître leur résistance à la rupture au fur et à mesure des six étapes du séquençage.

Le même type d'analyse a été réalisé à valeur de LSR plus élevée afin d'observer si les tendances remarquées à $\text{LSR}=34 \text{ s}^{-1}$ se vérifiaient pour de plus fortes valeurs du taux de cisaillement. La Figure IV-5 présente ainsi les distributions volumiques en taille des floccs à la fin de chacune des

étapes du séquençage obtenues avec ajout de chlorure de sodium, de sulfate d'aluminium et de polymère à $LSR=65\text{ s}^{-1}$.

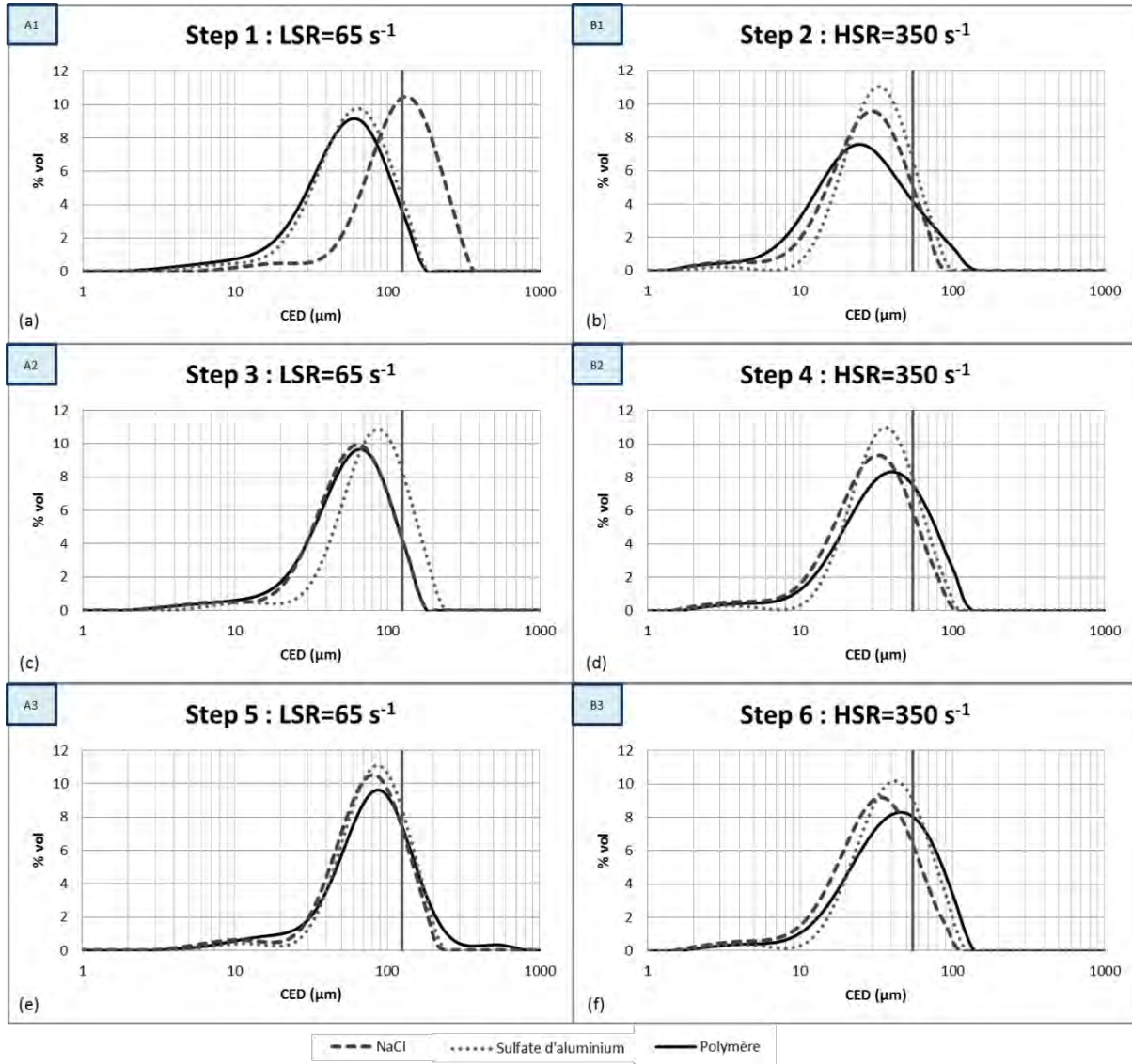


Figure IV-5 : comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage pour différents types de coagulants à $LSR= 65\text{ s}^{-1}$ et $HSR= 350\text{ s}^{-1}$

Contrairement à ce qui avait été observé à $LSR=34\text{ s}^{-1}$, lorsque le taux de cisaillement faible fixé durant les expériences vaut $LSR=65\text{ s}^{-1}$, le mode des distributions reste toujours inférieur à la valeur de la micro-échelle de Kolmogorov ($125\text{ }\mu\text{m}$ à $LSR=65\text{ s}^{-1}$) à l'exception des résultats obtenus à l'étape A1 avec du NaCl pour lesquels les agrégats sont de taille supérieure à ceux formés par ajout de sulfate d'aluminium ou de polymère. Ce résultat met en avant l'existence

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

d'une influence du choix de coagulant (et du mécanisme de coagulation) conjugué avec l'hydrodynamique dans le réacteur sur la taille des agrégats. Ainsi, le chlorure de sodium permet sous ces conditions hydrodynamiques ($LSR=65 \text{ s}^{-1}$) la formation de floccs dont la distribution présente un mode proche de celui de la micro échelle de Kolmogorov alors qu'un tel taux de cisaillement utilisé lors d'expériences de floculation mettant en œuvre du sulfate d'aluminium ou du polymère ne permet pas l'atteinte de tels diamètres d'agrégats lors de la première étape du séquençage.

Durant l'étape A1, les distributions obtenues avec le polymère et le sulfate d'aluminium sont quasiment superposées. Par la suite (lors des étapes A2 et A3), les distributions en taille issues des expériences réalisées avec du sulfate d'aluminium révèlent des tailles d'agrégats sensiblement supérieures à celles obtenues avec NaCl. Les agrégats formés avec du chlorure de sodium semblent donc plus sensibles à la rupture et se re forment avec plus de difficulté lors des étapes A2 et A3.

Quel que soit le coagulant, de fortes contraintes hydrodynamiques (étape B1) engendrent des phénomènes de rupture marqués par une nette diminution du mode des distributions. En présence de NaCl et $Al_2(SO_4)_3$, les modes sont aux alentours de 30-40 μm mais on note la présence d'une population d'agrégats compris entre 2 et 10 μm . Dans le cas du PolyDADMAC la distribution est très étalée et le mode plus faible aux alentours de 20 μm . Par ailleurs, l'utilisation du polymère a permis l'apparition d'agrégats plus gros (présence d'agrégats de tailles supérieures à 100 μm) qu'avec les deux autres coagulants. Ainsi, si dès l'étape B2 les modes observés lors d'expériences conduites avec NaCl et $Al_2(SO_4)_3$ sont proches, l'utilisation de PolyDADMAC permet la création d'agrégats de taille plus importante. Cependant, l'étalement des distributions révèle également une difficulté à agréger certains flocculi de taille comprise entre 10 et 20 μm . En effet, quelle que soit l'étape du séquençage, une quantité de tels flocculi plus importante que dans le cas des coagulants fonctionnant par neutralisation de charge est visible.

Par ailleurs, on retrouve ici la légère augmentation en taille des agrégats d'une étape à HSR à l'autre observée dans le cas où $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ menant à nouveau à l'atteinte de la micro échelle de Kolmogorov pour les expériences réalisées avec le polymère.

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

Au cours des étapes de rupture B2 et B3 si les distributions en présence de NaCl et $Al_2(SO_4)_3$ sont proches de celles obtenues à l'étape B1 ; ce n'est pas le cas avec le polymère. On constate en effet une quantité plus faible d'agrégats aux alentours de $10\ \mu m$ après l'étape B2 qu'après l'étape B1. Il semble donc que les produits de rupture en sont pas les mêmes que pour B1 et que les étapes de floculation et de rupture successives ont permis de mieux agréger ces flocculi. Enfin pour l'étape A3, il semble que la taille la plus probable soit indépendante du mécanisme. On constate néanmoins dans le cas du polymère que la distribution est plus étalée.

Il semble donc à nouveau que la distribution en taille des agrégats puisse être impactée par le type de coagulant. Des phénomènes nouveaux ont pu être observés grâce à l'augmentation de la valeur de LSR de 34 à $65\ s^{-1}$. En particulier, une augmentation de LSR a défavorisé la formation d'agrégats dans le cas de l'emploi de polymère durant l'étape A1 mais par la suite, les ruptures et refloculations successives ont permis de former des agrégats de grande taille au terme des étapes B1, B2 et B3. A l'inverse, si l'augmentation de LSR a généré une bonne agrégation des particules primaires durant l'étape A1 dans le cas du chlorure de sodium, les étapes suivantes du séquençage n'ont pas permis de former des floccs notoirement plus gros. Le comportement des agrégats formés par ajout de sulfate d'aluminium est quant à lui resté assez similaire à celui observé à $LSR=34\ s^{-1}$, aux variations de dimension des floccs près découlant directement de l'augmentation du taux de cisaillement.

Des expériences ont également été réalisées à $LSR=112\ s^{-1}$. La Figure IV-6 présente les distributions volumiques en taille des floccs à la fin de chacune des étapes du séquençage obtenues avec ajout de chlorure de sodium et de sulfate d'aluminium à $LSR=112\ s^{-1}$.

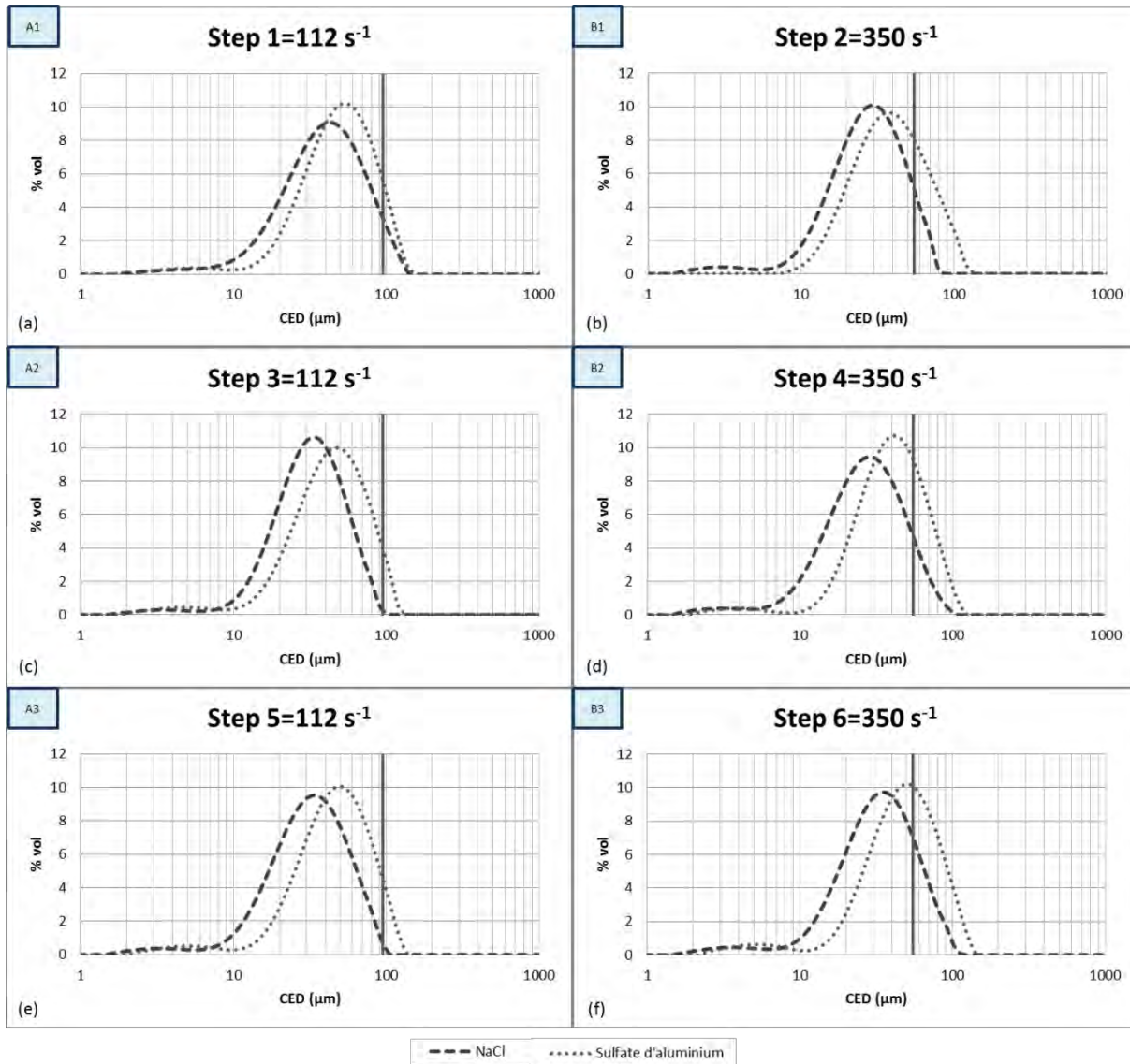


Figure IV-6 : Comparaison des distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chaque étape du séquençage pour différents types de coagulants à LSR= 112 s⁻¹ et HSR= 350 s⁻¹

L'analyse de la Figure IV-6 montre globalement qu'il y a peu d'écart entre les distributions pendant les phases d'agitation lente et rapide. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'écart entre les taux de cisaillement dans ce cas présent est plus faible que précédemment. En outre, la quantité de très fines particules (taille comprise entre 2 et 10 μm) reste identique au cours des étapes et semble indépendante du coagulant. Cette population peut être qualifiée d'inerte par rapport au processus de floculation. La Figure IV-6 révèle en outre des tailles de floccs nettement plus élevées lorsqu'ils ont été formés par ajout de sulfate d'aluminium que lorsque le coagulant est le NaCl, ce qui confirme la tendance observée sur la Figure IV-5. Bien que le

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

mécanisme soit la neutralisation de charges dans ces deux cas, des différences de taille sont visibles. Les agrégats formés par l'action du sulfate d'aluminium semblent ainsi être plus résistants à la rupture que ceux formés par ajout de NaCl. Une nouvelle fois, entre les étapes B1, B2 et B3, les distributions obtenues avec du sulfate d'aluminium se décalent vers la droite, mettant en avant une augmentation de la taille des agrégats. Cette augmentation est telle qu'au terme de l'étape B3, le mode de la distribution coïncide avec la valeur de la micro échelle de Kolmogorov.

De plus, les modes obtenus au terme des étapes B3 pour les 3 valeurs de LSR avec du sulfate d'aluminium prennent des valeurs d'autant plus élevées que LSR est grand. Une refloculation à forte valeur de G semble donc dans ce cas permettre la formation d'agrégats plus robustes.

Les expériences mettant en œuvre du polymère avec $LSR = 112 \text{ s}^{-1}$ n'ont permis la formation que de peu ou pas d'agrégats, généralement de très faible taille (une dizaine de micromètres environ). D'une expérience à l'autre des comportements non répétables ont été observés. La cinétique de l'agrégation paraissait diminuée, dans certains cas quasiment aucun floc n'a pu être obtenu suite à la première étape du séquençage et généralement une grande proportion de particules primaires subsistait dans la suspension. Il semble donc que sous ces conditions hydrodynamiques les contraintes de cisaillement soient telles qu'elles constituent un frein à la formation d'agrégats. Les résultats obtenus plus haut avaient d'ores et déjà permis de montrer une formation d'agrégats plus difficile lors de l'augmentation de la valeur de $LSR = 65 \text{ s}^{-1}$ dans le cas de l'utilisation de polymère.

De plus, l'observation de résultats aléatoires fait penser à un phénomène d'induction de la floculation dont la durée serait plus ou moins longue et fortement dépendante des premiers instants de l'expérience. Rappelons en effet que la suspension est fortement diluée. Aussi la rencontre des particules primaires et la formation des premiers flocculi sont déterminantes pour l'apparition ensuite de floccs de plus grosse taille. Pour amorcer la coagulation des particules, une très faible quantité de chlorure de sodium est d'ailleurs ajoutée à la solution de polymère. En outre, l'application d'un taux de cisaillement plus élevé (112 s^{-1} au lieu de 34 ou 65 s^{-1}) pendant la première étape (A1) augmente la probabilité de rencontre des particules, ce qui théoriquement

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

devrait être favorable à un processus d'agrégation. Néanmoins, il semblerait que l'efficacité d'agrégation soit ici significativement réduite par l'augmentation du taux de cisaillement. Une diminution de l'efficacité d'agrégation avec le taux de cisaillement est connue et décrite dans la littérature (François, 1987; Han and Lawler, 1992; Bache et al., 1999b; Biggs et al., 2000;). Cependant, elle est généralement peu significative comme l'atteste l'exposant du taux de cisaillement égal à - 0,18 dans l'expression de l'efficacité d'agrégation (Adachi et al., 1994b). D'ailleurs en présence de NaCl ou $Al_2(SO_4)_3$, les expériences réalisées à 112 s^{-1} n'ont pas empêché la formation de floccs. Pour expliquer le résultat obtenu ici avec le polymère, on peut premièrement émettre l'hypothèse que le mécanisme de pontage est plus lent à établir qu'un mécanisme d'agrégation par neutralisation de charges. Ainsi si le temps de contact entre le polymère et les particules est inférieur au temps nécessaire à l'établissement du pontage, les premiers flocculi ne se forment pas ou peu ou de manière aléatoire. Une deuxième hypothèse pourrait être l'effet du cisaillement sur la conformation du polymère en solution. En effet pour que le mécanisme de pontage ait lieu il faut que les chaînes de polymère soient suffisamment étalées ; une contrainte de cisaillement excessive pourrait ainsi induire une contraction du polymère sur lui-même et empêcher la formation de ponts entre les particules ou alors au contraire comme en discutent Mporfu et al, provoquer une rupture des longues chaînes de polymères, conduisant ainsi à une rupture irréversible des floccs ou une incapacité à former des agrégats (Mporfu et al., 2003). Sworska et al ont également montré un lien existant entre contraintes hydrodynamiques et efficacité du polymère. Ils ont en particulier mis en avant l'existence d'une vitesse optimale au-dessus et en dessous de laquelle la floculation était moins efficace en présence de polymère (Sworska et al., 2000).

Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour évaluer plus précisément la quantité optimale de polymère à utiliser, comprendre quel est l'impact du cisaillement sur le polymère (conformation en solution ou rupture des chaînes) et le cas échéant déterminer la vitesse pour laquelle l'efficacité du polymère sur la floculation du latex est optimale.

En conclusion, quel que soit l'agent de floculation, il apparait que les tailles des agrégats sont d'autant plus faibles que le taux de cisaillement est élevé. Si la floculation est réalisée à l'aide de

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

NaCl ou de $Al_2(SO_4)_3$ alors les modes des distributions volumiques en taille sont inférieurs à la valeur de la micro échelle de Kolmogorov après la première étape du séquençage. Lorsque le mécanisme est la floculation par pontage, il s'avère que pour des contraintes hydrodynamiques très faibles ($LSR=34\text{ s}^{-1}$ dans notre cas d'étude), il est possible de créer des agrégats de dimension supérieure à la valeur moyenne de la micro échelle de Kolmogorov. Il semblerait ainsi que dans ces conditions hydrodynamiques, les floccs formés présentent des forces de cohésion telles qu'elles leur permettent de moins se rompre qu'un agrégat formé par neutralisation de charges. Néanmoins, lorsque la valeur du taux de cisaillement augmente ($LSR=65\text{ s}^{-1}$ dans notre cas d'étude), les contraintes hydrodynamique semblent être un frein à la formation d'agrégats. Sous de plus fortes contraintes ($LSR=112\text{ s}^{-1}$) la formation de floccs par ajout de polymère a été rendue extrêmement difficile et peu répétable. Par ailleurs l'utilisation de sulfate d'aluminium permet l'obtention d'agrégats de dimensions sensiblement plus élevées que celles de floccs de latex formés dans une solution de NaCl et les agrégats formés à HSR possèdent des tailles d'autant plus élevées que l'étape précédente a été conduite à une forte valeur de LSR. Ces résultats montrent donc que même si le mécanisme à l'œuvre était le même dans le cas du chlorure de sodium et du sulfate d'aluminium l'impact de l'hydrodynamique sur la taille des agrégats n'a pas été le même. Ils mettent également en lumière les différences existant lors de la formation d'agrégats par pontage (cas du polymère), où il apparait que si la formation d'agrégats est promue à faible LSR, une augmentation de cette valeur rend le processus de floculation de plus en plus difficile jusqu'à ne plus permettre l'agrégation de particules primaires.

2.2 Comparaison des distributions à l'état stationnaire pour les différents coagulants

Afin de mieux appréhender les évolutions de la taille d'agrégats de latex une représentation des six distributions volumiques en taille obtenues à la fin de chacune des étapes du séquençage à l'état stationnaire (pour des valeurs de LSR et HSR respectives de 34 et 350 s^{-1}) a été tracée pour les trois coagulants étudiés dans ce chapitre. Les trois graphiques obtenus sont présentés dans la Figure IV-7.

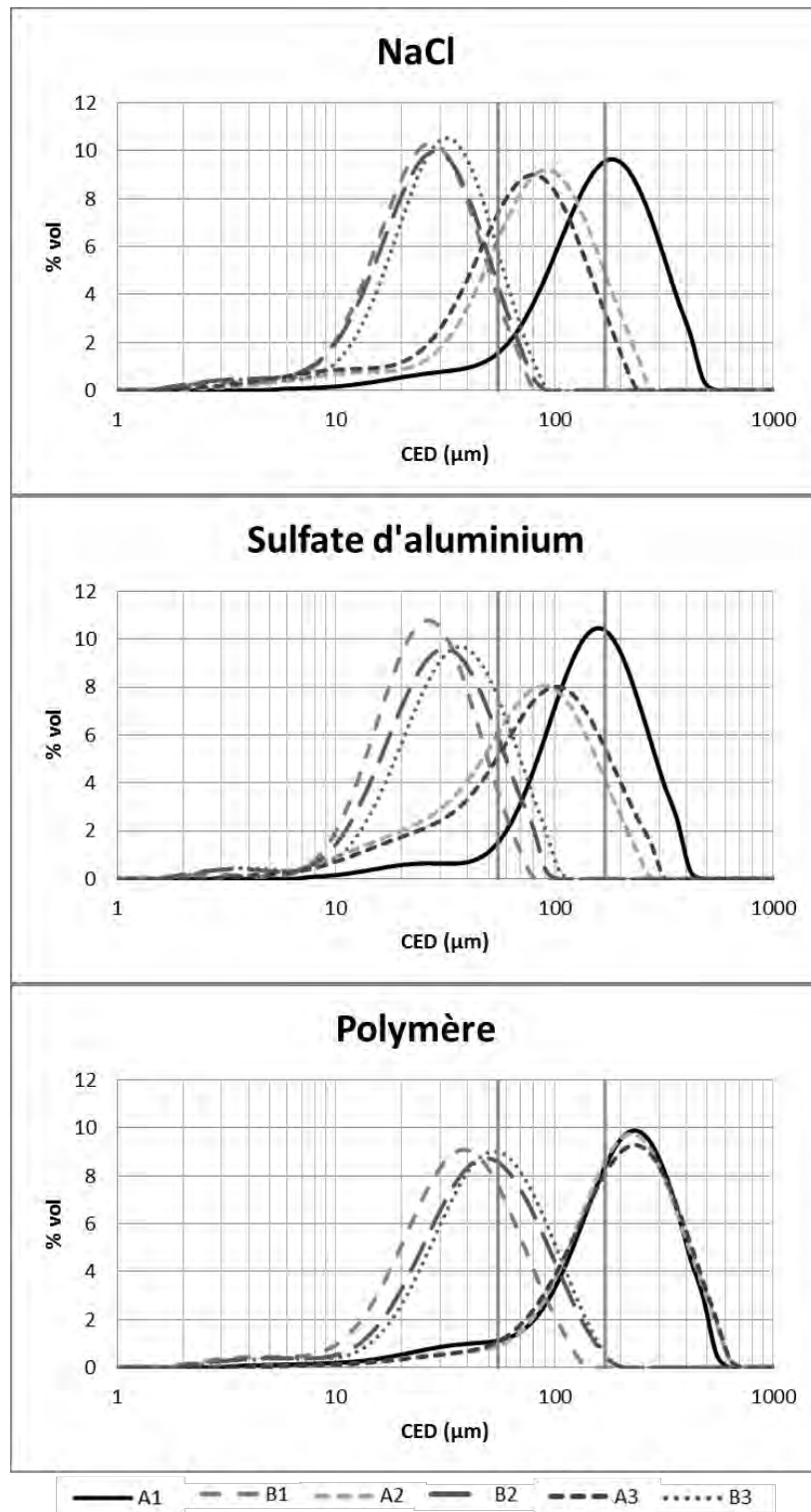


Figure IV-7 : Représentation des distributions volumiques en taille d'agrégats de latex à la fin de chaque étape du séquençage à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ pour chaque coagulant

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

Sur la figure ci-dessus les deux droites verticales représentent de gauche à droite la valeur moyenne de la micro échelle de Kolmogorov à $HSR=350\text{ s}^{-1}$ ($\langle\eta\rangle=55\text{ }\mu\text{m}$) et à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ ($\langle\eta\rangle=170\text{ }\mu\text{m}$). Les distributions obtenues avec du NaCl présentent, comme observé au chapitre III, une franche diminution de la taille des agrégats visible entre l'étape A1 et l'étape A2 (toutes deux conduites à $LSR=34\text{ s}^{-1}$). Le mode obtenu suite à la première étape du séquençage coïncide avec la valeur de la micro échelle de Kolmogorov. Les trois distributions obtenues suite aux étapes à fort taux de cisaillement (B1, B2 et B3) mettent en évidence une forte diminution de la taille des floccs avec l'augmentation du taux de cisaillement. Par ailleurs ces trois distributions sont quasiment superposées. Dans de telles conditions hydrodynamiques et physico-chimiques, les distributions volumiques en taille en début d'étape ne paraissent pas influencer les distributions obtenues à la fin des étapes effectuées à HSR. Des constatations similaires peuvent être faites sur les expériences réalisées avec le sulfate d'aluminium.

Quant aux distributions issues des expériences d'agrégation de latex par ajout de polymère elles révèlent la présence de deux modes : l'un pour les distributions obtenues à la fin des étapes à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et l'autre pour celles obtenues à la fin des étapes à $HSR=350\text{ s}^{-1}$. La distribution à la fin d'une étape à faible taux de cisaillement semble donc indépendante de la distribution initiale.

3. Evolution de la dimension fractale au cours du séquençage hydrodynamique

Les dimensions fractales issues des données granulométriques ont été déterminées pour toutes les expériences réalisées avec les différents coagulants. Les évolutions des valeurs des dimensions fractales des agrégats de latex obtenus par ajout de sulfate d'aluminium aux trois valeurs de LSR sont présentées dans la Figure IV-9. Au début de la première étape (A1), seules les particules primaires sont présentes dans la suspension. Ces particules forment rapidement des flocculi mais ceux-ci sont constitués d'encore trop peu de particules primaires pour que la notion de dimension fractale ait un sens. Pour pouvoir parler de dimension fractale, beaucoup d'auteurs, tels que Adachi et al et Takayasu et Galembeck s'accordent en effet à dire qu'il est nécessaire

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

que les agrégats soient constitués par un nombre minimal de particules (entre 5 et 16 selon les auteurs), (Adachi et al., 1994b; Takayasu and Galembeck, 1998).

