



HAL
open science

Filtration de dispersions agrégées de silice colloïdale : structure, consolidation et perméabilité de dépôts.

J.B. Madeline

► **To cite this version:**

J.B. Madeline. Filtration de dispersions agrégées de silice colloïdale : structure, consolidation et perméabilité de dépôts.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT : . tel-00323124

HAL Id: tel-00323124

<https://theses.hal.science/tel-00323124>

Submitted on 19 Sep 2008

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

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

THÈSE

Présentée devant
L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE - TOULOUSE III

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER
Spécialité : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

par

Jean-Baptiste MADELINE

**FILTRATION DE DISPERSIONS AGRÉGÉES DE SILICE COLLOÏDALE :
STRUCTURE, CONSOLIDATION ET PERMÉABILITÉ DE DÉPÔTS**

Soutenue publiquement le 6 juillet 2005 devant le jury composé de :

M. Pierre LEVITZ, Directeur de Recherche CNRS, LPMC-Ecole Polytechnique (rapporteur)
M. Jean-Rodolphe PUIGGALI, Professeur, TREFLE, Université Bordeaux I (rapporteur)
M. Abel ROUSSET, Professeur, CIRIMAT, Université Paul Sabatier, Toulouse (président)
Mme Martine MEIRELES-MASBERNAT, Chargée de Recherche CNRS, LGC, Toulouse
M. Alain LINÉ, Professeur, LIPE, INSA Toulouse
M. Bernard CABANE, Directeur de Recherche CNRS, PMMH, ESPCI
M. Mark WIESNER, Professeur, EESI, Université de Rice, Houston (membre invité)

U.F.R. Physique – Chimie – Automatique
Laboratoire de Génie Chimique
CNRS – UMR 5503 – Toulouse

Résumé

Dans les procédés de traitement d'eau, la récupération par filtration des espèces colloïdales contenues dans la phase liquide est une étape cruciale conditionnant l'efficacité du procédé global de séparation solide/liquide. Un prétraitement des particules par coagulation est généralement nécessaire pour améliorer le rendement de la séparation. La principale problématique liée à cette opération est qu'en réponse à la contrainte appliquée en filtration le dépôt d'agrégats formé en surface de la membrane est susceptible de s'effondrer, impliquant une perte de porosité et ainsi une chute de perméabilité. L'objectif de ce travail a donc été d'étudier le(s) mécanisme(s) de restructuration de dépôts à travers une approche expérimentale multi-échelle afin d'améliorer la compréhension et la maîtrise des propriétés de filtration de dépôts.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude de dispersions monodisperses de particules colloïdales et sphériques de silice (Ludox HS et Klebosol PHN), agrégées par ajout d'un polycation aluminium chargé 7+, nommé Al_{13} , ou d'un cation divalent Ca^{2+} . Les propriétés mécaniques et structurales des dépôts de filtration ont été étudiées par des techniques d'analyse physique non destructives telles que la diffusion de neutrons aux petits angles et la microscopie électronique à transmission. Ces investigations ont permis de décrire l'effondrement d'un dépôt suivant un mécanisme de restructuration général uniquement contrôlé par la force des liaisons interparticulaires à l'intérieur des agrégats. Les études menées sur l'impact de la restructuration sur les propriétés de filtration des dépôts ont alors permis de montrer que la compressibilité et la perméabilité d'un dépôt dépendent principalement de la capacité de résistance à la rupture des liaisons interparticulaires plutôt que des propriétés fractales initiales des agrégats.

Abstract

In water treatment processes, the separation of colloid particles from the liquid by filtration is a crucial step for the global operation to be effective. A pre-treatment step is generally required for particles to be agglomerated before the liquid is further extracted, leaving aggregates at the membrane surface in a growing porous cake. An important issue lies in the fact that the cake may collapse in response to the applied pressure, resulting in a loss of initial porosity and decrease in permeability. The aim of this study was to investigate cake restructuration mechanism(s) through an experimental multi-scaling approach for a better understanding and tailored-control of cake properties.

For this purpose, dispersions of spherical monodisperse silica colloids (Ludox HS and Klebosol PHN) were aggregated by adding polycation 7+ named Al_{13} or divalent cation Ca^{2+} . Structural and mechanical features of filtration cakes were investigated through non invasive physical techniques such as Small Angles Neutrons Scattering and Transmission Electronic Microscopy. Investigations have permitted to describe cake collapse through a general compression mechanism mainly controlled by the strength of interparticle bonds within the flocs. Impact of floc features on cake filtration properties has been investigated and we have been able to show that cake compressibility and permeability primarily result from the breakage resistance of interparticle bonds rather than flocs initial fractal properties.

Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse, au sein de l'équipe PSeM (Procédés de Séparation et Membranes). A ce titre, je souhaite tout d'abord remercier Joël BERTRAND, directeur du Laboratoire, et Pierre AIMAR, directeur adjoint et responsable de l'équipe PSeM de m'y avoir chaleureusement accueilli.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre d'une thèse financée par une bourse MENRT sous la direction de Martine MEIRELES. Que Martine trouve ici ma plus profonde gratitude pour la très grande qualité de son encadrement, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je tiens ici à la remercier pour son soutien indéfectible tout au long de la thèse, dans les périodes les plus fastes comme les « légèrement » plus difficiles... Je crois avoir beaucoup appris à son contact.

De même, j'exprime ici ma profonde reconnaissance à Bernard CABANE (PMMH, Paris), avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, par l'intermédiaire d'une A.C.I dans laquelle se sont inscrits mes travaux de thèse. Je le remercie particulièrement pour avoir pris le temps de partager avec moi ses connaissances et sa curiosité scientifique infinie...

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des chercheurs ayant participé à l'A.C.I « Transport d'eau dans des agrégats colloïdaux » : Robert BOTET (LPS, Orsay), Michaël CLIFTON (LGC, Toulouse), Bruno LARTIGES et Laurent MICHAUX (LEM, Nancy), Pierre LEVITZ (LPMC, Palaiseau), Christian BOURGERETTE et Alain BOUDET (CEMES, Toulouse) qui m'ont permis d'explorer par leur intermédiaire, de nombreuses approches méthodologiques et techniques sur cette thématique. Je souhaite en outre exprimer ma gratitude à Didier ANGLEROT (GRL, Lacq) qui m'a accueilli pendant 3 mois dans son équipe et m'a permis ainsi de me sensibiliser aux problématiques spécifiques du traitement des boues.

Mes remerciements vont également à Abel ROUSSET (CIRIMAT, Toulouse) pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance de thèse. Que Pierre LEVITZ (LPMC, Palaiseau) et Jean-Rodolphe PUIGGALLI (TREFLE, Bordeaux) trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté et pris le temps de rapporter ce travail. Je tiens aussi à remercier Alain LINÉ (LIPE, Toulouse), Bernard CABANE (PMMH, Paris) et Mark WIESNER (EESI, Houston) pour avoir pris part au jury de soutenance.

Je voudrais ici mentionner l'ensemble des personnes du Laboratoire qui, par leur compétence et leur sympathie, ont rendu ma période de thèse très agréable. En plus de ceux que j'ai déjà nommé, je pense à Jackie PICARD, Christel CAUSSERAND, Hélène ROUX DE BALMANN, Sandrine DESCLAUX, Philippe APTEL, les deux Jean-Christophe ROUCH et

REMIGY, Ernest CASADEMONT, Jean-Pierre LAFAILLE, Patrick COLOMBIES, Florent LEMARIE, Jean-Luc TROMPETTE, Patrice BACCHIN, Sylvain GALIER, Jean-François LAHITTE ainsi que l'ensemble des doctorants.

Parmi ces derniers, une pensée particulière à Yolaine, Désiré, Sylvère, Benjamin ainsi que mes colloc' Alexia, Sandrine et Antoine qui ont formé avec moi-même le fameux quatuor des « gardiens de la crypte »...

Comme il existe une vie en dehors de la thèse (si, si, c'est vrai), je voudrais adresser mes remerciements pour leur soutien et leur amitié à Muriel, Lauriane, Delphine, Sabine, Vincent, David, Thibaud, Jérôme et Mr Orange alias Rollerboy alias Djumbéman alias Samuel qui ont suivi mon petit bonhomme de chemin depuis des années déjà...

Et que dire de ceux qui me connaissent depuis le berceau ?... Pour leur gentillesse et leur dévotion à mon égard, je voudrais exprimer ma gratitude et ma tendresse à ma famille et plus particulièrement mes parents, ma sœur Claire et son Simon de mari ainsi que Jules, leur petit « bout de chou ». Une pensée particulière pour Sophie, Nicolas, Boris et leurs parents.

Enfin, et comme l'occasion qui m'est donnée est trop belle pour ne pas en profiter, je voudrais ici donner un aperçu de toute mon affection à Daphné avec qui je partage ma vie, et bien plus encore... Par un savant mélange de gentillesse, de patience et d'enthousiasme assaisonné d'un (petit) grain de folie, elle a su me rendre complètement accro... J'attends la suite de nos aventures avec impatience...

Table des Matières

I - Introduction générale et problématique	1
I.A Introduction générale	3
I.B Etat de l'art	8
II - Méthodes et dispositifs pour l'étude de la consolidation d'agrégats de sols de silice	13
Introduction	15
II.A Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DPAN)	17
A.1 Principe de la méthode	17
A.2 Traitement des données	20
• Analyse des spectres $I(Q)$	20
• Analyse des spectres $S(Q)$	23
II.B Microscopie Electronique à Transmission (MET)	28
B.1 Technique expérimentale	28
B.2 Validation du protocole expérimental d'enrésinement	30
B.3 Exemple d'une image d'un dépôt obtenu par MET	31
II.C Mesures de fraction volumique solide et de perméabilité de dépôts d'agrégats	32
C.1 Cellule de compression mécanique (cellule d'œdométrie)	32
1.1. Origine physique de la consolidation	32
1.2 Dispositif expérimental	33
1.3 Détermination de la fraction volumique solide Φ_{oe}	34
C.2 Cellule de filtration frontale	35
2.1 Dispositif expérimental	35
2.2 Origine physique de la consolidation	36
2.3 Détermination de la perméabilité des dépôts	37
2.4 Détermination de la fraction volumique solide Φ_f	41
II.D Conclusions	42

Introduction	45
III.A Approche théorique de la coagulation	47
A.1 Déstabilisation: approche thermodynamique par la théorie DLVO	47
A.2 Efficacité des collisions	48
A.3 Fréquence des collisions	49
A.4 Déstabilisation : limitations de l'approche théorique	52
III.B Matériel : dispersions colloïdales de silice et coagulants	54
B.1 Dispersions colloïdales de silice	54
1.1 Méthodes de synthèse des dispersions de silice	54
1.2 Etat de surface des particules	54
1.3 Stabilité en phase aqueuse	56
1.4 Taille des particules	57
B.2 Coagulants	58
III.C Formation des agrégats et caractérisation de leurs propriétés	59
C.1 Dispositif et protocole expérimental de formation des agrégats	59
C.2 Influence des mécanismes de transport sur la formation des agrégats	60
C.3 Stabilité des agrégats formés : mesure du potentiel zêta	61
C.4 Evolution des agrégats formés : analyse par mesure de granulométrie	61
C.5 Propriétés structurales des agrégats formés : analyse par DPAN	62
III.D Propriétés de structure des agrégats de sols de silice	63
D.1 Agrégats de Ludox/Al_3	63
1.1 Mécanisme de déstabilisation	63
1.2 Structure des agrégats	65
D.2 Agrégats formés en Ludox/$CaCl_2$	67
2.1 Mécanisme de déstabilisation	67
2.2 Structure des agrégats	69
D.3 Agrégats de Klebosol/Al_3	71
3.1 Mécanisme de déstabilisation	71
3.2 Structure des agrégats	73
D.4 Agrégats de Klebosol/$CaCl_2$	74
4.1 Mécanisme de déstabilisation	74
4.2 Structure des agrégats	76
III.E Conclusions	78

IV - Etude de la consolidation d'agrégats de sols de silice: de la suspension au dépôt **79**
Application aux dépôts formés en cellule d'œdométrie

Introduction	81
IV.A. Etude de la consolidation d'agrégats de sols de silice par DPAN	83
A.1 Consolidation des agrégats de Ludox/Al₁₃	83
1.1 Caractéristiques de la déformation des facteurs de structure des dépôts	84
1.2 Analyse et interprétation des facteurs de structure des dépôts	87
1.3 Comportement des agrégats en compression suivant la pression appliquée	90
1.4 Comparaison de Φ_{oe} et Φ_{PY} des dépôts	92
1.5 Synthèse des résultats	94
A.2 Consolidation des agrégats de Ludox/CaCl₂	97
2.1 Comportement des agrégats en compression suivant la pression appliquée	97
2.2 Evolution de Φ_{oe} suivant la pression appliquée	100
2.3 Synthèse des résultats	101
A.3 Consolidation des agrégats de Klebosol/Al₁₃	102
3.1 Comportement des agrégats en compression suivant la pression appliquée	102
3.2 Evolution de Φ_{oe} suivant la pression appliquée	104
3.3 Synthèse des résultats	105
A.4 Consolidation des agrégats de Klebosol/CaCl₂	107
4.1 Comportement des agrégats en compression suivant la pression appliquée	107
4.2 Evolution de Φ_{oe} suivant la pression appliquée	109
4.3 Synthèse des résultats	111
IV.B Discussion	113
B.1 Consolidation des agrégats de silice: comportement unique ou particulier ?	113
B.2 Résistance à l'effondrement : influence des propriétés des agrégats	116
IV.C Etude de la compression d'agrégats colloïdaux par simulation numérique	118
C.1 Principe du modèle de compression	118
C.2 Comparaison des courbes $\Delta P-\Phi$ obtenues par simulation et expériences	119
IV.D Conclusions	123

<u>V - Filtration frontale : structure et propriétés de perméabilité de dépôts d'agrégats de sols de silice</u>	125
Introduction	127
V.A Structure des dépôts de filtration	129
A.1 Etude des dépôts de Ludox/Al ₁₃	129
A.2 Etude des dépôts de Ludox/CaCl ₂	135
A.3 Etude des dépôts de Klebosol/Al ₁₃	139
A.4 Etude des dépôts de Klebosol/CaCl ₂	142
V.B. Perméabilité des dépôts de filtration	144
B.1 Généralités sur les modèles de perméabilité	144
• Introduction	144
• Modèles d'écoulement autour d'un objet	145
B.2 Etude expérimentale des propriétés de perméabilité des dépôts	147
• Détermination de la perméabilité k d'un dépôt	147
• Conditions opératoires des expériences de filtration	147
2.1 Evolution de k en fonction de ΔP_{eff} et Φ_f	148
2.2 Evolution de k_a en fonction de ΔP_{eff} et Φ	150
2.3 Modélisation du comportement en perméabilité de dépôts d'agrégats	154
B.3 Modélisation du comportement en perméabilité des dépôts de silice Ludox/Al₁₃	155
3.1. Construction du modèle : couplage loi de perméabilité / loi de compression	155
3.2 Comparaison des perméabilités expérimentales et modélisées	158
V.C Conclusions	161
<u>Conclusion générale</u>	163
<u>Références bibliographiques</u>	169
<u>Nomenclature</u>	177
<u>Annexes</u>	183
Annexe 1 : définition du potentiel zêta	185
Annexe 2 : corrélation potentiel zêta-mobilité électrophorétique	187
<u>Liste des Travaux</u>	189

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE ET PROBLÉMATIQUE

Chapitre I

Introduction générale et problématique

I.A Introduction générale

La séparation solide / liquide est au cœur de beaucoup de procédés industriels. Au cours du 20^{ème} siècle de nombreuses études et travaux de recherches y ont été consacrés. Ils ont permis de développer un champ considérable de techniques : filtration, centrifugation, sédimentation. On retrouve de manière générique la séparation solide / liquide, et ce, depuis les temps les plus anciens dans le domaine du traitement de l'eau où la sédimentation et la filtration font partie des opérations classiques de la chaîne de traitement.

Vers la fin du 20^{ème} siècle, la filtration membranaire est venue compléter cet arsenal en proposant des media filtrants de sélectivité très élevée vis à vis des espèces appartenant au domaine colloïdal, c'est à dire dont la taille est inférieure au micron et supérieure au nanomètre [Daoud et al (1995)]. Ce faisant, l'efficacité du traitement en terme de qualité d'eau produite s'est trouvée très largement accrue. On sait aujourd'hui que les procédés de filtration membranaire et plus précisément l'ultrafiltration, n'ont pas totalement supplanté les procédés plus anciens mais qu'ils sont utilisés de manière complémentaire. A l'heure actuelle, une chaîne de traitement peut ainsi comprendre plusieurs étapes où le procédé de filtration est mis en œuvre, parfois sur des media différents (membranes, toiles, etc..)

Le principe de la filtration est basé sur l'utilisation d'un media filtrant qui de façon schématique retient les espèces dont la taille est supérieure à celle de ses ouvertures et se laisse traverser par le liquide contenant éventuellement les espèces dont la taille est inférieure à celle des ouvertures. La force motrice est un gradient de pression. On distingue alors deux types de media permettant d'opérer une filtration : les media de type supports (grille, membrane, toile) pour lesquels les espèces sont retenues à la surface où elles vont s'accumuler, les media de type granulaires ou fibreux pour lesquels la capture des particules se fait dans la masse même du media. Parmi ces deux classes de media, la première catégorie comprenant les media supports est la catégorie la plus représentative dans les applications de la filtration au traitement de l'eau, qu'il s'agisse d'un procédé de potabilisation ou d'épuration.

Lorsque la filtration est conduite sur un media de type supports, dans un gradient de pression imposé, une des principales sources de réduction de la productivité (quantité de fluide traité par unité de surface du filtre) est liée à l'accumulation des espèces à la surface du support qui constitue une barrière supplémentaire que le liquide doit traverser ; mais l'occurrence d'un mécanisme de capture des espèces par le media support peut également contribuer à réduire la perméabilité du media, et par voie de conséquence la productivité. Au cours d'une opération conduite en imposant un gradient de pression constant, ces deux mécanismes vont en effet se traduire par une réduction de la vitesse de filtration au cours du temps. Selon les conditions opératoires, la nature des espèces présentes dans le fluide et le type de media, l'une ou l'autre des contributions domine. Dans le cas où le media filtrant est une membrane et où le fluide à filtrer contient des espèces retenues par la membrane, c'est principalement l'accumulation des espèces à la surface du media qui conditionne l'évolution de la vitesse de filtration au cours du temps.

Selon que la filtration est menée en mode frontal ou tangentiel, cette accumulation peut être limitée ou pas durant la filtration. Dans le cas de la filtration tangentielle, le fluide à filtrer est mis en écoulement parallèlement à la surface, par exemple par l'intermédiaire d'une pompe, ce qui se traduit par une limitation de l'accumulation corrélée à l'intensité de la vitesse. Dans le cas de la filtration frontale, l'écoulement est normal à la surface du filtre où les espèces s'accumulent de façon continue. Parce qu'elle nécessite des coûts d'investissements plus faibles, la filtration frontale est souvent privilégiée dans les procédés de potabilisation ou d'épuration. Dans cette configuration, la principale variable de dimensionnement et d'optimisation d'un procédé de filtration est alors déterminée par la résistance au transfert associée à l'accumulation des espèces.

Lorsque le phénomène de diffusion est négligeable, i.e. les espèces en suspension ont une taille caractéristique de l'ordre de la dizaine de microns, cette accumulation conduit à la formation d'une phase solide, appelée gâteau ou dépôt. La résistance au transfert est dans ce cas, associée à la résistance hydraulique de la phase solide constituée des espèces retenues. Une des approches les plus classiques consiste alors à estimer cette résistance au transfert à partir de modèles de résistance au transfert en milieu poreux, le modèle le plus couramment utilisé étant celui de Kozeny-Carman [Kozeny (1927), Carman (1937)].

Outre des étapes de filtration, on trouve dans les chaînes de traitement de l'eau, des opérations dites de conditionnement ou de pré-traitement. A titre d'exemple, dans le domaine de la potabilisation de l'eau où les deux fractions que l'on vise à éliminer de façon prioritaire sont la fraction particulaire ou colloïdale et la fraction organique contenant des espèces dissoutes, la filtration est souvent associée à un pré-traitement du fluide qui peut avoir lieu en amont ou en ligne sur le procédé. Ce pré-traitement consiste à ajouter un composé chimique appelé coagulant qui induit une déstabilisation des espèces dispersées ou dissoutes dans l'eau. Voyons quels en sont

les effets attendus. Tout d'abord, la déstabilisation conduit à une agrégation des espèces dispersées, ce qui modifie leur taille moyenne (ou leur granulométrie). Sans s'étendre sur un formalisme qui sera détaillé plus tard, rappelons simplement que théoriquement la loi de Kozeny Carman évoquée précédemment, prévoit que la vitesse de filtration dépend de la taille des objets présents dans le dépôt comme l'inverse du carré de leur échelle caractéristique (diamètre s'ils sont sphériques). Ainsi accroître la taille des objets en suspension permet d'augmenter la vitesse d'écoulement du fluide [Kim et al (2002), Wiesner et al (1989)]. Outre la taille des objets en suspension, la déstabilisation permet également de modifier les interactions entre différentes espèces et notamment pour le domaine de la potabilisation de l'eau d'éliminer une partie des espèces dissoutes par des mécanismes d'interaction avec la fraction colloïdale, mécanismes qui sont encore à l'heure actuelle source de questionnement.