L'observation de l'évolution des distributions de taille au cours du temps, telle qu'elle est présentée sur la Figure III-4 montre que la population de particules primaires n'est majoritaire que sur les premiers instants, la population d'agrégats devenant ensuite prépondérante. Les données de la dimension fractale sur la Figure IV-9 ne sont fournies qu'à partir d'un temps suffisamment long pour pouvoir considérer que la structure des agrégats est fractale. Plus le taux de cisaillement lors de l'étape A1 est faible, plus le temps nécessaire à l'obtention d'une population d'agrégats pour laquelle la détermination d'une dimension fractale ait un sens est long (environ 7 minutes à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et autour de 5 minutes à $LSR=65$ et 112 s^{-1}). Notons que l'échelle de ce graphique a été volontairement dilatée, les valeurs de la dimension fractale (D_f) pouvant être comprises entre 1 et 3.

Lors de l'étape A1, si la distribution en taille atteint l'état stationnaire assez rapidement, la dimension fractale (D_f) augmente de façon régulière. A la fin de cette phase, pour $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ D_f vaut environ 2,08, les valeurs obtenues pour $LSR=65$ ou 112 s^{-1} sont légèrement plus élevées (aux alentours de 2,25-2,3). Ces ordres de grandeurs sont cohérents avec ceux de la littérature (Oles, 1992; Spicer et al., 1998; Selomulya et al., 2001; Vlieghe et al., 2016).

Par la suite, quelle que soit l'expérience considérée, le changement de G est facilement identifiable sur le graphique de D_f . En effet la dimension fractale est plus importante lors des phases d'agitation rapide que lors des phases d'agitation lente. Comme cela a été montré dans la littérature par de nombreux auteurs (Oles, 1992; Spicer et al., 1998; Selomulya et al., 2001), on retrouve dans ces résultats une corrélation entre les valeurs prises par la dimension fractale et l'hydrodynamique dans le réacteur. Des agrégats soumis à de fortes contraintes posséderont ainsi des valeurs de D_f plus importantes, significatives d'agrégats plus denses et compacts et dont la morphologie tend à s'approcher de celle d'une sphère.

Ainsi, sur la Figure IV-9, une augmentation de la dimension fractale est visible au cours des premiers instants pendant lesquels la taille des floccs diminue significativement du fait de la rupture. En effet, durant les premières minutes, les agrégats produits par ces phénomènes de rupture sont plus compacts, plus denses et leur dimension fractale croît légèrement. Par la suite,

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

D_f décroît continûment au cours des phases de rupture (étapes B), ce qui suggérerait que les agrégats deviennent de moins en moins compacts ou que leur surface est moins lisse.

De plus, la valeur de D_f à la fin d'une étape à fort taux de cisaillement semble peu dépendante de la structure initiale des agrégats. En effet, quelle que soit la dimension fractale en fin d'étape A1, A2 ou A3 la dimension fractale correspondant aux étapes à fort taux de cisaillement (étapes B) est la même. Au fur et à mesure des étapes, il est possible de remarquer que la dimension fractale des phases de rupture diminue légèrement. Les valeurs de D_f décroissent ainsi d'environ 2,25 à 2,2 entre l'étape B1 et l'étape B3.

Afin de pouvoir expliquer ces résultats, il est nécessaire de s'intéresser conjointement à l'évolution au cours du temps de la taille des agrégats. Ainsi, la Figure IV-10 montre l'évolution du D_{43} durant les 6 étapes du séquençage dans les mêmes conditions que la Figure IV-9. Lors des phases sous forte contrainte hydrodynamique, passés les premiers instants où la taille des agrégats chute brutalement, l'observation des graphes ne permet pas de conclure à une évolution du D_{43} . Un examen plus approfondi des valeurs exactes du D_{43} révèle toutefois une très légère re-augmentation du D_{43} sur toute la durée des étapes B. Par exemple, dans le cas de l'expérience réalisée avec un LSR de 112 s^{-1} , le D_{43} évolue de 37 à 40 μm au cours de l'étape B1. Ainsi, bien que l'on soit dans une étape au sein de laquelle les phénomènes de rupture sont majoritaires, des phénomènes d'agglomération ont toutefois lieu. Etant donnée la très faible augmentation de taille, ces phénomènes d'agglomération efficaces ont certainement lieu entre un floccule généré au début de la phase de rupture et des agrégats de taille très faible (quelques microns) qui ont ainsi une incidence minime sur la distribution de taille et la taille moyenne des agrégats. Une illustration de ce processus est proposée sur la Figure IV-8.

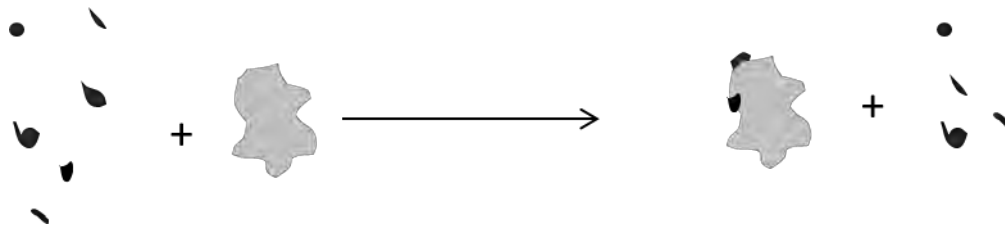


Figure IV-8 : Agrégation d'un floccule avec des agrégats de faible dimension

Concernant les phases d'agglomération A2 et A3, la dimension fractale est d'autant plus faible que LSR est faible. Ceci est cohérent avec les résultats de la littérature qui montrent que plus les contraintes hydrodynamiques sont importantes plus les agrégats sont compacts et ont donc une dimension fractale élevée. Une diminution des valeurs de D_f est également visible d'une étape à faible taux de cisaillement à l'autre (A1, A2, A3). Si cette diminution de la dimension fractale s'accompagne logiquement d'une augmentation significative du D_{43} comme entre les étapes A2 et A3 de l'expérience à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$, cela n'est pas toujours le cas, comme entre les étapes A1 et A2 de la même expérience. La corrélation entre taille moyenne et structure des agrégats est donc plus complexe qu'il n'y paraît. Il faut toutefois rester prudent concernant ces évolutions de dimension fractale au cours d'une phase ou entre les différentes phases réalisées à même taux de cisaillement car les variations sont minimales et il est très difficile d'évaluer la précision des données de dimension fractale obtenues par diffraction laser.

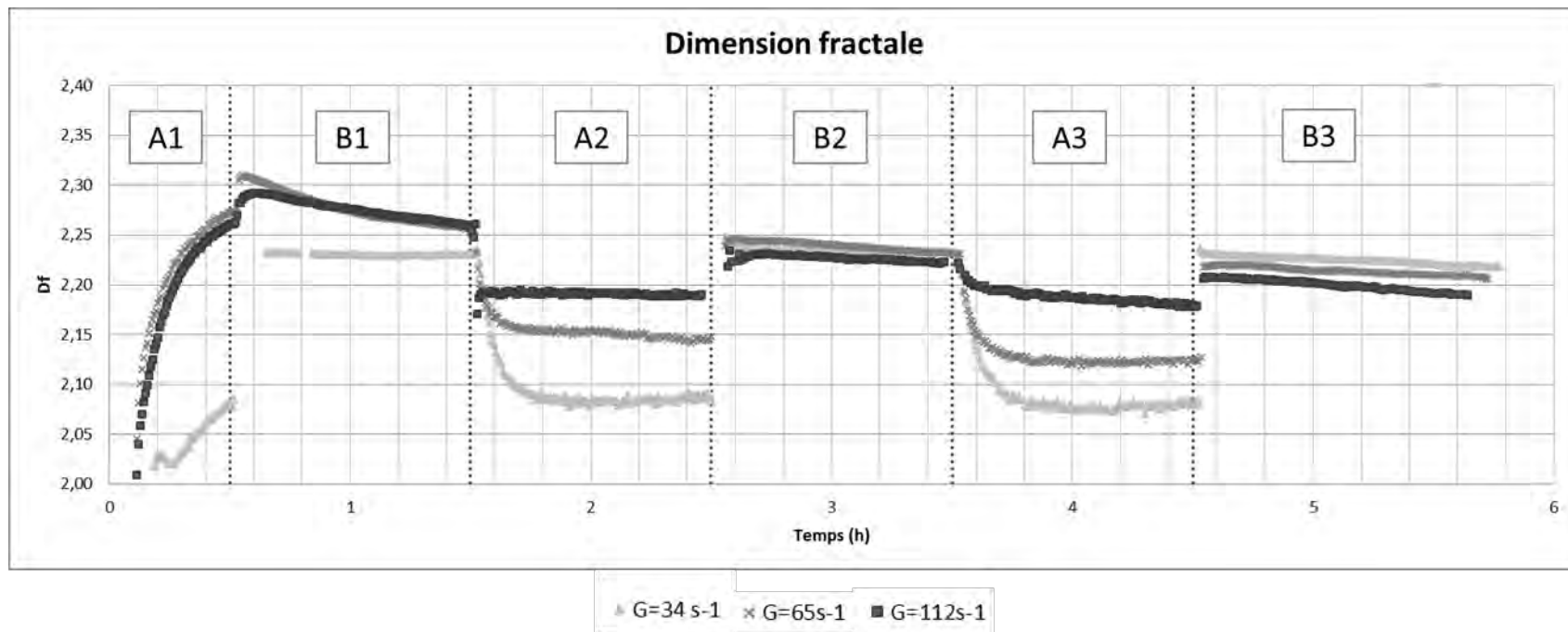


Figure IV-9 : Evolution de la dimension fractale lors d'expériences conduites avec ajout de sulfate d'aluminium aux 6 étapes du séquençage pour trois valeurs de LSR : 34, 65 et 112 s⁻¹

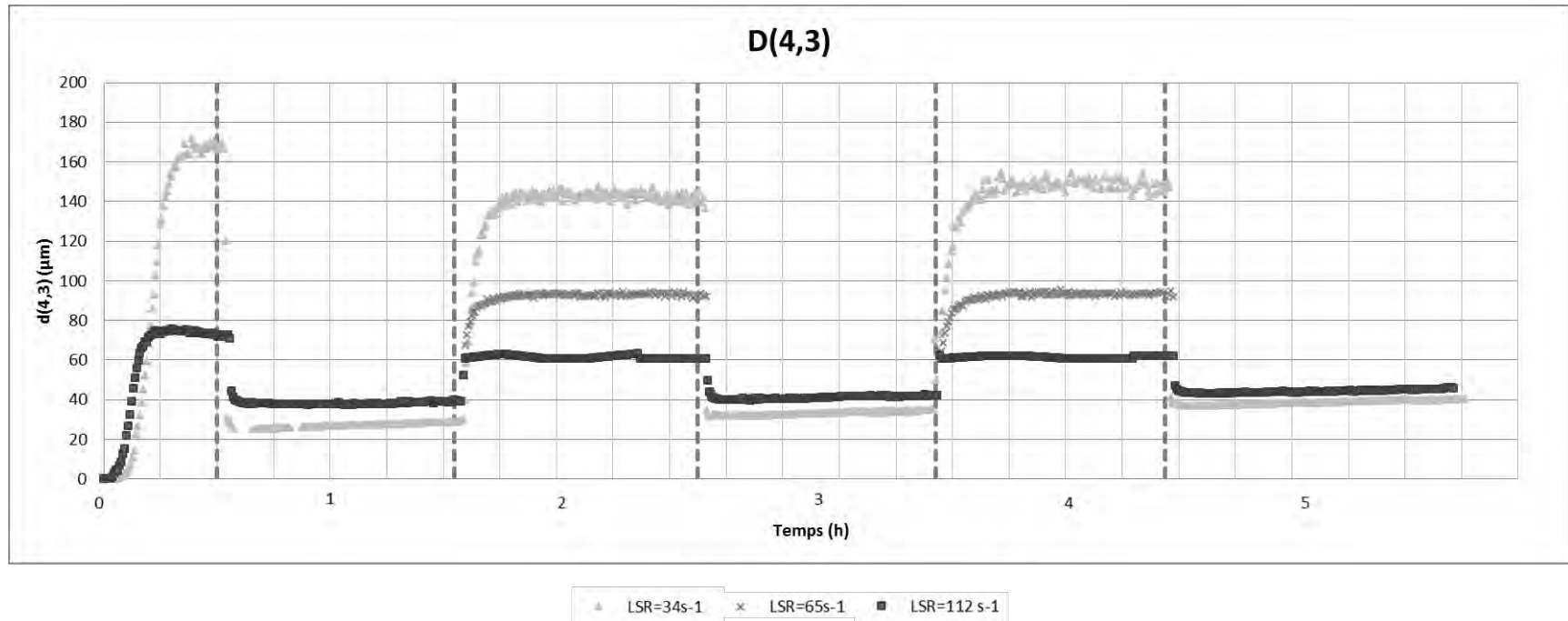


Figure IV-10 : Evolution du $d(4,3)$ lors d'expériences conduites avec ajout de sulfate d'aluminium aux 6 étapes du séquençage pour trois valeurs de LSR : 34, 65 et 112 s^{-1}

La Figure IV-11 propose une comparaison des valeurs des dimensions fractales obtenues à l'état stationnaire à la fin de chacune des six étapes du séquençage pour chacun des coagulants étudiés dans ce chapitre à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et $HSR=350\text{ s}^{-1}$.

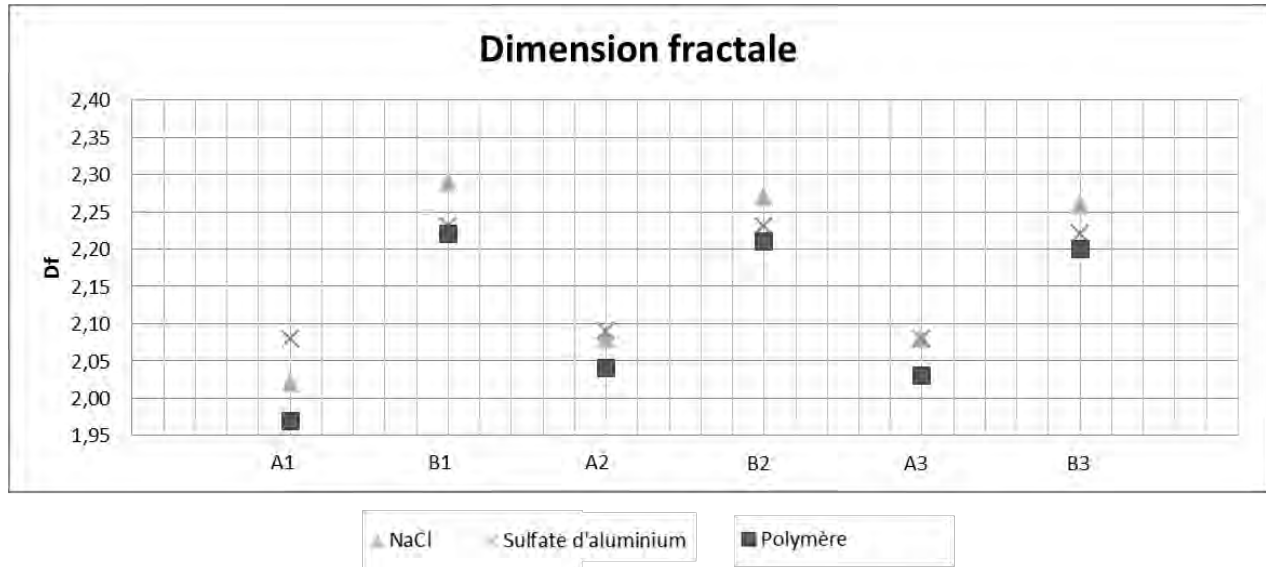


Figure IV-11 : Comparaison des valeurs des dimensions fractales à l'état stationnaire aux différentes étapes du séquençage pour les trois coagulants : NaCl, sulfate d'aluminium et polymère à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et $HSR=350\text{ s}^{-1}$

L'augmentation des valeurs de D_f lors du passage d'une étape à LSR à une étape à HSR est ici bien visible. Quelle que soit l'étape considérée, les valeurs de D_f les plus faibles sont obtenues pour les expériences réalisées avec le polymère. Comme cela a été mis en avant précédemment, les agrégats formés grâce à l'ajout de polymère étaient de taille supérieure à ceux formés par ajout de NaCl ou de sulfate d'aluminium. Ces agrégats de taille supérieure semblent ainsi être moins denses et compacts que ceux formés par neutralisation de charge. Cette observation peut être expliquée par le mécanisme de floculation par pontage qui est susceptible de former des flocs moins cohésifs (Gregory, 1997).

La comparaison des dimensions fractales obtenues pour les deux coagulants fonctionnant par neutralisation de charge (NaCl et sulfate d'aluminium) révèle l'obtention de valeurs de D_f supérieures suite aux étapes à HSR lorsque du NaCl a été employé. Il avait été montré précédemment que les dimensions des flocs créés durant les étapes à HSR étaient plus

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

importantes avec du sulfate d'aluminium qu'avec du NaCl. Des agrégats plus petits mais aussi plus denses et compacts ont donc été formés grâce au NaCl.

Par ailleurs, à l'exception de la première étape du séquençage les valeurs de dimension fractale obtenues à la fin des étapes A2 et A3 conduites à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ présentent des valeurs similaires pour le NaCl et le sulfate d'aluminium.

En conclusion, l'étude de la dimension fractale a ainsi révélé des variations de D_f avec les valeurs prises par le taux de cisaillement. Les valeurs de D_f sont ainsi d'autant plus élevées que le taux de cisaillement est important. Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus par ajout de NaCl, sulfate d'aluminium et polymère a révélé des variations de la densité et de la cohésion des floes avec le type de coagulant. En outre, on retrouve avec la dimension fractale d'une certaine façon le phénomène de balancier discuté dans le Chapitre III à propos de la forme des agrégats et ce quel que soit le mécanisme d'agrégation mis en œuvre.

4. Effet de l'ajout de divers coagulants sur la forme d'agrégats de latex

Les précédents paragraphes ont montré une certaine influence du type de coagulant sur la distribution de taille et la structure des agrégats, nous allons maintenant voir plus précisément si une telle influence existe aussi sur la circularité. Celle-ci a été étudiée par analyse d'images sur des échantillons prélevés à la fin de chacune des étapes du séquençage pour les différents taux de cisaillement considérés et les trois coagulants choisis.

La Figure IV-12 propose ainsi une comparaison des distributions surfaciques de la circularité à la fin de chacune des étapes du séquençage pour les trois coagulants présentés précédemment dans des conditions hydrodynamiques telles que $LSR=34\text{ s}^{-1}$ et $HSR=350\text{ s}^{-1}$.

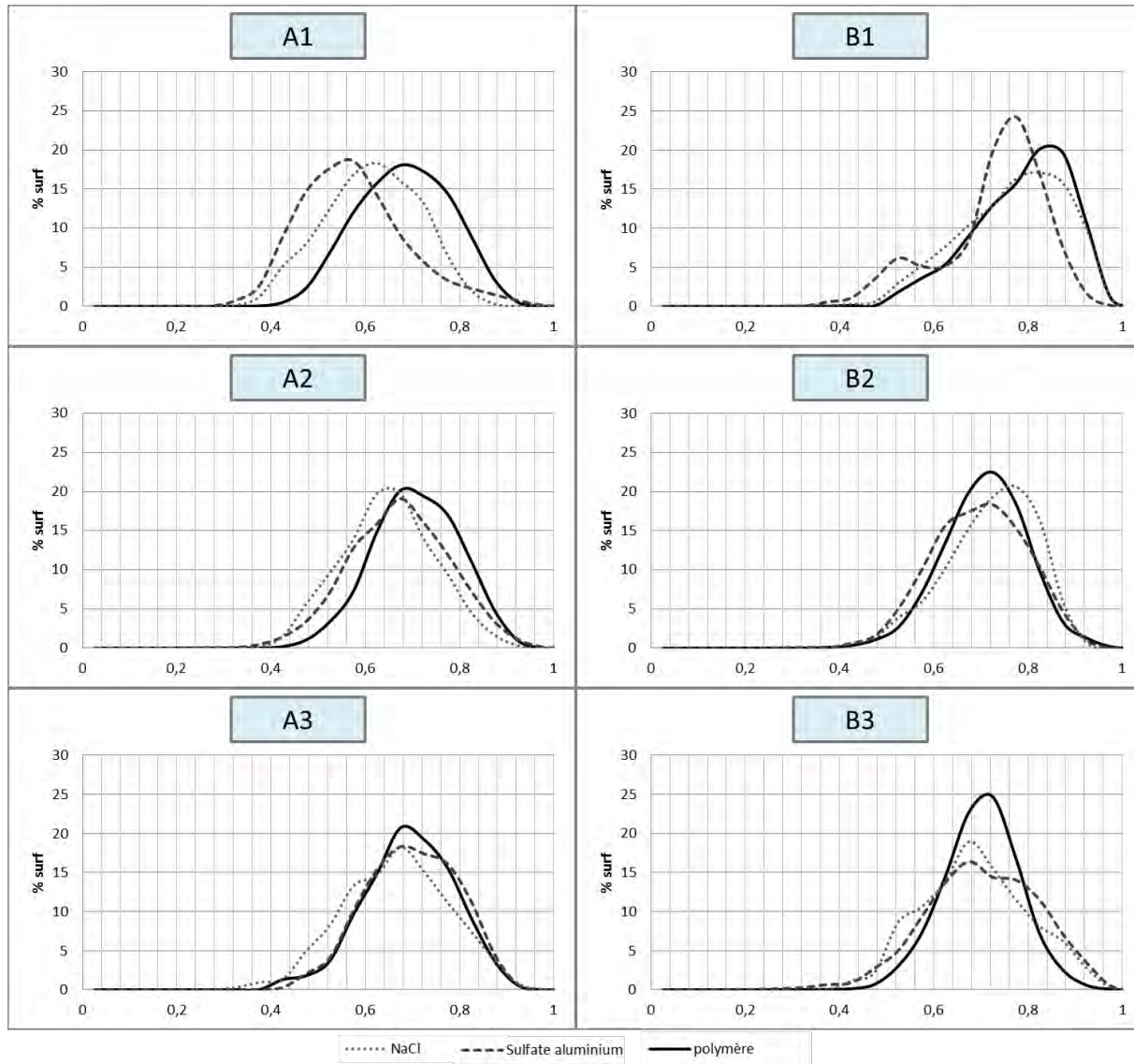


Figure IV-12 : Comparaison des distributions en surface de la circularité à la fin de chaque étape du séquençage pour trois coagulants à LSR= 34 s⁻¹ et HSR= 350 s⁻¹

L'étude de la Figure IV-12 révèle des écarts entre les distributions suite à la première étape du séquençage. Les valeurs de circularité les plus élevées sont obtenues lorsque le coagulant utilisé est le polymère. La valeur du mode est alors dans ce cas proche de 0,7. Des valeurs de circularité légèrement inférieures sont obtenues avec ajout de chlorure de sodium avec un mode dont la valeur est d'environ 0,6. Enfin, les plus faibles valeurs de circularité sont observées lorsque le sulfate d'aluminium est employé pour la coagulation des particules de latex avec un mode aux alentours de 0,55.

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

Lors de l'étape B1, la taille des agrégats diminue mais leur circularité augmente quel que soit le mécanisme de floculation impliqué. Les agrégats ayant été soumis à de fortes contraintes hydrodynamiques se sont rompus, formant de plus petits floccs, de forme plus circulaire. Les agrégats les plus circulaires sont obtenus avec le polymère. Les floccs de latex en présence de NaCl ont des formes proches de celles des agrégats avec polymère. Quant aux floccs formés par ajout de sulfate d'aluminium, leur circularité est nettement plus faible et la distribution de forme est beaucoup plus large.

Lors du cycle hydrodynamique suivant (A2-B2), la circularité augmente légèrement avec NaCl et $Al_2(SO_4)_3$ mais évolue peu dans le cas du polymère. Quant au dernier cycle (A3-B3), on constate que quel que soit le type de coagulant, la circularité semble se stabiliser aux alentours de 0,7. Ainsi les circularités des agrégats sont assez similaires quel que soit le coagulant considéré. L'impact de la physico-chimie sur la forme des agrégats semble ainsi relativement minime lorsque le LSR vaut 34 s^{-1} . L'évolution des circularités reste similaire à celle d'agrégats formés en Jar-test ou en réacteur de Taylor-Couette avec pour coagulant du chlorure de sodium. La représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique, telle qu'elle avait été présentée au sein du chapitre III peut être consultée en Annexe I.

La Figure IV-13 propose une comparaison des distributions en surface de la circularité à la fin de chacune des étapes du séquençage dans le cas où $LSR=65 \text{ s}^{-1}$ et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$ et pour chacun des trois coagulants considérés dans cette étude.

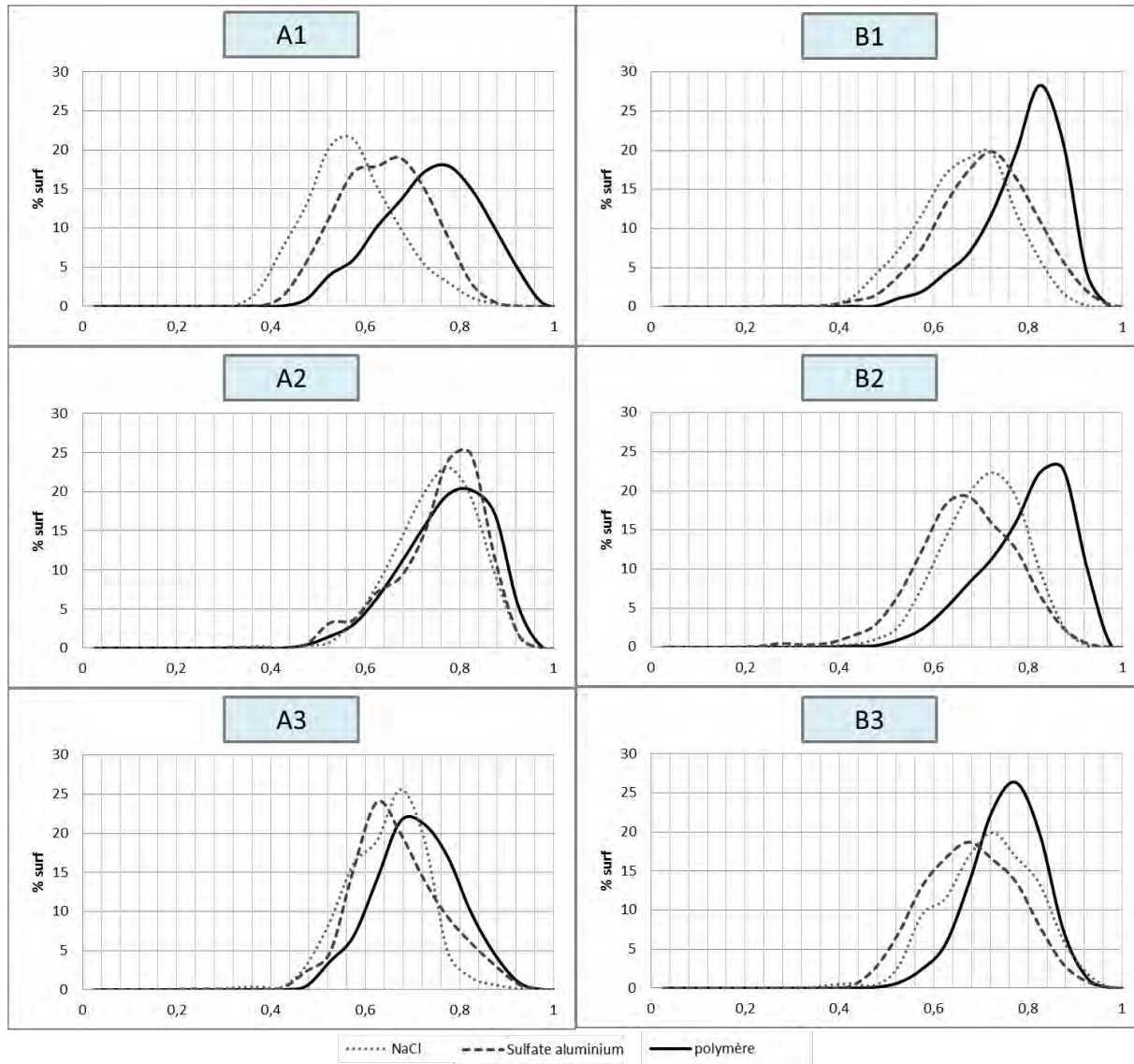


Figure IV-13 : Comparaison des distributions en surface de la circularité à la fin de chaque étape du séquençage pour trois coagulants à LSR= 65 s⁻¹ et HSR= 350 s⁻¹

Lors des phases de rupture, les floccs obtenus en présence de polymère ont toujours une circularité plus élevée. De plus, lors des étapes à faible taux de cisaillement (A2 et A3), les distributions de circularité semblent peu dépendre du coagulant et ne semblent plus évoluer. De manière générale, pour toutes les étapes, les distributions de circularité pour le sulfate d'aluminium et le chlorure de sodium sont assez similaires. Les disparités relevées peuvent être liées à la population d'agrégats observée lors de l'analyse d'images et plus particulièrement de la mise au point qui est pratiquée sur le plan focal. En effet, l'observation de quelques floccs ayant

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

une surface importante en plus ou en moins impacte assez fortement les distributions surfaciques ou volumiques générées par la suite.

Enfin, la Figure IV-14 présente une comparaison des distributions surfaciques de la circularité aux six étapes du séquençage pour des expériences effectuées avec du NaCl et du sulfate d'aluminium à $LSR=112\text{ s}^{-1}$ et $HSR=350\text{ s}^{-1}$.

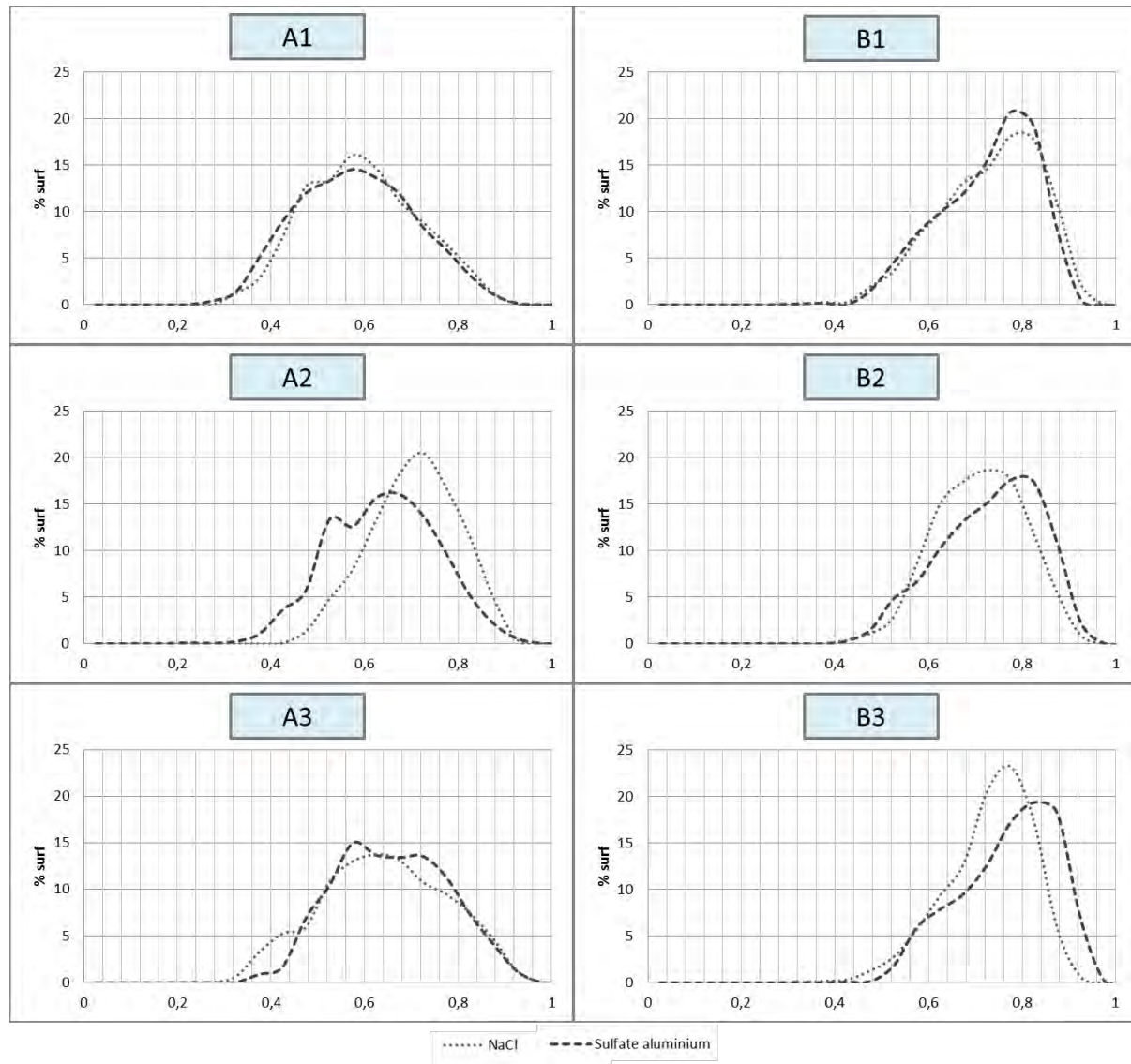


Figure IV-14 : Comparaison des distributions en surface de la circularité à la fin de chaque étape du séquençage pour trois coagulants à $LSR=112\text{ s}^{-1}$ et $HSR=350\text{ s}^{-1}$

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

Les distributions obtenues en imposant un taux de cisaillement de 112 s^{-1} semblent plus étalées que celles obtenues avec des taux de cisaillement plus faibles. Par ailleurs, les distributions surfaciques de la circularité obtenues à l'issue des six étapes du séquençage à $\text{LSR}=112 \text{ s}^{-1}$ lors d'expériences conduites avec du NaCl et du sulfate d'aluminium révèlent aussi de grandes similarités. Pourtant, l'étude des distributions volumiques en taille avait permis de montrer la formation d'agrégats de dimension plus importante lorsqu'ils avaient été formés grâce à une solution de sulfate d'aluminium. Ces résultats montrent donc une nouvelle fois que les observations faites quant à la taille des agrégats ne sont pas automatiquement transposables à leur forme. Ainsi si des similarités de taille ne conduisent pas systématiquement à des similarités de forme, à l'inverse, des populations d'agrégats de tailles différentes peuvent avoir des circularités très proches.

Ainsi, l'étude des distributions en surface de la circularité des agrégats de latex formés sous trois conditions physico-chimiques différentes, grâce à deux mécanismes de coagulation distincts : la neutralisation de charges et le pontage inter-particulaire révèle une influence limitée du choix du coagulant sur la morphologie des agrégats passée la première étape à fort taux de cisaillement. Les résultats obtenus avec du NaCl dans le Chapitre III avaient permis de montrer la présence d'un phénomène de balancier sur les distributions surfaciques de la circularité. En effet, d'une étape à LSR à une étape à HSR les distributions se décalaient de la gauche vers la droite, révélant ainsi une augmentation de la circularité avec le taux de cisaillement. Les écarts entre les distributions devenaient rapidement moins importants au fur et à mesure des étapes du séquençage. La Figure IV-15 récapitule ainsi les six distributions surfaciques de la circularité obtenues pour chaque coagulant (NaCl, sulfate d'aluminium, polymère) et à chaque LSR ($34, 65$ et 112 s^{-1}).

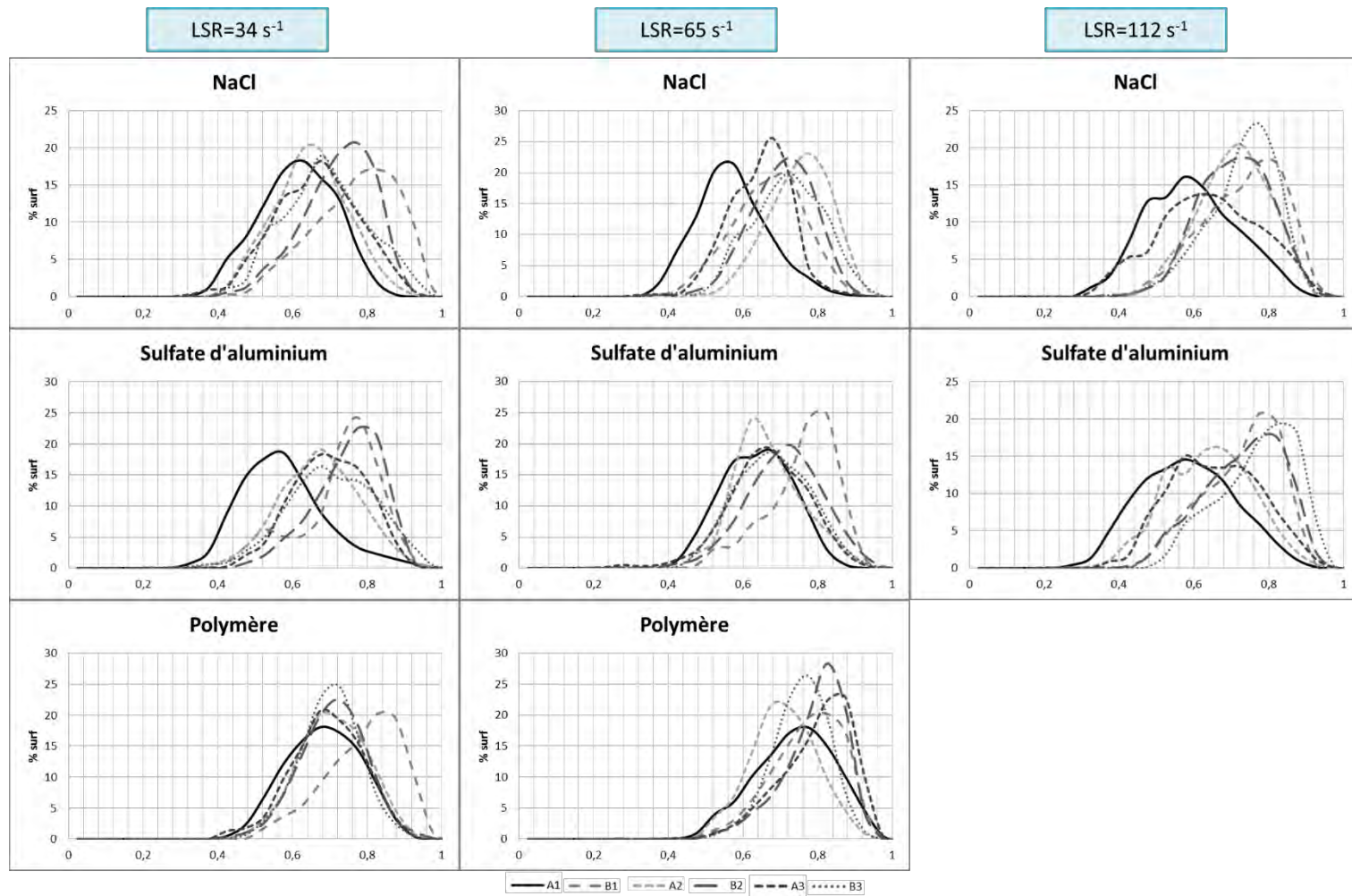


Figure IV-15 : Représentation des six distributions surfaciques de la circularité obtenues pour chaque coagulant (NaCl, sulfate d'aluminium, polymère) et à chaque LSR (34, 65 et 112 s^{-1})

Le phénomène de balancier est bien visible lorsque $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ quel que soit le coagulant considéré. Après l'étape B2, une distribution finale semble atteinte avec un mode autour de 0,65. A $LSR=65 \text{ s}^{-1}$ ce phénomène est moins visible, notamment pour le polymère où les distributions de la circularité s'approchent très rapidement d'une distribution dont le mode avoisine 0,8. Les résultats obtenus à $LSR=65 \text{ s}^{-1}$ avec du NaCl ou du sulfate d'aluminium montrent l'atteinte rapide d'une distribution finale dont le mode est proche de 0,7. Enfin, les distributions obtenues à $LSR=112 \text{ s}^{-1}$ pour le NaCl et le sulfate d'aluminium se stabilisent autour de 0,8. Il semble donc que l'augmentation de la valeur de LSR ait pour conséquence la formation d'agrégats plus circulaires bien qu'ayant des dimensions similaires à HSR.

5. Dimension fractale issue des données sur l'aire et le périmètre des agrégats

Les résultats issus de l'analyse d'images permettent l'obtention d'une dimension fractale morphologique, fonction de l'aire et du périmètre généralement exprimée, comme nous l'avons vu précédemment, selon la relation suivante :

$$A \propto P^{\frac{2}{D_{pf}}} \quad (\text{IV-1})$$

La transformation logarithmique de cette relation conduit à :

$$\ln(P) = D_{pf} \ln(\sqrt{A}) + \text{cte} \quad (\text{IV-2})$$

La dimension fractale morphologique D_{pf} peut ainsi être obtenue pour chaque population d'agrégats caractérisée à la fin de chacune des étapes du séquençage en traçant P en fonction de \sqrt{A} en échelle logarithmique. Il est à noter que seuls les agrégats de taille (CED) supérieure à 10 μm , pour lesquels le périmètre est correctement mesuré, ont été pris en compte pour le calcul de D_{pf} . Un exemple de graphique est donné en Figure IV-16. Par définition, D_{pf} peut prendre des valeurs comprises entre 1 et 2. Plus D_{pf} prend des valeurs proches de 1, qui est obtenu dans le cas d'un disque (image en 2D d'une sphère), plus l'agrégat sera qualifié de dense et compact.

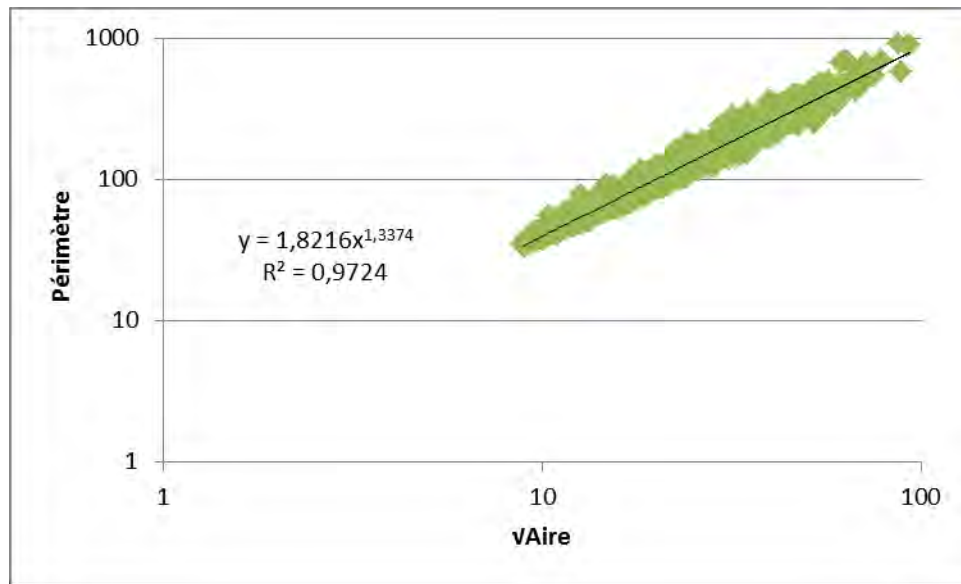


Figure IV-16 : Exemple de régression permettant d'obtenir la valeur de D_{pf}

Concernant l'exemple présenté sur la Figure IV-16, le coefficient de régression de la droite est égal à 0,97 ; ce qui est plutôt correct sachant que plus d'un millier d'agrégats ont été mesurés dans ce cas. Les déterminations de D_{pf} réalisées sur l'ensemble des étapes du séquençage, les trois valeurs de LSR et les trois coagulants étudiés dans ce chapitre ont également permis d'obtenir dans la grande majorité des cas des coefficients de régression largement supérieurs à 0,9. L'ensemble des résultats est récapitulé dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Récapitulatif des valeurs prises par D_f , D_{pf} , R^2 et D_f^* pour chaque coagulant, à chaque LSR aux six étapes du séquençage

		A1				B1				A2				B2				A3				B3			
		D_f	D_{pf}	R^2	D_f^*	D_f	D_{pf}	R^2	D_f^*	D_f	D_{pf}	R^2	D_f^*	D_f	D_{pf}	R^2	D_f^*	D_f	D_{pf}	R^2	D_f^*	D_f	D_{pf}	R^2	D_f^*
LSR = 34s ⁻¹	NaCl	2,02	1,34	0,97	2,24	2,29	1,30	0,98	2,31	2,09	1,33	0,97	2,25	2,27	1,30	0,98	2,30	2,08	1,29	0,98	2,32	2,26	1,27	0,98	2,35
	Al ₂ (SO ₄) ₃	2,08	1,08	0,89	2,78	2,22	1,25	0,98	2,41	2,09	1,08	0,92	2,79	2,23	1,19	0,98	2,51	2,08	1,22	0,99	2,47	2,22	1,20	0,99	2,51
	Polymère	1,97	1,14	0,92	2,64	2,22	1,21	0,97	2,49	2,04	1,18	0,93	2,54	2,21	1,19	0,93	2,52	2,03	1,21	0,92	2,48	2,20	1,16	0,92	2,58
LSR = 65s ⁻¹	NaCl	2,27	1,23	0,98	2,43	2,29	1,31	0,98	2,29	2,20	1,21	0,98	2,48	2,23	1,24	0,78	2,43	2,16	1,17	0,96	2,56	2,20	1,26	0,98	2,38
	Al ₂ (SO ₄) ₃	2,27	1,19	0,98	2,51	2,29	1,13	0,92	2,66	2,14	1,10	0,97	2,72	2,23	1,10	0,90	2,73	2,12	1,16	0,98	2,58	2,20	1,18	0,98	2,54
	Polymère	1,97	1,19	0,95	2,51	2,24	1,19	0,97	2,53	2,04	1,17	0,99	2,57	2,23	1,18	0,98	2,54	2,03	1,17	0,98	2,56	2,20	1,14	0,95	2,63
LSR = 112s ⁻¹	NaCl	2,29	1,12	0,92	2,69	2,27	1,21	0,98	2,48	2,19	1,26	0,96	2,38	2,24	1,21	0,98	2,48	2,22	1,00	0,65	3,01	2,22	1,24	0,98	2,43
	Al ₂ (SO ₄) ₃	2,25	1,24	0,98	2,41	2,26	1,22	0,98	2,45	2,19	1,13	0,94	2,66	2,22	1,21	0,98	2,49	2,18	1,21	0,87	2,49	2,22	1,17	0,98	2,57
	Polymère																								

En raison des faibles variations de D_{pf} en fonction des conditions de l'expérience il est difficile d'analyser directement l'impact d'un taux de cisaillement ou d'un mécanisme de coagulation sur la dimension fractale.

Bien que l'équation (IV-1) soit l'expression la plus classique rencontrée dans la littérature pour définir la dimension fractale morphologique, il est difficile de la comparer sous cette forme avec la dimension fractale D_f issue des mesures de diffraction laser. Une simple analyse dimensionnelle nous conduit à exprimer la relation suivante :

$$D_f \approx \frac{3}{D_{pf}} \quad (\text{IV-3})$$

Nous noterons par la suite D_f^* la dimension fractale égale à $\frac{3}{D_{pf}}$. En complément, une représentation bidimensionnelle de D_f^* à LSR=34 s⁻¹ pour des expériences conduites avec du NaCl a été réalisée sur la Figure IV-17. Elle permet de visualiser la concentration en agrégats ayant des valeurs de périmètre et de $\sqrt{\text{aire}}$ proches. Des iso-valeurs de D_f^* ont également été tracées en lignes continues afin de suivre les évolutions des propriétés des agrégats d'une étape du séquençage à l'autre. Le tracé des iso-valeurs de D_f^* a nécessité l'utilisation de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire reliant $\ln(P)$ et $\ln(\sqrt{A})$ qui varie pour chaque condition expérimentale. De la gauche vers la droite, pour l'ensemble de ces figures, les valeurs prises par D_f^* sont égales à 2,2 ; 2,4 ; 2,6 ; 2,8 et 3. La Figure IV-18 et la Figure IV-19 proposent respectivement les représentations bidimensionnelles de D_f^* à LSR=34 s⁻¹ pour des expériences conduites avec du sulfate d'aluminium et du polymère. Celles obtenues pour des expériences conduites à LSR=65 s⁻¹ et à LSR=112 s⁻¹ sont présentées en Annexe II.

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

Quel que soit le coagulant ou l'étape considérée pour les expériences à LSR variable réalisées, une grande symétrie est observée entre chacun des nuages, révélant à nouveau des populations d'agrégats aux circularités très proches quel que soit le coagulant utilisé. Les nuages sont plus resserrés autour de la première bissectrice, représentant les agrégats de circularité égale à 1 lors des étapes à fort taux de cisaillement.

Ces graphes bi dimensionnels confirment de façon plus visuelle les résultats précédemment obtenus avec l'étude des distributions en surface de la circularité.

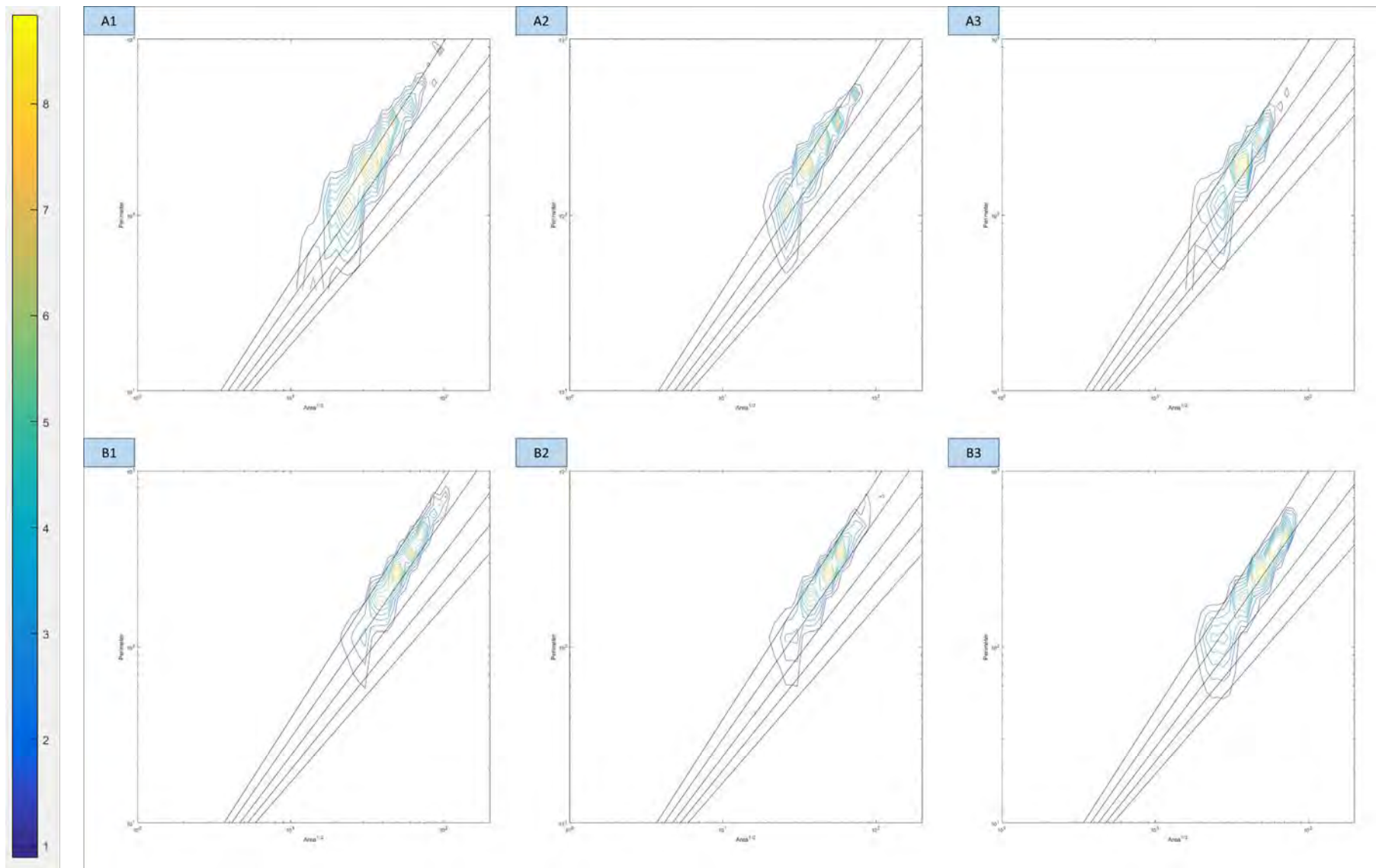


Figure IV-17 : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de NaCl à LSR=34 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

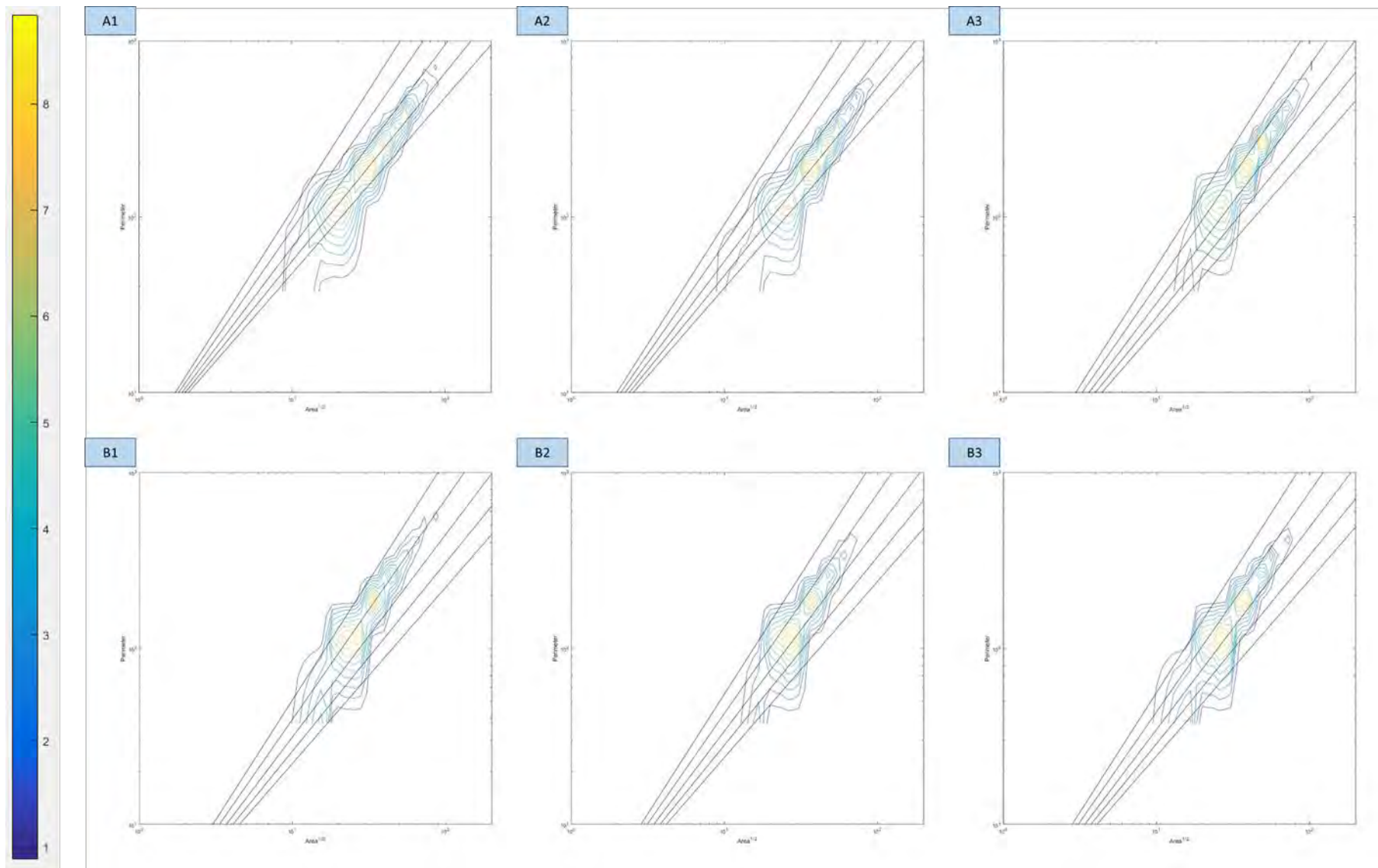


Figure IV-18 : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de Sulfate d'aluminium à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$