Si le recours à une phase de pré-agrégation permet en général une augmentation de la vitesse de traitement du fluide et de la qualité de l'eau traitée, elle nécessite l'ajout d'un composé chimique, dont le coût mais surtout la toxicité entrent en ligne de compte dans l'évaluation du procédé global. Dans le contexte actuel, où l'on cherche non seulement à réduire les coûts d'exploitation des procédés mais aussi leur impact sur l'environnement, la maîtrise et l'optimisation de cette phase de pré-traitement en regard de son rôle sur le procédé de filtration sont des problématiques importantes. Des discussions qui ont présidé à cette thèse ont permis d'identifier, de la part d'industriels, le besoin de pouvoir rapidement disposer d'informations suffisamment fiables pour décider d'avancer dans une voie ou dans une autre. Des questions de différents niveaux se posent ainsi : Quel coagulant choisir pour obtenir une vitesse de filtration plus élevée ? Peut-on le choisir « depuis l'étagère » et sur la base de quels tests ? Faut-il au contraire avoir recours à des campagnes d'expérimentations comparatives pour commencer à évaluer l'impact d'un coagulant sur la résistance hydraulique d'un dépôt formé pendant une opération de filtration ? Lorsque la filtration est appliquée en phase ultime d'une chaîne de traitement pour concentrer la phase solide issue d'un procédé d'épuration, phase que l'on désigne généralement sous le terme de boues, la question complémentaire qui se pose est relative à la densité ou la fraction volumique du dépôt formé. Dans ce cas en effet, le traitement ultime du dépôt consistera après séchage en une incinération. On chercherait ainsi par le pré-traitement non seulement à obtenir une vitesse de filtration élevée mais également à augmenter la fraction en solide dans le dépôt, ce qui passe nécessairement par un compromis.

Face à l'ensemble de ces questions, il convient de faire un bilan sur les connaissances actuellement disponibles dans le domaine de la filtration frontale d'une part et dans celui de la coagulation d'autre part, en s'efforçant d'identifier une intersection entre ces deux ensembles appartenant encore à des communautés scientifiquement différentes et de fait relativement disjointes.

Tout d'abord, malgré une littérature abondante et fouillée sur les différents mécanismes de coagulation et le rôle du coagulant via sa nature chimique, sa structure, sur certaines des propriétés des agrégats formés, comme la structure, le comportement rhéologique, force est de constater que la plupart de ces travaux concernent des milieux colloïdaux dont la concentration ou la fraction volumique en particule est relativement limitée. On identifie cependant un petit nombre d'études qui font le lien entre la nature d'un coagulant et les propriétés d'un milieu dont la concentration ou la fraction volumique solide est comparable à celle rencontrée dans un dépôt de filtration. Principalement, il s'agit de travaux menés afin de mettre en relation l'impact d'une coagulation ou d'une pré-agrégation sur la consolidation d'une dispersion colloïdale. Par consolidation, on entend ici un processus mécanique permettant d'augmenter significativement la densité d'une dispersion, comme en filtration ou en centrifugation. Ces travaux sur la base desquels nous avons établi en partie notre démarche seront présentés de manière un peu plus détaillée dans la seconde partie de ce chapitre.

Les travaux menés dans le domaine de la filtration sont, comme cela a déjà été souligné, également très abondants. Si l'on restreint le champ d'intérêt à la filtration frontale de particules agrégées, le champ est un peu moins vaste. Les travaux les plus anciens soulignent la difficulté d'interprétation du comportement d'un dépôt d'agrégats vis à vis de la pression imposée pendant la filtration ; dans la majorité des cas, il apparaît une dépendance entre la pression imposée et la résistance hydraulique du dépôt formé, dépendance que l'on désigne par le terme compressibilité. Par la suite, différents travaux ont proposé d'écrire la relation entre la pression et la résistance hydraulique d'un dépôt d'agrégats en s'appuyant sur une description phénoménologique du comportement du dépôt de type rhéologique, établissant un lien univoque entre la contrainte imposée et la fraction volumique en particules dans le dépôt. L'approche consiste à associer un modèle reliant la résistance hydraulique d'un dépôt à sa fraction volumique solide à une équation phénoménologique liant la fraction volumique solide à la pression imposée. Si cette approche apparaît largement utilisée pour modéliser l'évolution de la résistance hydraulique d'un dépôt en fonction de la pression opératoire, elle n'évite pas l'écueil, si l'on cherche à comparer des performances de différents coagulants, d'avoir recours à une caractérisation du comportement en filtration de chacun des types d'agrégats formés. Ce n'est que très récemment que, dans l'optique de pouvoir comparer l'intérêt de tel ou tel coagulant ou de différentes conditions de coagulation (concentration, mode de mise en contact,...), certains travaux ont tenté de mettre en relation les conditions de formation des agrégats et les propriétés de dépôts formés au cours d'une opération de filtration (densité de matière et résistance hydraulique). Ces travaux, présentés dans la seconde partie de ce chapitre, ont permis de souligner l'impact de la restructuration des agrégats sur les propriétés finales du dépôt.

C'est dans ce contexte que nous avons cherché à élaborer des réponses aux questions posées, et pour cela, une stratégie de recherche. Le manuscrit s'attache à retracer cette démarche. Tout d'abord dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les travaux sur lesquels nous nous sommes basés, et les raisons de ces choix. Il n'a pas été jugé utile ici de citer les nombreux travaux réalisés dans le domaine de la coagulation et de la filtration. Nous avons donc préféré présenter les travaux de Miller, Melant et Zukoski (1996) et de Waite, Schäfer et Fane (1999) qui illustrent notre problématique. Quelques travaux permettant d'apporter des informations supplémentaires seront aussi présentés.

La thèse se compose ensuite d'un chapitre où nous décrivons les méthodes utilisées pour suivre l'évolution des propriétés d'agrégats de silice en fonction d'une contrainte appliquée pendant une phase de filtration. Des propriétés de structure d'une part mais également des propriétés comme la résistance hydraulique (ou la perméabilité) ou la fraction volumique solide d'un dépôt peuvent ainsi être caractérisées.

Dans les deux chapitres expérimentaux qui suivent nous allons successivement examiner la formation d'agrégats par déstabilisation de sols de silice colloïdale en utilisant différents coagulants puis leur devenir au cours d'une opération de filtration. Pour ce faire, nous allons nous focaliser sur l'étude comparative de spectres des dispersions d'agrégats et des dépôts obtenus par DPAN (diffusion de neutrons aux petits angles). On verra au cours de ces deux chapitres le rôle important du coagulant sur le devenir des agrégats dans un dépôt de filtration ainsi que les mécanismes de réarrangement impliqués. Nous évoquerons aussi la possibilité de modéliser le comportement d'une dispersion d'agrégats sous une contrainte de consolidation à partir d'un modèle local décrivant les modes de réarrangement en fonction de la nature des liaisons entre particules.

Dans le chapitre suivant, nous verrons ensuite comment lors de la formation d'un dépôt de filtration, le gradient de pression imposé peut induire un gradient de contrainte sur les agrégats aboutissant à une évolution des propriétés des agrégats en fonction de l'épaisseur des dépôts. Puis, nous reviendrons sur l'analyse des variations des propriétés des dépôts formés avec la pression opératoire.

Pour finir, nous proposerons, en corrélant les différentes informations, de commencer à répondre aux questions formulées.

I.B Etat de l'art

Dans la seconde partie de ce chapitre, on propose un bref exposé des principaux travaux qui ont retenu notre attention.

Dans le cadre des études menées sur la consolidation de dispersions agrégées, on présente l'approche développée par Miller et al (1996) qui a permis d'établir un lien entre les propriétés de dispersions de particules d'argile (kaolin), d'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et de zircon (ZrO₂), agrégées de manière identique par ajustement du pH au point isoélectrique, et leur comportement en consolidation lors d'une opération de filtration ou de centrifugation. Dans ces procédés basés sur une compression par voie mécanique, la contrainte est appliquée uniformément et directement sur les particules agrégées. Miller et al (1996) suggèrent qu'en réponse à cette contrainte, la consolidation des agrégats est reliée à l'apparition d'une force dont l'origine provient de l'existence d'un réseau de contacts entre les particules agrégées. Cette force, mise en évidence dans les travaux de Buscall et al (1987), est définie comme un seuil de contrainte, noté $P_y(\Phi)$. P_y est une pression exprimée en Pa ; Φ est la fraction volumique solide du dépôt formé par les particules agrégées consolidées. Lorsque la contrainte appliquée n'atteint pas cette valeur seuil, le réseau de particules agrégées présente une organisation inchangée et suit un comportement rhéologique de nature élastique. En revanche, lorsque la contrainte appliquée est supérieure à cette valeur seuil, les agrégats s'effondrent de manière irréversible jusqu'à ce qu'ils forment un nouveau réseau plus compact présentant un seuil de contrainte équivalent à la contrainte appliquée.

Miller et al (1996) ont alors étudié le comportement en consolidation des agrégats de kaolin, d'alumine et de zircon en déterminant une courbe de compression $P_y\text{-}\Phi$ pour chacune de ces dispersions. Dans chaque cas, ils comparent en outre les courbes de compression obtenues à partir d'expériences menées en filtration et en centrifugation. Les résultats de cette étude montrent que les courbes de compression obtenues pour un matériau donné sont identiques quelque soit la méthode de compression utilisée. En revanche cette courbe de compression varie suivant la nature de l'agrégat consolidé. $P_y(\Phi)$ est donc une propriété du matériau et caractérise ainsi sa résistance à la compression.

Par ailleurs, dans le cas des agrégats de particules de zircon, les auteurs ont cherché à déterminer l'influence de la taille de ces particules sur leur comportement en consolidation et ont alors montré que les agrégats formés à partir des particules les plus grandes (de diamètre égal à 139 nm) sont beaucoup plus compressibles (i.e. P_y est plus faible à Φ donné) que ceux formés à partir de particules plus petites (de diamètre égal à 57 nm). A partir de ces résultats, les auteurs suggèrent que le seuil de contrainte d'une dispersion agrégée peut être relié aux propriétés de ces agrégats à échelle microscopique : taille des particules colloïdales, microstructure, nature et forces des liaisons interparticulaires.

Une approche similaire est proposée dans les travaux de Velamakanni et al (1990) et Colic et al (1997) qui s'intéressent à la consolidation de particules agrégées d'alumine. Plus précisément, leur étude porte sur l'influence du mécanisme de déstabilisation sur le comportement de ces agrégats en compression. Les dispersions agrégées de particules d'alumine ont été préparées suivant deux protocoles distincts : la première a été déstabilisée par ajustement du pH au point isoélectrique de la dispersion (de manière identique aux expériences de Miller et al (1996)) tandis que la deuxième a été déstabilisée par ajout d'un sel coagulant, le NH_4Cl . Ces deux dispersions ont ensuite été consolidées par filtration à pression très élevée (146 bars) dans une cellule de compression mécanique. Les auteurs ont mis en évidence le caractère beaucoup plus compressible des agrégats formés par ajout d'un sel coagulant (de densité de matière en particules relative égale à 0,58 contre 0,52 mesurée sur le deuxième système) et ont attribué ce comportement à la présence de forces répulsives de forte intensité lors de la déstabilisation des particules par ajout de sel, forces qui empêcheraient la formation de liaisons interparticulaires suffisamment rigides pour résister à la contrainte appliquée. Ces observations sont accord avec la suggestion formulée par Miller et al (1996) concernant l'existence d'un lien entre les propriétés des agrégats à échelle microscopique et leur comportement en consolidation. Colic et al (1997) ajoutent que ces propriétés sont contrôlées par le mécanisme de déstabilisation agissant lors de la formation des agrégats.

Ces informations ont été confirmées par Green et al (1997) qui ont mené une étude sur les mêmes dispersions de zircone et alumine, déstabilisées soit par ajustement du pH au point isoélectrique de ces dispersions soit par ajout de sel ; les sels utilisés étant KNO_3 et NaCl pour les particules de zircone et d'alumine respectivement. Toutefois, des expériences de compression réalisées sur une dispersion agrégée donnée montrent une légère déviation de sa courbe de compression $P_y-\Phi$ suivant la concentration initiale en particules Φ_0 imposée au début de la compression. Cette déviation se traduit par une diminution de la compressibilité des agrégats lorsque Φ_0 augmente. Une des hypothèses envisagée par les auteurs pour interpréter cet effet est de considérer qu'aux plus faibles concentrations initiales, les agrégats sont relativement dispersés et forment un réseau ouvert avec peu de liaisons interparticulaires. Lorsque la pression est appliquée, la réorganisation des agrégats est facilitée par la faible connectivité des particules et engendre la formation d'un réseau fortement concentré. En revanche, lorsque la concentration initiale est plus élevée, les particules agrégées forment un réseau de connectivité plus élevée susceptible d'empêcher le rapprochement de ces particules lors de la compression. A partir de ce résultat, les auteurs suggèrent que le seuil de contrainte d'une dispersion d'agrégats varie suivant le nombre de liaisons formées entre les agrégats ou les particules au sein de la microstructure.

L'influence de la microstructure d'un agrégat sur son comportement en consolidation a été étudiée par Channell et al (2000). Les auteurs ont en effet intentionnellement introduit des hétérogénéités dans des dispersions agrégées d'alumine et ont comparé leur comportement en compression avec celui de dispersions de mêmes agrégats mais de microstructure homogène. Pour étudier l'effet de la présence d'hétérogénéités dans la structure des agrégats, le protocole expérimental des différents échantillons a été spécialement adapté. Les dispersions homogènes ont été déstabilisées par ajustement du pH au point isoélectrique de la dispersion puis homogénéisées par agitation de la solution à une vitesse très élevée. Ces dispersions ont été préparées à différentes concentrations initiales Φ_0 . Les dispersions non homogènes ont été fabriquées suivant le même mécanisme de déstabilisation et préparées à différentes concentrations initiales sous un régime d'agitation extrêmement faible. Les résultats des expériences de compression ont montré que les courbes de compression obtenues pour l'ensemble des dispersions homogènes sont identiques quelque soit leur concentration initiale en particules. En revanche, la variation de cette concentration initiale modifie considérablement la courbe de compression d'une dispersion hétérogène, se traduisant par une augmentation de la compressibilité des agrégats suivant Φ_0 . Les auteurs suggèrent alors que les hétérogénéités contenues dans ces dispersions agrégées se présentent sous forme d'agglomérats relativement incompressibles et assimilables à des grandes particules dont la taille est proportionnelle à Φ_0 . Ils retrouvent alors un résultat obtenu dans l'étude de Miller et al (1996) qui a montré que la compressibilité d'agrégats de zircone augmente avec la taille des particules colloïdales, illustrant ainsi l'influence de la structure à échelle de taille microscopique des agrégats sur leur comportement en consolidation.

Dans la deuxième partie de cette section, on s'intéresse aux travaux publiés dans le domaine de la séparation solide / liquide de dispersions agrégées par filtration frontale. Comme on l'a précédemment signalé, des études menées sur les propriétés de perméabilité d'un dépôt d'agrégats ont fait apparaître une certaine difficulté pour interpréter le comportement de ces agrégats en réponse à la pression imposée pendant la filtration. Afin d'améliorer l'analyse des phénomènes agissant lors d'une opération de coagulation – filtration, certains auteurs ont cherché à mettre en relation les conditions opératoires de formation des agrégats et les propriétés de perméabilité et de densité de matière des dépôts. Dans ce contexte, Waite et al (1999) ont porté leur attention sur le comportement en filtration de dépôts de particules d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) agrégées par ajout de sels de nature différente : KCl, NaCl, NaOH et CaCl_2 . Pour chacun des systèmes examinés, les auteurs ont réalisé plusieurs expériences de filtration en modifiant pour chaque essai les conditions initiales de coagulation. Ils ont alors mis en évidence pour chacun de ces systèmes une évolution de la cinétique d'agrégation des particules suivant la concentration en sel et le pH d'équilibre de la dispersion agrégée imposés. Pour de faibles concentrations en sel et

un pH éloigné du point isoélectrique des particules d'hématite, le régime cinétique d'agrégation est qualifié de lent et conduit à former des agrégats de petite taille et de structure relativement dense. A l'inverse, lorsque la concentration en sel est plus élevée et le pH plus proche du point isoélectrique, le régime cinétique d'agrégation est nettement plus rapide et implique la formation d'agrégats de grande taille et de structure beaucoup plus ouverte (ou poreuse). Les expériences de filtration menées sur ces différentes dispersions agrégées ont alors permis de caractériser le comportement en perméabilité des dépôts suivant les propriétés initiales de taille et de structure des agrégats consolidés ; les valeurs de perméabilité mesurées sur les dépôts formés à partir des agrégats les plus poreux sont en effet supérieures, d'un facteur compris entre 10 et 20, aux valeurs obtenues pour les dépôts d'agrégats denses. L'hypothèse envisagée par Waite et al (1999) pour interpréter ces résultats est que les agrégats conservent en mémoire leurs propriétés de structure initiales lors de leur consolidation au cours de la filtration, suggérant ainsi qu'il est possible de contrôler la perméabilité d'un dépôt via un contrôle des conditions opératoires de formation des agrégats. Les auteurs se sont alors intéressés au développement d'un modèle prédictif de perméabilité, en intégrant les paramètres de taille et de structure des agrégats dans le modèle de perméabilité de Kozeny-Carman. La comparaison des résultats obtenus par voie expérimentale et de modélisation a montré un bon accord entre les valeurs de perméabilité calculées via ce modèle et les valeurs expérimentales. Toutefois, dans cette approche, les auteurs négligent les phénomènes de réorganisation des agrégats suivant la contrainte appliquée, phénomènes mis en évidence sur des agrégats de nature différente dans les travaux présentés en première partie de cette section et susceptibles de modifier les propriétés de taille et de structure des agrégats consolidés. La démarche adoptée par Waite et al (1999) reste néanmoins particulièrement intéressante et pertinente dans le cas où il est possible de former des agrégats peu compressibles en optimisant les conditions opératoires de coagulation.

Les propriétés de perméabilité des dépôts examinés dans l'étude de Waite et al (1999) peuvent être confrontées aux résultats obtenus par Antelmi et al (2001) qui ont caractérisé l'évolution suivant la pression imposée en filtration de la perméabilité et de la densité de matière de dépôts de particules de latex agrégées par ajout de CaCl_2 . Les agrégats formés à partir de ces particules de latex présentent des propriétés de taille et de structure comparables à celles des agrégats d'hématite évoquées précédemment. Les expériences de filtration menées sur ces agrégats ont mis en évidence une réduction sévère de la perméabilité des dépôts associée à une augmentation importante de la densité de matière suivant la pression. En outre, pour des pressions équivalentes à celles imposées dans l'étude précédente, les dépôts d'agrégats de latex présentent des valeurs de perméabilité réduites d'un facteur 10 à 100 par comparaison avec les valeurs mesurées sur les dépôts d'agrégats d'hématite. Antelmi et al attribuent ces différences de perméabilité à l'effondrement des agrégats lors de la filtration, effondrement qu'ils ont caractérisé à

échelle de taille microscopique par des expériences réalisées sur les dépôts de filtration en diffusion de neutrons aux petits angles (DPAN). Les résultats de cette étude suggèrent que l'on ne peut établir de manière générale un lien direct entre les propriétés de structure et de taille d'un agrégat et ses propriétés de perméabilité. Il apparaît donc nécessaire de s'interroger sur les caractéristiques de la réorganisation d'un agrégat afin d'améliorer la description de son comportement en perméabilité. Par ailleurs, les principes de la technique de DPAN utilisée pour la caractérisation de la structure microscopique des agrégats seront présentés dans le chapitre suivant.

Les travaux présentés dans cet état de l'art ont suggéré l'existence d'un lien entre le comportement en consolidation d'une dispersion agrégée et les propriétés constitutives de ces agrégats à échelle de taille microscopique : structure, taille et connectivité des particules colloïdales, force des liaisons interparticulaires. Ils ont aussi montré que les propriétés de perméabilité d'un dépôt d'agrégats peuvent être reliées à leur comportement en consolidation qui dépend principalement des conditions opératoires choisies lors de la déstabilisation des particules colloïdales : pH, nature et concentration du coagulant, régime d'agitation....

A partir de ces informations, la démarche adoptée dans le cadre de cette étude consistera à examiner la consolidation d'un agrégat de sol de silice en caractérisant ses propriétés de structure à échelle de taille microscopique ainsi que l'évolution de ces propriétés en fonction de la contrainte appliquée. Les tendances observées seront mises en relation avec le mécanisme de déstabilisation mis en jeu lors de la coagulation. La perméabilité et la densité de matière de ces dépôts seront mesurées suivant la contrainte appliquée puis analysées en fonction des propriétés de structure de ces dépôts.

Cette démarche sera étendue à l'étude de plusieurs systèmes agrégés afin d'évaluer l'impact du choix du coagulant, des conditions opératoires de coagulation et de compression sur la consolidation des agrégats formés, leurs propriétés de perméabilité.

CHAPITRE II

MÉTHODES ET DISPOSITIFS POUR L'ÉTUDE DE LA CONSOLIDATION D'AGRÉGATS DE SOLS DE SILICE

Chapitre II

Méthodes et dispositifs pour l'étude de la consolidation d'agrégats de sols de silice

Introduction

Ce chapitre concerne la description des différentes méthodologies et techniques utilisées dans cette étude pour d'une part, mettre en évidence et analyser les phénomènes de réorganisation de dispersions d'agrégats lors d'un processus de consolidation, et d'autre part évaluer les effets de ces réorganisations sur les deux principales grandeurs macroscopiques qui caractérisent un milieu consolidé que sont la fraction volumique solide et la perméabilité.

Les première et deuxième parties de ce chapitre sont ainsi consacrées à la présentation de la diffusion de neutrons aux petits angles (DPAN) et de la microscopie électronique à transmission (MET), deux techniques sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour examiner la structure microscopique des agrégats à différents stades de réorganisation dans les dispersions et dans les dépôts.

Dans la troisième partie, les dispositifs ainsi que les méthodologies permettant de mesurer la fraction volumique solide et la perméabilité de dépôts d'agrégats en fonction de la contrainte de consolidation sont présentés.

II.A Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DPAN)

A.1 Principe de la méthode

La diffusion de neutrons aux petits angles (notée aussi DPAN) est une méthode de diffusion angulaire de rayonnement qui permet d'examiner la microstructure d'un matériau poreux. En particulier, elle permet de mettre en évidence les régularités dans la structure microscopique des matériaux étudiés. Appliquée à l'étude des propriétés structurales d'agrégats en suspension, elle permet alors d'examiner les propriétés d'invariance de la structure des ces objets à différentes échelles (locales) de taille. Les investigations menées dans le cadre de ce travail s'intéressent à l'évolution de l'organisation de la matière solide lorsque l'agrégat est soumis à une force de compression.