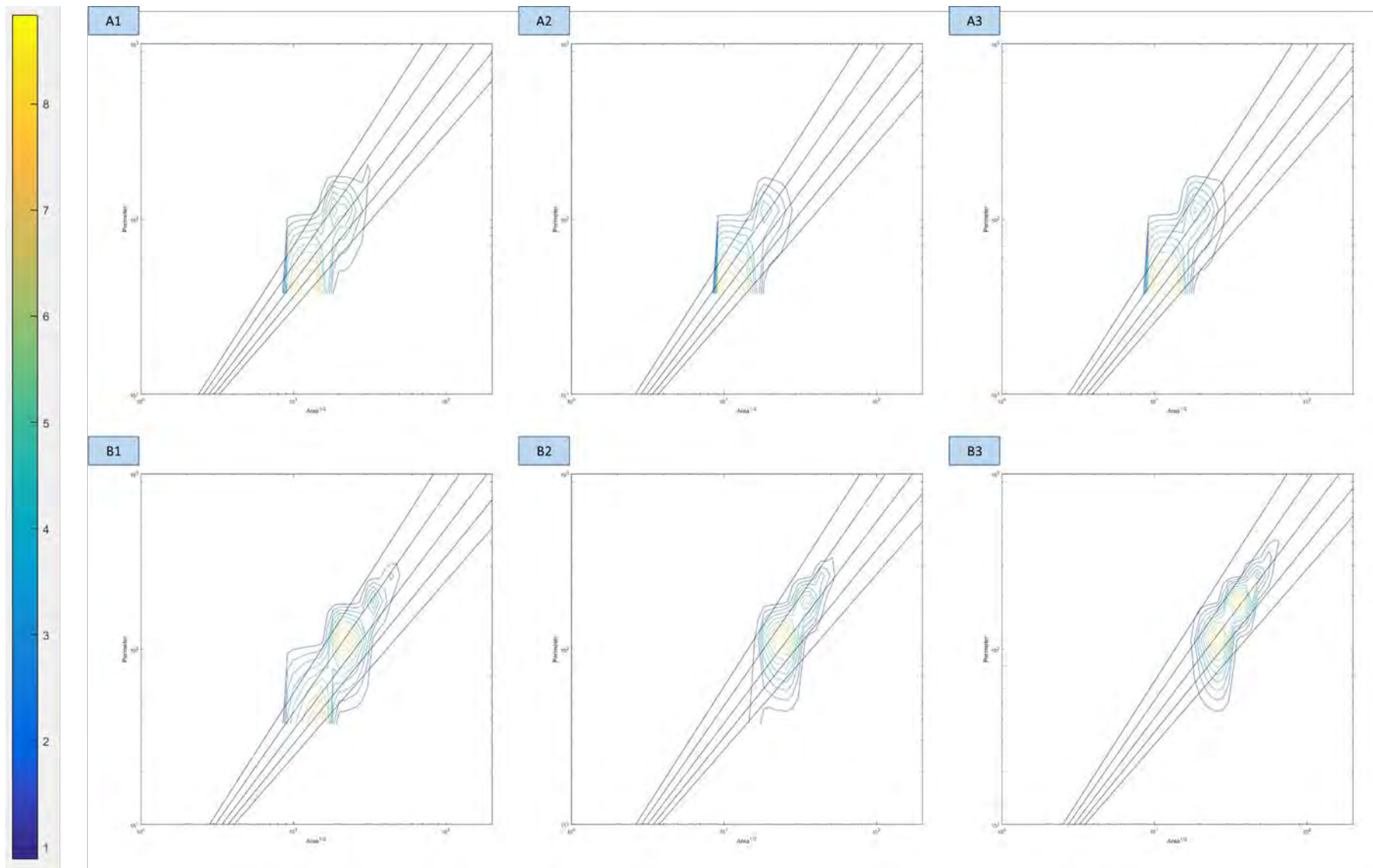


Figure IV-19 : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de polymère à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $HSR=350 \text{ s}^{-1}$

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

Les étapes A1 et B1 de la Figure IV-17 révèlent une augmentation de D_f^* et montrent ainsi l'apparition d'agrégats plus denses et compacts au passage à HSR. Cependant, si l'on superpose les représentations bidimensionnelles des étapes B1 à B3 on s'aperçoit qu'elles sont centrées sur les mêmes valeurs de D_f^* autour de 2,2-2,3. Les taches sont quasiment parfaitement superposées. Les écarts observés semblent être dus à la diversité en taille des agrégats mesurés pour chaque échantillon de suspension (c'est-à-dire à la proportion de petits et gros agrégats mesurés selon l'échantillon). Une fois la première étape à HSR passée la dimension fractale morphologique ne semble pas être impactée par les variations de taux de cisaillement.

Les résultats obtenus avec du sulfate d'aluminium à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ présentés sur la Figure IV-18 ne mettent en évidence que peu de variations d'une étape du séquençage à l'autre. Les taches sont toutes situées sur une gamme restreinte de valeurs de D_f^* dont les valeurs sont principalement comprises entre 2,2 et 2,8.

Enfin, la Figure IV-19, représentant les résultats obtenus avec le polymère à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ présente des disparités plus importantes entre les résultats obtenus durant les étapes à faible taux de cisaillement (A1, A2 et A3) et ceux obtenus à taux de cisaillement élevé (B1, B2 et B3). Ainsi, lors du passage à HSR, les taches se décalent nettement vers des valeurs de D_f^* plus élevées, mettant en avant une augmentation de la dimension fractale qui a déjà pu être observée grâce aux analyses granulométriques présentées précédemment. Ces résultats avaient mis en avant de plus grands écarts de valeurs de dimension fractale entre les étapes à LSR et celles conduites à HSR. Ces résultats sur D_f^* rejoignent donc ceux obtenus grâce à la granulométrie laser.

Des résultats similaires ont pu être observés pour les expériences réalisées avec les trois coagulants pour des taux de cisaillement faibles de 65 et 112 s^{-1} . Ces données sont présentées dans l'annexe II.

Par ailleurs, à des fins de comparaison les dimensions fractales obtenues par diffraction laser à la fin de chaque étape du séquençage sont également rapportées dans le Tableau IV-1. On peut noter que les résultats issus des analyses morphologiques (analyse d'images) nous ont permis d'obtenir des valeurs de D_f^* du même ordre de grandeur mais néanmoins supérieures à celles déterminées grâce aux analyses de granulométrie en ligne. Les écarts entre les valeurs de dimension fractale obtenues à la fin des six étapes du séquençage par diffraction laser et celles

mesurées après échantillonnage par analyse d'image sont compris entre 0 et 5 à 7% environ. La Figure IV-20 présente les valeurs de D_f^* en fonction des valeurs de dimension fractale D_f obtenues par diffraction laser pour les trois coagulants et pour l'ensemble des conditions hydrodynamiques testées.

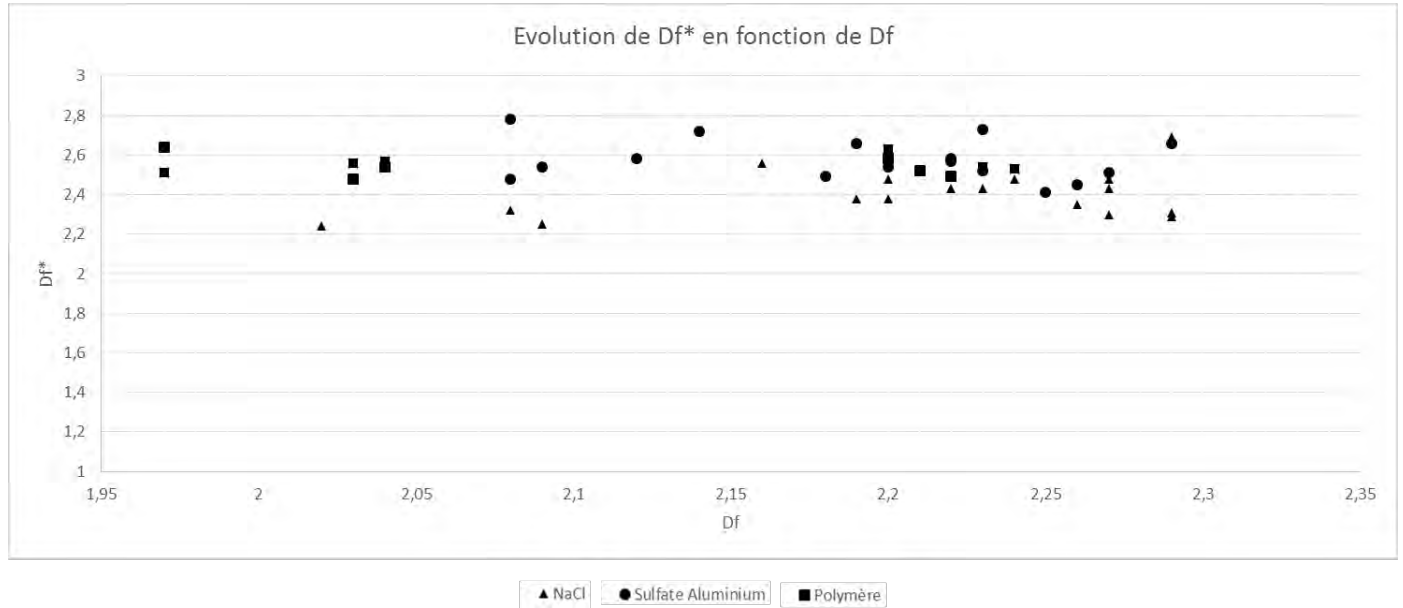


Figure IV-20 : Evolution de D_f^* en fonction des valeurs de la dimension fractale D_f

Alors que les valeurs de D_f s'étalent dans l'intervalle [1,97-2,29], les valeurs de D_f^* restent aux alentours de 2,5. Le calcul de D_f^* est issu d'une analyse effectuée sur une population d'agrégats dans laquelle on a exclu les plus petits floccs (floccs dont le CED est inférieur à 10 μm) mais également certainement les plus gros agrégats qui sont éliminés par la mise au point sur le plan focal lors de l'analyse d'images. Ce calcul, résultat d'une analyse moyenne faite sur la base d'une distribution en nombre accorde la même importance aux floccs quelle que soit leur taille. Au contraire, comme nous l'avons mentionné précédemment, la dimension fractale issue des mesures par diffraction laser représente la dimension fractale des plus grosses structures présentes en suspension et donc des valeurs de dimension fractale certainement plus faibles. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir pour D_f^* des valeurs légèrement supérieures par rapport à celles de D_f . Par ailleurs, comme cela a été mis en évidence sur les graphes bidimensionnels présentés sur la Figure IV-17 à la Figure IV-19, une valeur moyenne de dimension fractale ne suffit

pas à représenter toute la diversité de valeurs obtenues pour la population de floccs. En définitive le calcul d'une valeur moyenne gomme les fluctuations qu'on peut observer lors d'un changement de contrainte hydrodynamique ou de coagulant.

6. Conclusion

Cette étude de l'impact de trois coagulants différents sur la taille et la forme des agrégats a permis de révéler d'une part la grande similarité des propriétés des agrégats lorsque le mécanisme de coagulation était la neutralisation de charges. Ainsi, les résultats obtenus avec utilisation de chlorure de sodium et de sulfate d'aluminium ont permis de mettre en avant l'obtention d'agrégats de distributions surfaciques en forme extrêmement proches. D'autre part, lorsque le mécanisme à l'œuvre était la floculation par pontage, des disparités ont émergé dans les distributions en taille. Ainsi, à très faible taux de cisaillement ($LSR=34 \text{ s}^{-1}$) les agrégats formés présentaient des tailles nettement supérieures à celles observées dans le cas de la neutralisation de charge. Par ailleurs, ces floccs paraissaient alors plus résistants à la rupture car même après avoir été soumis à des contraintes hydrodynamiques très élevées ($HSR=350 \text{ s}^{-1}$), les tailles des agrégats restaient supérieures à celles obtenues grâce à l'emploi de chlorure de sodium ou de sulfate d'aluminium. Par contre, si le taux de cisaillement faible prenait des valeurs plus importantes ($LSR=65 \text{ s}^{-1}$), la formation des agrégats semble freinée. Des distributions volumiques en taille similaires ont alors été observées quel que soit le mécanisme de coagulation.

Concernant la morphologie des agrégats, des valeurs de circularité similaires ont été relevées suite à la deuxième étape du séquençage (B1, $HSR=350 \text{ s}^{-1}$) lors de l'emploi de chlorure de sodium et de sulfate d'aluminium, quelle que soit la valeur de LSR. L'impact de la taille semble alors n'avoir que peu d'importance sur la structure des agrégats. Les résultats obtenus avec ajout de polymère ont quant à eux montré une augmentation de la circularité notamment à HSR lorsque LSR prend des valeurs plus élevées. Ainsi, si la formation d'agrégats a été limitée par l'augmentation de LSR dans le cas du polymère, les floccs formés suite aux étapes de rupture possèdent des valeurs de circularité plus élevées.

Chapitre IV : Influence du coagulant sur les caractéristiques de taille et de forme des agrégats

Un nouvel élément a été apporté dans ce chapitre avec l'introduction de la dimension fractale. Celle-ci a été dans un premier temps déterminée de manière globale à partir des mesures effectuées par diffraction laser. La dimension fractale fluctue entre une valeur de 2 lors des étapes à taux de cisaillement faibles à environ 2.25 lors des étapes à taux de cisaillement forts. Sous une contrainte forte, les floccs sont ainsi plus circulaires et plus denses que lorsque les contraintes sont plus faibles. En outre, les plus faibles valeurs de dimension fractale sont obtenues en présence de polymère. Un mécanisme de floculation par pontage favorise ainsi (sous faible contrainte hydrodynamique) la formation de floccs plus gros mais moins denses.

Dans un deuxième temps, la dimension fractale morphologique a été calculée pour chaque population d'agrégats à partir de l'analyse d'images à la fin de chacune des étapes du séquençage. Une nouvelle expression de la dimension fractale morphologique, D_f^* , a été introduite à des fins de comparaison avec les résultats précédents. Les représentations bidimensionnelles de la dimension fractale permettent de mieux observer la diversité de la structure des floccs de latex en fonction des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques. Les ordres de grandeur obtenus pour la dimension fractale déterminée par diffraction laser comme pour la dimension fractale morphologique paraissent tout à fait conformes aux valeurs classiquement observées pour ce type de floccs. Les valeurs moyennes de la dimension fractale D_f^* sont légèrement supérieures aux valeurs D_f de la dimension fractale obtenue par diffraction laser du fait qu'elle sont issues d'un calcul basé sur des distributions en nombre alors que D_f caractérise la structure des plus grosses entités présentes en suspension.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La première partie de cette conclusion dressera un récapitulatif des principaux résultats concernant l'analyse expérimentale de la floculation séquencée mise en œuvre au cours de ce travail. La seconde partie sera consacrée à la présentation des travaux de modélisation actuellement en cours. Enfin, la troisième partie présentera les perspectives de cette thèse.

L'objectif de ce travail était d'apporter de nouveaux éléments de réponse concernant les phénomènes qui gouvernent l'évolution de la morphologie des agrégats sous contraintes hydrodynamiques. Différentes expériences de floculation ont été mises en place dans des conditions physico-chimiques fixées et l'influence de l'hydrodynamique sur la taille et la forme des floes a été étudiée.

L'analyse des travaux antérieurs a montré que la réalisation d'expériences en floculation séquencée semblait tout à fait pertinente pour analyser ces liens taille – forme – hydrodynamique. Ainsi, un séquençage hydrodynamique, consistant en six étapes effectuées alternativement à faible (LSR) et fort (HSR) taux de cisaillement, a été mis en place. Pour l'ensemble des expériences, un suivi en ligne de la taille des floes a été réalisé par granulométrie laser. La morphologie des agrégats a été mesurée par analyse d'images sur des échantillons de suspension prélevés à la fin des différentes étapes du séquençage hydrodynamique.

Dans un premier temps, une série d'expériences a été conduite en réacteur de Taylor-Couette. Le chlorure de sodium a été utilisé pour neutraliser les charges négatives des particules de latex et ainsi permettre leur agrégation. L'effet de différents taux de cisaillement faible (LSR) et leur impact sur la morphologie des agrégats a alors été étudié. Afin de déterminer si les résultats obtenus pouvaient être étendus à un autre type de géométrie, des expériences de floculation ont été réalisées au sein d'une cuve agitée (Jar-Test) avec les mêmes particules, la même concentration en NaCl et le même séquençage hydrodynamique qu'en réacteur de Taylor-Couette.

Enfin, une troisième étude a consisté à analyser l'impact de conditions physico-chimiques différentes sur les caractéristiques des agrégats de latex. Pour cela, des expériences ont été réalisées en réacteur de Taylor-Couette, dans les mêmes conditions hydrodynamiques que précédemment mais en utilisant le sulfate d'aluminium ou un polymère dont les mécanismes d'agrégation dans les conditions expérimentales étaient respectivement la neutralisation de charges et le pontage.

Principaux résultats

Floculation séquencée de particules sphériques de latex en réacteur de Taylor-Couette

Une solution de chlorure de sodium et de particules sphériques de latex en suspension a été placée dans un réacteur de Taylor-Couette et soumise à un séquençage hydrodynamique. Ce séquençage consiste en une alternance de six étapes à faible (LSR) et fort (HSR) taux de cisaillement. Ce séquençage hydrodynamique a été réalisé pour 3 valeurs différentes du taux de cisaillement faible (LSR), le taux de cisaillement fort (HSR) restant toujours égal à 350 s^{-1} . La technique de granulométrie par diffraction laser a permis d'accéder en ligne à l'évolution des distributions volumiques en taille des agrégats de latex. Au terme de chaque étape, un échantillon de la suspension d'agrégats de latex a été prélevé en vue d'une caractérisation morphologique des agrégats par analyse d'images au travers des différents paramètres suivants : circularité, convexité, élongation, solidité. Concernant la taille des agrégats, les résultats ont permis de confirmer la forte influence de l'hydrodynamique. Plus précisément, ils ont confirmé ou mis en évidence :

- la diminution du diamètre des flocs avec une augmentation du taux de cisaillement,
- que les étapes à fort taux de cisaillement (HSR) conduisent à une calibration des distributions en taille des agrégats et ce, quelle que soit la distribution en taille que présentaient les agrégats avant d'être soumis à de fortes contraintes hydrodynamiques.

- une irréversibilité de la floculation après une étape à fort taux de cisaillement (HSR). En effet, les résultats ont également montré une décroissance de la taille des flocs entre la première étape du séquençage et les étapes de refloculation.

Une attention particulière a ensuite été portée aux propriétés morphologiques des flocs. Cette étude a révélé de nouveaux résultats montrant l'existence d'un lien entre la forme des agrégats, leur histoire et le taux de cisaillement. Contrairement à la taille, la morphologie des flocs, caractérisée par leur circularité ou leur convexité est peu sensible à l'hydrodynamique. L'étude des distributions surfaciques de ces deux paramètres a en effet montré que la circularité comme la convexité tendent vers une distribution unique après un certain nombre de cycles rupture-refloculation. Le fait d'enchaîner trois cycles, comparé à un, voire deux cycles comme communément fait dans la littérature, est certainement à la source de ces observations. Cette distribution d'« équilibre » s'est révélée indépendante du taux de cisaillement faible (LSR) appliqué durant les étapes de refloculation. Cependant, plus le taux de cisaillement appliqué durant les étapes à faible contrainte hydrodynamique était élevé, plus le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention de cette distribution était réduit et par conséquent l'état d'équilibre était atteint plus rapidement.

Ces observations ont été confirmées par des représentations bidimensionnelles des paramètres de forme qui ont mis en évidence la relative indépendance de la circularité vis à vis du taux de cisaillement.

Comparaison des propriétés de taille et de forme d'agrégats de latex formés par floculation séquencée en Jar-Test et réacteur de Taylor-Couette

Afin de déterminer si les résultats précédents pouvaient être étendus à un autre type de géométrie, des expériences de floculation ont été réalisées au sein d'une cuve agitée (Jar-Test). Les conditions physico-chimiques sont identiques à celles fixées précédemment. Ainsi, une même concentration de chlorure de sodium a été utilisée pour la coagulation des particules primaires

de latex que celle fixée en réacteur de Taylor-Couette. Par ailleurs, les expériences ont été réalisées au même taux de cisaillement global G que celles en réacteur de Taylor-Couette.

Cette nouvelle série d'expériences a permis de confirmer le lien existant entre les conditions hydrodynamiques et les distributions en taille des agrégats. La comparaison des résultats issus de la floculation séquencée de particules de latex en réacteur de Taylor-Couette avec ceux obtenus en Jar-Test a révélé la formation de populations d'agrégats aux dimensions et structures similaires dans les deux configurations géométriques testées et ce, bien que l'hydrodynamique locale y soit très différentes. Afin de mieux comprendre ce résultat inattendu en regard d'études antérieures, une réflexion portant sur des paramètres caractérisant l'écoulement moyen du fluide ainsi que la turbulence dans les deux réacteurs a été proposée. Cette dernière a révélé que les valeurs de la vitesse moyenne de la suspension et la vitesse de frottement à la paroi étaient similaires dans les deux réacteurs et ce pour l'ensemble des valeurs de taux de cisaillement moyen utilisées lors des séquençages hydrodynamiques. En réacteur de Taylor-Couette et en Jar-Test, les propriétés de taille des agrégats sont donc essentiellement liées aux conditions physico-chimiques et au gradient de vitesse global G . Ces résultats nous permettent de confirmer que bien que l'hydrodynamique locale soit différente, la taille des agrégats dépend du gradient de vitesse global G . Quant à la circularité des agrégats, elle semble plus dépendre de l'histoire de la suspension que du taux de cisaillement.

Floculation séquencée de particules de latex en réacteur de Taylor-Couette sous des conditions physico-chimiques variées

Suite aux résultats obtenus dans des conditions physico-chimiques fixées, pour deux géométries de réacteurs, une nouvelle série d'expériences a été conduite en employant du sulfate d'aluminium et du PolyDADMAC. Si le sulfate d'aluminium permet l'agrégation par neutralisation de charges, le polymère utilisé (PolyDADMAC) fonctionne quant à lui par pontage. L'objectif était ainsi d'étudier l'impact de divers coagulants et mécanismes d'agrégation sur les propriétés de taille et de forme d'agrégats de latex. Durant ces séries de mesures, le même réacteur de Taylor-

Couette et les mêmes conditions hydrodynamiques que lors des études précédentes ont été mis en œuvre.

Ces expériences ont permis de noter dans un premier temps que les agrégats formés par neutralisation de charge, possédaient des caractéristiques de taille et de forme similaires. Par ailleurs, les floccs formés par pontage grâce à l'action du polymère présentaient des tailles plus élevées lorsque le taux de cisaillement moyen appliqué au cours des étapes à faible contrainte hydrodynamique était le plus faible ($LSR=34\text{ s}^{-1}$). Les agrégats étaient plus résistants à la rupture et les populations issues des étapes à fort taux de cisaillement étaient ainsi de dimension supérieure à celles créées par neutralisation de charge. En outre, un phénomène de réversibilité a été relevé lorsque la floculation est réalisée par pontage. Cependant, l'augmentation du LSR à des valeurs plus élevées a eu pour conséquence de limiter (à 65 s^{-1}) et même empêcher (à 112 s^{-1}) la formation des floccs en présence de polymère.

Concernant la morphologie des agrégats, lorsque le mécanisme à l'œuvre était la neutralisation de charge, les structures des agrégats se sont révélées très proches d'un coagulant à l'autre alors que l'utilisation de polymère a eu pour conséquence une nette augmentation de la circularité d'une étape à fort taux de cisaillement à l'autre.

Une analyse complémentaire basée sur la dimension fractale a été proposée pour analyser l'effet des conditions hydrodynamiques sur la structure des floccs de latex. Dans un premier temps, l'évolution de la dimension fractale au cours du séquençage a été déterminée à partir des analyses effectuées en ligne par diffraction laser. La dimension fractale, qui caractérise dans ce cas la structure des plus grosses entités présentes en suspension, diminue lors des étapes à faible taux de cisaillement et augmente au contraire lors des étapes à fort taux de cisaillement, indiquant alors la formation de floccs plus denses. Les plus faibles valeurs de dimension fractale ont été observées en présence de polymère (sous faible contrainte de cisaillement) qui induit ainsi par pontage la formation de floccs moins compacts que par neutralisation de charge en présence de sel. La dimension fractale morphologique a également été calculée sur la base des

analyses d'images effectuées à la fin de chaque étape du séquençage pour les différents coagulants. A des fins de comparaison, une nouvelle expression de la dimension fractale issue de l'analyse morphologique D_f^* a été introduite. Dans ce cas, une représentation bidimensionnelle de cette dimension fractale a permis de mieux visualiser la diversité de structures des floccs et leurs évolutions en fonction des contraintes hydrodynamiques et des conditions physico-chimiques. La dimension fractale morphologique moyenne est légèrement supérieure à la dimension fractale déterminée par diffraction laser car elle est basée sur un calcul de distribution en nombre et intègre ainsi la structure des flocculi qui sont plus denses que les floccs.

Modélisation par Bilan de Population

La base de données expérimentale établie au cours de ce travail constitue une étape indispensable dans l'optique de la modélisation de la floculation par le biais d'un bilan de population. Ainsi, la modélisation des expériences de floculation présentées dans le chapitre IV a d'ores et déjà été initiée.

Présentation générale du bilan de population et de la méthode QMOM

La formulation générique de l'équation de Bilan de Population est exprimée en volume où v correspond au volume d'une particule et où $n'(v, t)$ représente la densité en nombre de particules de volume v à l'instant t [m^{-6}].

$$\frac{\partial(n'(v, t))}{\partial t} = \mathcal{B}'_a(v, t) + \mathcal{D}'_a(v, t) + \mathcal{B}'_b(v, t) + \mathcal{D}'_b(v, t) \quad (1)$$

L'équation comporte 4 termes : B et D font référence aux termes Birth (Naissance ou apparition) et Death (Décès ou Perte), les indices a et b aux termes d'agrégation et de rupture (breakup).

Ainsi :

- $\mathcal{B}'_a(v, t)$ représente l'apparition ou la naissance de particules de volume v par agrégation de particules de volumes $u < v$ et $v - u$;
- $\mathcal{D}'_a(v, t)$ représente la perte ou disparition de particules de volume v par agrégation avec d'autres particules de volume u quelconque ;
- $\mathcal{B}'_b(v, t)$ représente l'apparition ou la naissance de particules de volume v par rupture de particules de volumes $u > v$;
- $\mathcal{D}'_b(v, t)$ représente la perte ou disparition par rupture de particules de volume v .

Ces quatre termes s'expriment de la façon suivante :

$$\mathcal{B}'_a(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^v \alpha'_a(v-u) Q'(v-u, u) n'(v-u, t) n'(u, t) du \quad (2)$$

$$\mathcal{D}'_a(v, t) = -n'(v, t) \int_0^\infty \alpha'_a(v, u) Q'(v, u) n'(u, t) du \quad (3)$$

$$\mathcal{B}'_b(v, t) = \int_v^\infty \beta'(v, u) B'(u) n'(u, t) du \quad (4)$$

$$\mathcal{D}'_b(v, t) = -B'(v) n'(v, t) \quad (5)$$

Où :

- $Q'(u, v)$ est le noyau d'agrégation. Il représente la fréquence de collision de deux particules de volumes respectifs u et v , ($m^3 \cdot s^{-1}$).
- $\alpha'_a(u, v)$ est l'efficacité d'agrégation de deux particules de volumes respectifs u et v . Ce facteur permet de rendre compte du fait que la fréquence d'agrégation est parfois inférieure à la fréquence de collision $Q'(u, v)$, ($-$).
- $B'(v)$ est le noyau de rupture. Il représente la fréquence de rupture d'une particule de volume v (s^{-1}).
- $\beta'(v, u)$ est la fonction de fragmentation qui permet la description de la distribution des produits de rupture, c'est-à-dire la densité en nombre de particules de volume v formées par rupture d'une particule de volume u (m^{-3}).

L'équation de Bilan de Population est facilement transposable en taille. Ainsi, certains auteurs comme (Marchisio et al., 2003c) et (Wang et al., 2005) ont supposé que les agrégats possédaient une structure fractale et ont relié le volume (v) des agrégats à leur taille (L) au travers de la dimension fractale (D_f) :

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{L}{L_0}\right)^{D_f} \quad (6)$$

Où :

- L_0 est le diamètre des particules primaires (m),
- $v_0 = \Phi_0 L_0^3$ est le volume des particules primaires (m^3),
- Φ_0 est le facteur de forme des particules primaires. Il vaut $\frac{\pi}{6}$ dans le cas de particules primaires sphériques (—)
- D_f est la dimension fractale (—)

La densité en nombre du volume de particules $n'(v, t)$ et la densité en nombre de la taille de particules $n(L, t)$ peuvent alors être reliées via la relation suivante :

$$n'(v, t) = \frac{n(L, t)}{\Phi D_f L^{D_f-1}} \quad (7)$$

Où :

$$\Phi = \Phi_0 L_0^{3-D_f} \quad (8)$$

Les différents noyaux d'agrégation et de rupture doivent être eux aussi exprimés en fonction de la taille (L) et de la dimension fractale (D_f). Finalement l'Equation de Bilan de Population (1) devient alors :

$$\frac{\partial(n(L, t))}{\partial t} = \mathcal{B}_a(L, t) + \mathcal{D}_a(L, t) + \mathcal{B}_b(L, t) + \mathcal{D}_b(L, t) \quad (9)$$

Où les quatre termes s'expriment sous la forme :

$$\mathcal{B}_a(L, t) = \frac{L^{D_f-1}}{2} \int_0^L Q \left((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}}, \lambda \right) n \left((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}}, t \right) n(\lambda, t) \left((L^{D_f} - \lambda^{D_f})^{\frac{1}{D_f}-1} \right) d\lambda \quad (10)$$

$$\mathcal{D}_a(L, t) = -n(L, t) \int_0^\infty Q(L, \lambda) n(\lambda, t) d\lambda \quad (11)$$

$$\mathcal{B}_b(L, t) = \int_L^\infty \beta(L, \lambda) B(\lambda) n(\lambda, t) d\lambda \quad (12)$$

$$\mathcal{D}_b(L, t) = -B(L) n(L, t) \quad (13)$$

La résolution de l'équation du bilan de population peut être réalisée via différentes méthodes. Les plus courantes sont : la méthode des classes, la méthode de Monte-Carlo et celle dite des moments. La méthode de la quadrature des moments (QMOM) a été choisie dans ce travail. Son principe ainsi que les expressions des différents noyaux d'agrégation et de rupture utilisés dans cette étude sont présentés au sein de l'Annexe III.

Ayant à notre disposition une base de données expérimentales avec des conditions physico-chimiques variées, nous avons fait le choix de nous concentrer sur les expériences réalisées en réacteur de Taylor-Couette avec du $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ car nous disposons de l'évolution continue des tailles et de la valeur de la dimension fractale D_f . Au cours de cette ébauche de modélisation, nous avons fait le choix de simuler les premières minutes de l'étape A2 (refloculation) pour deux valeurs de taux de cisaillement faible ($\text{LSR} = 34 \text{ s}^{-1}$ et 65 s^{-1}). Les résultats de la Figure 1 et la Figure 2 présentent respectivement les évolutions des moments adimensionnalisés numériques et expérimentaux des étapes réalisées à $\text{LSR}=34 \text{ s}^{-1}$ et $\text{LSR}=65 \text{ s}^{-1}$ (étapes A2 et A3 dans le reste du manuscrit). L'adimensionnalisation a été réalisée à partir des valeurs des moments initiaux (à $t=0$ c'est-à-dire au début de l'étape que nous cherchons à simuler).

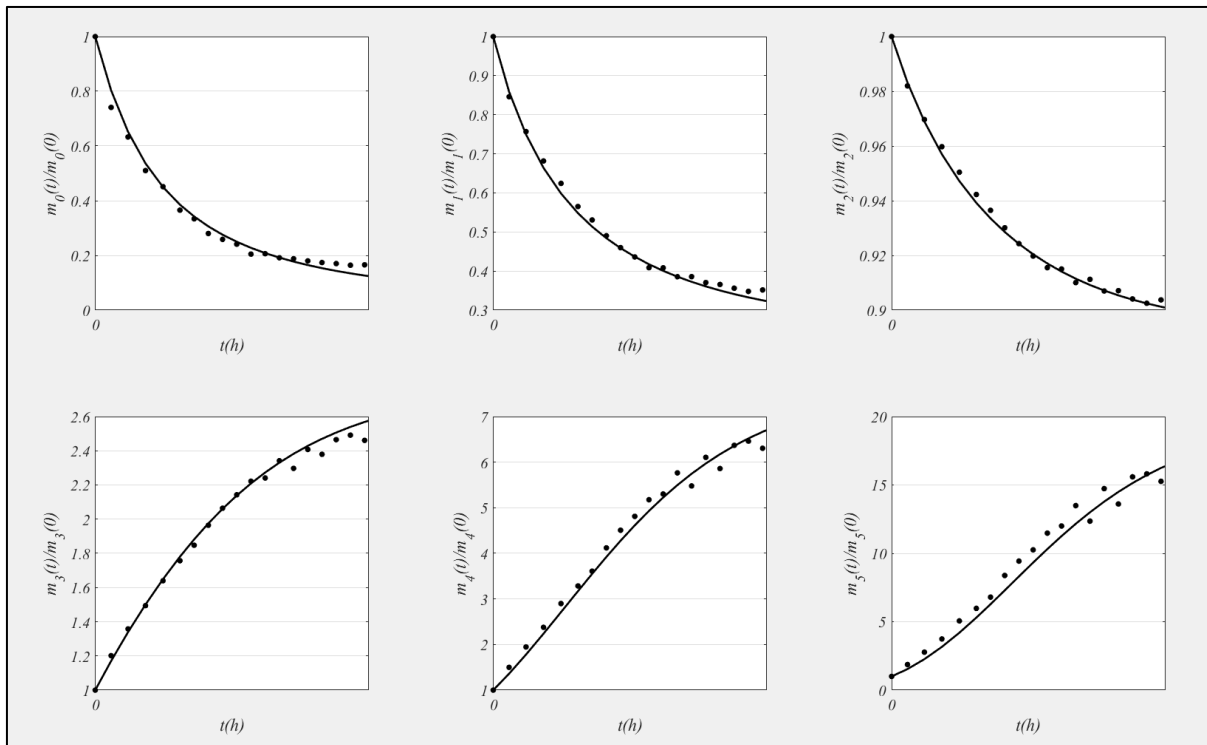


Figure 1 : Evolution des moments : LSR=34 s⁻¹ ; (●) valeurs expérimentales ; (-) simulations

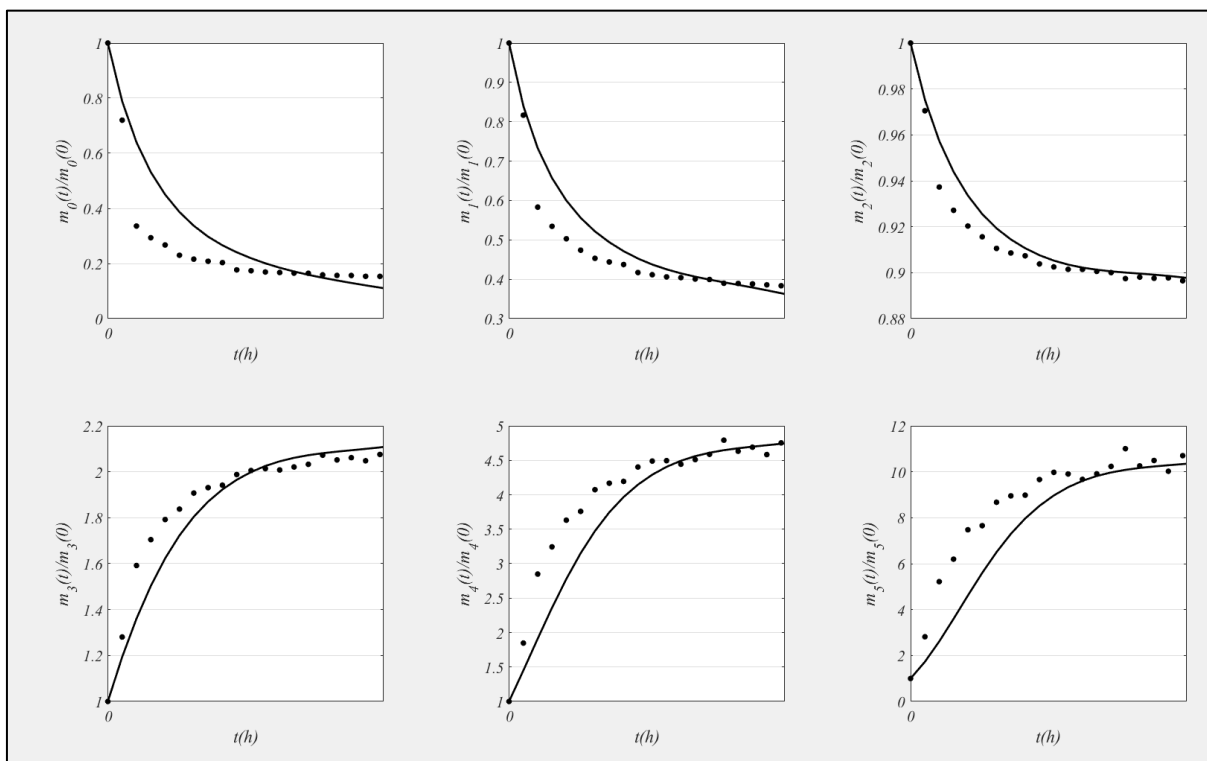


Figure 2 : Evolution des moments : LSR=65 s⁻¹ ; (●) valeurs expérimentales ; (-) simulations

La Figure 3 et la Figure 4 représentent les évolutions de trois diamètres caractéristiques expérimentaux et numériques obtenues par Bilan de Population calculés à partir des moments selon l'équation suivante :

$$D_{p,q} = \frac{m_p}{m_q} ; p = q + 1 \quad (14)$$

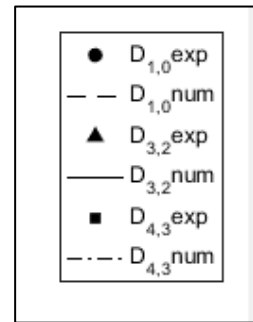
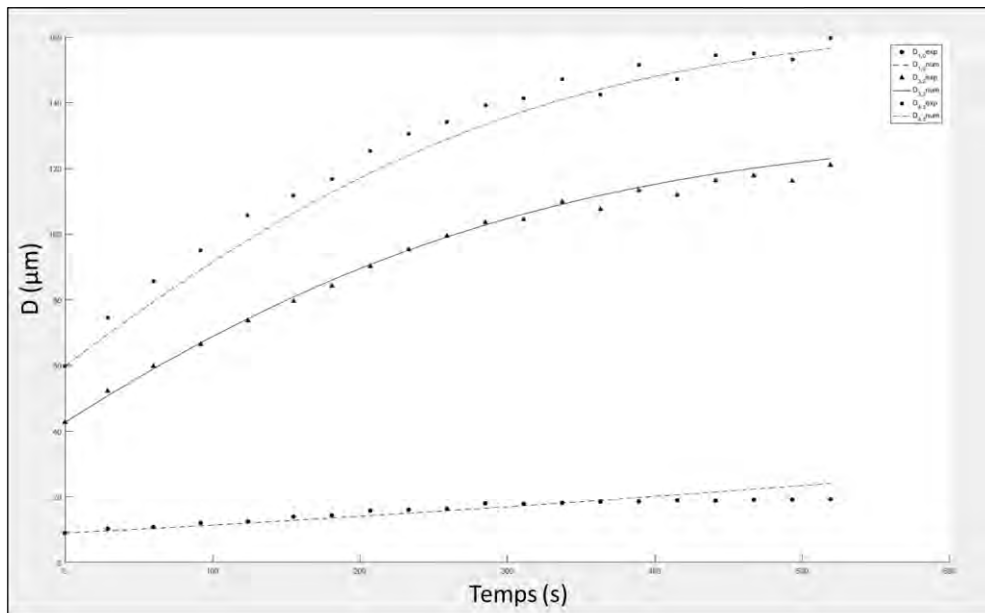


Figure 3 : Evolution des diamètres caractéristiques : LSR=34 s⁻¹

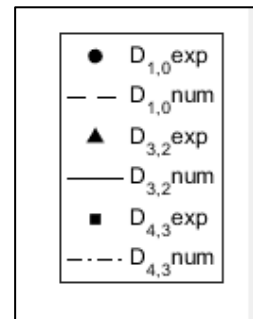
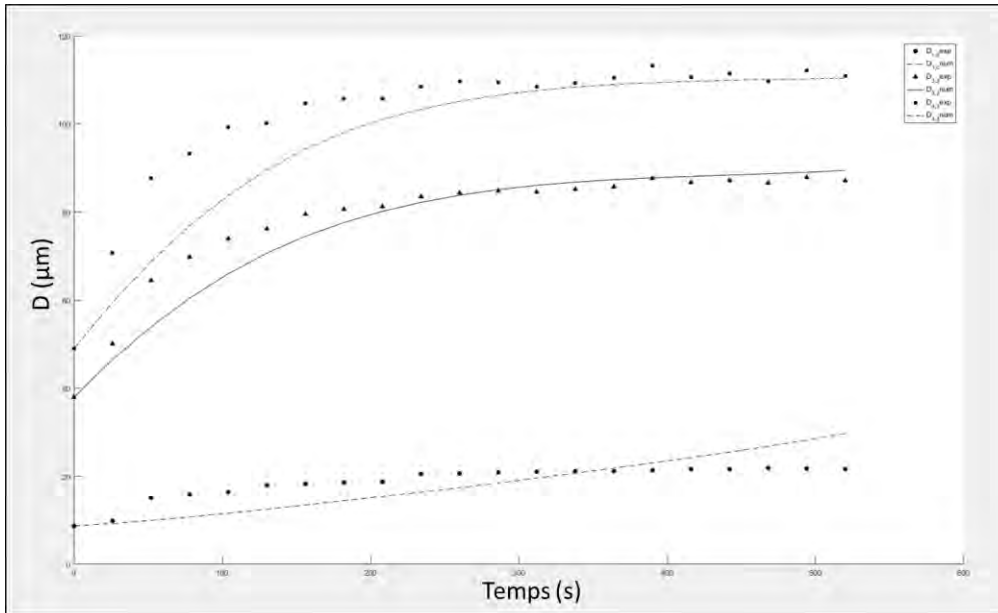


Figure 4 : Evolution des diamètres caractéristiques : LSR=65 s⁻¹

Les résultats à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ montrent une très bonne adéquation entre le modèle et les résultats expérimentaux aussi bien en termes de représentation des moments que des diamètres caractéristiques. La modélisation a été effectuée sur les 500 premières secondes de la phase de refloculation A2, c'est-à-dire avant l'atteinte de l'état stationnaire. Le modèle semble donc capable de reproduire, pendant les premiers instants la dynamique des particules de plus faible taille (D_{10}) comme des plus grosses (D_{32} et D_{43}). De même la forte diminution du nombre de particules (m_0) aussi bien que la forte augmentation des particules de plus grande taille (moments d'ordre supérieur à 3 c'est-à-dire m_3 à m_5) sont correctement prédites par les noyaux et le jeu de paramètres obtenus.

Dans le cas d'un taux de cisaillement de 65 s^{-1} , la modélisation a été effectuée avec le même jeu de paramètres que celui mis en œuvre auparavant et sur le même intervalle de temps (0-510s). Si dans le cas précédent ($LSR = 34 \text{ s}^{-1}$), l'état stationnaire n'était pas tout à fait atteint au bout de 500 s, dans le cas de l'expérience à $LSR = 65 \text{ s}^{-1}$, l'état stationnaire semblait atteint environ 250s après le début de l'étape et ce, quel que soit le moment ou le diamètre caractéristique considéré. Concernant les résultats de simulation à $LSR=65 \text{ s}^{-1}$, il est intéressant de noter que même si pendant la phase instationnaire le modèle ne donne pas d'aussi bons résultats qu'à $LSR=34 \text{ s}^{-1}$, les noyaux ainsi que le jeu de paramètres associé permettent de correctement prédire les valeurs des différents moments à l'état stationnaire tout comme les diamètres caractéristiques. D'après Vlieghe et al. (2016), le kernel de rupture va surtout influencer la valeur des moments à l'approche de l'état stationnaire alors que les premiers instants vont être plus sensibles au choix du kernel d'agglomération. Il semble donc que pour l'expérience à $LSR=65 \text{ s}^{-1}$, le noyau d'agglomération sous-estime légèrement le nombre de collisions. Le choix du modèle de fréquence de collision étant généralement partagé par les différents auteurs de la littérature, on peut donc penser que le modèle d'efficacité de collision sous-évalue la proportion de rencontres menant à l'agglomération de 2 particules.

Ces premiers résultats doivent être maintenant complétés pour les autres étapes du séquençage notamment pour les étapes à fortes contraintes pour lesquelles les phénomènes de rupture sont prépondérants. Ils devront aussi être validés pour d'autres conditions hydrodynamiques, en

particulier pour les expériences réalisées avec un taux de cisaillement faible plus élevé où la dynamique lors du changement de taux de cisaillement entre étapes est plus rapide.

Perspectives générales

Que ce soit d'un point de vue expérimental ou numérique, les perspectives de ce travail sont nombreuses.

Perspectives sur la modélisation par bilan de population

Les premiers résultats présentés précédemment concernant les étapes de refloculation à $LSR = 34 \text{ s}^{-1}$ et 65 s^{-1} ne constituent qu'une ébauche du travail de modélisation. Notre objectif est de déterminer un seul et unique jeu de paramètres : x , y , a et b capable de simuler l'ensemble des données expérimentales. Ainsi, même si les premiers résultats semblent encourageants, il sera fondamental de mieux comprendre pour quelles raisons l'agglomération semble être sous-estimée dans les simulations à $LSR=65\text{s}^{-1}$.

De plus, différentes améliorations devront être apportées au modèle. En effet, le code de calcul qui a été mis en œuvre tient compte de la dimension fractale (D_f) des floccs, déterminée expérimentalement par diffraction laser pour les différentes valeurs du taux de cisaillement considérées, mais celle-ci a été supposée constante au cours du temps. Etant donnée la sensibilité du modèle à ce paramètre qui intervient aussi bien dans les noyaux d'agglomération que de rupture, il serait nécessaire de prendre en compte son évolution au cours de la simulation. Une autre amélioration pourrait concerner la distribution des particules filles suite à un évènement de rupture. A l'heure actuelle, la distribution des particules filles implémentée dans le code est de type uniforme. Or les résultats expérimentaux tendent à montrer que lors des phases à fort cisaillement une population de flocculi est créée et que c'est cette population qui est régénérée lorsque des phénomènes de rupture ont lieu. Il paraîtrait donc plus physique que, suite à un évènement de rupture, la distribution des particules filles ne soit non pas uniforme sur l'ensemble des tailles mais reproduise la distribution des flocculi obtenue au terme d'une phase de rupture.

Le modèle de Bilan de Population utilisé dans ce travail n'intègre qu'une seule caractéristique des agrégats (dans notre cas une longueur correspondant au diamètre) or l'évolution de la morphologie d'objets complexes, tels que les agrégats, ne peut être uniquement exprimée au travers de ces seules quantités comme nous avons pu le voir tout au long de ce travail. Il semble donc nécessaire pour la suite d'envisager une résolution du bilan de population multidimensionnel, intégrant plusieurs paramètres. D'après Marchisio and Fox (2013), il serait alors nécessaire de s'orienter vers des méthodes de la quadrature des moments directe (DQMOM) ou bien des méthodes dérivées (CQMOM, EQMOM). L'un des verrous de ces approches réside dans le choix des propriétés de la phase solide considérées. En effet, pour chaque paramètre choisi il est primordial d'être capable de décrire dans le cas d'un processus d'agrégation, les propriétés morphologiques de la particule fille en fonction de celles des particules mères et dans le cas d'un phénomène de rupture, la propriété des particules filles en fonction de celle de la particule mère. Nous proposons de travailler avec l'aire et le périmètre. Comme nous l'avons évoqué dans le cadre des graphes bi-dimensionnels (cf Chapitre III :3.3.2.2), l'aire retranscrit la taille de l'agrégat alors que le périmètre se rapporte à sa forme. D'un point de vue formalisme, il est nécessaire de pouvoir considérer l'additivité des propriétés des paramètres suite par exemple à un évènement d'agrégation. L'aire et le périmètre ne satisfaisant pas totalement ce critère, il deviendra alors inévitable d'ajouter à l'équation de bilan de population un terme retranscrivant la décroissance des paramètres lors de l'agrégation.

Par ailleurs, les méthodes mathématiques de résolution du Bilan de Population permettent de décrire les moments d'une distribution mais les utilisateurs (chercheurs comme industriels) sont plus familiarisés avec des données exprimées sous la forme de fonctions de distributions de propriétés. Se pose alors le problème de la reconstruction des distributions à partir des moments.

Perspectives au plan expérimental

D'un point de vue expérimental, le séquençage des conditions hydrodynamiques s'est avéré être un outil performant qui permet de mieux appréhender les interactions entre morphologie des agrégats et contraintes hydrodynamiques. Afin d'affiner certains résultats, des expériences

complémentaires réalisées sur une gamme plus large de LSR pourraient permettre de confirmer que le nombre de cycles (rupture-refloculation) nécessaire à l'atteinte de la distribution d'« équilibre » en forme dépend bien du niveau du taux de cisaillement faible. De même, il pourrait être intéressant de réaliser des expériences avec des valeurs différentes pour le taux de cisaillement fort (HSR) pour évaluer son influence sur la forme de la distribution de circularité.

D'autre part, de façon à analyser plus finement et plus transversalement l'influence de contraintes hydrodynamiques sur la forme des agrégats, des expériences complémentaires pourraient être effectuées au sein du réacteur de Taylor-Couette en modifiant les conditions physico-chimiques de la floculation. Différentes voies sont envisageables : jouer sur le pH et/ou changer de type de sel ou de flocculant pour influencer sur le mécanisme d'agrégation, changer de type et de taille de particules. La mise en œuvre de nouveaux « couples » particules-agent de floculation permettrait de générer des agrégats aux propriétés morphologiques différentes de celle étudiées dans ce travail. En outre, dans le cas de l'utilisation de polymère, nous avons vu dans ce travail qu'un taux de cisaillement trop élevé pouvait limiter la formation des agrégats et nous avons suggéré que ce résultat pouvait être dû à l'effet du cisaillement sur la conformation ou la rupture des chaînes du polymère. Il est également possible d'imaginer que les contraintes hydrodynamiques influent sur la manière dont les chaînes de polymère s'étalent à la surface des particules, ce qui pourrait impacter également le mécanisme d'agrégation par pontage. Un approfondissement de ce sujet serait nécessaire pour optimiser le processus de floculation par pontage et intéressant au plan fondamental. En effet, on voit clairement dans cet exemple que l'effet des conditions physico-chimiques et des contraintes hydrodynamiques sur la taille, la forme et la structure des floccs est couplé. Enfin, les résultats obtenus dans des conditions variées permettraient de compléter la base de données expérimentales en vue d'une modélisation multidimensionnelle du procédé de floculation.

Enfin les résultats expérimentaux montrent que la cinétique de rupture est extrêmement rapide. De façon à mieux appréhender ce phénomène, il est nécessaire de définir un pilote expérimental permettant la caractérisation et la quantification de la déformation et de la rupture d'agrégats en imposant une contrainte hydrodynamique contrôlée de type élongationnel. Ce défi expérimental peut-être relevé grâce à des cellules d'écoulement. Selon la géométrie retenue, ces cellules

permettent de faire varier l'intensité et la durée de la contrainte hydrodynamique imposée. Le dispositif à 4-rouleaux de Taylor, constitué de rouleaux contra-rotatifs disposés aux coins d'une cuve permet en son centre de soumettre les objets à une contrainte purement élongationnelle sur un temps long. Ce type de dispositif ayant déjà été mis en œuvre a montré son intérêt dans de nombreux travaux portant sur la déformation de gouttes et pourrait ainsi être adapté plus spécifiquement à l'étude de la rupture d'agrégats.

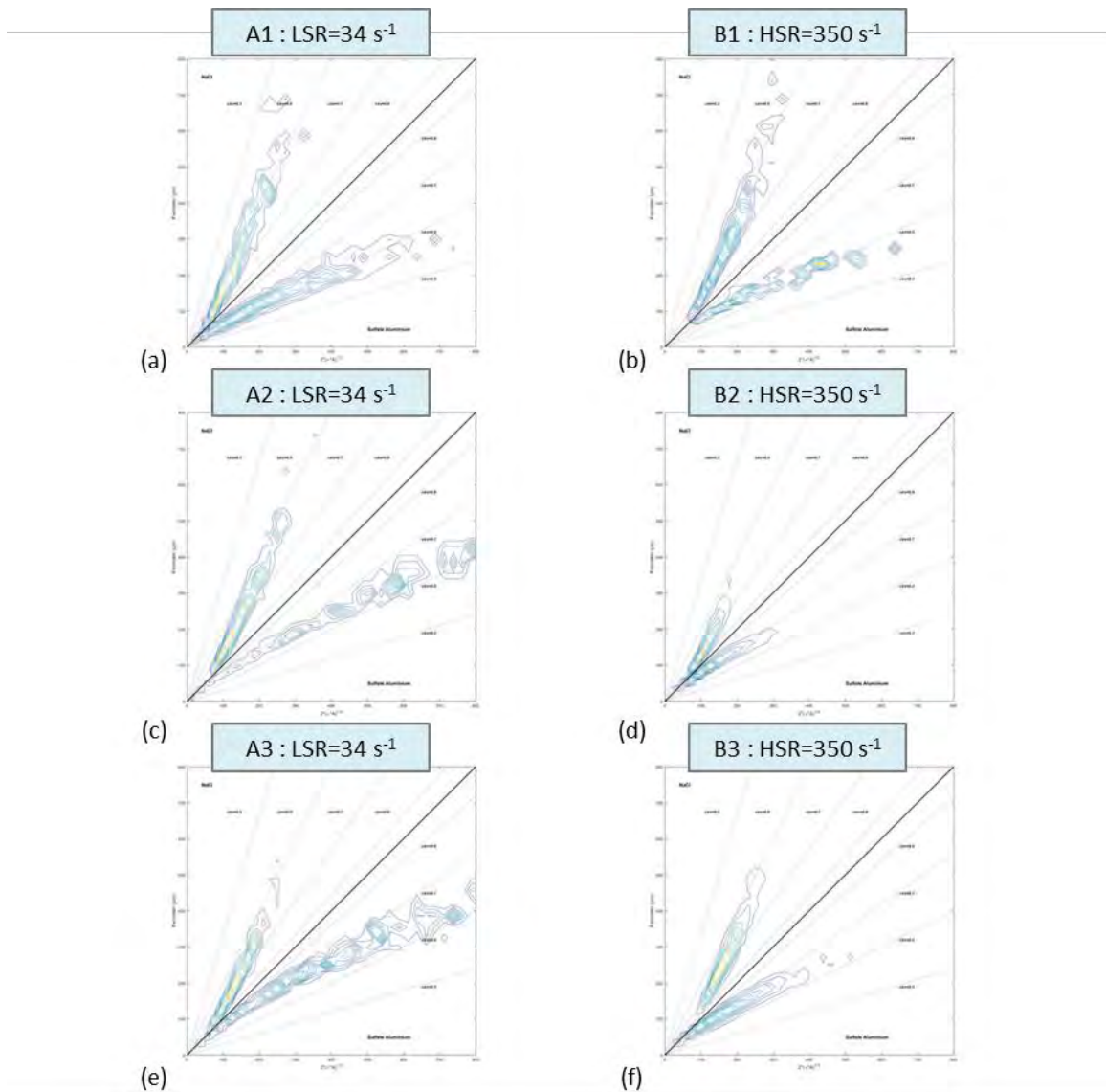
ANNEXES

ANNEXE I : REPRESENTATION BIDIMENSIONNELLE DE LA CIRCULARITE AUX DIFFERENTES ETAPES DU SEQUENÇAGE HYDRODYNAMIQUE POUR LES TROIS COAGULANTS

L'Annexe I- 1 et l'Annexe I- 2 donnent une représentation bidimensionnelle de la circularité pour chacune des étapes du séquençage à LSR=34 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹. Elles proposent respectivement une comparaison des résultats obtenus avec du chlorure de sodium (triangle supérieur des graphes) et du sulfate d'aluminium (triangle inférieur) et entre du chlorure de sodium (triangle supérieur) et du polymère (triangle inférieur). Ces graphes ont été construits de la même manière que présentée dans le chapitre III. Le périmètre est ainsi fonction de $2\sqrt{\pi A i r e}$.