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble avec le multi-détecteur D11. La formation des neutrons dans un réacteur « High Flux » permet d'utiliser un faisceau de neutrons dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 0,5 et 15 Å environ [Ramsay et al (1998)]. Une représentation schématique d'un dispositif expérimental de diffusion de neutrons aux petits angles est présentée ici :

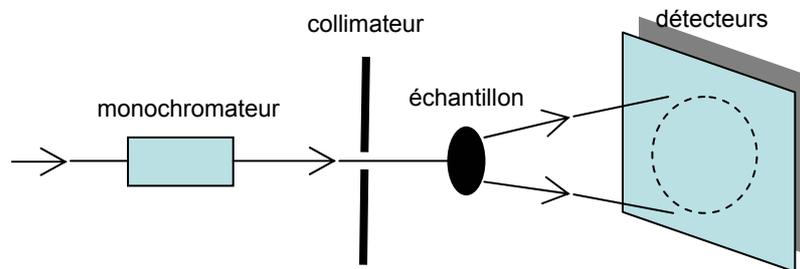


Figure 1 : Schéma d'un dispositif expérimental de diffusion de neutrons aux petits angles

L'onde émise par le faisceau incident de neutrons traverse l'échantillon. La présence d'objets diffusant dans cet échantillon va se traduire par un changement de direction de propagation du rayonnement diffusé. Des détecteurs placés en aval de l'installation permettent de déterminer la répartition radiale (ou angulaire) du rayonnement diffusé et de la traduire en termes d'intensité mesurée. Cette répartition radiale est ensuite corrélée aux distances caractéristiques entre objets diffuseurs. Pour comprendre cette corrélation, prenons l'exemple de deux objets, ayant une même longueur de diffusion b et séparés par une distance r , diffusant au même angle Θ ; il apparaît que l'amplitude de l'onde diffusée par ces deux diffuseurs est définie suivant leur

différence de phase $\Delta\delta$. Cette différence de phase est égale au produit $Q.r$ où Q est le vecteur d'onde (\AA^{-1}). Le module de ce vecteur d'onde est défini :

$$|Q| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (\text{II.1})$$

n est l'indice de réfraction des objets diffuseurs, λ (\AA) est la longueur d'onde du faisceau de neutrons et Θ l'angle formé entre la direction du rayonnement incident et diffusé. Pour x diffuseurs ayant des longueurs de diffusion b_1, b_2, \dots séparés par des distances r_1, r_2, \dots , l'amplitude diffusée A en un point R est alors définie par :

$$A = \left(\frac{A_0}{R}\right) \exp(ikR) \sum_1^x b_j \exp(-iQr_j) \quad (\text{II.2})$$

Lorsque Qr est nettement inférieur à π , les rayons diffusés par ces objets sont en phase, l'amplitude diffusée est maximale. Dans le cas contraire ($Qr \approx \pi$), les rayons diffusés sont hors de phase, les interférences produites par les rayons diffusés sont destructives ; elles réduisent l'amplitude diffusée par ces rayons. Si Q n'est pas trop grand, alors tous les diffuseurs compris dans un petit volume sphérique de diamètre dr diffusent des rayons qui sont en phase. On considère alors que l'amplitude peut-être résolue sans être calculée pour chaque objet diffuseur dans l'échantillon; on définit alors une densité de longueur de diffusion $\rho(r)$ telle que :

$$\rho(r) = \sum_1^x b_j \delta(r - r_j) \quad (\text{II.3})$$

L'équation (II.2) devient alors :

$$A = \left(\frac{A_0}{R}\right) \exp(ikR) \int \rho(r) \exp(-iQr) dr \quad (\text{II.4})$$

On remarque que si cette densité de longueur de diffusion est uniforme suivant la valeur de r , alors l'amplitude diffusée est nulle car les différences de phase des rayons diffusés se compensent parfaitement. C'est donc la fluctuation de la densité de longueur de diffusion ou fluctuation de la concentration suivant r qui engendre des interférences constructives mesurées en diffusion de neutrons aux petits angles.

- Détermination de l'intensité diffusée

Lors des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, l'amplitude elle-même ne peut être mesurée; seule l'intensité diffusée notée I , définie comme le carré de cette amplitude (AA^*), est détectée. Avec la mesure de cette intensité, on perd l'information de la phase diffusée, seules les différences de phases peuvent être mesurées. L'expression de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde Q s'écrit :

$$I(Q) = \int P(r) \exp(iQr) dr \quad (II.5)$$

$P(r)$ est une fonction de corrélation des distances entre paires; elle exprime la probabilité de présence de deux zones de densité de longueur de diffusions égales (hétérogénéités) éloignées d'une distance r . Elle est définie suivant la relation :

$$P(r) = \int_V \Delta\rho(\vec{r}') \Delta\rho(\vec{r}' + \vec{r}) d^3r' \quad (II.6)$$

L'information contenue dans la mesure de l'intensité est donc la position relative des zones d'hétérogénéités dans l'échantillon. La perte d'information des phases diffusées par les objets diffuseurs empêche de connaître les positions absolues de ces zones d'hétérogénéités.

De plus, lorsque les échantillons soumis au rayonnement des neutrons sont considérés comme isotropes, l'intensité diffusée est définie suivant l'équation :

$$I(Q) = \int P(r) 4\pi r^2 \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (II.7)$$

L'information contenue dans la mesure de l'intensité en fonction du vecteur d'onde n'est plus la position relative des hétérogénéités mais seulement la distance qui les sépare. Le suivi de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde ne permet donc pas d'examiner la distribution ponctuelle des hétérogénéités dans la structure de l'échantillon mais sa distribution spatiale moyenne.

- Echelle spatiale d'observation des structures en DPAN

En diffusion de neutrons aux petits angles, la distance maximale r_{\max} séparant deux objets diffuseurs créant des interférences constructives est reliée à la valeur de Q pour laquelle :

$$Qr_{\max} = 2\pi \quad (II.8)$$

Cette relation est aussi appelée relation de Bragg et permet d'établir un lien entre l'organisation de la matière dans un échantillon et l'échelle de taille dans laquelle elle est organisée. Pour une valeur de Q donnée, la mesure de l'intensité diffusée permet en effet d'obtenir des informations sur la distribution spatiale des hétérogénéités contenues dans un volume sphérique de diamètre $2\pi/Q$. Expérimentalement, les intensités diffusées ont été mesurées pour des valeurs de Q comprises entre $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Dans cette gamme de vecteur d'onde, les investigations expérimentales ont permis d'étudier l'organisation de la matière solide de l'échelle de taille d'une dizaine de nanomètres (grandes valeurs de Q) jusqu'à une échelle de taille d'environ 1,25 micron (petites valeurs de Q).

A.2 Traitement des données

Pour illustrer l'étude de l'organisation de la matière à l'échelle microscopique via les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, nous abordons dans la prochaine section le cas de trois dispersions de particules colloïdales i.e. une dispersion de particules dite « diluée » (concentrée à 1% en masse), une dispersion de particules dite « concentrée » (concentrée à 40% en masse) et une dispersion d'agrégats colloïdaux dont la concentration massique en particules primaires est de 1%, égale donc à la concentration massique de la dispersion diluée.

- **Analyse des spectres $I(Q)$**

Les caractéristiques de l'organisation de ces dispersions sont analysées à partir des spectres $I(Q)$ obtenus en reportant l'intensité diffusée I en fonction du vecteur d'onde Q ; ces spectres sont tracés dans la figure 2 en échelle logarithmique :

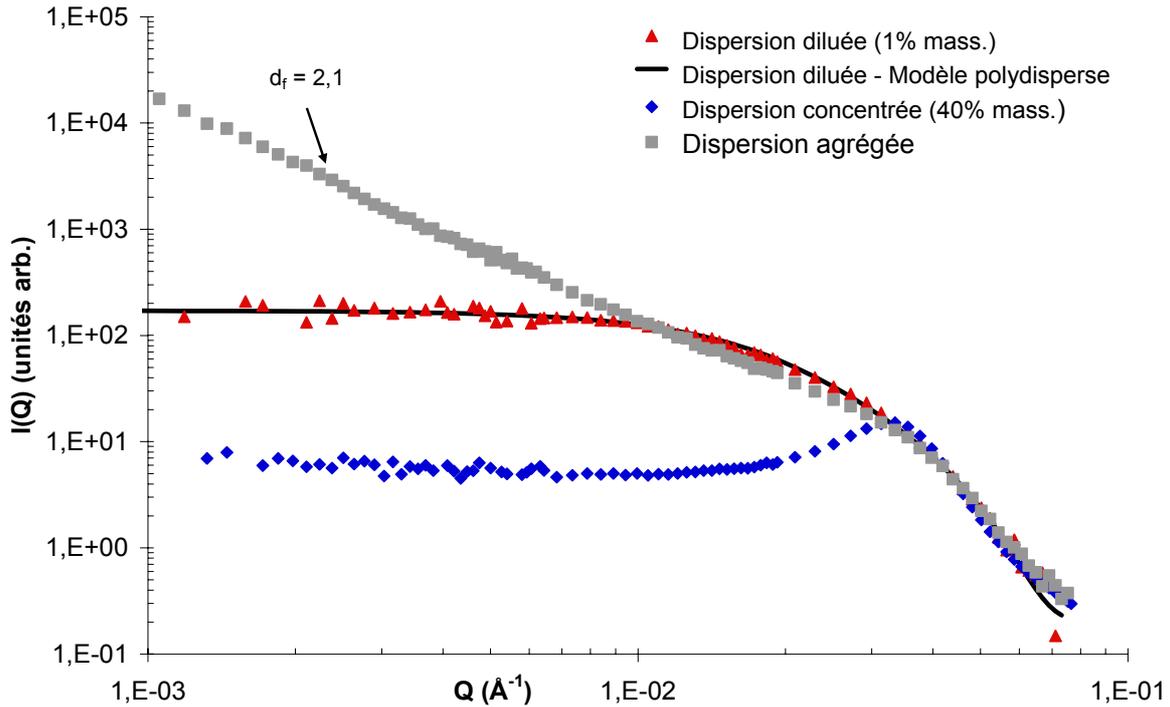


Figure 2 : Spectres $I(Q)$ de dispersions colloïdales diluée, concentrée et agrégée

La première remarque que l'on peut faire est que pour les valeurs élevées du vecteur d'onde Q , les courbes de diffusion de l'ensemble des dispersions (\blacktriangle , \blacklozenge , \blacksquare) sont similaires. Dans ce domaine qui correspond à de très courtes distances entre objets diffuseurs, on ne caractérise que des distances intraparticulaires. En revanche, pour des valeurs de vecteur d'onde Q plus faibles, c'est-à-dire dans un domaine qui caractérise les distances interparticulaires, les courbes de diffusion de chacune de ces dispersions sont distinctes.

Dans le cas de la dispersion diluée (\blacktriangle), les particules sont éloignées les unes des autres et leurs positions ne sont pas corrélées. Les interférences entre les rayons diffusés par différentes particules ont alors un résultat trivial : les intensités s'ajoutent. Ainsi, pour N particules identiques, l'intensité totale est égale à N fois l'intensité diffusée par une seule particule. En l'absence d'interaction interparticulaire, l'organisation de la dispersion est donc comparable celle d'un gaz parfait. Pour des particules légèrement polydisperses, comme c'est le cas dans cette dispersion diluée, la courbe expérimentale de diffusion peut alors être décrite par un modèle de diffusion de particules sphériques polydisperses sans interaction (voir la courbe en trait plein sur la figure 2). Ce modèle considère une distribution de taille de particules de type « log normale » (qui correspond le plus souvent aux distributions de taille des particules colloïdales). Il est défini par la relation suivante :

$$I(Q) = \sum_{j=1}^{j=6} c_j \frac{(\sin Qr_j - Qr_j \cos Qr_j)^2}{Qr_j^6} \quad (II.9)$$

Pour ajuster le modèle à la courbe de diffusion expérimentale, on impose la valeur du rayon de giration moyen et le facteur de polydispersité de la dispersion. Les rayons r_j des particules polydisperses varient en fonction du facteur de polydispersité suivant une distribution de taille log normale, centrée sur la valeur du rayon de giration moyen. C_j est le coefficient de pondération du nombre de particules de rayon r_j . L'ajustement du modèle à la courbe de diffusion expérimentale a été obtenu pour un facteur de polydispersité égal à 0,32 et d'un rayon de giration moyen de 12 nanomètres. La valeur du diamètre moyen noté d_z est donc ici de 24 nanomètres suivant la méthode de calcul (moyenne en z) utilisée pour déterminer le diamètres de ces particules

Pour le spectre $I(Q)$ correspondant à la dispersion concentrée (\blacklozenge), un pic d'intensité est observé pour des valeurs de Q proches de $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$; la présence de ce pic (appelé aussi pic de Bragg) indique la présence d'un grand nombre d'objets dont les rayons diffusés sont parfaitement en phase ($Qr = 2\pi$). On peut donc déterminer la distance caractéristique de l'organisation de la matière solide à cette échelle: $r = 2\pi/Q$. Cette distance est la distance moyenne (en nombre) séparant les particules les plus proches voisines ; elle est ici mesurée à 19 nanomètres environ. L'origine de ce pic est reliée à la présence d'interactions répulsives entre particules voisines qui contribuent à ordonner l'organisation spatiale des particules dans la couche de coordination. Théoriquement, une dispersion parfaitement ordonnée de particules répulsives devrait présenter un spectre contenant quelques pics de Bragg avec une diffusion nulle autour de ces pics [Guinier et al (1955)] ; dans le cas de la dispersion concentrée, la courbe de diffusion obtenue montre une déviation de ce comportement du au fait que le réseau formé par les particules répulsives présente un arrangement légèrement désordonné. En assimilant ce réseau à un réseau de type cristallin, la mesure de la distance interparticulaire permet de déduire la taille des particules dans la dispersion. En considérant le réseau de particules de type cubique face centrée, on calcule un diamètre moyen en nombre noté d_n de ces particules, égal ici à 14,9 nanomètres. Cette valeur est plus faible que celle mesurée avec la dispersion diluée. Cette différence s'explique par le fait que dans ce cas, le diamètre calculé est le diamètre moyen du plus grand nombre de particules tandis que dans le cas du modèle polydispersé, c'est le diamètre de giration de la particule (moyenne en z) qui est déterminé.

Pour les plus faibles valeurs de Q , on examine la distribution spatiale des particules à plus grande échelle de taille. La stabilisation de l'intensité diffusée aux plus grandes distances indique qu'à ces échelles de distance, l'organisation de la dispersion concentrée est parfaitement homogène suivant r donc transparente en diffusion.

Sur le spectre $I(Q)$ correspondant à la dispersion agrégée (■), on note que pour des valeurs de Q inférieures à $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, c'est-à-dire dans le domaine qui caractérise les distances interparticulaires, la courbe de diffusion montre une remontée de l'intensité diffusée suivant un loi puissance. Cette variation indique que les agrégats présentent une structure autosimilaire. Le spectre $I(Q)$ permet donc de caractériser cette invariance d'échelle de la structure et détermine la dimension fractale de l'agrégat suivant l'exposant de la loi puissance, ici égal à 2,1.

- **Analyse des spectres $S(Q)$**

On note que les spectres $I(Q)$ obtenus en reportant l'intensité diffusée en fonction de Q ne permettent pas une analyse fine des propriétés structurales des solutions concentrées en particules. En effet, comme on l'a vu précédemment, aux plus petites distances d'organisation (valeurs de Q élevées), les interférences intraparticulaires prévalent sur les interférences interparticulaires. Or l'organisation de la matière solide est uniquement reliée aux interférences produites entre les particules au sein de l'échantillon. Dans le but d'extraire des informations plus quantitatives sur l'organisation des particules en milieu concentré, on détermine, à partir des mesures de l'intensité diffusée, un facteur de structure noté $S(Q)$. Ce facteur de structure est défini à partir de $I(Q)$ suivant l'expression :

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{I(Q)_p} \propto \frac{I(Q)}{NP(Q)} \quad (\text{II.10})$$

$I(Q)_p$ est l'intensité diffusée par une dispersion de particules n'interagissant pas; elle est définie comme le produit de la densité de particules N et de la fonction de diffusion d'une particule seule $P(Q)$ appelée aussi facteur de forme. Par définition, le facteur $S(Q)$ caractérise l'écart entre la distribution spatiale des particules en solution et la distribution totalement aléatoire d'un gaz parfait. Lorsque les particules n'interagissent pas entre elles, comme c'est le cas dans un gaz parfait mais aussi en première approximation dans une dispersion très peu concentrée en particules, le facteur $S(Q)$ est égal à 1 quelque soit la valeur de Q . Pour des dispersions concentrées en particules l'analyse des spectres $S(Q)$ permet de caractériser la distribution spatiale des particules sur une large gamme de taille. Pour illustrer les principes de cette analyse, on présente les spectres $S(Q)$ obtenus avec la dispersion colloïdale concentrée à 40% (en masse) en particules ainsi qu'avec la dispersion d'agrégats colloïdaux. Dans le premier cas, c'est l'influence de la concentration en particules sur l'organisation de la dispersion qui peut être analysée ; dans le deuxième cas, c'est l'influence de la déstabilisation des particules sur l'organisation de la dispersion qui peut être étudiée.

Les spectres $S(Q)$ de la dispersion concentrée et de la dispersion d'agrégats sont obtenus en divisant l'intensité diffusée par ces échantillons par l'intensité diffusée par la dispersion colloïdale diluée. En pratique, c'est le modèle de diffusion de sphères polydisperses sans interaction développé précédemment qui a été utilisé pour la détermination des facteurs de structure expérimentaux, en raison du manque de données obtenues aux plus petites valeurs de Q (grandes échelles de taille) sur le spectre $I(Q)$ expérimental de la dispersion diluée. Les spectres $S(Q)$ de la dispersion concentrée (\blacklozenge) et de la dispersion agrégée (\blacksquare) sont présentés dans la figure 3 :

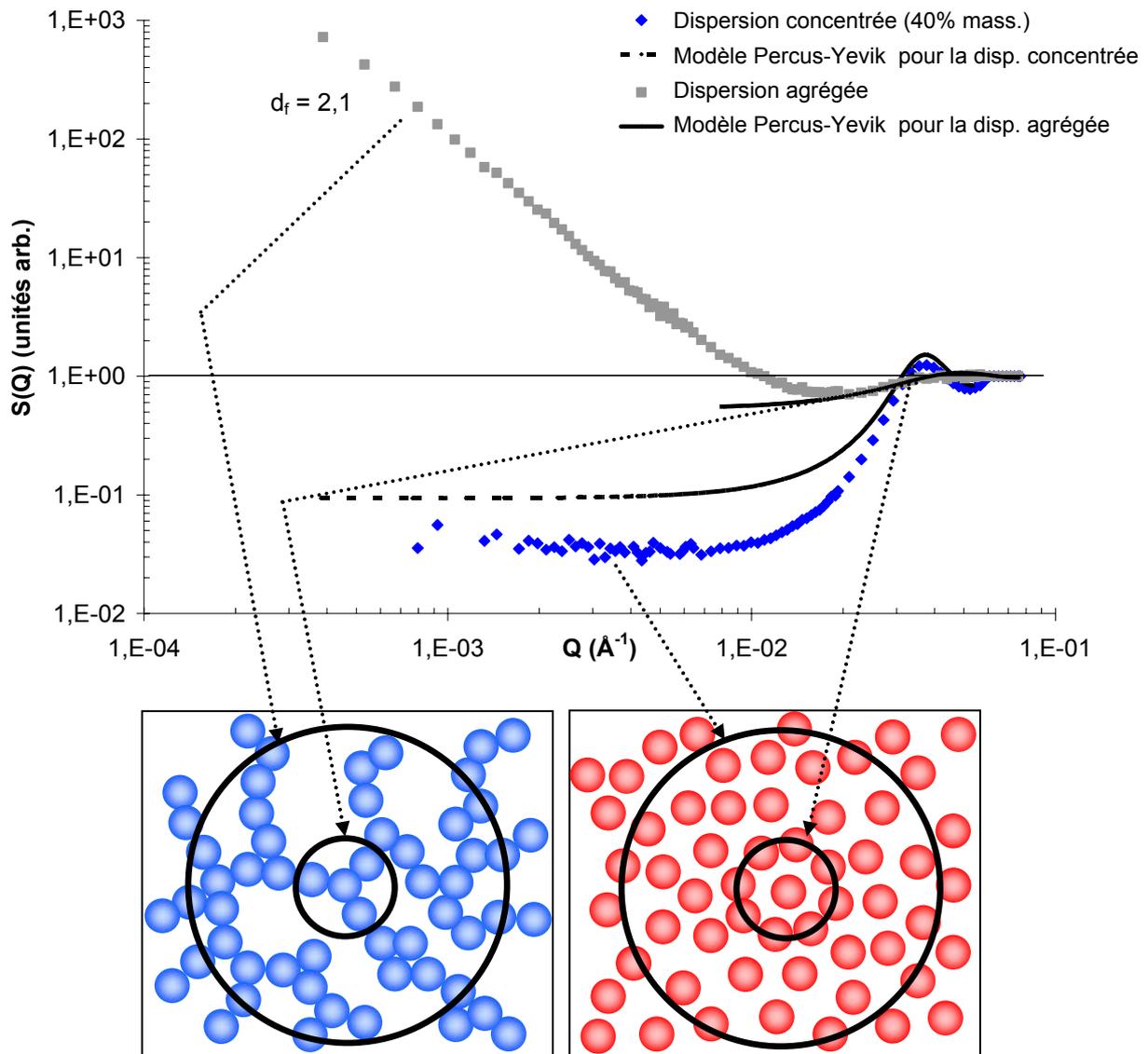


Figure 3 : Spectres $S(Q)$ des dispersions colloïdales concentrée et agrégée

Aux plus grandes valeurs de Q , le facteur de structure $S(Q)$ est égal à 1 pour les deux spectres. Ce résultat était attendu puisque les interférences générées à l'échelle de taille inférieure au diamètre d'une particule sont exclusivement des interférences intraparticulaires.