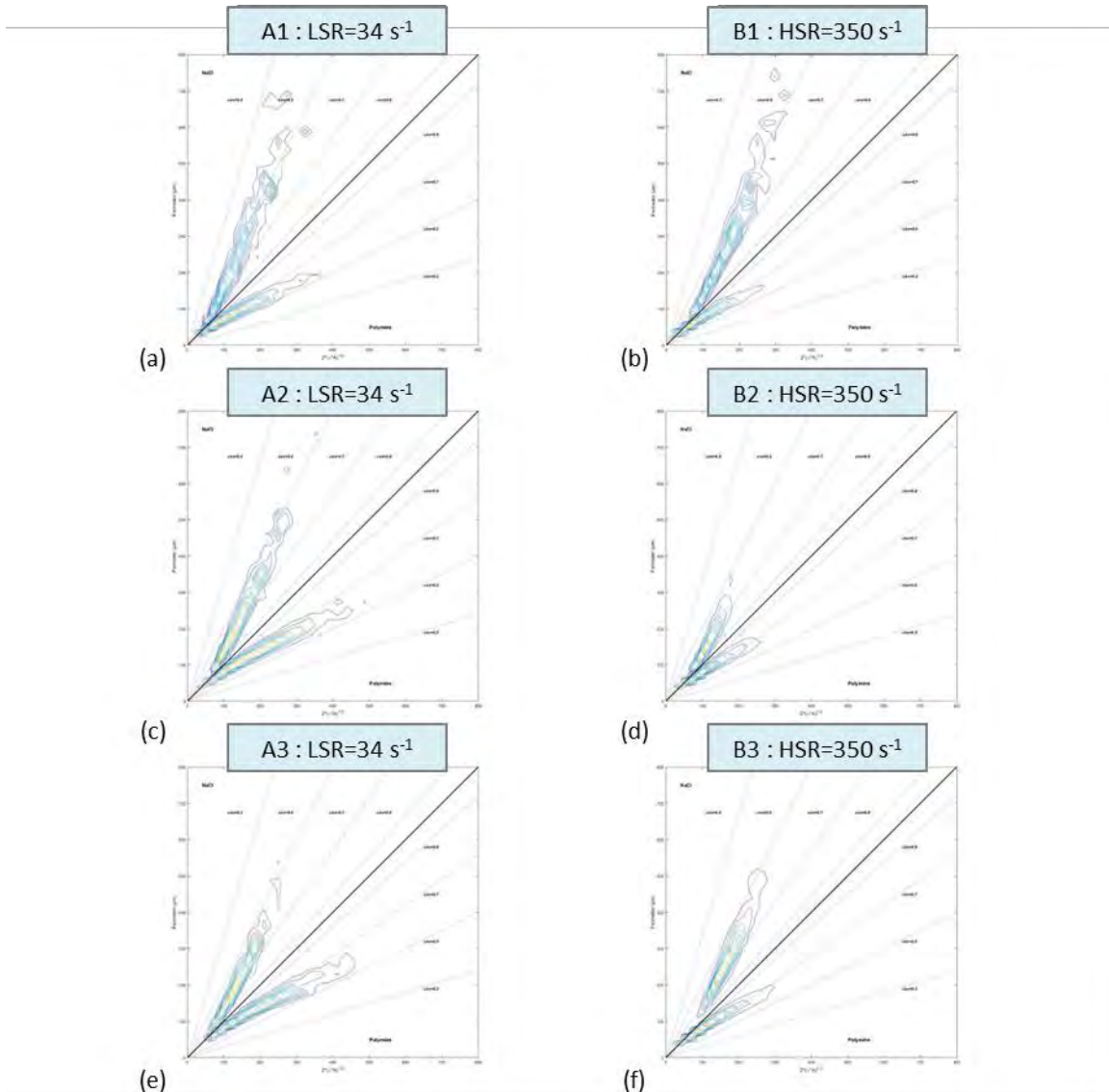
ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants

ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



Annexe I- 1 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et du sulfate d'aluminium à LSR=34 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



Annexe I- 2 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et un polymère à LSR=34 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants

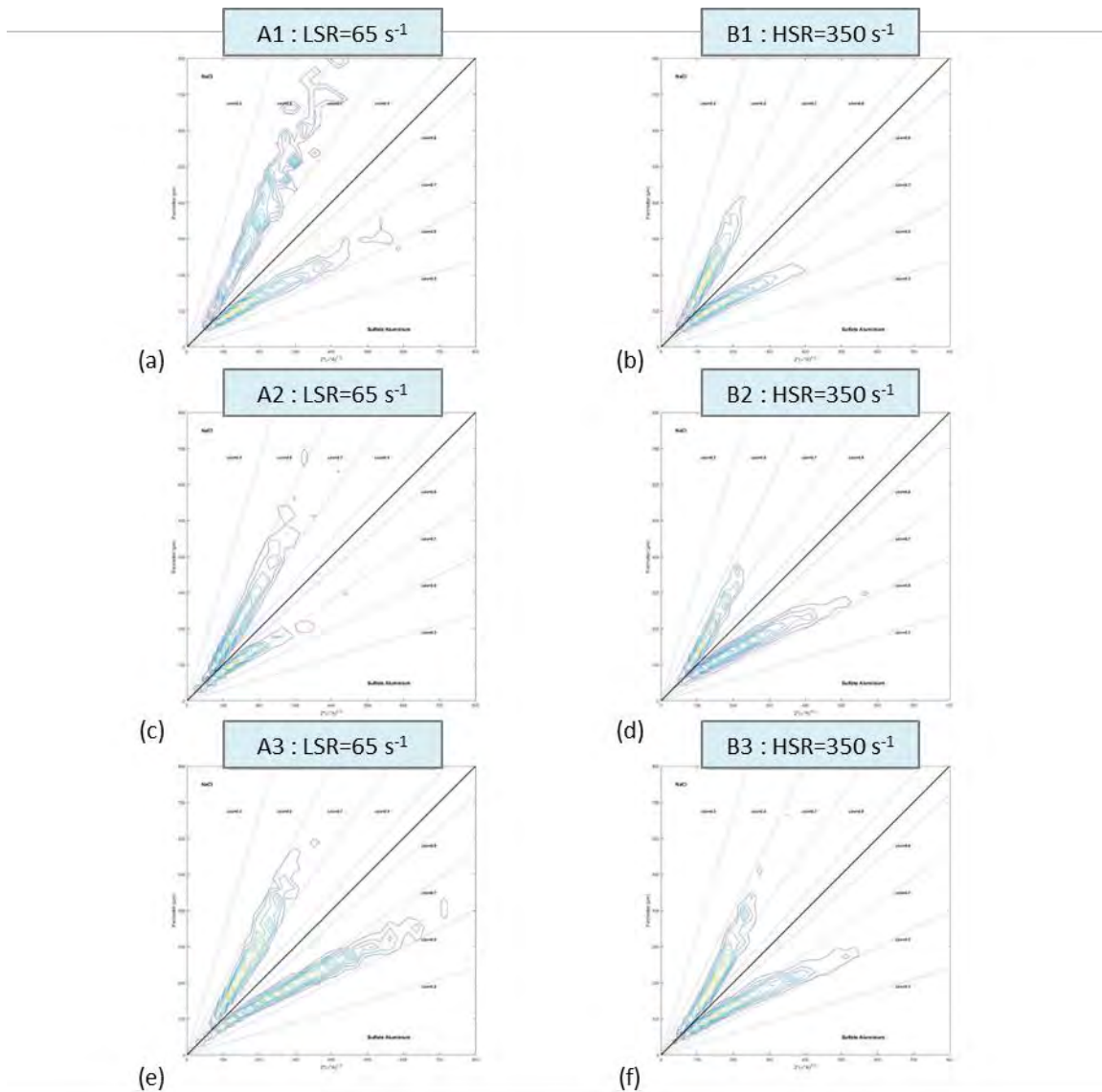
Quel que soit le coagulant ou l'étape considérée, une grande symétrie est observée entre chacun des nuages, révélant à nouveau des populations d'agrégats aux circularités très proches quel que soit le coagulant utilisé. Les écarts résidant dans la taille des nuages, et dans la localisation des zones à plus fortes concentration d'agrégats sont liés à l'analyse d'agrégats de plus ou moins grande dimension sur un même échantillon et donc également à la mise au point faite sur le microscope en début de mesure. Les nuages sont plus resserrés autour de la première bissectrice, représentant les agrégats de circularité égale à 1 lors des étapes à fort taux de cisaillement.

Ces graphes bi dimensionnels confirment de façon plus visuelle les résultats précédemment obtenus avec l'étude des distributions en surface de la circularité.

De même, l'Annexe I- 3 et l'Annexe I- 4 donnent une représentation bidimensionnelle de la circularité pour chacune des étapes du séquençage à $LSR=65\text{ s}^{-1}$ et $HSR=350\text{ s}^{-1}$. Elles proposent respectivement une comparaison des résultats obtenus avec du chlorure de sodium (triangle supérieur du graphique) et du sulfate d'aluminium (triangle inférieur) et entre du chlorure de sodium (triangle supérieur) et du polymère (triangle inférieur).

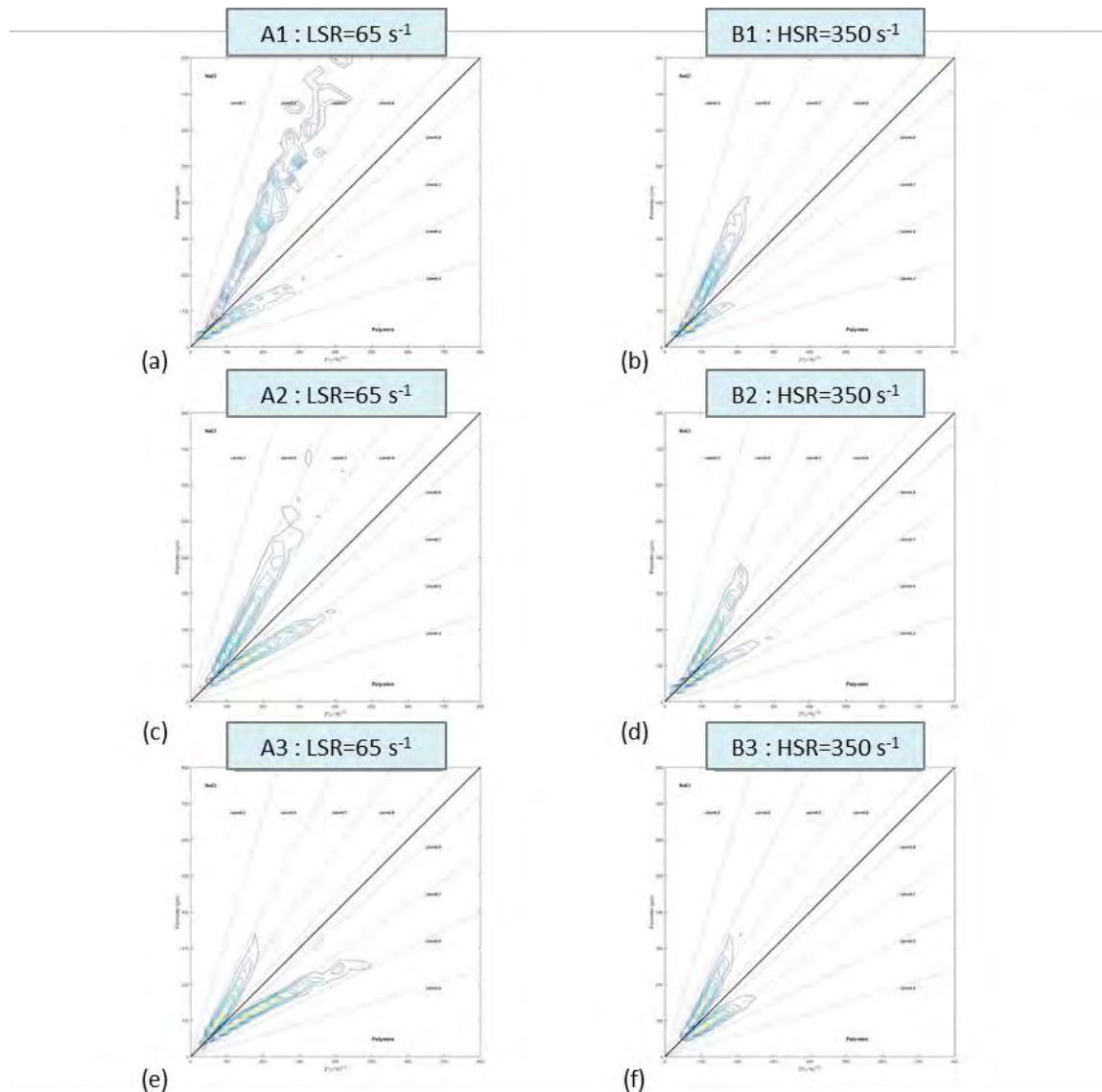
Enfin l'Annexe I- 5 donne une représentation bidimensionnelle de la circularité pour chacune des étapes du séquençage à $LSR=112\text{ s}^{-1}$ et $HSR=350\text{ s}^{-1}$ en comparant les résultats obtenus avec le chlorure de sodium (triangle supérieur) avec le sulfate d'aluminium (triangle inférieur).

ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



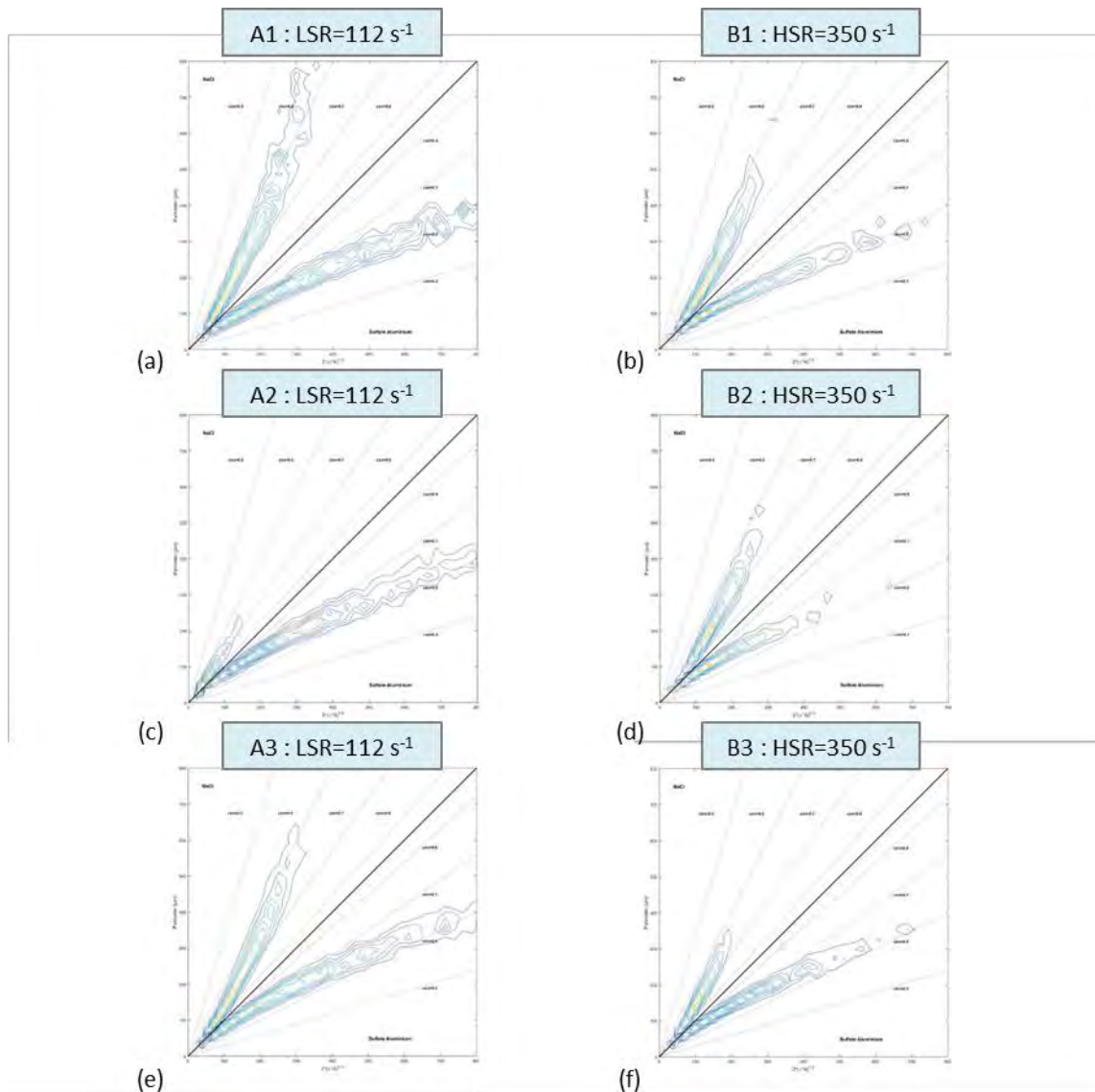
Annexe I- 3 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et du sulfate d'aluminium à LSR=65 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



Annexe I- 4 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et un polymère à LSR=65 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



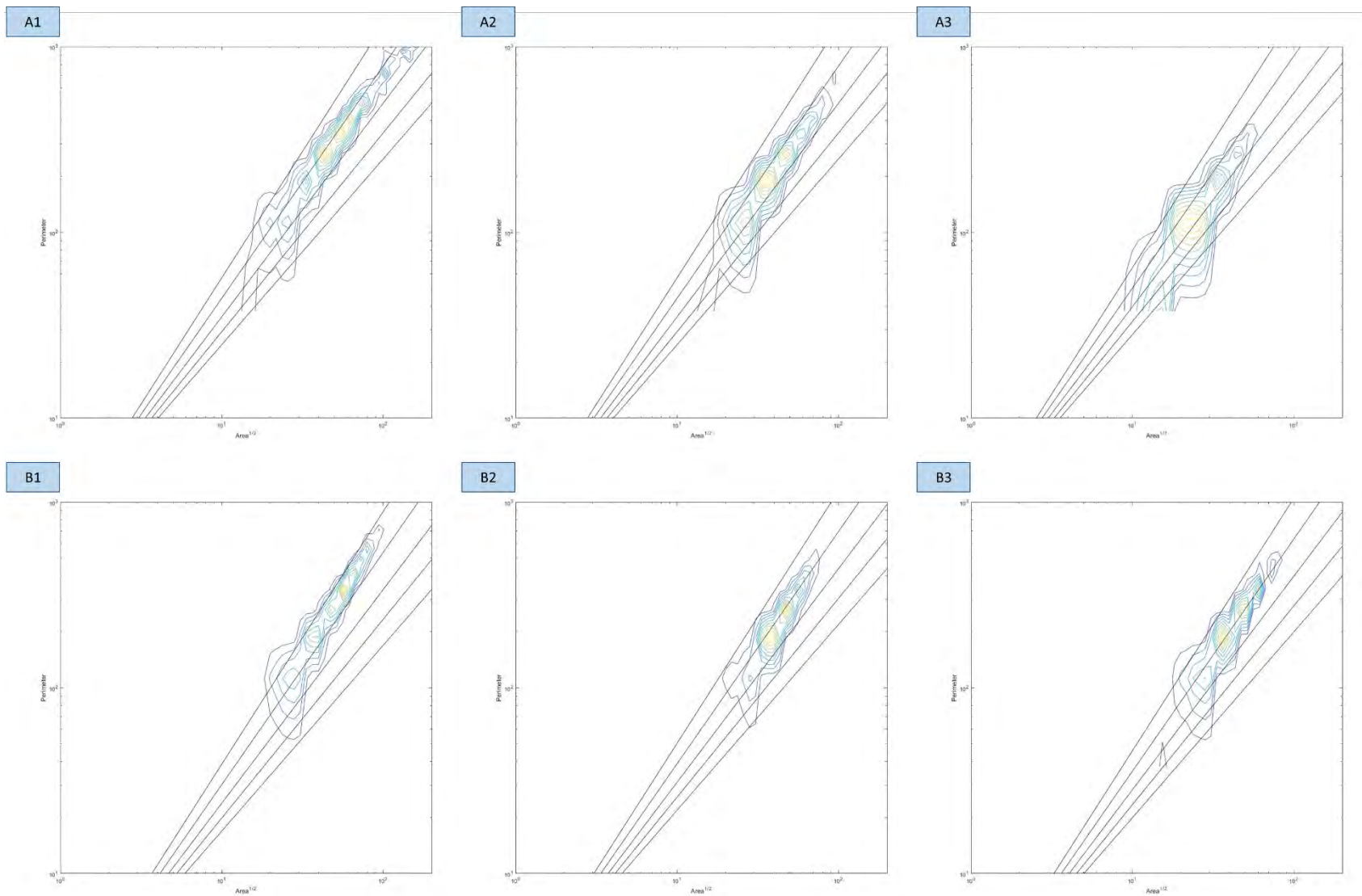
Annexe I- 5 : Comparaison des représentations bi dimensionnelles de la circularité obtenues avec du NaCl et du sulfate d'aluminium à LSR=112 s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

ANNEXE I : Représentation bidimensionnelle de la circularité aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants

De la même façon que pour les résultats obtenus à $LSR=34\text{ s}^{-1}$, les graphes révèlent une symétrie des valeurs de circularité par rapport à la première bissectrice. Une nouvelle fois des écarts persistent dans les tailles des agrégats mesurés par analyse d'image. Les mesures par diffraction laser ayant prouvé qu'hormis à $LSR=34\text{ s}^{-1}$ (où pour rappel les tailles des agrégats formés par ajout de polymère sont plus élevées que celles obtenues par ajout de chlorure de sodium ou de sulfate d'aluminium) les distributions en taille obtenues quel que soit le coagulant étaient similaires à un taux de cisaillement et une étape donnés, les différences d'amplitude sont liées à l'analyse d'un nombre plus ou moins important de gros agrégats.