Nous commençons l'analyse de ces spectres par la courbe de diffusion obtenue avec la dispersion concentrée en particules (\blacklozenge). Aux plus grandes valeurs de Q , la présence d'un pic d'intensité est naturellement liée à l'organisation ordonnée de la couche de coordination d'une particule référence. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'analyse du spectre $I(Q)$ obtenu avec cette même dispersion. Suivant la hauteur de ce pic, on peut déterminer approximativement le nombre de coordination de ces particules. Il est ici de l'ordre de 8 à 12 voisins (voir schéma de droite de la figure 3). La dépression de $S(Q)$ vers les valeurs de Q plus faibles résulte de la suppression des fluctuations de concentration par les répulsions électrostatiques entre particules. La courbe de diffusion devient constante aux plus faibles valeurs de Q , indiquant que la dispersion concentrée devient homogène en concentration à cette échelle d'observation.

Par ailleurs, le facteur de structure de cette dispersion concentrée peut être comparé à un facteur de structure théorique (voir la courbe en trait pointillé sur la figure 3). La courbe théorique est déduite du modèle de Percus-Yevik qui décrit l'organisation d'une dispersion de sphères dures distribuées de manière aléatoire. Ce modèle est défini par les équations suivantes :

$$S(Q) = \frac{1}{1 - 24\Phi C(Qd_n)} \quad (\text{II.11})$$

La fonction $C(Qd_n)$ est définie suivant l'expression :

$$\begin{aligned} C(Qd_n) &= C_0 + C_1 - C_2 \\ C_0 &= \frac{(1-2\Phi)^2 (\sin Qd_n - Qd_n \cos Qd_n)}{(1-\Phi)^4 (Qd_n)^3} \\ C_1 &= \frac{6\Phi(1-\frac{\Phi}{2}) (-Qd_n^2 \cos Qd_n + 2Qd_n \sin Qd_n - 2)}{(1-\Phi)^2 (Qd_n)^4} \\ C_2 &= \frac{\Phi(1-2\Phi)^2 (Qd_n^4 \cos Qd_n + 4Qd_n^3 + 12Qd_n^2 \cos Qd_n - 24Qd_n \sin Qd_n - 24 \cos Qd_n + 24)}{2(1-\Phi)^4 (Qd_n)^6} \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Ce facteur de structure théorique peut être modulé suivant les valeurs du diamètre des sphères et de la fraction volumique solide Φ_{PY} du réseau qu'elles forment. En fixant d_n le diamètre moyen (en nombre) des sphères égal au diamètre d_p de la particule colloïdale, la valeur de Φ_{PY} a été ajustée pour obtenir un facteur de structure théorique le plus proche possible du facteur de structure expérimental de la dispersion étudiée. La comparaison des courbes de diffusion

théorique et expérimentale montre une certaine ressemblance entre les deux facteurs de structure mais il existe des désaccords quantitatifs du au fait que le potentiel d'interaction de ces particules n'est pas un potentiel de sphères dures mais un potentiel répulsif à moyenne distance. Ces désaccords apparaissent à deux endroits : d'une part, pour fitter le pic correspondant à l'organisation de la couche de coordination, il faut choisir une fraction volumique de 30% supérieure à la fraction volumique réelle ; d'autre part, aux plus petites valeurs de Q (grandes distances), les valeurs expérimentales de S(Q) sont plus faibles que celles du modèle (voir figure 3) car les répulsions à grande distance engendrent une organisation plus régulière que celle du modèle (la dispersion est moins compressible).

Sur la courbe de diffusion obtenue avec la dispersion agrégée (■), on note aux plus grandes valeurs de Q l'absence d'un pic d'intensité qui indique qu'une particule possède un nombre réduit de particules voisines, de l'ordre de 3 ou 4 (voir schéma de gauche sur la figure 3). La remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance vers les plus petites valeurs de Q décrit l'organisation hétérogène fractale des agrégats en suspension. La dimension fractale de ces agrégats d_f , déterminée par la valeur de l'exposant de la pente, indique que le nombre de particules N d'un agrégat dans un volume sphérique de rayon r est proportionnel à ce rayon suivant :

$$N(r) = \left(\frac{r}{r_p} \right)^{d_f} \quad (II.13)$$

où r_p est le rayon de la particule primaire. A partir de cette information, Veerapaneni et al (1996) indiquent que la porosité ε_a de l'agrégat varie de manière radiale dans la structure :

$$\varepsilon_a(r) = 1 - \left(\frac{r}{r_p} \right)^{d_f-3} \quad (II.14)$$

Cette propriété permet d'affiner l'analyse des spectres S(Q) obtenus avec des particules agrégées. Si d_f est inférieure à 3, alors l'agrégat n'est pas totalement dense et sa porosité augmente avec sa taille (par application de l'équation II.14). Aux plus grandes valeur de Q, le facteur de structure de la dispersion agrégée décrit donc l'organisation des plus petites structures agrégées situées au cœur de l'agrégat, dont la porosité est exclusivement constituée de pores de petite taille. Ces structures forment la région la plus dense de l'agrégat. A l'inverse, aux plus petites valeurs de Q, le facteur de structure décrit l'organisation des structures de grande taille situées en périphérie de l'agrégat. Ces structures forment les régions les moins denses de

l'agrégat et contiennent des macropores dans leur organisation. L'analyse des spectres $S(Q)$ obtenus avec une dispersion d'agrégats non totalement denses permet donc de caractériser et différencier l'organisation locale des particules, la présence et la taille des vides depuis le cœur de l'agrégat jusqu'à sa périphérie.

Le facteur de structure de cette dispersion concentrée peut être comparé à une expression analytique (voir la courbe en trait plein sur la figure 3) déduite du modèle de Percus-Yevik. La comparaison des courbes de diffusion théorique et expérimentale montre que ces deux courbes ne sont confondues qu'aux plus grandes valeurs de Q correspondant à l'organisation de la couche de coordination d'une particule. Les désaccords entre ces deux courbes aux échelles de taille supérieures sont dus au fait que le facteur de structure de la dispersion agrégée n'est pas relié à un potentiel d'interaction entre particules mais plutôt à l'histoire des collisions entre ces particules qui a déterminé leurs positions dans l'agrégat.

La diffusion de neutrons aux petits angles permet d'analyser dans une gamme de taille comprise entre quelques nanomètres et un micromètre la distribution spatiale de particules colloïdales au sein d'un matériau poreux : dispersion concentrée, dispersion d'agrégats, dépôts obtenus par compression des dispersions agrégées. La mesure des interférences produites par un échantillon traversé par un faisceau de neutrons permet de déterminer son facteur de structure $S(Q)$. Ce facteur de structure mesure les fluctuations de concentration en particules à différentes échelles de taille allant de l'échelle de la particule à des échelles 100 fois plus importantes. On distingue alors facilement des organisations très homogènes comme une dispersion de particules répulsives ou très hétérogènes comme une dispersion d'agrégats.

II.B Microscopie Electronique à Transmission (MET)

B.1 Technique expérimentale

Les propriétés de textures de dépôts obtenus par filtration d'agrégats ont été examinées par microscopie électronique à transmission (aussi noté MET dans la suite de ce travail). Les expériences de microscopie électronique à transmission ont été réalisées au C.E.M.E.S. (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales), à Toulouse, sur un microscope Philips CM 30 (300 kV) équipé d'une caméra CCD Gatan par Alain Boudet et Christian Bourgerette dans le cadre d'une A.C.I sur la thématique du transport d'eau dans les milieux d'agrégats colloïdaux (2000-2003) dans laquelle s'inscrivent nos travaux de recherche.

- Principe de la technique :

La microscopie électronique est une technique qui permet de visualiser la texture d'un matériau grâce à des appareils dont la source de rayonnement émet des électrons (canons à électrons). Un schéma simplifié résume le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission (figure 4).

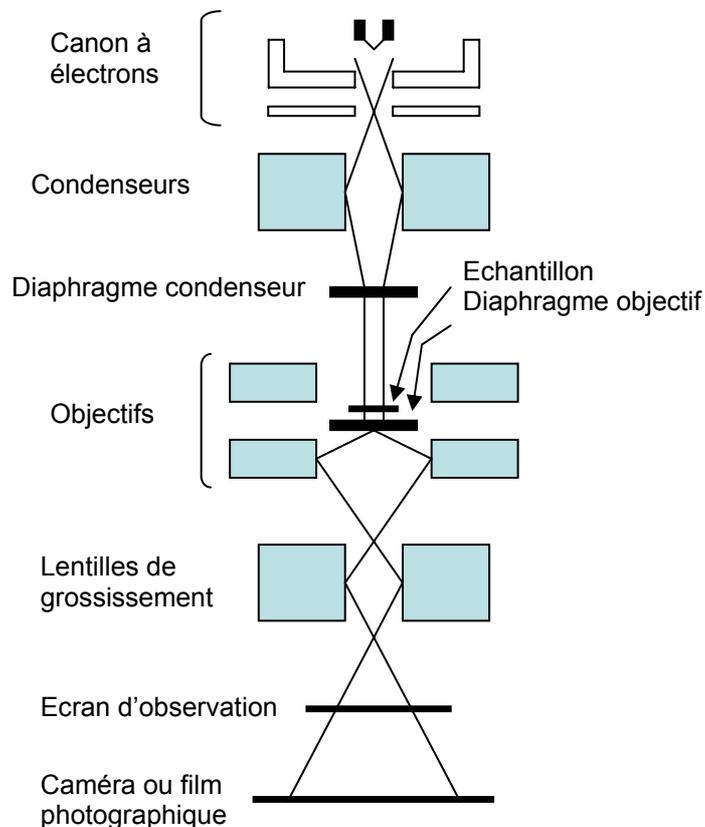


Figure 4 : Schéma d'un microscope électronique à transmission

Les électrons formés dans le canon sont soumis à une très forte différence de potentiel (300 kV) puis concentrés de manière à former un faisceau fin et cohérent (les électrons se déplacent à la même vitesse en suivant des trajectoires parallèles). Dans un microscope électronique à transmission, les électrons incidents traversant l'échantillon peuvent être transmis, déviés ou totalement arrêtés par l'échantillon. Un système diaphragme / objectifs placé en aval de l'échantillon permet d'éliminer les électrons déviés. Un film photographique sensible aux électrons ou une caméra permet ensuite de recueillir les électrons transmis. L'image formée met en évidence l'existence de zones de lumière créées par les électrons transmis et de zones d'ombre dues aux électrons stoppés ou déviés par l'échantillon.

A l'intérieur du microscope, il est nécessaire de réaliser un vide élevé pour éviter la déviation du faisceau d'électrons lorsqu'il rencontre des molécules gazeuses. Cette contrainte rend l'observation d'échantillons hydratés impossible à température ambiante. Pour contourner ce problème, les dépôts humides obtenus après filtration ont subi une inclusion dans une résine. L'échantillon formé a ensuite été polymérisé pour pouvoir être observé par MET.

- Préparation de l'échantillon

Le protocole expérimental de préparation des échantillons est inspiré de méthodes de préparation de matériaux biologiques développées pour les rendre compatibles à l'observation en MET [Elsass et al (1998)]. La préparation des échantillons est décrite suivant 4 étapes :

1. L'eau contenue dans les pores de l'échantillon est extraite par immersion du dépôt dans un bain de méthanol. Cette opération est rendue nécessaire car l'eau et la résine présentent des incompatibilités susceptibles d'altérer la structure du gâteau.
2. Le méthanol est progressivement remplacé par de la résine, ici une résine acrylique LR White, choisie pour sa fluidité et sa transparence une fois polymérisée. Ce procédé de substitution peut toutefois être réalisé par d'autres types de résines (acryliques et époxy) en prenant le soin de choisir le solvant approprié lors des échanges. Suivant la nature chimique de la résine et sa viscosité, la substitution peut nécessiter un renouvellement progressif et régulier de l'opération. Le dernier échange doit être réalisé avec une résine préalablement débullée pour éviter l'inclusion de poches d'air à l'intérieur du gâteau.

3. L'échantillon est ensuite totalement enrobé dans de la résine puis polymérisé pendant 24 heures dans une étuve, à température de 60 °C
4. L'imagerie en MET nécessite que l'échantillon observé ait une épaisseur de l'ordre de 50 à 80 nanomètres. L'échantillon polymérisé est donc découpé en tranches très fines à l'aide d'un ultramicrotome avant observation en MET.

B.2 Validation du protocole expérimental d'enrésinement

L'objectif principal des investigations menées en MET, est de permettre l'observation de dépôts d'agrégats obtenus après compression sans que leur structure soit altérée durant le processus d'inclusion dans une résine puis après polymérisation de cette résine. La validation de ce protocole expérimental a été réalisée par comparaison en DPAN des spectres obtenus avec un dépôt non traité, un dépôt obtenu après enrésinement puis un dépôt obtenu après polymérisation de la résine. Les spectres $I(Q)$ obtenus sont présentés dans la figure 5 :

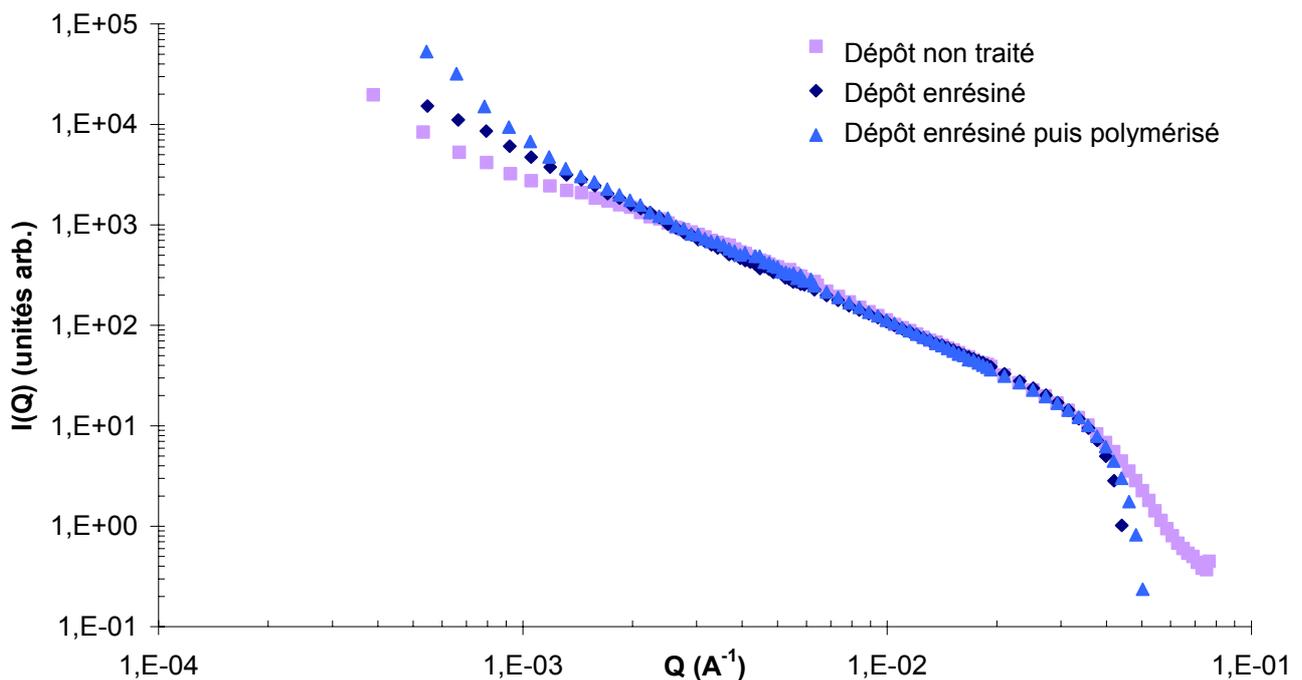


Figure 5 : Spectre $I(Q)$ d'un dépôt d'agrégat non traité, enrésiné (étape 1) puis polymérisé (étape 2).

Les spectres $I(Q)$ sont très similaires. On observe seulement de légères différences pour les plus petites valeurs de Q (échelle de taille la plus grande) mais ces variations sont minimales, ce qui permet de valider le protocole d'enrésinement et de polymérisation pour l'observation des dépôts d'agrégats en MET.

B.3 Exemple d'une image d'un dépôt obtenu par MET

Les échantillons enrésinés ont été découpés dans le sens vertical du dépôt, perpendiculairement à la membrane. Les images obtenues permettent d'observer l'organisation bidimensionnelle des pores sur l'épaisseur totale du dépôt. Toutefois l'épaisseur de la tranche analysée est comprise entre 50 et 80 nanomètres ce qui peut entraîner la superposition de plusieurs de particules sur une même image et altérer la visualisation des pores au sein du gâteau. A titre d'illustration, une image formée à partir d'un dépôt d'agrégats est présentée dans la figure 6. Cette image est une vue bidimensionnelle de la répartition des particules colloïdales au sein du dépôt dans une « zone ponctuelle » de surface égale à 1,2 micromètre carré.

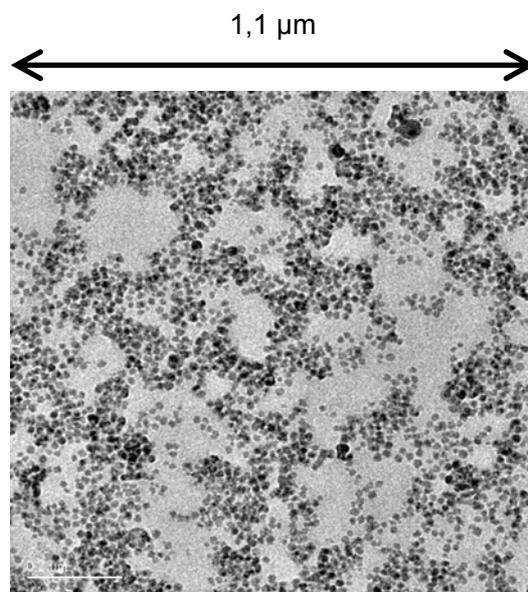


Figure 6 : Image d'un dépôt d'agrégats obtenue en MET

L'imagerie par microscopie présente l'immense avantage de donner la possibilité, à partir des images obtenues, d'apprécier par exemple la connectivité de ces particules à échelle d'organisation locale et la répartition des pores au sein de la structure. La taille des plus petits pores nettement visibles par imagerie en MET est de l'ordre de quelques diamètres de particules primaires (quelques dizaines de nanomètres). En outre, cette information est accessible en tout point de la hauteur du dépôt, permettant d'évaluer le caractère homogène ou non de la réorganisation des agrégats dans l'épaisseur du dépôt. Toutefois, ces images sont des projections en deux dimensions d'une tranche d'épaisseur finie à partir desquelles il faudrait être en mesure d'interpréter la structure en trois dimensions, ce qui n'est pas chose facile. Ainsi, la microscopie électronique à transmission apparaît comme un outil complémentaire de la diffusion de neutrons aux petits angles.

II.C Mesures de fraction volumique solide et de perméabilité de dépôts d'agrégats

Les mesures de la fraction volumique solide et de la perméabilité de milieux consolidés ont été réalisées sur deux dispositifs différents. Dans le premier dispositif, appelé cellule de compression mécanique ou œdomètre, la consolidation résulte de l'application d'une force mécanique constante sur un piston qui vient comprimer la dispersion agrégée.

Dans le second dispositif, appelé cellule de filtration frontale, la consolidation est réalisée par filtration du liquide à travers une membrane, dans un gradient de pression hydrostatique constant. La force de friction engendrée par l'écoulement à travers chaque couche d'agrégats est ici la principale contrainte de consolidation. Cette force de friction varie avec la distance à la membrane. La perméabilité et la fraction solide mesurées sont ici des valeurs moyennes obtenues dans un gradient de contrainte de consolidation.

C.1 Cellule de compression mécanique (cellule d'œdométrie)

1.1. Origine physique de la consolidation

Le principe de ce dispositif est celui d'une compression mécanique assurée par un piston. La dispersion agrégée est placée dans un cylindre dont la base est constituée d'une membrane posée sur un support poreux lui-même inséré dans une embase métallique vissée au cylindre. Le haut du cylindre est occupé par un piston constitué d'une membrane assemblée sur un support poreux inséré dans le piston. Un volume donné de la dispersion d'agrégats (environ 400 cm³) est introduit dans la cellule. Puis une charge est imposée au piston par l'addition de poids. Sous l'effet de la force liée à l'énergie potentielle, le piston se déplace, comprimant la phase solide placée dans la cellule. Le fluide interstitiel n'est pas comprimé et s'écoule par les membranes et les plaques poreuses au fur et à mesure du déplacement du piston.

Dans ce dispositif, la contrainte de compression qui se transmet à travers le réseau de contacts de l'échantillon est uniforme dans tout le volume de la phase solide. Un bilan mécanique sur cette phase fait apparaître la force appliquée à la plaque et la force liée à l'existence d'un réseau de contacts dans la phase solide. Comme il a été signalé dans le chapitre I, Buscall et al (1987) ont proposé que la nature physique de cette force provient dans le cas de particules agrégées, du réseau de forces entre les particules d'un agrégat et qu'elle peut se définir dans le cadre d'une approche rhéologique comme un seuil critique de contrainte. L'organisation des particules dans un agrégat n'est pas affectée, tant que la contrainte appliquée à l'échantillon n'atteint pas le seuil critique de contrainte. Au delà, la structure s'effondre et une restructuration s'opère jusqu'à ce qu'un nouveau réseau de forces s'établisse et impose un seuil critique équivalent à la contrainte appliquée. A l'équilibre, le bilan mécanique indique que la contrainte

équivalente du réseau est égale à la contrainte imposée au piston. Dans le cadre de ces travaux, les propriétés de structure des dépôts ont été étudiées par l'intermédiaire de mesures de leur fraction volumique solide à l'équilibre et par des analyses en diffusion de neutrons aux petits angles suivant la contrainte appliquée.

1.2 Dispositif expérimental

La figure 7 présente les principaux éléments du dispositif utilisé :

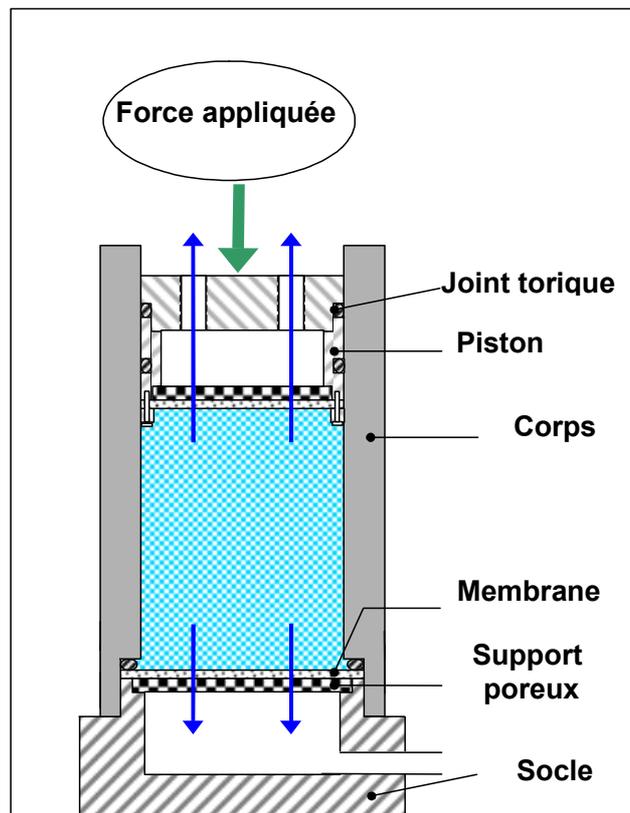


Figure 7 : Cellule de compression mécanique

Le socle et le piston sont équipés d'éléments poreux qui font office de supports mécaniques des membranes d'ultrafiltration. Leur perméabilité est de l'ordre de 4000 fois supérieure à celle des membranes utilisées. Les membranes d'ultrafiltration sont des membranes Millipore en cellulose régénérée (MWCO 30 kDa) de perméabilité égale à environ $2,0 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Elles sont maintenues en place par simple emmanchement du corps cylindrique sur le socle et par des bagues vissées sur le piston. La surface définie par les parois internes du cylindre est de $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. L'étanchéité de la cellule est assurée par des joints toriques qui servent également à guider la course du piston lors de l'enfoncement de ce dernier dans le corps du dispositif. Un cathétomètre permet de mesurer l'enfoncement du piston au cours du temps avec une précision de 0,01 mm. Compte tenu des caractéristiques du dispositif, et notamment du système

d'étanchéité par joints toriques, la pression réellement transmise à la dispersion diffère de celle appliquée sur le piston. Un étalonnage du dispositif, à température ambiante de 20°C, a été effectué avec de l'eau déminéralisée et un capteur de pression. La relation permettant de revenir de la charge appliquée à la pression transmise au fluide est :

$$P = m \times 4320 \quad (\text{II.15})$$

avec P pression en Pa et m la masse en kg. Afin de toujours travailler dans des conditions semblables à celles de cet étalonnage les joints toriques ont été changés régulièrement au cours de nos différentes expérimentations.

Ce dispositif nous a permis de réaliser des expériences de compression dans une gamme de contrainte allant de 0,5 à 6 bars. Les limites de cette gamme sont imposées, pour la limite inférieure par la friction des joints et éventuellement par la friction aux parois de la suspension et pour la limite supérieure par le mode de chargement du piston réalisé à partir de poids. Suivant les systèmes consolidés et les contraintes imposées, l'équilibre est atteint au bout de deux à quinze jours.

1.3 Détermination de la fraction volumique solide Φ_{oe}

A la fin de chaque expérience, i.e. lorsqu'un état d'équilibre est atteint, un échantillon du dépôt est prélevé. La fraction volumique en solide est alors déterminée à partir de la mesure du poids humide et du poids sec de l'échantillon (m_{part} en kg) par une thermobalance (Metler-Toledo HR 73), à une température imposée de 120 °C. La masse de liquide (m_{liq} en kg) au sein de l'échantillon est alors déterminée par simple soustraction de la masse de matière solide à la masse totale de l'échantillon humide. La fraction volumique solide moyenne Φ_{oe} est alors obtenue suivant la relation :

$$\Phi_{oe} = \frac{(m_{part}/\rho_{part})}{(m_{part}/\rho_{part} + m_{liq}/\rho_{liq})} \quad (\text{II.16})$$

En moyenne, la masse des échantillons de dépôts formés en cellule d'œdométrie est d'environ 5 grammes suivant les expériences de compression. L'incertitude théorique de pesée de ces échantillons varie entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-2}$ gramme. Les incertitudes de détermination de la fraction volumique solide sont alors comprises entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ et sont relativement négligeables par rapport aux valeurs de Φ_{oe} expérimentalement obtenues.

C.2 Cellule de filtration frontale

2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 8 :

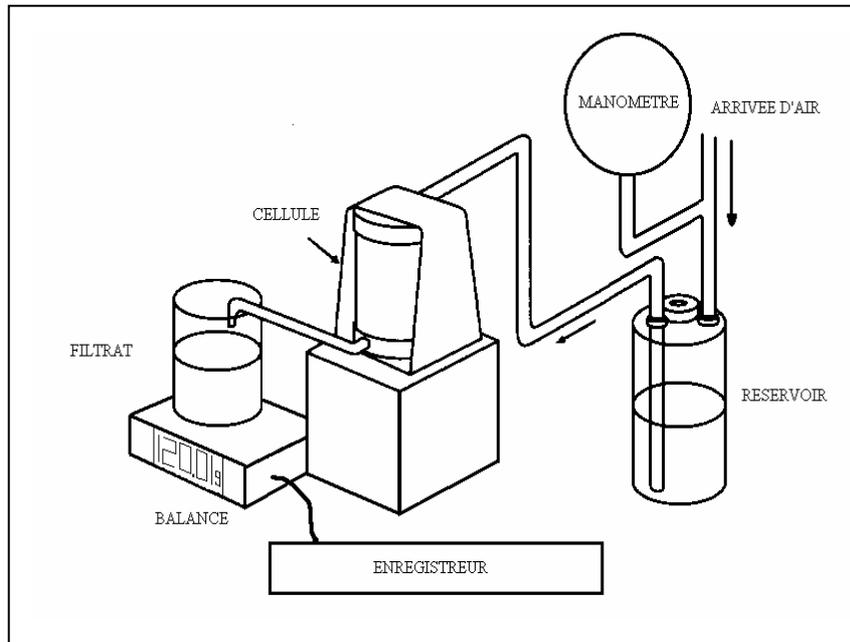


Figure 8 : Dispositif de filtration frontale

Il comprend une cellule de filtration connectée à un réservoir d'une capacité de 5 litres raccordé au réseau d'air comprimé. Un manomètre détendeur permet de réguler la pression entre 0 et 5 bars. La cellule de filtration est composée d'un corps cylindrique vissé dans un support sur lequel vient se positionner la membrane. La surface efficace de filtration est de $4,18.10^{-3} \text{ m}^2$ et la capacité maximale de la cellule est de 400 cm^3 . Les membranes utilisées sont du même type que celles utilisées pour la cellule d'œdométrie. Avant la mise en pression du système, un volume connu de dispersion à filtrer (environ 400 cm^3) est placé dans la cellule. Le réservoir est quant à lui rempli d'une solution de coagulant à la même concentration que celle utilisée pour la déstabilisation. A la mise sous pression du système la solution contenue dans le réservoir est mise en écoulement vers la cellule qui contient les agrégats. Ces agrégats dont la masse volumique est très proche de celle de la solution sont transportés vers la surface de la membrane où ils sont arrêtés, formant au cours de l'expérience un gâteau par déposition en couches successives.

La filtration se déroule sans agitation et à pression de filtration constante. Une balance électronique reliée à un ordinateur permet de suivre l'évolution du volume filtré au cours du temps. La température n'est pas régulée mais contrôlée. Les expériences sont interrompues lorsque le volume de perméat collecté est au moins égal au volume initial de dispersion agrégée introduit

dans la cellule. On considère alors que la totalité de la matière solide agrégée est déposée sur la membrane. A la fin de chaque expérience, le dépôt est prélevé pour des analyses ultérieures par diffusion de neutrons aux petits angles, microscopie électronique à transmission et pour des mesures de la fraction volumique solide moyenne. Selon les systèmes consolidés et la pression imposée, la durée des expériences de filtration est comprise entre 20 minutes et 12 jours.

2.2 Origine physique de la consolidation

Dans ce dispositif, étant donnée la faible différence de masse volumique entre la phase liquide et les agrégats ainsi que la valeur du nombre de Reynolds des agrégats (environ égal à 10^{-4}), on considère que tant que les agrégats sont en suspension, ils ne subissent aucune contrainte. De même, lorsqu'ils se déposent en couches successives, on néglige en première approximation leur poids propre ainsi que le frottement contre les parois latérales. Dans ces conditions, le bilan mécanique sur une couche d'agrégats déposée fait apparaître la force de friction liée à l'écoulement de la phase continue et la force liée à l'existence d'un réseau de contacts entre les particules.

Dans une couche d'agrégats située à une distance z depuis la membrane, la force de friction est directement proportionnelle à la différence de pression entre la côte H qui correspond à l'interface dépôt – suspension et la côte z , et égale à :

$$P_H - P_z = \frac{\mu u(H - z)}{k} \quad (\text{II.17})$$

où P_H est la pression hydrostatique du liquide au dessus du dépôt, P_z la pression hydrostatique du liquide dans la couche à une profondeur z dans le dépôt, μ (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide, u est la vitesse de l'écoulement (m.s^{-1}) et k (m^2) la perméabilité dans le dépôt d'épaisseur H .¹

Il en résulte que les particules dans le dépôt sont soumises à une contrainte de compression (aussi appelée pression de solide) qui varie avec la distance à la membrane. Elle est maximale près de la membrane et nulle à la surface du dépôt. Suivant le même raisonnement que précédemment, on peut considérer que si la contrainte de compression est supérieure à la contrainte seuil correspondant au réseau de contacts, la couche d'agrégats va se consolider

¹ Contrairement à la situation précédemment décrite dans le cas d'une cellule de compression mécanique, il n'y a pas ici d'état d'équilibre local ; dans la mesure où l'épaisseur du dépôt augmente continuellement pendant la filtration, ce qui se traduit pour une filtration à pression constante par une diminution de la vitesse de l'écoulement, la friction dans une couche de référence d'épaisseur fixée va donc diminuer au cours du temps. On fait cependant l'hypothèse que le temps de restructuration dans une couche est infiniment plus court que le temps de formation d'une couche supplémentaire.

jusqu'à ce qu'un nouveau réseau de forces s'établisse et impose un seuil critique équivalent à la contrainte appliquée. Cette notion peut être représentée par le schéma suivant présenté sur la figure 9.

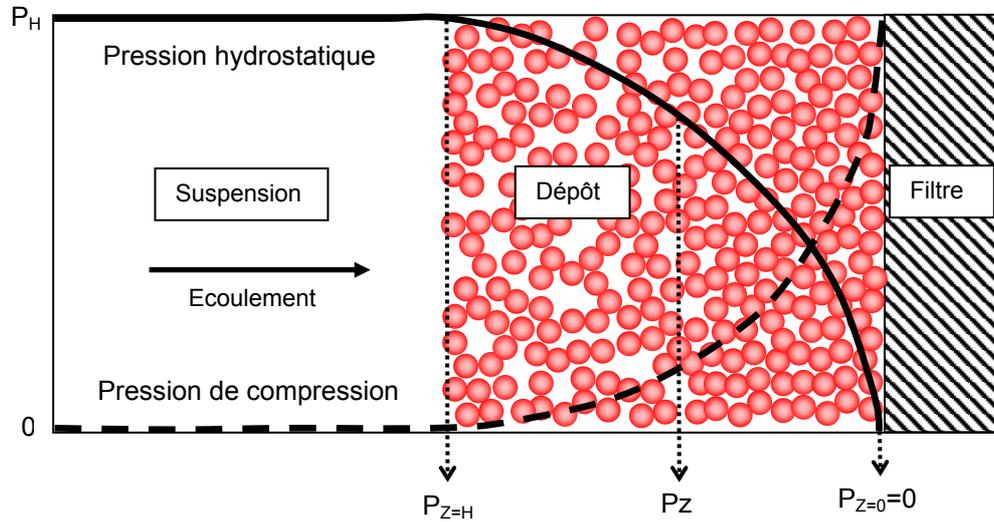


Figure 9 : Evolution des pressions hydrostatiques et de compression suivant l'épaisseur du dépôt

2.3 Détermination de la perméabilité des dépôts

Lors d'un processus de filtration frontale, la formation d'un dépôt engendre l'apparition d'une résistance à l'écoulement du liquide. En régime de Stokes, cette résistance est reliée au flux de perméation par la loi de Darcy (1856), dont l'expression générale dans le domaine de la filtration prend pour un écoulement monodimensionnel la forme suivante :

$$J = \frac{dV}{Sdt} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_d)} \quad (II.18)$$

J ($m \cdot s^{-1}$) est le flux de perméation ou la vitesse d'écoulement du liquide. Il est défini comme la variation instantanée du volume filtré V (m^3) au cours du temps t (s) par unité de surface S (m^2) de la membrane. ΔP (Pa) est le gradient de pression. μ (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide. R_m et R_d (m^{-1}) sont respectivement la résistance à l'écoulement de la membrane et la résistance à l'écoulement du dépôt. Dans le cadre de notre étude, l'utilisation de l'équation (II.18) pour décrire l'évolution du volume filtré au cours du temps est parfaitement justifiée car dans toutes les expériences, les conditions opératoires sont conformes avec les approximations de Stokes.

Par ailleurs, la résistance de la membrane R_m peut être déterminée en utilisant cette même équation (II.18) lors de la filtration d'une solution ne contenant pas de particules. La détermination de cette résistance a été effectuée avant chaque expérience de filtration. De manière générale, chaque expérience est menée avec une membrane neuve à laquelle on fait subir une procédure dite de « compactage » qui consiste à appliquer un écoulement à pression opératoire supérieure à celle utilisée lors des expériences de filtration.

A partir de la relation (II.18) et de la valeur de la résistance à l'écoulement de la membrane R_m , il est théoriquement possible de connaître à tout instant la valeur de la résistance du dépôt R_d correspondant à un dépôt d'épaisseur H . En pratique cependant, la mesure de l'épaisseur du dépôt au cours du temps est relativement difficile à mettre en œuvre dans nos expériences en raison des échelles concernées (l'épaisseur d'un dépôt varie entre 0 et 5 mm). Pour évaluer la perméabilité des dépôts formés nous avons donc recours à une procédure qui consiste à établir un bilan matière dans le dépôt où la masse déposée m_{part} (kg) est reliée à l'épaisseur du dépôt par la relation :

$$H = \frac{m_{part}}{S \cdot \Phi_f \cdot \rho_{part}} \quad (II.19)$$

où Φ_f est la fraction volumique solide moyenne du dépôt de filtration et S (m^2) la surface de ce dépôt (égale à la surface de la membrane).

En première approximation, la masse de particules déposées au cours du temps est évaluée en fonction de la concentration en matière solide dans la dispersion initiale C (g/g de dispersion) à partir de l'équation (II.20) qui est valable pour des dispersions telles que C est inférieure à 0,01 g/g de dispersion :

$$m_{part}(t) = \rho_{disp} \cdot C \cdot V_p(t) = C^* \cdot V_p(t) \quad (II.20)$$

Dans le cas d'une dispersion diluée formant un dépôt de faible densité de matière ($\Phi_f < 0,4$), la masse de solide déposée par unité de volume filtré (ou volume de perméat noté V_p) est une constante notée C^* , égale à la masse volumique de la dispersion ρ_{disp} ($kg \cdot m^{-3}$) que multiplie la teneur en matière solide dans la dispersion C . Cette approximation implique que la dynamique d'accumulation de la matière solide dans le dépôt est reliée à tout instant de la filtration à la quantité de volume filtré et recueilli en sortie de cellule de filtration. Cette approche est discutable car elle néglige les phénomènes éventuels de sédimentation de la matière solide au début de la filtration [Tiller et al (1995)]. Néanmoins, des expériences de sédimentation menées sur les différentes dispersions agrégées utilisées dans cette étude indiquent dans tous les cas que la

vitesse de sédimentation est inférieure à 10% à la vitesse de filtration du liquide mesurée lors des expériences de filtration.

Suivant ces informations, la résistance du dépôt R_d est déterminée à tout instant t de la filtration suivant la relation :

$$R_d(t) = \frac{\alpha \cdot m_{part}(t)}{S} = \frac{\alpha C^*}{S} V_p(t) \quad (II.21)$$

où α est appelée résistance spécifique du dépôt ($m \cdot kg^{-1}$). L'équation (II.18) peut alors être réécrite sous la forme :

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu R_m}{S \Delta P} + \frac{\mu \alpha C^*}{S^2 \Delta P} V_p(t) \quad (II.22)$$

Lors des expériences de filtration menées à pression constante, on peut ainsi, à partir des variations du volume V_p en fonction du temps de filtration, utiliser l'équation (II.22) pour identifier la valeur de la résistance spécifique α . La figure 10 illustre l'évolution de dt/dV suivant V_p pour un dépôt d'agrégats formé à une pression de 3 bars.

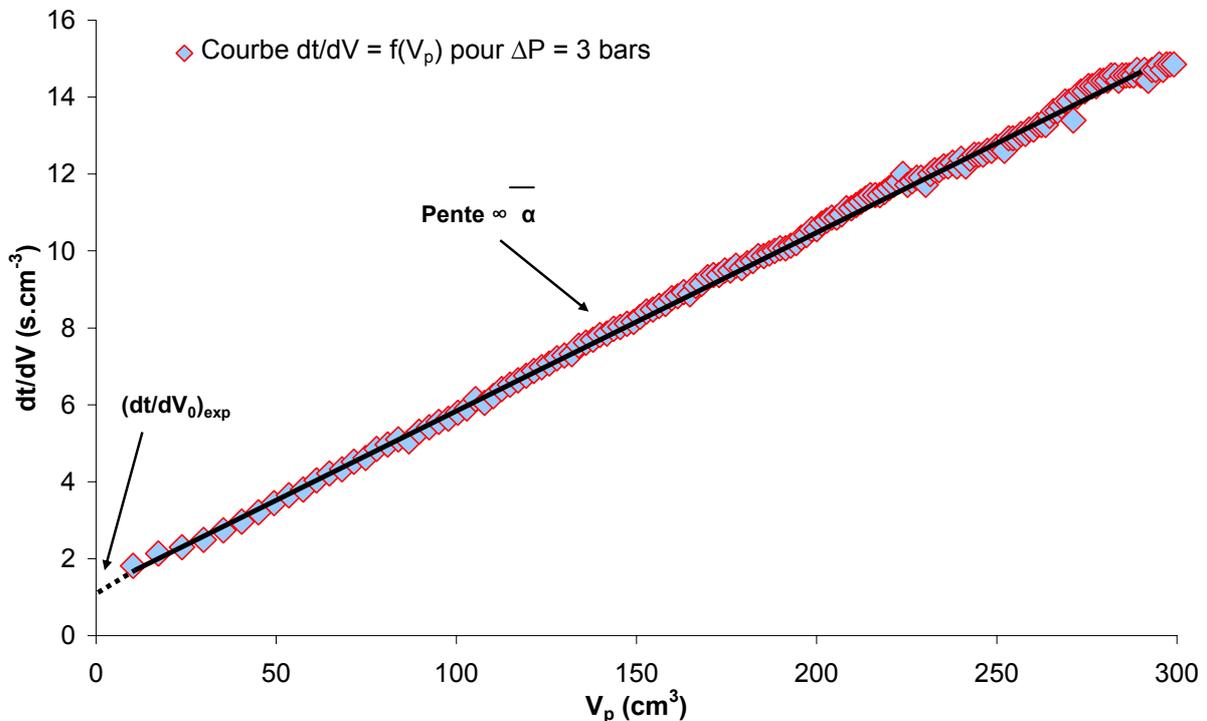


Figure 10 : Evolution de dt/dV en fonction de V_p mesuré sur un dépôt d'agrégats formé à 3 bars

La courbe obtenue sur la figure 10, décrivant l'évolution de l'inverse du flux de perméation lors de l'accumulation des agrégats dans le dépôt en fonction du volume filtré V_p , est une droite dont la pente est directement proportionnelle à la résistance spécifique du dépôt suivant l'équation (II.22). Dans le cadre de notre étude, il faut considérer que lorsque la contrainte de consolidation est suffisante pour entraîner une restructuration, la fraction volumique en solide varie en fonction de la distance à la membrane. Dans ce cas, la valeur de la résistance spécifique obtenue par identification à partir des résultats expérimentaux est une valeur moyenne de la résistance spécifique qui peut être définie par la relation :

$$\bar{\alpha} = \frac{(P_m - P_0)}{\int_0^{(P_m - P_0)} dp / \alpha_z} \quad (II.23)$$

où α_z est la résistance spécifique de la couche d'agrégats, de fraction volumique Φ_z , et située à la hauteur z dans le dépôt.

Par définition, la perméabilité moyenne du dépôt, notée k et exprimée en m^2 est reliée à la résistance spécifique $\bar{\alpha}$ par la relation :

$$k = \frac{1}{\bar{\alpha} \cdot \rho_{part} \Phi_f} \quad (II.24)$$

Par ailleurs, la résistance totale à l'écoulement notée R_t est définie de manière théorique comme la somme de la résistance du dépôt R_d et de la résistance initiale de la membrane propre R_m . Toutefois, les expériences de filtration menées sur les dispersions agrégées examinées dans cette étude ont conduit à caractériser dans certains cas l'existence d'une résistance supplémentaire de la membrane à l'écoulement au cours de la filtration. Cette résistance additionnelle notée R_m^* peut être reliée à un phénomène de blocage des pores de surface de la membrane lors de la déposition des premières couches d'agrégats. Elle est déterminée expérimentalement à partir de la différence :

$$(dt/dV_0)_{exp} - (dt/dV_0)_{mb} \quad (II.25)$$

où $(dt/dV_0)_{exp}$ est la valeur de l'ordonnée à l'origine de la courbe expérimentale $dt/dV = f(V_p)$ (voir figure 10) et $(dt/dV_0)_{mb}$ est la valeur théorique de l'ordonnée à l'origine de cette courbe lorsque la membrane est propre.