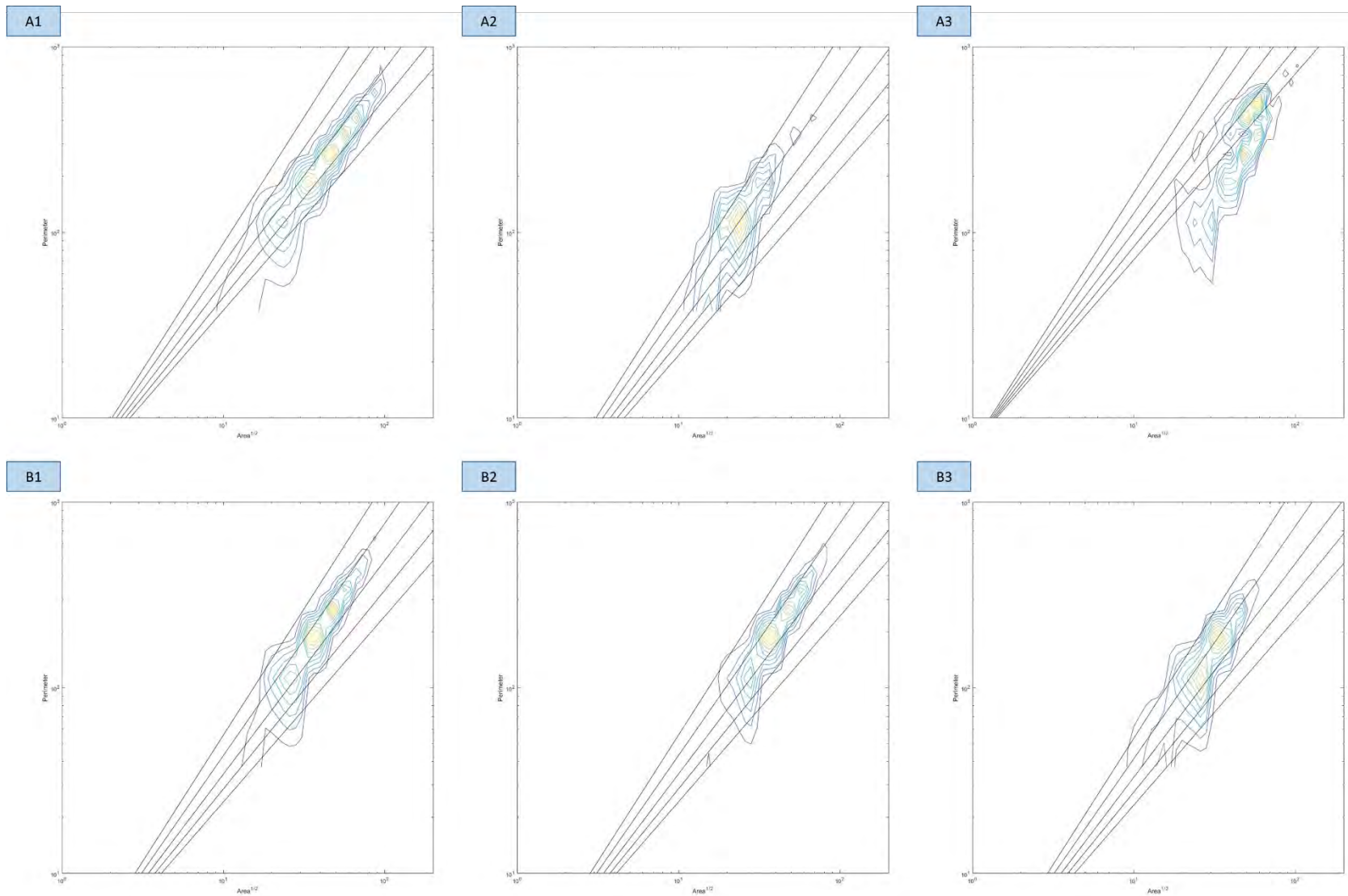
ANNEXE II : REPRESENTATION BIDIMENSIONNELLE DE D_f^* AUX DIFFERENTES ETAPES DU SEQUENÇAGE HYDRODYNAMIQUE POUR LES TROIS COAGULANTS

ANNEXE II : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



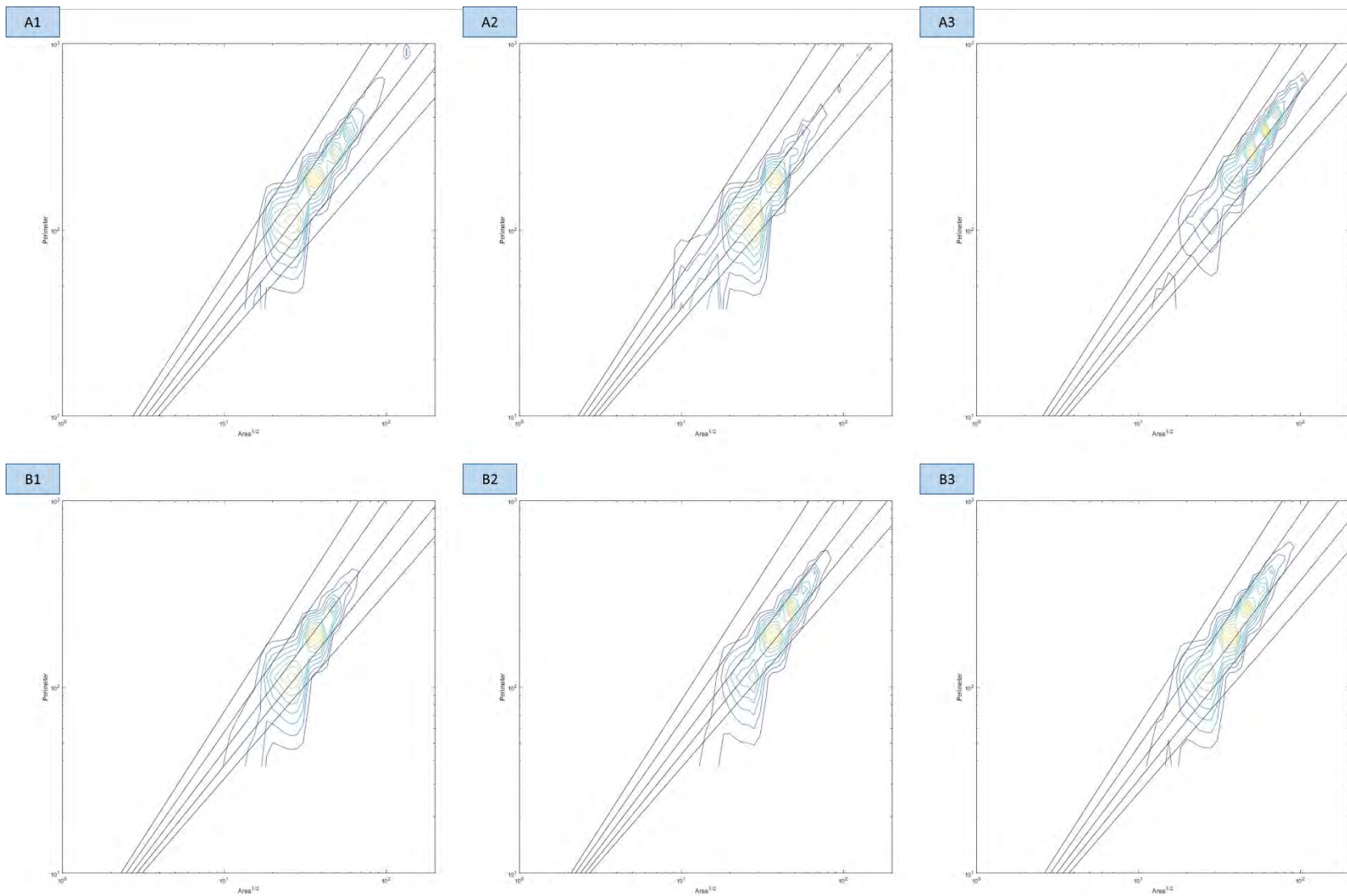
Annexe II- 1 : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de NaCl à $LSR=65s^{-1}$ et $HSR=350 s^{-1}$

ANNEXE II : Représentation bidimensionnelle de Df* aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



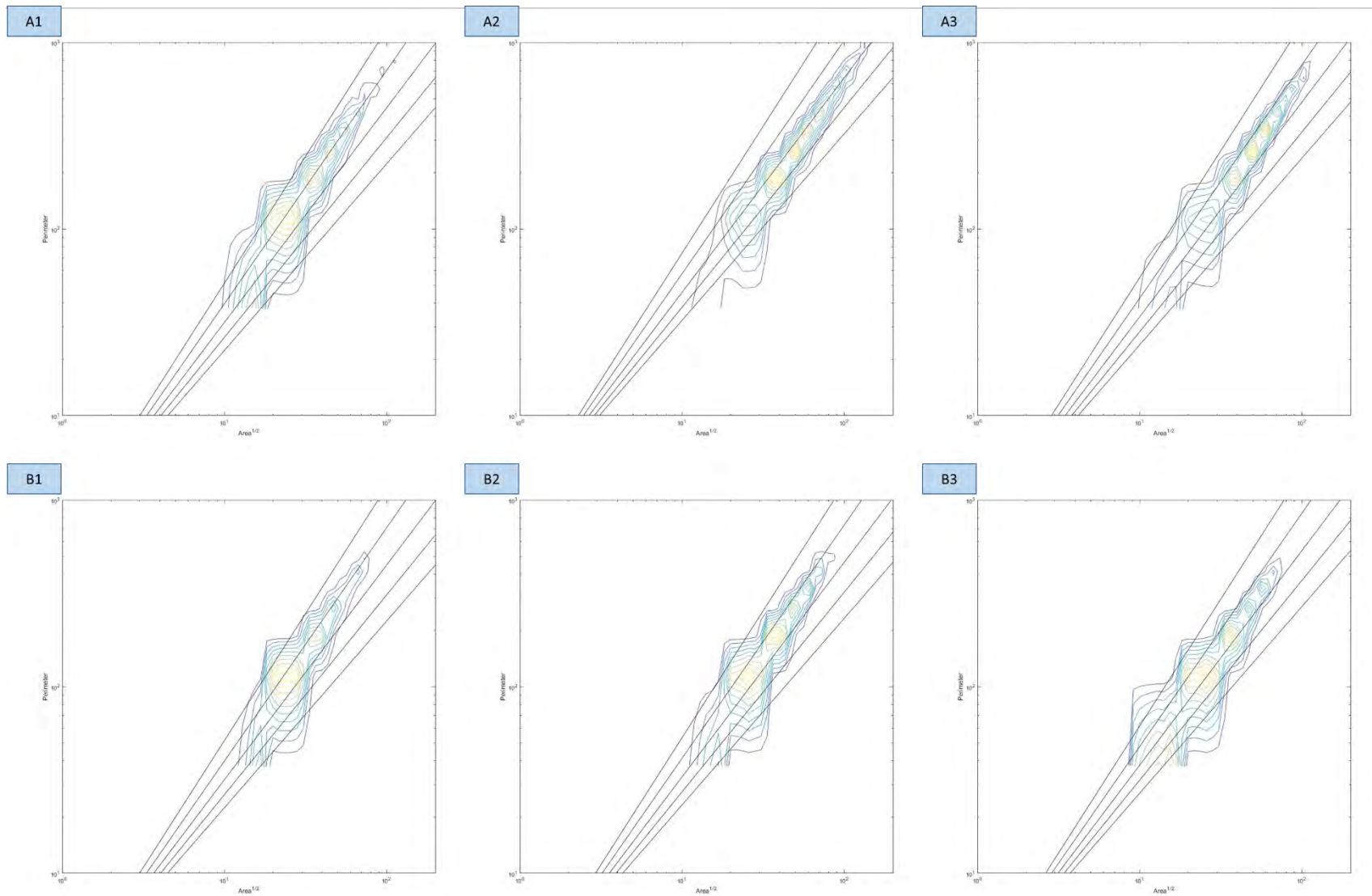
Annexe II- 2 : Représentation bidimensionnelle de Df* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de NaCl à LSR=112s⁻¹ et HSR=350 s⁻¹

ANNEXE II : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



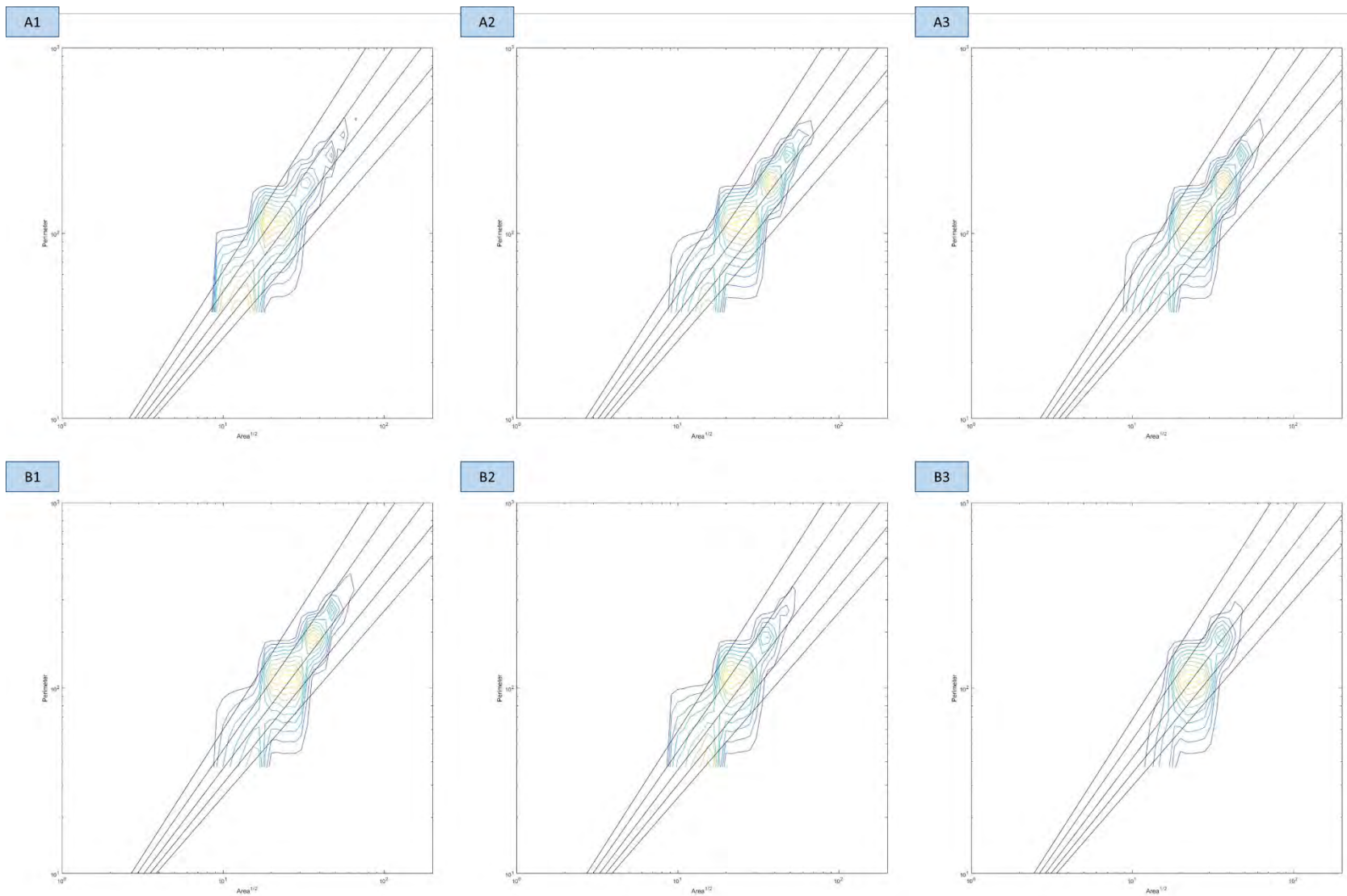
Annexe II- 3 : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de Sulfate d'aluminium à $LSR=65s^{-1}$ et $HSR=350s^{-1}$

ANNEXE II : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



Annexe II- 4 : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de Sulfate d'aluminium à $LSR=112s^{-1}$ et $HSR=350 s^{-1}$

ANNEXE II : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux différentes étapes du séquençage hydrodynamique pour les trois coagulants



Annexe II- 5 : Représentation bidimensionnelle de Df^* aux 6 étapes du séquençage lors d'expériences avec ajout de polymère à $LSR=65s^{-1}$ et $HSR=350 s^{-1}$

ANNEXE III : METHODE QMOM

APPLIQUEE A LA FLOCCULATION DE

LATEX

La méthode de la quadrature des moments (QMOM) propose de suivre l'évolution des premiers moments d'une distribution. Son intérêt majeur réside dans le fait que le nombre d'équations à résoudre est significativement réduit. La résolution du bilan de population peut alors, par exemple, être couplée à des simulations de mécanique des fluides numérique pour un coût de calcul raisonnable (Zucca et al., 2006).

La méthode QMOM a été initialement proposée par Mc Graw en 1997 (McGraw, 1997) puis utilisée pour la résolution de problèmes d'agglomération-rupture par (Marchisio et al., 2003c), (Marchisio et al., 2003a) ou de croissance-rupture (Marchisio et al., 2003b).

De façon générale, le moment d'ordre k d'une densité de population n est défini par la relation suivante:

$$m_k(t) = \int_0^{\infty} L^k n(L, t) dL \quad (1)$$

Où :

- m_k est le moment d'ordre k (m^{k-3}),

ANNEXE III : Méthode QMOM appliquée à la floculation de latex

- L est une longueur caractéristique (ici le diamètre de l'agrégat) (m),
- $n(L, t)$ est la densité en nombre des particules de longueur L à l'instant t (m^{-6}).

Dans le cas simple où les particules sont considérées comme sphériques ($D_f=3$), le moment d'ordre 0 (m_0) est représentatif du nombre total de particules contenues dans une unité de volume de suspension. Le moment d'ordre 1 (m_1) représente quant à lui la somme des tailles. Le moment d'ordre 2 (m_2) donne une indication sur la surface totale et enfin, le moment d'ordre 3 (m_3) représente le volume ou la masse totale des particules ou agrégats.

Les données expérimentales sont obtenues par diffraction laser c'est-à-dire que ce sont des distributions volumiques. Le détail du calcul des moments en nombre tenant compte de la dimension fractale à partir des informations fournies par le granulomètre laser est présenté dans l'article de Vlieghe et al. (2016). Ainsi le moment d'ordre k est calculé d'après l'équation suivante :

$$m_{k,exp} = \sum_i \frac{v(\bar{L}_i) \varphi(L_{i+1}^{k+1} - L_i^{k+1})}{\Phi \bar{L}_i^{D_f} (L_{i+1} - L_i)(k+1)} \quad (2)$$

Avec

$$\Phi = \Phi_0 L_0^{3-D_f} \quad (3)$$

Où :

- $m_{k,exp}$ est le moment expérimental d'ordre k (m^{k-3}),
- k est l'ordre du moment ($-$),
- D_f est la dimension fractale ($-$),
- L_0 est la taille des particules primaires (m),
- L_i et L_{i+1} sont respectivement les bornes inférieure et supérieure de la classe de taille (m),

ANNEXE III : Méthode QMOM appliquée à la floculation de latex

- \bar{L}_i est la taille représentative (moyenne géométrique) de la classe i (m),
- Φ et Φ_0 sont des facteurs de forme ($\Phi_0 = \pi/6$),
- φ est la fraction volumique des particules dans la suspension (-),
- $v(\bar{L}_i)$ est la fraction volumique (information issue de la diffraction laser) associée à la classe i (-).

Le principe de la méthode QMOM consiste en l'utilisation de l'approximation quadratique suivante :

$$n(L, t) = \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) \delta(L - L_i) \quad (4)$$

Où :

- L_i est l'abscisse correspondant à une taille (m)
- w_i : est le poids attribué à l'abscisse L_i (m^3)
- N_q : est l'ordre de la quadrature (-).

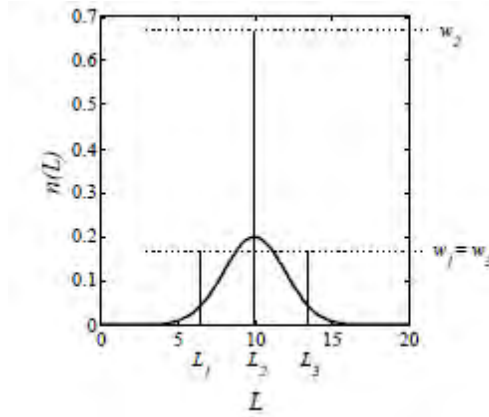
La densité en nombre $n(L, t)$ est donc approximée par N_q couples $(L_i ; w_i)$.

A titre d'illustration, dans le cas où N_q est égal à 3 (valeur qui garantit une précision suffisante d'après [Barrett and Webb, 1998, Marchisio et al., 2003a,c]), si $n(L, t)$ est une loi normale de paramètres μ (moyenne) et σ (écart-type) alors il est possible de démontrer que les couples abscisses L_i et poids w_i sont les suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_1 = \mu - \sqrt{3}\sigma ; \omega_1 = 1/6 \\ L_2 = \mu ; \omega_2 = 2/3 \\ L_3 = \mu + \sqrt{3}\sigma ; \omega_3 = 1/6 \end{array} \right\} \quad (5)$$

Prenons l'exemple où $\mu=10$ et $\sigma=2$, il est alors possible de porter sur un même graphe la densité $n(L, t)$ ainsi que les couples $(L_i ; w_i)$:

ANNEXE III : Méthode QMOM appliquée à la floculation de latex



Annexe III- 1 : Représentation des abscisses et des poids calculés pour une distribution gaussienne d'après Vlieghe (2014)

Comme on le voit sur la figure de l'Annexe III- 1, la position des pics a une signification réelle par rapport à la forme de la distribution. En revanche il est clair que les poids w_i ne sont pas des estimations de $n(L_i)$.

Combinant les équations du bilan de population exprimé en termes de taille et les deux équations précédentes, il est alors possible d'exprimer les moments de la distribution ainsi que l'Equation de Bilan de Population en fonction des $L_i; w_i$ (Vlieghe, 2014).

$$m_k(t) = \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) L_i^k(t) \quad (6)$$

$$\frac{dm_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_q} w_i \sum_{j=1}^{N_q} w_j (L_i^{D_f} + L_j^{D_f})^{k/D_f} Q_{ij} - \sum_{i=1}^{N_q} L_i^k w_i \sum_{j=1}^{N_q} Q_{ij} w_j + \sum_{i=1}^{N_q} B_i \bar{\beta}_i^k w_i - \sum_{i=1}^{N_q} L_i^k B_i w_i \quad (7)$$

Où :

- $Q_{ij} = Q(L_i, L_j)$ est le noyau d'agrégation de particules de tailles L_i et L_j qui tient compte de la fréquence de collision et de l'efficacité d'agrégation ($m^3 \cdot s^{-1}$)
- $B_i = B(L_i)$ est la fréquence de rupture d'une particule de taille L_i (s^{-1})
- $\overline{\beta_i^k} = \int_0^\infty L^k \beta(L, L_i) dL$ représente le moment d'ordre k de la distribution des particules filles de taille L issues de la rupture d'une particule de taille L_i (m^{-1})

La résolution du bilan de population par la méthode QMOM consiste à résoudre le système d'équations précédent (équations (6) et (7)). A partir des $2N_q$ moments, le calcul des N_q couples $L_i; w_i$ est réalisé grâce à l'algorithme Produit-Différence (PD) développé par Gordon (1968).

Application de la méthode QMOM au cas de la floculation de particules de latex avec du sulfate d'aluminium en réacteur de Taylor-Couette

La méthode QMOM qui vient d'être présentée dans le paragraphe précédent a été implémentée sous Matlab par M. Vlieghe pendant sa thèse et a été utilisée au cours de ce travail. Ayant à notre disposition une base de données expérimentales avec des conditions physico-chimiques variées, nous avons fait le choix de nous concentrer sur les expériences réalisées en réacteur de Taylor-Couette avec du $Al_2(SO_4)_3$ car nous disposions de l'évolution continue des tailles et de la valeur de la dimension fractale D_f . Au cours de cette ébauche de modélisation, nous avons fait le choix de simuler les premières minutes de l'étape A2 (refloculation) pour deux valeurs de taux de cisaillement faible ($LSR = 34 s^{-1}$ et $65 s^{-1}$).

La « physique » des phénomènes que nous cherchons à simuler (agglomération, rupture) est implémentée dans l'équation de Bilan de Population au travers des noyaux d'agglomération Q et de rupture (β, B). Les noyaux utilisés dans cette étude sont proches de ceux adoptés par Vlieghe et al. (2016) qui ont simulé par QMOM la floculation de particules de latex par ajout de sel. Les

expressions des noyaux sont récapitulées dans le tableau ci-dessous et brièvement présentés ci-après.

Agrégation	$Q_{ij} = \frac{4\langle G \rangle}{3} (L_i + L_j)^3 \alpha_{ij}$ $\alpha_{ij} = \alpha_{max} \frac{\exp\left(-x \left(1 - \frac{\left(\frac{\min(L_i, L_j)}{L_0}\right)^{D_f}}{\left(\frac{\max(L_i, L_j)}{L_0}\right)^{D_f}}\right)^2\right)}{\left(\frac{L_i L_j}{L_0^2}\right)^{D_f y}}$	
Rupture	Fréquence de rupture	$B_i = B(L_i) = aG^b \left(\frac{L_i}{L_0}\right)^{3 - \frac{2}{3}D_f}$
	Distribution des particules filles	$\overline{\beta}_i^k = L_i^k \frac{2D_f}{k + D_f}$

L'expression de la fréquence de collision entre deux particules de tailles L et λ utilisée est « classique » (Wang et al. 2004) et fait intervenir le gradient de vitesse moyen G .

L'efficacité d'agrégation, notée α_{ij} est comprise entre 0 et 1. Elle retranscrit la proportion de collisions efficaces, c'est-à-dire qui aboutissent à l'agrégation des particules de tailles L_i et L_j . Son expression est basée sur le modèle proposé par Selomulya et al. (2003). Notons que l'expression de α intègre la dimension fractale D_f et est fonction de L_0 . Ce dernier correspond au mode de la distribution volumique en taille des particules à la fin de l'étape de rupture (en l'occurrence B1). En effet, les étapes de rupture donnent naissance à des flocculi qui semblent être régénérés lors des étapes d'agrégation. L'efficacité est d'autant plus importante que les agrégats sont petits. Cet effet est pondéré par le paramètre y . L'efficacité est d'autant plus importante que les agrégats sont de tailles semblables. Cet effet est pondéré par le paramètre x . L'efficacité maximale α_{max} est atteinte uniquement lors de l'agrégation de deux flocculi de taille L_0 .

ANNEXE III : Méthode QMOM appliquée à la floculation de latex

En ce qui concerne la rupture, le noyau utilisé a été proposé par Vlieghe et al (Vlieghe et al. 2016). Ce dernier prend lui aussi en compte la dimension fractale des agrégats.

$$B(L_i) = a \cdot G^b \cdot \left(\frac{L_i}{L_0}\right)^c \quad (8)$$

Où :

$$c = \frac{D_f}{3} + 3 - D_f \quad (9)$$

De façon très classique la fréquence de rupture est proportionnelle au taux de cisaillement G . Par contre l'expression faisant intervenir la taille de l'agrégat est moins conventionnelle, Vlieghe et al. (2016), la justifient de la façon suivante :

- $(L/L_0)^{D_f}$ est proportionnel au volume de solide dans l'agrégat,
- $(L/L_0)^{D_f/3}$ est donc proportionnel donc à un diamètre de sphère équivalente en masse,
- $\frac{(L/L_0)^3}{(L/L_0)^{D_f}}$ peut être interprété comme l'inverse d'une densité.

Ainsi la fréquence de rupture est d'une part proportionnelle à une taille représentative de la masse et non de la structure de l'agrégat, d'autre part inversement proportionnelle à sa densité.

Enfin le dernier noyau $\overline{\beta_i^k}$ représente la distribution des particules filles suite à la rupture d'une particule de taille L_i . Il est représenté par l'équation (10). Ce kernel est basé sur le principe d'une distribution uniforme des produits de rupture.

$$\overline{\beta_i^k} = \int_0^\infty L^k \cdot \beta(L, L_i) \cdot dL = L_i^k \cdot \frac{2 \cdot D_f}{k + D_f} \quad (10)$$

En définitive, le modèle contient 4 paramètres ajustables : x , y , a et b . Notons, qu'étant donnée la faible variation de D_f au cours des phases de refloculation (Figure IV-9), sa valeur a été considérée comme constante au cours de la simulation. Sa valeur ne dépend donc que du taux de cisaillement G .

Ainsi, pour des valeurs du taux de cisaillement faibles telles que $LSR=34 \text{ s}^{-1}$ et $LSR=65 \text{ s}^{-1}$ (étapes A2) dans le cas de la floculation séquencée de particules de latex en réacteur de Taylor-Couette par ajout de sulfate d'aluminium, les valeurs optimales obtenues pour les 4 paramètres intervenant dans le bilan de population sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

Valeurs optimales des paramètres ajustables x , y , a et b sur la base des étapes A2 des expériences à $LSR = 34$ et 65 s^{-1} en présence de sulfate d'aluminium

y	x	a	b
0,48	0,0015	$6,26 \cdot 10^{-7}$	1,99

Notons que si les ordres de grandeur de y et de b sont proches de ceux trouvés par Vlieghe et al. (2016) dans le cas de l'agrégation de particules de latex de taille initiale de $2\mu\text{m}$ en solution saline (NaCl), la valeur de a dans notre cas est bien plus grande. Ainsi même si nos agrégats ont

ANNEXE III : Méthode QMOM appliquée à la floculation de latex

sensiblement la même taille et le même ordre de grandeur de D_f que ceux de l'étude de Vlieghe, (Vlieghe, 2016) ils semblent être bien plus sensibles à la fréquence de rupture.