La résistance totale est donc définie par la relation

$$R_t = R_{m^*} + R_d \quad (II.26)$$

En outre, l'existence d'une résistance à l'écoulement liée à la présence de la membrane (propre ou « bloquée ») signifie qu'une partie de la contrainte appliquée dans la cellule de filtration est dissipée dans cette membrane. Les pertes de charges qui en découlent doivent donc être prises en compte pour déterminer la contrainte effectivement appliquée sur le dépôt. La pression totale ΔP imposée lors de la filtration est définie par la relation suivante :

$$\Delta P = \Delta P_{m^*} + \Delta P_{\text{eff}} \quad (II.27)$$

où ΔP_{m^*} correspond aux pertes de charge liées à la membrane et ΔP_{eff} est la pression effective (où réelle) appliquée sur le dépôt. ΔP_{eff} et ΔP_{m^*} sont alors calculées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{eff}} &= \frac{R_d}{R_t} \\ \Delta P_{m^*} &= \frac{R_{m^*}}{R_t} \end{aligned} \quad (II.28)$$

Pour toutes les expériences menées en cellule de filtration à une pression imposée ΔP , la perméabilité du dépôt formé k doit donc être associée à la pression effectivement appliquée sur ce dépôt ΔP_{eff} , déterminée « à posteriori », c'est-à-dire après l'expérience.

2.4 Détermination de la fraction volumique solide Φ_f

A la fin de chaque expérience de filtration, la fraction volumique moyenne solide Φ_f est déterminée par une procédure analogue à celle décrite au paragraphe C.1.3. En moyenne, la masse des échantillons des dépôts de filtration est d'environ 2 grammes suivant les expériences de filtration. L'incertitude de pesée de ces échantillons varie entre 2 et $4 \cdot 10^{-3}$ gramme. Les incertitudes de détermination de la fraction volumique solide sont alors comprises entre 1 et $2 \cdot 10^{-3}$ et sont relativement négligeables par rapport aux valeurs de Φ_f obtenues expérimentalement.

II.D Conclusions

Dans ce chapitre, ont été abordés les principes des différentes techniques utilisées pour examiner la structure microscopique des agrégats à différents stades de réorganisation dans les dispersions et les dépôts. La diffusion de neutrons aux petits angles permet d'analyser dans une gamme de taille comprise entre quelques nanomètres et un micromètre la distribution spatiale de particules colloïdales au sein d'un matériau poreux et ainsi de distinguer l'organisation moyenne de dispersions concentrées, dispersions d'agrégats ou de dépôts obtenus par compression des dispersions agrégées.

Pour ces dépôts, les informations obtenues par imagerie en microscopie électronique à transmission (connectivité des particules, répartition des pores dans la structure, caractère plus ou moins homogène de cette structure suivant l'épaisseur du dépôt) permettent d'affiner la caractérisation de leur organisation après compression. Ces deux techniques apparaissent donc particulièrement adaptées pour mettre en évidence les phénomènes de réorganisation de dispersions d'agrégats lors d'un processus de consolidation qui représentent le thème central de notre étude.

Les effets de ce processus de consolidation sont analysés à travers l'évolution de la fraction volumique solide et perméabilité macroscopiques des dépôts d'agrégats en fonction de la contrainte de consolidation. Les mesures de ces deux paramètres ont été respectivement réalisées à partir d'analyses thermogravimétriques et par suivi du flux de perméation dans les dépôts formés en cellule de filtration.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DÉSTABILISATION DE SOLS DE SILICE COLLOÏDALE PAR DES COAGULANTS MINÉRAUX

Chapitre III

Etude de la déstabilisation de sols de silice colloïdale par des coagulants minéraux

Introduction

Si la consolidation d'agrégats dans des opérations de filtration constitue le centre de nos intérêts, il est clair que l'étude d'un tel processus ne peut se faire sans un minimum d'efforts de compréhension et de caractérisation des propriétés de ces agrégats, propriétés qui sont elles mêmes intimement liées aux conditions dans lesquelles les particules primaires ont été déstabilisées pour former ces agrégats. La présentation des conditions dans lesquelles les silices colloïdales retenues pour cette étude ont été déstabilisées et les propriétés des agrégats en résultant font l'objet de ce chapitre.

La première partie est consacrée à un rapide exposé de l'approche théorique la plus couramment utilisée pour décrire les processus d'agrégation, complété par quelques remarques concernant les limites de cette approche.

Dans la seconde et la troisième partie, sont regroupées les données et informations relatives aux propriétés des silices colloïdales et des coagulants utilisés ainsi que les méthodes retenues pour suivre la déstabilisation des particules.

La dernière partie est un inventaire commenté des différentes conditions utilisées pour la déstabilisation des particules de silice ainsi que des propriétés de structure des agrégats obtenus. Dans la mesure du possible, nous nous sommes également efforcés de proposer des hypothèses quant à la nature du mécanisme impliqué dans la déstabilisation de chacun de ces systèmes.

III.A Approche théorique de la coagulation

Le phénomène d'agrégation se décompose en deux étapes successives : dans un premier temps les forces interparticulaires d'interactions répulsives qui assurent la stabilité d'une dispersion colloïdale sont réduites voire annulées par l'addition d'un réactif chimique approprié appelé coagulant, floculant ou électrolyte. Dans un deuxième temps, les particules déstabilisées sont mises en contact par le mouvement brownien ou par agitation mécanique extérieure. Cette agitation favorise la probabilité de rencontre (ou collision) des particules. Une collision est dite efficace quand les particules restent accrochées (ou collées) à la suite de cette rencontre, contribuant à la formation d'agrégats.

A.1 Déstabilisation : approche thermodynamique par la théorie DLVO

En chimie des colloïdes, l'étape de déstabilisation des particules est classiquement décrite d'un point de vue thermodynamique par la théorie DLVO [Deryaguin-Landau (1941), Verwey-Overbeek (1948)] qui décrit l'interaction entre deux particules comme la somme d'une énergie attractive à courte portée et d'une énergie répulsive à plus longue portée mais sensible à la force ionique de la dispersion. Le terme énergétique attractif noté V_a résulte des forces de London-Van der Waals et ne dépend que de la différence de polarisabilité entre les particules et le solvant. Le terme énergétique répulsif noté V_r résulte lui de l'interpénétration des doubles couches électriques (ou ioniques) environnant la surface des particules considérées. L'existence d'une double couche électrique est la conséquence de la compétition entre énergie et entropie pour les contre-ions qui compensent les charges de surface des particules. L'extension spatiale de cette double couche est fortement sensible à la force ionique agissant en solution. L'augmentation de concentration d'un électrolyte de charge opposée à la charge de surface des particules a pour effet de comprimer cette double couche électrique, réduisant l'intensité et la portée des forces répulsives électrostatiques. Si la concentration de cet électrolyte est suffisamment importante, les forces attractives deviennent prépondérantes en surface des particules impliquant leur rapprochement et leur agrégation. Un schéma représentant la forme caractéristique des potentiels attractifs et répulsifs d'un doublet de particules en fonction de leur distance (voir figure 1) souligne l'influence de la concentration du coagulant sur le phénomène de déstabilisation des particules :

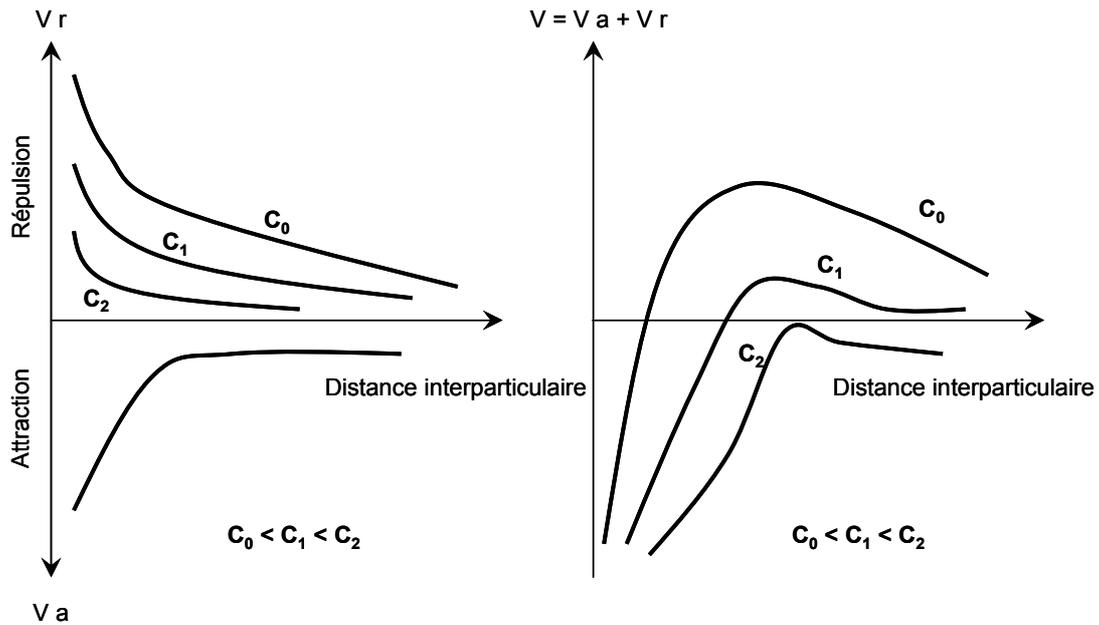


Figure 1 : Contribution des potentiels électriques répulsifs et attractifs suivant la distance interparticulaire d'un doublet de particules. Approche théorique développée par la théorie DLVO

La théorie DLVO met donc en lumière la nécessaire diminution des charges électriques répulsives dans l'environnement immédiat de la surface d'une particule pour expliquer le phénomène de déstabilisation. Expérimentalement, la présence de ces charges électriques peut être détectée par la mesure du potentiel zêta des particules (noté ζ en V) dans la solution. Ce potentiel est directement relié au potentiel externe de la couche de Stern et mesure la charge électrique au sein de la double couche ionique. Des explications théoriques plus détaillées sont données dans l'annexe 1 de cette étude. On retiendra d'un point de vue pratique que lorsque la double couche électrique d'une particule est comprimée par la présence d'un coagulant en solution, la valeur du potentiel zêta de ces particules déstabilisées baisse théoriquement vers des valeurs proches de 0 [Lartiges (1994)].

A.2 Efficacité des collisions

Du fait de l'existence d'une barrière due aux répulsions ioniques, une collision n'implique pas automatiquement l'agrégation (ou collage) des particules. L'efficacité de collision ou en d'autres termes, la probabilité d'accrochage des particules est reliée à la hauteur de cette barrière de potentiel électrique dans la double couche électrique. Elle est alors dépendante de la force ionique présente en solution donc de la concentration et de la valence du coagulant présent.

De manière plus quantitative, la relation entre l'efficacité de collision et la nature du coagulant en solution est donnée par la règle de Schulze-Hardy. Cette règle permet d'estimer la concentration optimale en coagulant pour laquelle l'efficacité de collision entre particules est

maximale (égale à 1) et qui implique une agrégation rapide des particules en solution. Cette concentration optimale est appelée concentration critique de coagulation (notée CCC), elle est reliée à la valence z_v du coagulant suivant l'expression :

$$CCC \propto z_v^{-6} A_H^{-2} \tanh^4 \left(\frac{z_v \varepsilon \zeta}{4k_B T} \right) \quad (\text{III.1})$$

avec A_H définissant la constante de Hamacker (J), ε la permittivité du milieu ($F.m^{-1}$), ζ le potentiel zêta (V), k_B la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) et T la température absolue (K). La règle de Schulze-Hardy décrit l'importance de la valence de l'électrolyte pour la détermination de la concentration critique de coagulation synonyme d'efficacité maximale d'accrochage des particules lors de leur collision. En effet la CCC d'un électrolyte monovalent est théoriquement 64 fois supérieure à celle d'un électrolyte divalent et 729 fois supérieure à celle d'un électrolyte trivalent. Cette règle permet d'expliquer le recours à l'utilisation de coagulants multivalents dans divers procédés nécessitant une étape de déstabilisation des particules colloïdales (potabilisation de l'eau et traitement d'effluents notamment).

En outre, l'existence de barrières s'opposant à l'agrégation définit deux zones de comportements cinétiques bien distincts en déstabilisation. Lorsque la concentration d'un coagulant est inférieure à la concentration critique de coagulation, l'efficacité des collisions n'est pas maximale, elle est dépendante de sa concentration ; la cinétique de formation des agrégats est lente; le régime cinétique d'agrégation est alors considéré comme limité par la réaction d'accrochage des particules et appelé régime RLA (Reaction Limited Aggregation). Lorsque la concentration en électrolyte est égale ou supérieure à la CCC, l'efficacité des collisions est maximale et devient indépendante de la concentration en électrolyte ; le régime cinétique rapide d'agrégation est appelé régime DLA (Diffusion Limited Aggregation) car la cinétique de formation des agrégats est contrôlée par la diffusion des particules déstabilisées.

A.3 Fréquence des collisions

On a donc vu que la déstabilisation de particules colloïdales est intimement liée à la nature et à la concentration du coagulant au sein de la solution. Mais la formation et la croissance d'un agrégat ne dépendent pas seulement de l'efficacité des collisions entre particules mais aussi de la fréquence de ces collisions. Naturellement, cette fréquence est d'autant plus importante que la concentration en particules au sein de la solution est élevée. Les travaux fondateurs de Smoluchowski (1917) dans ce domaine ont permis de relier le nombre de collisions J_{ij} entre deux particules i et j suivant leur concentration n_i et n_j en solution :

$$J_{ij} = k_{ij}n_i n_j \quad (III.2)$$

Le terme k_{ij} est une constante de second ordre reliée à la fréquence de collisions des particules i et j et dépend essentiellement des mécanismes de transport de ces particules au sein de la solution. Bien que théoriquement non totalement fondé, il est généralement considéré que la fréquence de collisions entre particules est totalement indépendante des interactions colloïdales entre particules et ne dépend que de leurs mécanismes de transport [Elimelech et al (1995)]. On distinguera en pratique deux principaux mécanismes agissant lors de la coagulation lorsqu'il n'y a pas de phénomènes de sédimentation au cours de l'opération : la coagulation péricinétique résultant de la diffusion brownienne des particules et la coagulation orthocinétique résultant du déplacement du liquide contenant les particules.

La coagulation péricinétique résulte du mouvement aléatoire des particules primaires dans la solution, mouvement contrôlé par leur diffusion. Le coefficient de diffusion D_i d'une particule i est donné par la loi de Stokes-Einstein dans le cas de particules sphériques :

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_i} \quad (III.3)$$

Smoluchowski déduit à partir de ce coefficient de diffusion une expression du terme k_{ij} associé à la fréquence de collisions de particules de taille r_i et r_j :

$$k_{ij} = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j} \Rightarrow k_{ii} = \frac{8k_B T}{3\mu} \quad (III.4)$$

L'intégration de ce terme dans le calcul du nombre de collisions permet par la suite de déterminer une cinétique de croissance des agrégats par collisions successives des particules en solution. k_{ii} est défini pour des particules de même taille ; il est équivalent au terme général k_{ij} associé à la fréquence de collisions de particules i et j lorsque les particules diffèrent en taille d'un facteur 2 au maximum.

La coagulation est dite orthocinétique lorsque la fréquence de collisions entre particules résulte principalement du mouvement du liquide dans le réacteur de coagulation. En première approximation, lorsque le régime d'agitation hydrodynamique est laminaire, la fréquence de collisions entre deux particules i et j est alors définie suivant l'expression :

$$k_{ij} = \frac{4}{3} G (r_i + r_j)^3 \Rightarrow k_{ii} = \frac{32}{3} G r_i^3 \quad (\text{III.5})$$

r_i et r_j sont les rayons respectifs des particules i et j et G est le taux de cisaillement (s^{-1}) agissant dans la solution agitée. Ce taux de cisaillement (ou gradient de vitesse moyen) est directement relié à la vitesse d'agitation imposée en coagulation pour augmenter la fréquence de collisions des particules. Cette relation est donnée par Camp et al (1943) :

$$G = \sqrt{\frac{P_d}{\mu V}} \quad (\text{III.6})$$

μV est le produit de la viscosité dynamique μ (Pa.s) et du volume V (m^3) de la solution dans le réacteur de coagulation. P_d ($kg.m^2.s^{-3}$) est la puissance dissipée dans le réacteur par agitation mécanique ; elle reliée à la vitesse d'agitation ou fréquence de rotation N_r (s^{-1}) de la pale d'agitation de diamètre d (m) et la masse volumique ρ_{liq} ($kg.m^{-3}$) de la solution agitée suivant l'expression :

$$P_d = N_p \rho_{liq} N_r^3 d^5 \quad (\text{III.7})$$

N_p est un nombre de puissance (adimensionnel) dépendant du régime d'agitation hydrodynamique ; il est déterminé suivant la valeur du nombre adimensionnel de Reynolds (Re) en régime laminaire ; en régime turbulent, il est dépendant du modèle d'agitateur utilisé (type de pale, présence ou non de contre-pales). On peut déterminer sa valeur suivant les abaques développées par Nagata (1975).

Pour pouvoir estimer la cinétique des collisions agissant lors de la formation d'un agrégat, il faut donc examiner l'influence des mécanismes de transport des particules au sein de la solution et déterminer la prédominance de l'un de ces mécanismes lors de la coagulation. En comparant l'énergie dissipée de manière visqueuse sous l'effet des interactions hydrodynamiques et l'énergie dissipée de manière diffusive par le mouvement brownien des particules, on peut évaluer cette prédominance. La comparaison des énergies dissipées est définie par le nombre adimensionnel de Peclet (Pe) :

$$Pe = \frac{6\pi\mu G r_i^3}{k_B T} = \frac{3\pi}{2} \frac{k_{ii(\text{orthocinétique})}}{k_{ii(\text{péricinétique})}} \quad (\text{III.8})$$

Lorsque la valeur du nombre de Peclet est nettement inférieure à 1, la fréquence de collisions des particules est essentiellement contrôlée par leur diffusion en solution ; la coagulation est donc principalement péricinétique. A l'inverse, lorsque le nombre de Peclet est très grand devant 1, la coagulation est principalement orthocinétique ; la formation des agrégats est essentiellement contrôlée par l'agitation hydrodynamique. On remarque alors que plus la taille des particules ou agrégats susceptibles de se rencontrer est importante, plus l'influence du mouvement du fluide s'accroît. Du point de vue expérimental, suivant la gamme des vitesses d'agitation couramment utilisées lors de la coagulation, la croissance des agrégats jusqu'à une taille inférieure ou égale au micromètre est essentiellement contrôlée par la diffusion brownienne des particules agrégées. En début d'expérience de coagulation, lorsque la formation d'agrégat est uniquement reliée aux collisions de particules primaires colloïdales, c'est donc essentiellement ce mécanisme de transport qui domine. Lorsque les agrégats formés atteignent ou dépassent une taille de 1 micromètre, il faut alors tenir compte de l'agitation imposée pour estimer la cinétique de croissance des agrégats formés.

A.4 Déstabilisation : limitations de l'approche théorique

On a donc abordé d'un point de vue thermodynamique et cinétique les principes de la déstabilisation de particules colloïdales en présence d'un agent coagulant menant à la formation et à la croissance d'un agrégat en suspension. Si cette approche théorique permet de mettre en lumière les paramètres influents en coagulation (concentration, valence du coagulant, vitesse d'agitation) elle ne doit pas être considérée comme une loi générale et prédictive du comportement en coagulation. Suivant les propriétés physico-chimiques particulières des composés impliqués dans un processus de coagulation, le comportement de ces systèmes peut en effet grandement dévier par rapport au comportement attendu sur la base théorique développée précédemment. On s'intéresse ici aux limitations de la théorie DLVO qui ne prend pas en compte l'influence de forces additionnelles répulsives ou attractives, dont la portée s'établit à plus ou moins grande distance de la surface des particules colloïdales. On présente quelques une de ces forces regroupées sous l'appellation de forces non-DLVO et qui ont une origine électronique, ou structurale.

Les forces répulsives dites de Born ont pour origine les fortes répulsions interatomiques entre atomes dont les couches électroniques s'interpénètrent. Néanmoins, ces forces répulsives agissent à très courte distance de la surface d'une particule, typiquement 0,3 nm dans un milieu aqueux en présence d'ions hydratés. Leur influence est alors négligeable lors de la déstabilisation de particules colloïdales en présence d'un coagulant.

Les forces d'origine structurales décrivent les phénomènes d'interactions entre des particules ou espèces chargées avec le solvant et/ou le coagulant. On distingue les forces

attractives hydrophobes et les forces répulsives d'hydratation liées à l'état de surface de la particule. La nature du coagulant peut elle aussi favoriser la déstabilisation (floculation par pontage par exemple) ou la défavoriser (stabilisation stérique).

En l'absence de sites polaires, ioniques ou de liaisons hydrogène à l'interface eau / particule (ou molécule), la surface d'une particule (ou molécule) est dite hydrophobe. Les molécules d'eau voisines d'une surface ou d'une molécule apolaire se réarrangent de manière à ne pas perdre de liaisons H. Le contact reste néanmoins défavorable, à cause de la perte d'entropie orientationnelle de ces molécules. Ce terme entropique est à l'origine d'une interaction attractive entre molécules ou particules apolaires, car leur agrégation réduit leur aire de contact avec l'eau, et donc la perte d'entropie de l'eau vicinale. Cette interaction attractive est susceptible d'agir jusqu'à une distance de 80 nanomètres [Elimelech et al (1995)].

L'origine des forces répulsives d'hydratation peut être définie comme l'inverse des forces attractives hydrophobes. Par analogie avec les espèces ioniques, les surfaces particulières portant des sites polaires ou des groupes ioniques peuvent présenter un caractère très hydrophile. Cette affinité pour l'eau engendre la formation d'une couche structurée de molécules d'eau proche de la surface des particules. La création de liaisons hydrogènes reliant les molécules d'eau aux sites polaires ou ioniques en surface des particules engendre l'apparition d'une force répulsive d'hydratation s'ajoutant aux répulsions électrostatiques pour empêcher le rapprochement d'une particule ou d'une espèce chargée de la surface d'une particule référence. L'intensité de ces forces dépend du degré d'hydratation (ou affinité pour l'eau) des contre-ions dans la double couche électrique de la particule [Allen et al (1969), Depasse et al (1970)].

Le phénomène de floculation par pontage peut être expérimentalement observé lorsque le coagulant (typiquement un polymère et/ou un polyélectrolyte) est de taille suffisante pour comprimer la double couche électrique en plusieurs endroits d'une même particule, voire agir sur plusieurs particules en même temps par un phénomène de pontage de particules, favorisant ainsi leur déstabilisation.

Le phénomène de stabilisation stérique peut être expérimentalement observé avec le même type de coagulants (polymère et/ou polyélectrolyte) lorsque ceux-ci s'adsorbent à la surface des particules de manière à les recouvrir entièrement. L'environnement proche de la surface d'une particule peut alors être entièrement occupé par des chaînes de polymères hydrophiles qui génèrent une force répulsive d'hydratation.

La liste de forces d'interaction répulsives ou attractives qualifiées de « non DLVO » présentées dans cette étude n'est pas exhaustive. Le but était ici de décrire quelques propriétés physico-chimiques particulières de particules colloïdales et/ou de coagulants pouvant largement influencer le phénomène de déstabilisation.

III.B Matériel : dispersions colloïdales de silice et coagulants

B.1 Dispersions colloïdales de silice

Les deux sols utilisés dans cette étude expérimentale sont des dispersions colloïdales de silice nommées Ludox[®] HS40 et Klebosol[®] 30N50PHN. Ces dispersions sont respectivement fabriquées par Grace-Davison et Clariant et se présentent sous la forme d'un liquide de particules de sphères dures et monodisperses et de taille nanométrique. Le choix de ces particules modèles, outre le fait qu'elles soient de taille comparable aux particules en suspension contenues dans une eau de surface, est lié à la possibilité qu'elles offrent d'être étudiées par diffusion de neutrons aux petits angles à l'état de dispersion simple comme à l'état de dispersion agrégée.

1.1 Méthodes de synthèse des dispersions de silice

La silice Ludox est synthétisée en phase aqueuse par précipitation de silicate de sodium SiO^-Na^+ par de l'acide nitrique HNO_3 . Elle est obtenue sous forme d'une dispersion aqueuse alcaline de particules sphériques et relativement monodisperses, de taille nanométrique et de masse volumique de l'ordre de $2200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; son pH varie typiquement entre 9,5 et 10,0. La dispersion de Ludox HS40 est concentrée en particules de silice à 40% en masse. Pour une description complète du protocole de synthèse de silices obtenues par précipitation, on peut se référer aux travaux de Iler (1979).

La silice Klebosol est obtenue en phase aqueuse alcaline par hydrolyse du tetraethoxysilane (TEOS) contenant des précurseurs organométalliques $\text{SiO}-\text{C}_2\text{H}_5$ selon la méthode de synthèse dite de Stöber [Stöber et al (1968), Green et al (2003)]. La synthèse de cette silice est catalysée par la présence d'ammoniac en solution. Elle est obtenue sous forme d'une dispersion aqueuse ammoniacale de particules sphériques, relativement monodisperses, de taille nanométrique et de masse volumique de l'ordre de $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Son pH varie typiquement entre 9,8 et 10,3. La dispersion de Klebosol 30N50PHN est concentrée en particules de silice à 30% en masse.

1.2 Etat de surface des particules

Suivant la valeur du pH, la surface des particules colloïdales de silice porte des sites de nature et de charges électriques différentes. L'analyse des courbes de potentiel zêta (noté aussi ζ (mV)) mesuré sur les dispersions de silice (voir figure 2) révèle que la charge des surfaces est négative à pH basique puis se rapproche de 0 lorsque le pH diminue. Elle est quasiment nulle pour un pH proche de 2.

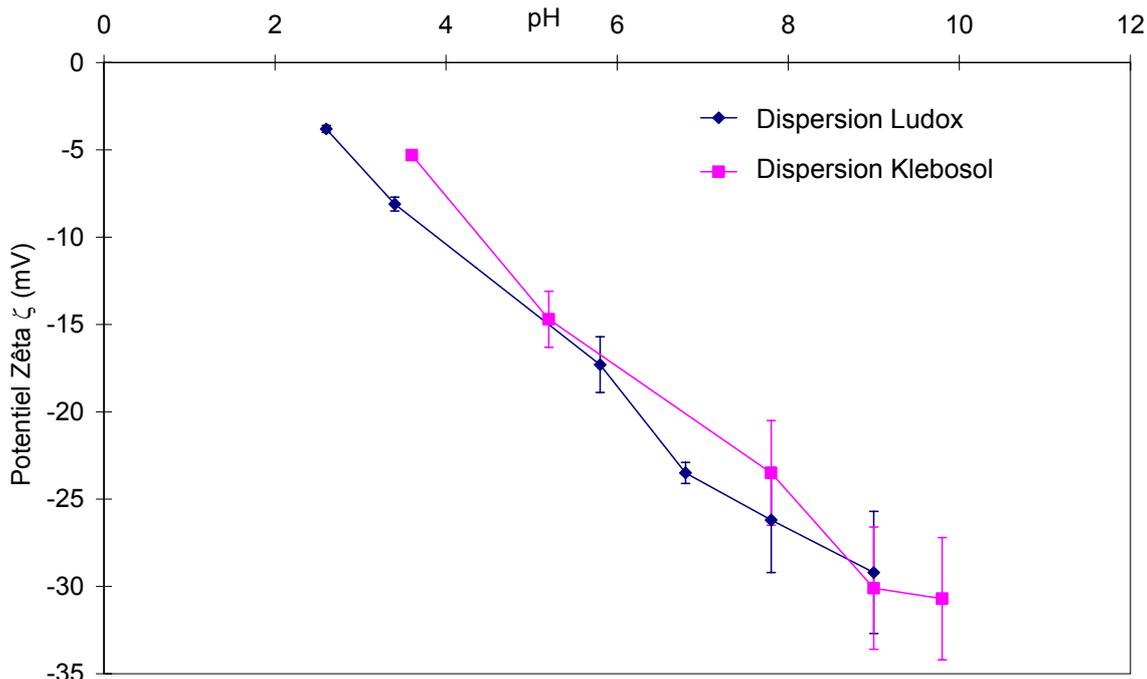


Figure 2 : potentiel zêta des dispersions colloïdales de Ludox et Klebosol en fonction du pH

A pH basique, la surface des particules de silice Ludox porte principalement des groupes ionisés SiO^- , ainsi que des paires d'ions silicates $\text{SiO}^- \text{Na}^+$. Si le pH est inférieur à 11, des sites de surfaces sont aussi occupés par des groupes neutres silanols SiOH . Lorsque le pH diminue, le nombre de groupes ionisés SiO^- occupant les sites de surface diminue au profit des groupes neutres Si-OH . Lorsque le pH est égal à 2, les sites de surface sont entièrement occupés par ces groupes neutres silanols. La dispersion est alors électriquement neutre (potentiel zêta = 0 mV). Ce point est défini comme le point isoélectrique de la silice. Pour une valeur de pH inférieure à 2, la silice est chargée positivement car quelques groupes silanols sont protonés pour former des groupes SiOH_2^+ [Illekti (2000)].

L'évolution de la charge de surface des particules de Klebosol en fonction du pH est proche du comportement observé avec la silice Ludox [Luna-Xavier et al (2002)]. A pH basique, une partie des sites de surface est occupée par des groupes ionisés SiO^- , ainsi que par des paires d'ions. Mais contrairement à la silice Ludox, les contre-ions présents ne sont plus des cations Na^+ mais des cations NH_4^+ . La partie restante des sites est occupée par des groupes neutres silanols SiOH et organométalliques $\text{Si-C}_2\text{H}_5$ non hydrolysés et peu sensibles au pH. Lorsque le pH diminue, le nombre de sites portant des groupes neutres SiOH augmente; la silice Klebosol présente un point isoélectrique identique à la silice Ludox, à pH 2. Pour une valeur de pH inférieure à 2, la silice est chargée positivement car quelques groupes silanols sont protonés pour former des groupes SiOH_2^+ .

1.3 Stabilité en phase aqueuse

- Concentration

Les dispersions de silice ont été préparées par dilution à partir des dispersions mères de manière à former des dispersions agrégées de concentration en particules égale à 1% en masse. Cette concentration a été choisie car elle est représentative des concentrations usuelles en matière colloïdale présente dans une eau à traiter. Toutefois, cette dilution entraîne au bout de quelques jours une augmentation de la viscosité de la solution, suggérant ainsi une altération des propriétés de stabilité de la silice. Afin d'éviter un phénomène d'agrégation non contrôlé, la concentration des dispersions a donc été ajustée par dilution juste avant les expériences de déstabilisation.

- Effet du pH

Comme on l'a vu précédemment (paragraphe B.1.2), l'état de surface des particules de silice est largement modifié suivant le pH de la silice. Les propriétés de stabilité de la silice synthétisée par précipitation ont été étudiées par Iler (1979).

Lorsque le pH est supérieur à 11, la silice Ludox est totalement dissoute et se présente sous forme de silicates de sodium libres en solution. Entre pH 11 et 7, la dispersion reste relativement stable ; cette stabilité est reliée aux répulsions électrostatiques entre particules, répulsions dues au recouvrement des nuages ioniques formés par les contre-ions Na^+ dans la double couche électrique. Entre pH 4 et 6, les répulsions électrostatiques entre particules sont affaiblies en raison de la diminution du nombre de groupes ionisés SiO^- occupant les sites de surface. Les particules peuvent alors se rapprocher suffisamment pour que des réactions entre groupes de surface SiOH et SiO^- provoquent la précipitation de la silice suivant la réaction :



Les groupes de surface forment des ponts chimiques irréversibles de siloxanes SiOSi entre les particules, conduisant à la précipitation totale de la silice. En dessous de pH 3 et bien que l'on se trouve approximativement au point isoélectrique de la silice (voir figure 2), les surfaces des particules deviennent peu réactives car elles portent exclusivement des groupes silanols SiOH . La réaction entre deux groupes silanols est en effet moins favorable que la réaction entre un groupe SiO^- qui est un bon nucléophile et SiOH [Depasse et al (1970)].

Ces informations mettent en évidence le comportement spécifique de la silice Ludox du à son fort degré d'hydratation. Ses propriétés de stabilité sont reliées aux fortes interactions entre le solvant et la surface des particules (au point isoélectrique) puis aux phénomènes d'échanges entre le contre-ion cationique Na^+ et le proton H^+ sur les sites SiO^- lorsque le pH augmente, comme l'ont observé Allen et Matijevic (1969).

On ne trouve que très peu de données publiées dans la littérature sur les propriétés spécifiques de stabilité de la silice Klebosol. Suivant les informations fournies par le fabricant [Clariant (1999)], cette silice présente le même caractère instable que la silice Ludox entre pH 4 et 7. A pH supérieur, elle est stabilisée par la présence de contre-ions NH_4^+ et présente une charge électrique globale négative, comparable à celle de la silice Ludox.

Sur la base des informations obtenues, on a donc choisi de travailler avec une dispersion de Ludox et de Klebosol à pH 8. En effet, à cette valeur de pH, la silice est chargée négativement et suffisamment stable pour éviter tout phénomène de précipitation spontanée avant ajout d'un coagulant cationique.

1.4 Taille des particules

La taille des particules primaires de silice Ludox et Klebosol a été déterminée par des mesures effectuées en diffusion de neutrons aux petits angles (cf. chapitre II et voir la figure 3). A l'aide des modèles de particules sphériques, polydisperses et sans interaction on détermine le diamètre moyen de giration de ces particules que l'on notera d_p dans la suite de cette étude. Il est obtenu en effectuant une moyenne en z de la taille des particules.

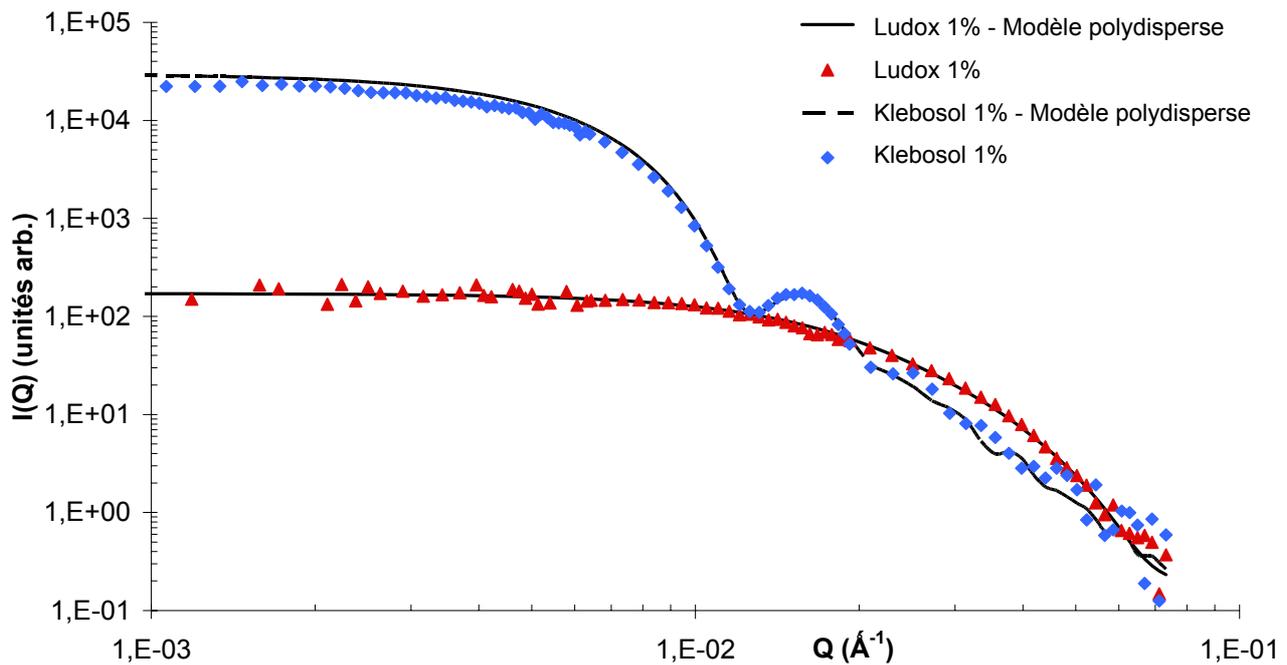


Figure 3 : Spectres $I(Q)$ et modèles polydisperses des dispersions Ludox et Klebosol (1%, pH 8)

Les diamètres calculés pour les particules de silice sont de 24 nanomètres dans les dispersions de Ludox et de 72 nanomètres dans les dispersions de Klebosol.

B.2 Coagulants

Deux coagulants cationiques ont été utilisés pour former des agrégats avec les dispersions colloïdales de silice. Le premier coagulant est un sel de calcium présentant un cation divalent Ca^{2+} . Ce cation est obtenu par préparation d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 . Le pH final de la solution est environ égal à 6.

Le deuxième coagulant est un sel d'aluminium obtenu à partir d'une solution de chlorure d'aluminium AlCl_3 . Cette solution est hydrolysée durant 5 heures par ajout goutte à goutte d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH . Le rapport d'hydrolyse (rapport OH/Al) est fixé à 2,2. Dans ces conditions, le cation trivalent Al^{3+} réagit avec l'anion OH^- pour former des polycations d'aluminium [Lartiges et al (1997)]. L'espèce dominante est un polycation contenant 7 charges et nommé Al_{13} dont la formule exacte est $[\text{Al}_{13}\text{O}_4\text{OH}_{24}]^{7+}$. Après 24 heures de repos nécessaires à l'équilibre de la réaction, la solution de coagulant peut être utilisée pour les expériences de déstabilisation. Le pH final de la solution est compris entre 4,0 et 4,5.

Naturellement, pour éviter tout problème de contamination des solutions, la préparation des solutions de coagulants a été renouvelée régulièrement au cours des expériences.

III.C Formation des agrégats et caractérisation de leurs propriétés

C.1 Dispositif et protocole expérimental de formation des agrégats

Les expériences de coagulation ont été réalisées dans un réacteur de type pale-bécher appelé communément « jar-test » comprenant :

- un bécher d'une capacité volumique totale de 1 litre,
- une pale d'agitation rectangulaire dont la hauteur est réglée à 1/3 de la hauteur totale de la solution à coaguler,
- Un moteur d'agitation relié à la pale, permettant d'obtenir des vitesses d'agitation maximales de 300 tours par minute.

A partir de la dispersion mère de silice colloïdale, on prépare par dilution une dispersion de silice concentrée à 2% en masse. Le pH de la dispersion, initialement compris entre 9,7 et 10,3 suivant la nature de la silice (Klebosol ou Ludox), est ensuite ajusté sous agitation à pH 8 par addition d'acide chlorhydrique concentré à 0,1 mol.l⁻¹. La concentration massique de la silice préparée est déterminée avec précision par analyse thermogravimétrique après ajustement du pH. Le volume total de la dispersion de silice dans le réacteur jar-test est de 250 ml. Immédiatement après ajout de 250 ml d'une solution de coagulant, le mélange est placé sous agitation. Le protocole expérimental de coagulation est présenté dans la figure suivante :

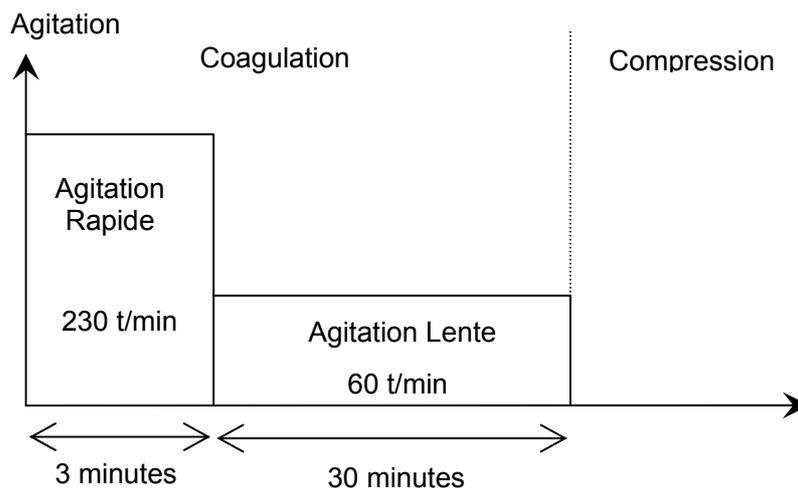


Figure 4 : protocole expérimental de coagulation des dispersions de silice

Le temps initial de l'expérience correspond à l'addition de coagulant dans la dispersion de silice. Le mélange est ensuite fortement agité durant 3 minutes. Cette phase d'agitation assure une homogénéisation rapide de la solution et favorise la probabilité de contacts entre les particules déstabilisées. Cette phase d'agitation rapide est suivie d'une phase d'agitation beaucoup plus lente et plus longue destinée à favoriser la croissance des agrégats formés. Cette procédure de mélange est normalisée et les valeurs de vitesses choisies s'inscrivent dans la gamme des vitesses couramment utilisées pour ce type d'expérience de déstabilisation.

Après arrêt de l'agitation, la dispersion agrégée est récupérée, placée dans une cellule de compression (cellule de filtration ou d'œdométrie) puis immédiatement comprimée par filtration.

C.2 Influence des mécanismes de transport sur la formation des agrégats

Comme on l'a vu précédemment (paragraphe A.1.3), suivant la taille des agrégats en suspension et la vitesse d'agitation, le cisaillement imposé en coagulation peut influencer les propriétés des agrégats à travers leur cinétique de formation. Dans les conditions opératoires fixées lors des expériences de coagulation, on cherche donc à évaluer cette influence suivant la taille des agrégats formés. Avec des vitesses d'agitation de 230 et 60 tours/minute, les taux de cisaillement imposés sont respectivement de 300 et 50 s^{-1} . En fixant le nombre de Peclet égal à 1 (équation III.8), on peut évaluer l'échelle de taille des objets formés sous la seule influence de la diffusion brownienne des particules ($Pe < 1$) et l'échelle de taille à partir de laquelle les objets formés subissent l'influence du cisaillement imposé ($Pe > 1$). A vitesse d'agitation rapide, le nombre de Peclet est égal à 1 pour des objets ayant un diamètre égal à 180 nanomètres. Lorsque la vitesse d'agitation est plus lente, ce nombre est égal à 1 pour des objets de diamètre égal à 330 nanomètres. La déstabilisation des particules de silice est donc soumise en début d'expérience au régime de coagulation péricinétique ; lors de la phase de croissance des agrégats, le régime de coagulation orthocinétique n'est plus négligeable ; le cisaillement imposé pourrait alors influencer les propriétés de taille et de structure des agrégats formés.

C.3 Stabilité des agrégats formés : mesure du potentiel zêta

Après l'étape de coagulation, les propriétés de stabilité des agrégats en solution ont été examinées par mesure du potentiel zêta des particules agrégées. Expérimentalement, la mesure du potentiel zêta est obtenue indirectement par la mesure de la mobilité électrophorétique μ_E ($m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$) de particules chargées soumises à l'application d'un champ électrique. Ces mesures ont été réalisées avec un zêta-sizer 4 (Malvern). Des informations plus détaillées sur la méthode expérimentale de mesure de ce potentiel sont données dans l'annexe 2 de cette étude.

Ces mesures ont été réalisées avec des dispersions de silice agrégées. Pour chaque type d'agrégats formés, plusieurs essais d'agrégation ont été réalisés en faisant varier la concentration de coagulant d'une expérience à l'autre. L'objectif poursuivi lors de l'analyse des résultats obtenus est de fournir des éléments d'information pour améliorer :

- le choix de la concentration optimale en coagulant. Ce choix sera discuté pour les quatre types d'agrégats formés à partir des coagulants $CaCl_2$ et Al_{13} et des dispersions colloïdales de silices Ludox et Klebosol,
- la description, la compréhension des différents mécanismes de déstabilisation étudiés dans le cadre de nos recherches.

C.4 Evolution des agrégats formés : analyse par mesure de granulométrie

Quelques mesures ponctuelles de la taille des agrégats formés après coagulation ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern). Elles nous ont principalement renseigné sur l'ordre de grandeur de la taille des agrégats formés dans la mesure où ce type d'instrument donne difficilement accès à des mesures quantitatives de la taille dans le cas des agrégats.