Bibliographie

- A. Amirtharajah, K.M.M., 1982. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.* - J AMER WATER WORK ASSN 74, 210–216.
- Adachi, Y., Cohen Stuart, M.A., Fokkink, R., 1994a. Kinetics of turbulent coagulation studied by means of End-over-End rotation. *J. Colloid Interface Sci.* 310–317. doi:10.1006/jcis.1994.1234
- Adachi, Y., Stuart, M.A.C., Fokkink, R., 1994b. Kinetics of Turbulent Coagulation Studied by Means of End-over-End Rotation. *J. Colloid Interface Sci.* 165, 310–317. doi:10.1006/jcis.1994.1234
- Adler, P.M., 1981. Streamlines in and around porous particles. *J. Colloid Interface Sci.* 81, 531–535. doi:10.1016/0021-9797(81)90434-3
- Allen, T., 1996. Particle Size Measurement: Volume 1: Powder sampling and particle size measurement. Springer Netherlands.
- Amaral, A.L., Ferreira, E.C., 2005. Activated sludge monitoring of a wastewater treatment plant using image analysis and partial least squares regression. *Anal. Chim. Acta, Papers Presented at the 9th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry* Papers Presented at the 9th International Conference on Chemometrics in Analytical chemistry 544, 246–253. doi:10.1016/j.aca.2004.12.061
- Amirtharajah, A., Mills, K.M., 1982. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.* 74, 210–216.
- Andereck, C.D., Liu, S.S., Swinney, H.L., 1986. Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders. *J. Fluid Mech.* 164, 155–183. doi:10.1017/S0022112086002513
- Ayazi Shamlou, P., Stavrinides, S., Titchener-Hooker, N., Hoare, M., 1994. Growth-independent breakage frequency of protein precipitates in turbulently agitated bioreactors. *Chem. Eng. Sci.* 49, 2647–2656. doi:10.1016/0009-2509(94)E0077-4
- Bache, D.H., Rasool, E., Moffat, D., McGilligan, F.J., 1999a. On the Strength and Character of Alumino-Humic Floccs. *Water Sci. Technol.* 40, 81–88.
- Bache, D.H., Rasool, E., Moffat, D., McGilligan, F.J., 1999b. On the strength and character of alumino-humic floccs. *Water Sci. Technol.* 81–88. doi:10.1016/S0273-1223(99)00643-5
- Baldyga, J., Bourne, J.R., 1999. Turbulent mixing and chemical reactions. Wiley.
- Barbot, E., Dussouillez, P., Bottero, J.Y., Moulin, P., 2010. Coagulation of bentonite suspension by polyelectrolytes or ferric chloride: Floc breakage and reformation. *Chem. Eng. J.* 156, 83–91. doi:10.1016/j.cej.2009.10.001
- Barrett, J.C. and N.A. Webb. A comparison of some approximate methods for solving the aerosol general dynamic equation. *Journal of Aerosol Science*, 29(1–2) :31–39, January 1998. ISSN 0021-8502. doi : 10.1016/S0021-8502(97)00455-2. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850297004552>.
- Biggs, C., Lant, P., 2000. Activated sludge flocculation: on-line determination of floc size and the effect of shear. *Water Res.* 34, 2542–2550. doi:10.1016/S0043-1354(99)00431-5
- Biggs, S., Habgood, M., Jameson, G.J., Yan, Y., 2000. Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism. *Chem. Eng. J.* 80, 13–22. doi:10.1016/S1383-5866(00)00072-1
- Bilgen, E., Boulos, R., 1973. Functional Dependence of Torque Coefficient of Coaxial Cylinders on Gap Width and Reynolds Numbers. *J. Fluids Eng.* 95, 122–126. doi:10.1115/1.3446944
- Bockhorn, H., Mewes, D., Peukert, W., Warnecke, H.-J., 2009. Micro and Macro Mixing: Analysis, Simulation and Numerical Calculation. Springer.
- Boller, M., Blaser, S., 1998. Particles under stress. *Water Sci. Technol.* 37, 9–29.

Bibliographie

- Bouyer, D., 2002. Analyse expérimentale de la floculation : influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agrégation et de rupture. Toulouse, INSA.
- Bouyer, D., Coufort, C., Liné, A., Do-Quang, Z., 2005. Experimental analysis of floc size distributions in a 1-L jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 292, 413–428. doi:10.1016/j.jcis.2005.06.011
- Bouyer, D., Escudié, R., Liné, A., 2005a. Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-test. *Process Saf. Environ. Prot.* 83, 22–30. doi:10.1205/psep.03109
- Bouyer, D., Escudié, R., Liné, A., 2005b. Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-test. *Process Saf. Environ. Prot.* 83, 22–30. doi:10.1205/psep.03109
- Bouyer, D., Liné, A., Cockx, A., Do-quang, Z., 2001. Experimental Analysis of Floc Size Distribution and Hydrodynamics in a Jar-Test. *Chem. Eng. Res. Des.* 79, 1017–1024. doi:10.1205/02638760152721587
- Bratby, J., 2006. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing.
- Brunk, B.K., Koch, D.L., Lion, L.W., 1998. Observations of coagulation in isotropic turbulence [WWW Document]. *J. Fluid Mech.* URL /core/journals/journal-of-fluid-mechanics/article/div-classtitleobservations-of-coagulation-in-isotropic-turbulencediv/6FF1A08664B2D13B29E983F4E8808520 (accessed 1.17.17).
- Bubakova, P., Pivokonsky, M., Filip, P., 2013. Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state. *Powder Technol.* 235, 540–549. doi:10.1016/j.powtec.2012.11.014
- Bushell, G.C., Yan, Y.D., Woodfield, D., Raper, J., Amal, R., 2002. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Adv. Colloid Interface Sci.* 95, 1–50. doi:10.1016/S0001-8686(00)00078-6
- Cadot, O., 2013. Introduction à la turbulence, cours de l'ENSTA-ParisTech 2A (lecture). ENSTA-ParisTech.
- Camp, T.R., Stein, P.C., 1943. Velocity gradients and internal work in fluid motion. *J. Boston Soc. Civ. Eng.* 85, 219–37.
- Chakraborti, R.K., Atkinson, J.F., Van Benschoten, J.E., 2000. Characterization of alum floc by image analysis. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3969–3976.
- Chang, Q., 2016. Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control. Academic Press.
- Chassaing, P., 2000. Turbulence en mécanique des fluides.
- Clark, M.M., Flora, J.R.V., 1991. Floc restructuring in varied turbulent mixing. *J. Colloid Interface Sci.* 147, 407–421. doi:10.1016/0021-9797(91)90174-7
- Coufort, C., 2004. Etude expérimentale de la floculation en réacteur de Taylor-Couette : influence de l'hydrodynamique sur les phénomènes d'agrégation et de rupture [WWW Document]. URL <http://eprint.insa-toulouse.fr/archive/00000042/> (accessed 3.2.14).
- Coufort, C., Bouyer, D., Liné, A., 2005. Flocculation related to local hydrodynamics in a Taylor–Couette reactor and in a jar. *Chem. Eng. Sci.* 60, 2179–2192. doi:10.1016/j.ces.2004.10.038
- Coufort, C., Dumas, C., Bouyer, D., Liné, A., 2008. Analysis of floc size distributions in a mixing tank. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 10th French Congress on Chemical Engineering 47, 287–294. doi:10.1016/j.cep.2007.01.009
- De Temmerman, P.-J., Van Doren, E., Verleysen, E., Van der Stede, Y., Francisco, M.A.D., Mast, J., 2012. Quantitative characterization of agglomerates and aggregates of pyrogenic and precipitated amorphous silica nanomaterials by transmission electron microscopy. *J. Nanobiotechnology* 10, 24. doi:10.1186/1477-3155-10-24
- Delichatsios, M.A., Probstein, R.F., 1976. The Effect of Coalescence on the Average Drop Size in Liquid-Liquid Dispersions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 134–138. doi:10.1021/i160058a010
- Derjaguin, B., 1934. Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. *Kolloid-Z.* 69, 155–164. doi:10.1007/BF01433225

Bibliographie

- Donnelly, R.J., Simon, N.J., 1960. An empirical torque relation for supercritical flow between rotating cylinders. *ResearchGate* 7, 401–418. doi:10.1017/S0022112060000177
- Duan, J., Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* 100–102, 475–502. doi:10.1016/S0001-8686(02)00067-2
- Ducoste, J.J., Clark, M.M., 1998. The Influence of Tank Size and Impeller Geometry on Turbulent Flocculation: II. *Model. Environ. Eng. Sci.* 15, 225–235. doi:10.1089/ees.1998.15.225
- Ehrl, L., Soos, M., Morbidelli, M., 2008. Dependence of Aggregate Strength, Structure, and Light Scattering Properties on Primary Particle Size under Turbulent Conditions in Stirred Tank. *Langmuir* 24, 3070–3081. doi:10.1021/la7032302
- Escudié, R., 2001. Structure de l'hydrodynamique générée par une turbine de Rushton. Toulouse, INSA.
- Feke, D.L., Schowalter, W.R., 1983. The effect of Brownian diffusion on shear-induced coagulation of colloidal dispersions [WWW Document]. *J. Fluid Mech.* URL /core/journals/journal-of-fluid-mechanics/article/div-classtitlethe-effect-of-brownian-diffusion-on-shear-induced-coagulation-of-colloidal-dispersionsdiv/61F48F7EEA4BC36778BAF39F48F35959 (accessed 1.17.17).
- Fenstermacher, P.R., Swinney, H.L., Gollub, J.P., 1979. Dynamical instabilities and the transition to chaotic Taylor vortex flow. *J. Fluid Mech.* 94, 103–128. doi:10.1017/S0022112079000963
- Fournier, É., 2002. Modélisation et simulation des écoulements réactifs turbulents : validation et évaluation de la résolution de l'équation de transport de la fonction de densité de probabilité jointe de la composition (PDF) dans un réacteur de précipitation de type Taylor-Couette. Vandoeuvres-Nancy, INPL.
- François, R.J., 1987. Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Res.* 21, 1023–1030. doi:10.1016/0043-1354(87)90023-6
- Frappier, G., Lartiges, B.S., Skali-Lami, S., 2010. Floc Cohesive Force in Reversible Aggregation: A Couette Laminar Flow Investigation. *Langmuir* 26, 10475–10488. doi:10.1021/la9046947
- Gorczyca, B., Ganczarczyk, J., 1996. Image Analysis of Alum Coagulated Mineral Suspensions. *Environ. Technol.* 17, 1361–1369. doi:10.1080/09593331708616505
- Gordon, R.G. Error bounds in equilibrium statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, 9(5) :655–663, May 1968. ISSN 00222488. doi : doi:10.1063/1.1664624. URL http://jmp.aip.org/resource/1/jmapaq/v9/i5/p655_s1.
- Grasso*, D., Subramaniam, K., Butkus, M., Strevett, K., Bergendahl, J., 2002. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 1, 17–38. doi:10.1023/A:1015146710500
- Gregory, J., 1997. The density of particle aggregates. *Water Sci. Technol.* 36, 1–13. doi:S0273-1223(97)00452-6
- Gregory, J., Barany, S., 2011. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Adv. Colloid Interface Sci.* 169, 1–12. doi:10.1016/j.cis.2011.06.004
- Han, M., Lawler, D.F., 1992. The (Relative) Insignificance of G in Flocculation. *J. Am. Water Works Assoc.* 84, 79–91.
- Harribey, T., 2011. Simulation numérique directe de la turbulence en présence d'une paroi ablatable. Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace.
- He, W., Nan, J., Li, H., Li, S., 2012. Characteristic analysis on temporal evolution of floc size and structure in low-shear flow. *Water Res.* 46, 509–520. doi:10.1016/j.watres.2011.11.040
- Hiemenz, P.C., 1986. Principles of colloid and surface chemistry. M. Dekker.
- Higashitani, K., Yamauchi, K., Matsuno, Y., Hosokawa, G., 1983. Turbulent Coagulation of Particles Dispersed in a Viscous Fluid. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16, 299–304. doi:10.1252/jcej.16.299
- Hopkins, D.C., Ducoste, J.J., 2003. Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence. *J. Colloid Interface Sci.* 264, 184–194. doi:10.1016/S0021-9797(03)00446-6

Bibliographie

- Huisman, S.G., Scharnowski, S., Cierpka, C., Kähler, C.J., Lohse, D., Sun, C., 2013. Logarithmic Boundary Layers in Strong Taylor-Couette Turbulence. *Phys. Rev. Lett.* 110, 264501. doi:10.1103/PhysRevLett.110.264501
- Israelachvili, J.N., 1992. *Intermolecular and Surface Forces : With Applications to Colloidal and Biological Systems (Colloid Science)*. Academic press London.
- Jarvis, P., Jefferson, B., Parsons, S.A., 2005a. Breakage, Regrowth, and Fractal Nature of Natural Organic Matter Flocs. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2307–2314. doi:10.1021/es048854x
- Jarvis, P., Jefferson, B., Parsons, S.A., 2005b. Breakage, Regrowth, and Fractal Nature of Natural Organic Matter Flocs. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2307–2314. doi:10.1021/es048854x
- Jung, W.M., Kang, S.H., Kim, W.-S., Choi, C.K., 2000. Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas–liquid reaction in a Couette–Taylor reactor. *Chem. Eng. Sci.* 55, 733–747. doi:10.1016/S0009-2509(99)00395-4
- Kataoka, K., 1986. Taylor Vortices and Instabilities in Circular Couette Flow. *Encycl. Fluid Mech.*
- Kataoka, K., 1986. Taylor vortices and instabilities in circular Couette flows. *Encycl. Fluid Mech.* 1, 236–274.
- Keyvani, A., Strom, K., 2014. Influence of cycles of high and low turbulent shear on the growth rate and equilibrium size of mud flocs. *Mar. Geol.* 354, 1–14. doi:10.1016/j.margeo.2014.04.010
- Kiratzis, N., Faers, M., Luckham, P.F., 1999. Depletion flocculation of particulate systems induced by hydroxyethylcellulose. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 151, 461–471. doi:10.1016/S0927-7757(98)00838-3
- Kobayashi, M., 2004. Breakup and strength of polystyrene latex flocs subjected to a converging flow. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 235, 73–78. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.01.008
- Kramer, T.A., Clark, M.M., 1999. Incorporation of Aggregate Breakup in the Simulation of Orthokinetic Coagulation. *J. Colloid Interface Sci.* 216, 116–126. doi:10.1006/jcis.1999.6305
- Kruyt, H.R., Jonker, G.H., Overbeek, J.T.G., 1952. *Colloid science. Vol. 1. Irreversible systems* 1.
- Kusters, K.A., 1991. The influence of turbulence on aggregation of small particles in agitated vessels. Technische Universiteit Eindhoven.
- Kusters, K.A., Wijers, J.G., Thoenes, D., 1997. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chem. Eng. Sci.* 52, 107–121. doi:10.1016/S0009-2509(96)00375-2
- L. Marchisio, D., Dennis Vigil, R., O. Fox, R., 2003. Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation–breakage problems. *Chem. Eng. Sci.* 58, 3337–3351. doi:10.1016/S0009-2509(03)00211-2
- Lazzari, S., Nicoud, L., Jaquet, B., Lattuada, M., Morbidelli, M., 2016. Fractal-like structures in colloid science. *Adv. Colloid Interface Sci.* 235, 1–13. doi:10.1016/j.cis.2016.05.002
- Le Lannou, L.-A., Ragoucy, O., de Saint Afrique, A., 2016. Les Fractales TPE 2016 [WWW Document]. Fractales TPE 2016. URL <http://www.lesfractales.com/blank-ctzx> (accessed 1.5.17).
- Lee, C., Kramer, T.A., 2004. Prediction of three-dimensional fractal dimensions using the two-dimensional properties of fractal aggregates. *Adv. Colloid Interface Sci.* 112, 49–57. doi:10.1016/j.cis.2004.07.001
- Levich, V.G., 1962. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Li, T., Zhu, Z., Wang, D., Yao, C., Tang, H., 2007. The strength and fractal dimension characteristics of alum–kaolin flocs. *Int. J. Miner. Process.* 82, 23–29. doi:10.1016/j.minpro.2006.09.012
- Logan, B.E., Rabaey, K., 2012. Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies. *Science* 337, 686–690. doi:10.1126/science.1217412
- Lu, S., Pugh, R.J., Forssberg, E., 2005. *Interfacial Separation of Particles*. Elsevier.
- Mandelbrot, B., 1975. *Les Objets Fractals : Forme, Hasard et Dimension*. Flammarion, Paris.
- Marchisio, D.L., Pikturna, J.T., Fox, R.O., Vigil, R.D., Barresi, A.A., 2003a. Quadrature method of moments for population-balance equations. *AIChE J.* 49, 1266–1276. doi:10.1002/aic.690490517

Bibliographie

- Marchisio, D.L., Pikturna, J.T., Fox, R.O., Vigil, R.D., Barresi, A.A., 2003b. Quadrature method of moments for population-balance equations. *AIChE J.* 49, 1266–1276. doi:10.1002/aic.690490517
- Marchisio, D.L., Soos, M., Sefcik, J., Morbidelli, M., 2006. Role of turbulent shear rate distribution in aggregation and breakage processes. *AIChE J.* 52, 158–173. doi:10.1002/aic.10614
- Marchisio, D.L., Vigil, R.D., Fox, R.O., 2003c. Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes. *J. Colloid Interface Sci.* 258, 322–334. doi:10.1016/S0021-9797(02)00054-1
- McGraw, R., 1997. Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments. *Aerosol Sci. Technol.* 27, 255–265. doi:10.1080/02786829708965471
- Melis, S., Verduyn, M., Storti, G., Morbidelli, M., Bałdyga, J., 1999. Effect of fluid motion on the aggregation of small particles subject to interaction forces. *AIChE J.* 45, 1383–1393. doi:10.1002/aic.690450703
- Mesquita, D.P., Dias, O., Amaral, A.L., Ferreira, E.C., 2009. Monitoring of activated sludge settling ability through image analysis: validation on full-scale wastewater treatment plants. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 32, 361–367. doi:10.1007/s00449-008-0255-z
- Mpofu, P., Addai-Mensah, J., Ralston, J., 2003. Investigation of the effect of polymer structure type on flocculation, rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions. *Int. J. Miner. Process.* 71, 247–268. doi:10.1016/S0301-7516(03)00062-0
- MS2000E [WWW Document], 2005. . Scribd. URL <https://fr.scribd.com/document/253603969/MS2000E> (accessed 1.8.17).
- Nagata, S., 1975. *Mixing: principles and applications*. Halsted Press.
- Nan, J., He, W., 2012. Characteristic analysis on morphological evolution of suspended particles in water during dynamic flocculation process. *Desalination Water Treat.* 41, 35–44. doi:10.1080/19443994.2012.664676
- Nemri, M., Climent, E., Charton, S., Lanoë, J.-Y., Ode, D., 2013. Experimental and numerical investigation on mixing and axial dispersion in Taylor–Couette flow patterns. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 2346–2354. doi:10.1016/j.cherd.2012.11.010
- Oles, V., 1992. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *J. Colloid Interface Sci.* 154, 351–358. doi:10.1016/0021-9797(92)90149-G
- Oss, C.J. van, Giese, R.F., Costanzo, P.M., 1990. DLVO and non-DLVO interactions in hectorite. *Clays Clay Miner.* 38, 151–159.
- Parker, D.S., Kaufman, W.J., Jenkins, D., 1972. Floc Breakup in Turbulent Flocculation Processes. *J. Sanit. Eng. Div.* 98, 79–99.
- Prieve, D.C., Russel, W.B., 1988. Simplified predictions of Hamaker constants from Lifshitz theory. *J. Colloid Interface Sci.* 125. doi:10.1016/0021-9797(88)90048-3
- Racina, A., Liu, Z., Kind, M., 2010. Mixing in Taylor-Couette Flow, in: Bockhorn, H., Mewes, D., Peukert, W., Warnecke, H.-J. (Eds.), *Micro and Macro Mixing, Heat and Mass Transfer*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 125–139.
- Reynolds, O., 1883. An Experimental Investigation of the Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and of the Law of Resistance in Parallel Channels. *Proc. R. Soc. Lond.* 35, 84–99. doi:10.1098/rspl.1883.0018
- Saffman, P.G., Turner, J.S., 1956. On the collision of drops in turbulent clouds. *J. Fluid Mech.* 1, 16–30. doi:10.1017/S0022112056000020
- Sato, D., Kobayashi, M., Adachi, Y., 2004. Effect of floc structure on the rate of shear coagulation. *J. Colloid Interface Sci.* 272, 345–351. doi:10.1016/j.jcis.2003.11.058
- Selomulya, C., Amal, R., Bushell, G., Waite, T.D., 2001. Evidence of Shear Rate Dependence on Restructuring and Breakup of Latex Aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* 236, 67–77. doi:10.1006/jcis.2000.7372

Bibliographie

- Selomulya, C., Bushell, G., Amal, R., Waite, T.D., 2003. Understanding the role of restructuring in flocculation: The application of a population balance model. *Chem. Eng. Sci.* 58, 327–338. doi:10.1016/S0009-2509(02)00523-7
- Selomulya, C., Bushell, G., Amal, R., Waite, T.D., 2002. Aggregation Mechanisms of Latex of Different Particle Sizes in a Controlled Shear Environment. *Langmuir* 18, 1974–1984. doi:10.1021/la010702h
- Serra, T., Casamitjana, X., 1998. Effect of the shear and volume fraction on the aggregation and breakup of particles. *AIChE J.* 44, 1724–1730. doi:10.1002/aic.690440803
- Serra, T., Colomer, J., Casamitjana, X., 1997. Aggregation and Breakup of Particles in a Shear Flow. *J. Colloid Interface Sci.* 187, 466–473. doi:10.1006/jcis.1996.4710
- Singh, H., 2016. Particle image velocimetry and computational fluid dynamics applied to study the effect of hydrodynamics forces on animal cells cultivated in Taylor vortex bioreactor.
- Solomentseva, I., Bárány, S., Gregory, J., 2007. The effect of mixing on stability and break-up of aggregates formed from aluminum sulfate hydrolysis products. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, XVIIth European Chemistry at Interfaces Conference 298, 34–41. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.12.016
- Soos, M., Ehrl, L., Bäbler, M.U., Morbidelli, M., 2010. Aggregate Breakup in a Contracting Nozzle. *Langmuir* 26, 10–18. doi:10.1021/la903982n
- Soos, M., Moussa, A.S., Ehrl, L., Sefcik, J., Wu, H., Morbidelli, M., 2008. Effect of shear rate on aggregate size and morphology investigated under turbulent conditions in stirred tank. *J. Colloid Interface Sci.* 319, 577–589. doi:10.1016/j.jcis.2007.12.005
- Soos, M., Sefcik, J., Morbidelli, M., 2006. Investigation of aggregation, breakage and restructuring kinetics of colloidal dispersions in turbulent flows by population balance modeling and static light scattering. *Chem. Eng. Sci.* 61, 2349–2363. doi:10.1016/j.ces.2005.11.001
- Soos, M., Wang, L., Fox, R.O., Sefcik, J., Morbidelli, M., 2007a. Population balance modeling of aggregation and breakage in turbulent Taylor–Couette flow. *J. Colloid Interface Sci.* 307, 433–446. doi:10.1016/j.jcis.2006.12.016
- Soos, M., Wang, L., Fox, R.O., Sefcik, J., Morbidelli, M., 2007b. Population balance modeling of aggregation and breakage in turbulent Taylor–Couette flow. *J. Colloid Interface Sci.* 307, 433–446. doi:10.1016/j.jcis.2006.12.016
- Sorensen, C.M., 2001. Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Sci. Technol.* 35, 648–687. doi:10.1080/02786820117868
- Spicer, P.T., Keller, W., Pratsinis, S.E., 1996a. The Effect of Impeller Type on Floc Size and Structure during Shear-Induced Flocculation. *J. Colloid Interface Sci.* 184, 112–122. doi:10.1006/jcis.1996.0601
- Spicer, P.T., Pratsinis, S.E., 1996. Shear-induced flocculation: The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state. *Water Res.* 30, 1049–1056. doi:10.1016/0043-1354(95)00253-7
- Spicer, P.T., Pratsinis, S.E., Raper, J., Amal, R., Bushell, G., Meesters, G., 1998. Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. *Powder Technol.* 97, 26–34. doi:10.1016/S0032-5910(97)03389-5
- Spicer, P.T., Pratsinis, S.E., Trennepohl, M.D., Meesters, G.H.M., 1996b. Coagulation and Fragmentation: The Variation of Shear Rate and the Time Lag for Attainment of Steady State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3074–3080. doi:10.1021/ie950786n
- Sworska, A., Laskowski, J.S., Cymerman, G., 2000. Flocculation of the Syncrude fine tailings: Part II. Effect of hydrodynamic conditions 60, 153–161. doi:10.1016/S0301-7516(00)00013-2
- Takayasu, M.M., Galembeck, F., 1998. Determination of the equivalent radii and fractal dimension of polystyrene aggregates from sedimentation coefficients. *J. Colloid Interface Sci.* 202, 84–88.
- Taylor, 1960. *The Scientific Papers of Sir Geoffrey Ingram Taylor: Volume 2, Meteorology, Oceanography and Turbulent Flow.* Cambridge University Press.

Bibliographie

- Taylor, G.I., 1923. Stability of a Viscous Liquid Contained between Two Rotating Cylinders. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* 223, 289–343. doi:10.1098/rsta.1923.0008
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill Education.
- Thill, A., 1999. Agrégation des particules: structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié: l'estuaire du Rhône. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III.
- Thomas, D.G., 1964. Turbulent disruption of flocs in small particle size suspensions. *AIChE J.* 10, 517–523. doi:10.1002/aic.690100420
- Torres, F.E., Russel, W.B., Schowalter, W.R., 1991. Simulations of coagulation in viscous flows. *J. Colloid Interface Sci.* 145, 51–73. doi:10.1016/0021-9797(91)90099-T
- Tridib, T., Bhudeb Ranjan, D., 2006. Flocculation : A New Way to Treat the Waste Water. *J. Phys. Sci.* 10, 93–127.
- van Smoluchowski, M., 1917. Versuch einer mathematischen theorie der koagulation kinetic kolloider losungen. *Zeit Phys Chem* 92, 129–168.
- Ven, T.G.M. van de, Hunter, R.J., 1977. The energy dissipation in sheared coagulated sols. *Rheol. Acta* 16, 534–543. doi:10.1007/BF01525653
- Verney, R., Lafite, R., Claude Brun-Cottan, J., Le Hir, P., 2011. Behaviour of a floc population during a tidal cycle: Laboratory experiments and numerical modelling. *Cont. Shelf Res., Proceedings of the 9th International Conference on Nearshore and Estuarine Cohesive Sediment Transport Processes* 31, S64–S83. doi:10.1016/j.csr.2010.02.005
- Vlieghe, M., 2014. Agrégation et rupture de floccs sous contraintes turbulentes : dynamique des propriétés morphologiques. Université de Toulouse, Toulouse.
- Vlieghe, M., Coufort-Saudejaud, C., Frances, C., Liné, A., 2014. In situ characterization of floc morphology by image analysis in a turbulent Taylor–Couette reactor. *AIChE J.* 60, 2389–2403. doi:10.1002/aic.14431
- Vlieghe, M., Coufort-Saudejaud, C., Liné, A., Frances, C., 2016. QMOM-based population balance model involving a fractal dimension for the flocculation of latex particles. *Chem. Eng. Sci.* 155, 65–82. doi:10.1016/j.ces.2016.07.044
- Wang, D., Wu, R., Jiang, Y., Chow, C.W.K., 2011. Characterization of floc structure and strength: Role of changing shear rates under various coagulation mechanisms. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp., 6th International Conference on Interfaces Against Pollution Selected papers from the International Conference* 379, 36–42. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.11.048
- Wang, L., Marchisio, D.L., Vigil, R.D., Fox, R.O., 2005. CFD simulation of aggregation and breakage processes in laminar Taylor–Couette flow. *J. Colloid Interface Sci.* 282, 380–396. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.127
- Wang, Y., Gao, B.-Y., Xu, X.-M., Xu, W.-Y., Xu, G.-Y., 2009. Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment. *J. Colloid Interface Sci.* 332, 354–359. doi:10.1016/j.jcis.2009.01.002
- Wendt, F., 1933. Turbulente Strömungen zwischen zwei rotierenden konaxialen Zylindern. *Ing.-Arch.* 4, 577–595. doi:10.1007/BF02084936
- Wright, H., Muralidhar, R., Ramkrishna, D., 1992. Aggregation frequencies of fractal aggregates. *Phys. Rev. A* 46, 5072–5083. doi:10.1103/PhysRevA.46.5072
- Wu, C., Wang, Y., Gao, B., Zhao, Y., Yue, Q., 2012. Coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate using sodium alginate as coagulant aid for synthetic dyeing wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 95, 180–187. doi:10.1016/j.seppur.2012.05.009

Bibliographie

- Xiao, F., Lam, K.M., Li, X.Y., Zhong, R.S., Zhang, X.H., 2011. PIV characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 379, 27–35. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.11.053
- Yu, W., Gregory, J., Campos, L.C., 2011. Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species. *Water Res.* 45, 6718–6724. doi:10.1016/j.watres.2011.10.016
- Zeichner, G.R., Schowalter, W.R., 1977. Use of trajectory analysis to study stability of colloidal dispersions in flow fields. *AIChE J.* 23, 243–254. doi:10.1002/aic.690230306
- Zucca, A. , Daniele L. Marchisio, Antonello A. Barresi, and Rodney O. Fox. Implementation of the population balance equation in CFD codes for modelling soot formation in turbulent flames. *Chemical Engineering Science*, 61(1) :87–95, January 2006. ISSN 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2004.11.061. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250905004434>.