En effet, les informations obtenues par les mesures d'intensité de lumière diffusée par des objets en fonction de l'angle de diffusion du rayonnement sont traitées suivant la théorie développée par Mie [Elimelech et al (1995)] pour déterminer la taille de ces objets. Cette théorie donne la distribution angulaire complète de l'intensité diffusée par un objet en fonction de son indice de réfraction, de sa taille et de la longueur d'onde de la lumière utilisée lors de la mesure. Mais elle considère que l'objet diffuseur est parfaitement homogène et sphérique. Ces hypothèses limitent le recours à cette technique pour la caractérisation d'objets de forme aussi complexe que les agrégats.

Dans le cadre de cette étude, cette technique nous a principalement permis de suivre l'effet du temps sur l'ordre de grandeur de la taille des agrégats. En effet, comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, la durée des expériences de filtration est extrêmement variable (de

quelques minutes à plusieurs jours) suivant la nature des agrégats formés, le processus de compression utilisé (compression en cellule de filtration ou cellule d'œdométrie) et la pression appliquée. Il est alors primordial de déterminer si les agrégats formés sont susceptibles de se restructurer indépendamment des contraintes qu'ils subissent en filtration (grossissement, mûrissement des contacts entre particules au sein de l'agrégat etc..). Le suivi de la taille d'un agrégat en fonction de son âge permet alors d'apporter quelques éléments d'informations concernant ces phénomènes de restructuration. Ce suivi a été assuré pour chaque type d'agrégats formés selon la durée des expériences de compression de ces systèmes, c'est-à-dire selon le temps de séjour des dispersions agrégées dans la cellule de compression.

C.5 Propriétés structurales des agrégats formés : analyse par DPAN

Comme cela a été développé au cours du chapitre II, les investigations menées sur les propriétés structurelles des agrégats formés ont été réalisées par diffusion de neutrons aux petits angles. Ces propriétés seront analysées à l'aide des spectres $S(Q)$ obtenus avec des dispersions agrégées de chaque type d'agrégats de silice formés.

III.D Propriétés de structure des agrégats de sols de silice

D.1 Agrégats de Ludox/ Al_{13}

1.1 Mécanisme de déstabilisation

Le mécanisme de déstabilisation mis en jeu par l'action du polycation Al_{13} sur la silice est un mécanisme de compensation de charges. Le polycation s'adsorbe en effet sur les sites de surface SiO^- pour compenser leur charge négative. Si la dose de coagulant ajoutée n'est pas trop importante, le polycation ne s'adsorbe pas uniformément sur toute la surface de la particule. Il reste donc des zones de surface chargées négativement. Les particules présentant des surfaces de charge opposée peuvent donc rentrer en contact, entraînant la formation de l'agrégat par neutralisation des surfaces de charge opposée. Ce mécanisme a été développé dans les travaux de Grégory (1973) sur la floculation de particules chargées par des polymères de charge opposée.

En outre, par déplacement des contre-ions présents dans la double couche électrique, le polycation entraîne la diminution des répulsions électrostatiques issues du recouvrement des nuages ioniques présents initialement autour de la surface des particules. Ces particules sont alors susceptibles de s'approcher à une distance suffisante pour être déstabilisées sous l'effet dominant des forces attractives de Van der Waals.

La caractéristique principale d'un mécanisme de déstabilisation par compensation de charges est de présenter une concentration-seuil en coagulant pour laquelle toutes les charges sont compensées, annulant le potentiel électrique de la dispersion. Au-delà de ce seuil, on observe théoriquement une redispersion des particules en solution causée par un renversement de charge au sein de cette solution. Ce renversement est relié aux forces de répulsions stériques qui apparaissent lorsque le recouvrement des particules par le polyélectrolyte est trop important. La charge de surface des particules s'inverse, elles deviennent à nouveau répulsives et se redispersent au sein de la solution. Pour obtenir la concentration optimale du coagulant Al_{13} , il faut donc théoriquement se placer au point isoélectrique de la dispersion agrégée.

Expérimentalement, différentes concentrations en Al_{13} ont été testées pour la déstabilisation de la silice Ludox concentrée à 1%. Les mesures de potentiel zêta de dispersions obtenues juste après l'agrégation sont donnés dans la figure 5 :

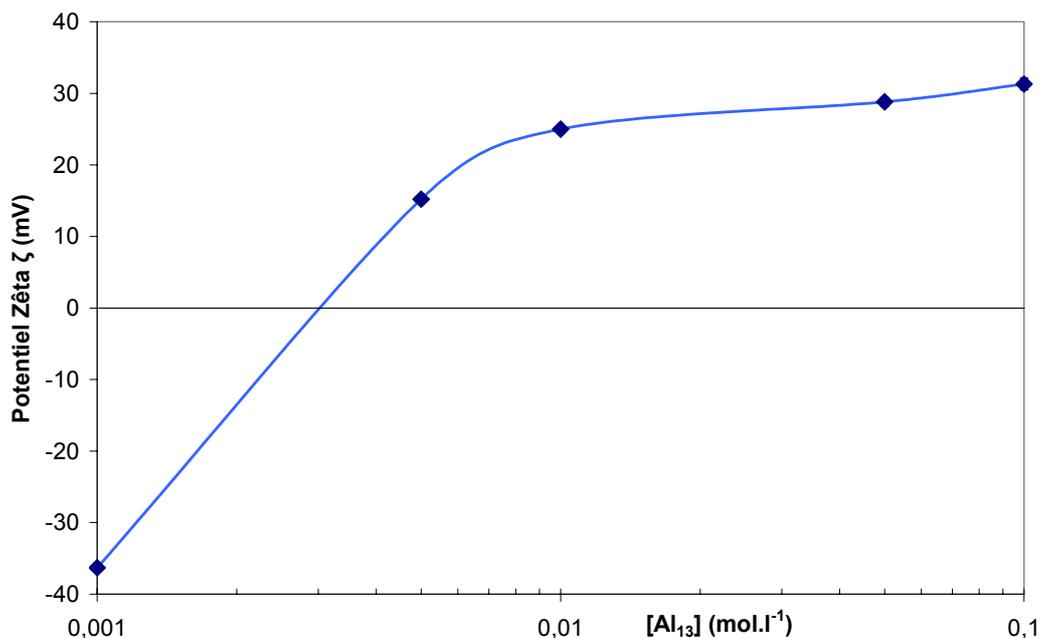


Figure 5 : Potentiel zêta d'une dispersion d'agrégats de silice Ludox en fonction de la concentration en Al₁₃

Les résultats obtenus indiquent qu'avec une concentration en Al₁₃ inférieure à $3 \cdot 10^{-3}$ M, la dose de coagulant présent dans la dispersion est insuffisante pour compenser la charge électrique globale des particules de silice. Au point isoélectrique, tous les contre-ions Na⁺ présents à l'origine ont été déplacés ; les particules peuvent s'agréger par neutralisation des charges de surface et sous l'effet des forces attractives de Van der Waals. Pour une concentration supérieure à $3 \cdot 10^{-3}$ M, la charge globale des particules est renversée par un excès de coagulant en solution et doit théoriquement engendrer une restabilisation des particules en solution.

De manière surprenante, on n'observe pas, avec le système Ludox/Al₁₃ ce phénomène de redispersion des particules alors même que la suspension présente un potentiel zêta fortement positif. Cette spécificité de comportement peut être attribuée à la formation d'un précipité d'aluminosilicates issu de la réaction entre le polycation aluminium et des silicates libres présents dans la dispersion. L'influence de la présence d'aluminosilicates sur le processus de déstabilisation des colloïdes de Ludox n'est pas connue de manière précise²; sur un plan pratique, on retiendra que cette réaction de précipitation a pour effet d'élargir la fenêtre de concentration en coagulant aluminium pour la déstabilisation des particules de Ludox.

Le potentiel zêta des dispersions agrégées de Ludox/Al₁₃ n'est donc pas un critère déterminant pour le choix de la concentration optimale d'Al₁₃ lors de la déstabilisation de la silice Ludox. Notre choix s'est porté sur la concentration d'Al₁₃ égale à $5 \cdot 10^{-2}$ M ($\zeta = 28,8 \pm 0,6$ mV) car cette concentration semble suffisante pour déstabiliser entièrement les particules de silice et réagir avec la totalité des aluminosilicates en solution.

² Quelques éléments de discussion sur ce sujet seront abordés dans les conclusions de ce chapitre.

1.2 Structure des agrégats

Dans un premier temps, on s'intéresse à l'évolution au cours du temps des propriétés de taille et de structure des agrégats de Ludox/Al₁₃ formés suivant les conditions opératoires de coagulation précédemment définies. Les mesures de taille réalisées avec le granulomètre laser indiquent que les agrégats formés présentent une taille de 10 micromètres environ. Ces mesures ont été réalisées sur des agrégats dont l'âge varie de 0 à 14 jours ; elles n'ont pas révélé d'évolution de leur taille après l'étape de coagulation. En outre l'analyse en diffusion de neutrons aux petits angles des dispersions agrégées d'âge variable, compris entre 0 et 6 jours indique une invariance de la structure fractale des agrégats au cours du temps. Les spectres $I(Q)$ obtenus sur ces différentes dispersions sont en effet parfaitement confondus, comme le montre la figure 6 :

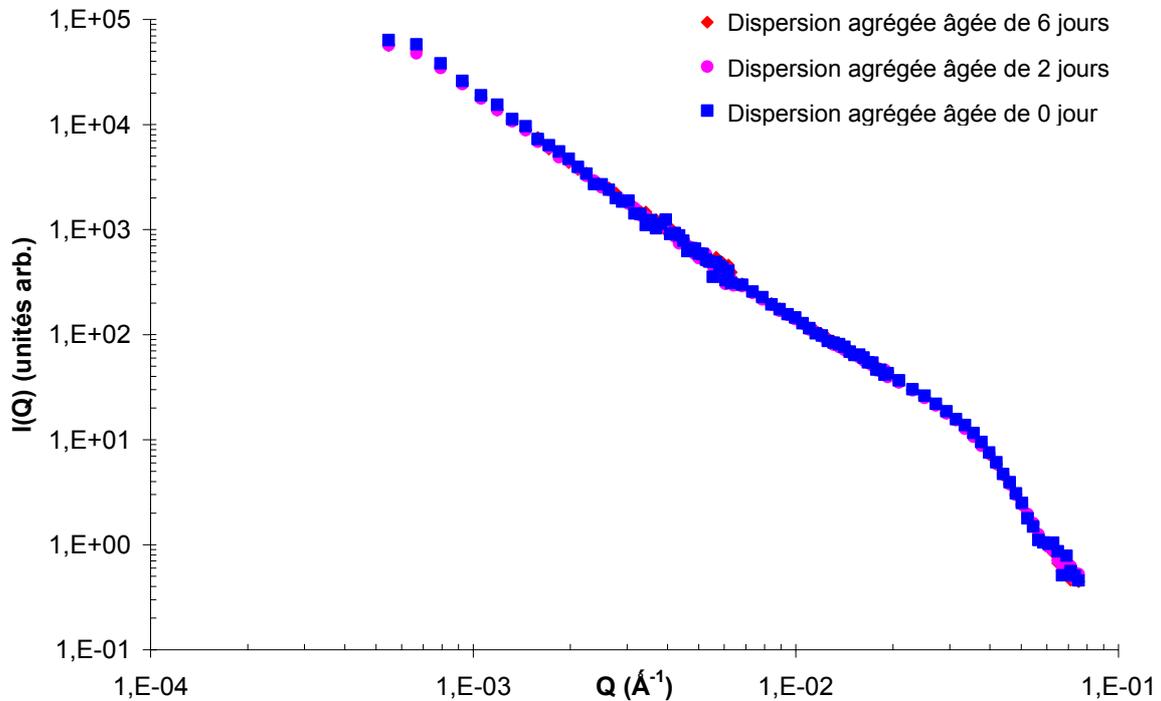


Figure 6 : Spectres $I(Q)$ de dispersions agrégées de Ludox/Al₁₃ d'âge différent.

Les propriétés de structure des agrégats de Ludox/Al₁₃ sont étudiées à l'aide du spectre de facteur de structure S(Q) obtenu avec la dispersion agrégée présenté dans la figure 7 :

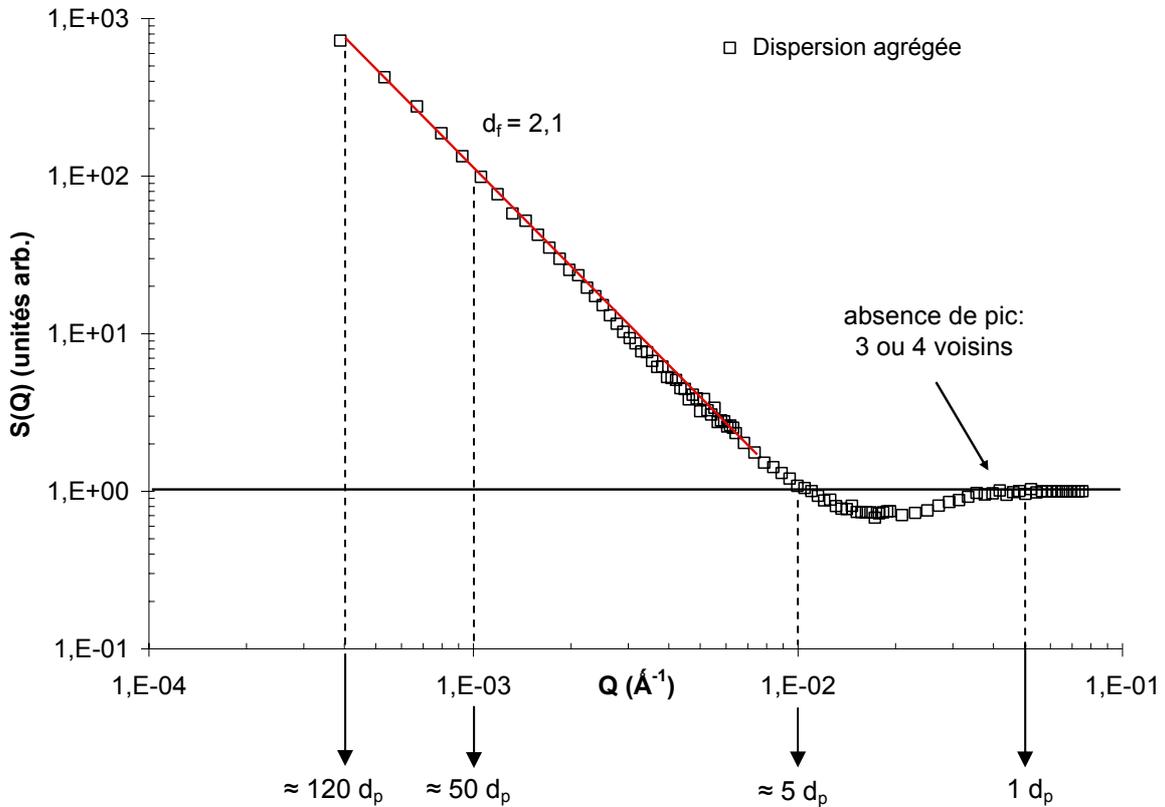


Figure 7 : Facteur de structure de la dispersion agrégée de Ludox/Al₁₃

Les fluctuations de concentration en particules sont observées pour la dispersion agrégée de Ludox/Al₁₃ dans une gamme de vecteur d'onde comprise entre $5 \cdot 10^{-2}$ et $4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Suivant la taille d'une particule de silice Ludox ($d_p = 24 \text{ nm}$), cette gamme de vecteur d'onde permet de caractériser l'organisation des particules agrégées à échelle de distance comprise entre 1 et 120 diamètres de particule primaire environ (voir figure 7).

Comme on l'a déjà vu dans le chapitre II, la remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance vers les plus petites valeurs de Q présentée par le facteur de structure de la dispersion agrégée (\square), décrit l'organisation hétérogène fractale des agrégats en suspension. La dimension fractale de ces agrégats, déterminée par la valeur de l'exposant de la pente est ici égale à 2,1. La valeur de cette dimension fractale correspond typiquement à des structures formées par agrégation de clusters d'agrégats dans un régime cinétique limité par la réaction (RLA ou RLCA) où les collisions entre particules et/ou clusters d'agrégats n'impliquent pas automatiquement leur accrochage [Meakin et al (1984), Jullien (1985)]. Ces structures sont obtenues lorsque les agrégats sont formés en régime de coagulation péricinétique donc indépendantes du cisaillement imposé par l'agitation lors de la coagulation. Les agrégats formés en Ludox/Al₁₃ semblent donc peu sensibles, à cette échelle de taille, au cisaillement imposé. En outre, on note l'absence d'un

pic d'intensité aux plus grandes valeurs de Q , qui indique qu'une particule de référence possède un nombre réduit de particules voisines, de l'ordre de 3 ou 4. Cette organisation locale peu dense de la couche de coordination est une propriété caractéristique des agrégats de structure « buissonneuse », c'est-à-dire d'agrégats présentant des dimensions fractales de l'ordre de 2 [Jullien et al (1987)].

De l'analyse du facteur de structure des suspensions agrégées de Ludox/ Al_{13} , on peut conclure que les dispersions agrégées de Ludox/ Al_{13} contiennent des agrégats de grande taille et de structure fractale buissonneuse peu sensible au cisaillement imposé lors de la coagulation.

D.2 Agrégats formés en Ludox/ $CaCl_2$

2.1 Mécanisme de déstabilisation

Le mécanisme de déstabilisation mis en jeu par l'action du cation divalent Ca^{2+} sur la silice est un mécanisme d'écrantage de charge. Le cation, en s'approchant des doubles couches électriques en surface des particules provoque leur compression, empêche leur recouvrement et supprime ainsi les répulsions ioniques entre particules. Celles-ci sont alors susceptibles de se rapprocher à une distance suffisante pour être déstabilisées sous l'effet dominant des forces attractives de Van der Waals. Toutefois, à l'inverse de la déstabilisation par un mécanisme classique de compensation de charge, un excès de coagulant ne se traduit pas par une redispersion des particules dans la solution.

Expérimentalement, différentes concentrations en CaCl_2 ont été testées pour la déstabilisation de la silice Ludox concentrée à 1%. Les mesures de potentiel zêta de dispersions obtenues après agrégation sont reportées dans la figure 8 :

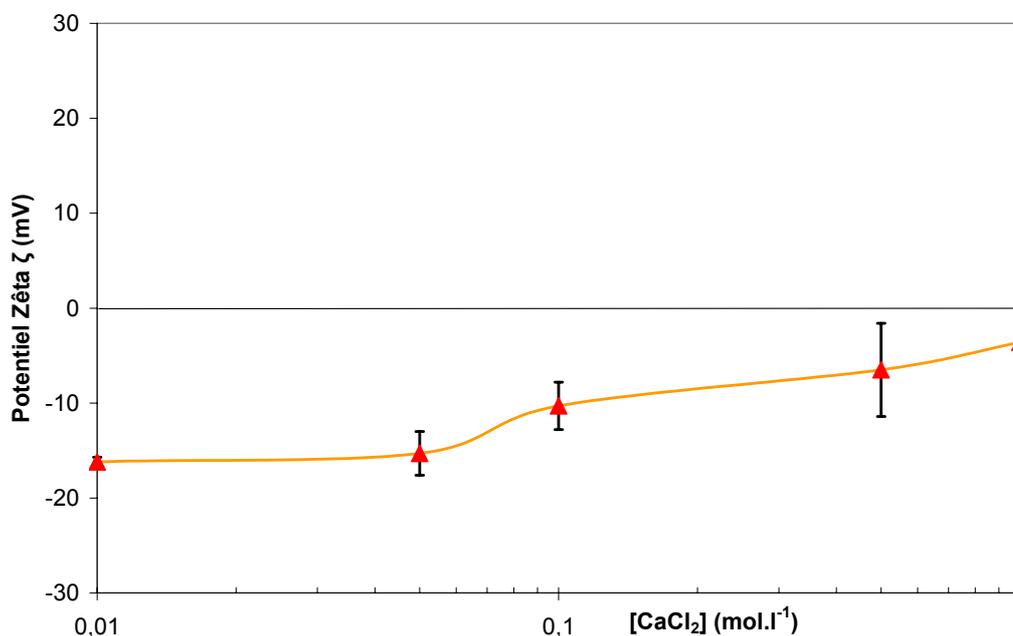


Figure 8 : Potentiel zêta d'une dispersion d'agrégats de silice Ludox en fonction de la concentration en CaCl_2

Pour les valeurs de concentration de CaCl_2 testées dans cette étude, le potentiel zêta des dispersions obtenues est toujours négatif. Sa faible diminution (en valeur absolue) suivant la concentration en CaCl_2 indique l'incapacité du cation Ca^{2+} à écranter efficacement les charges de surface des particules de silice Ludox. La dispersion agrégée n'atteint pas un point isoélectrique indiquant théoriquement la déstabilisation complète des particules colloïdales.

Pour interpréter ce phénomène non prévu par la théorie DLVO, il faut s'intéresser aux interactions spécifiques des particules de silice Ludox avec le solvant. Comme on l'a décrit précédemment (voir paragraphe B.1.3), les surfaces des particules de silice Ludox sont fortement hydratées ; la présence d'une couche d'eau structurée en surface des particules génère l'apparition de forces répulsives d'hydratation dont la portée est suffisante pour limiter l'écrantage des surfaces par un coagulant faiblement chargé. Lange et al (1989) s'intéressent à ce phénomène et indiquent que l'efficacité du cation est liée à ses capacités de déshydratation des surfaces. Le cation doit en effet remplacer les liaisons de surface formées avec les ions H^+ de l'eau pour pouvoir écranter efficacement la surface de ces particules lyophiles. Il est envisageable que le cation Ca^{2+} ne puisse s'insérer dans la couche de Stern de la silice parce que la structure de sa couche d'hydratation n'est pas compatible avec celle de la silice. En outre, la nature du contre-ion présent dans la dispersion, sa taille et son degré d'hydratation peut aussi influencer les forces répulsives d'hydratation. Les mêmes auteurs indiquent que les plus fortes répulsions sont observées lorsque les particules sont stabilisées par un contre-ion de grande taille et fortement

hydraté. Dans le cas de la silice Ludox, les particules sont stabilisées à pH basique par le contre-ion Na^+ , cation monovalent fortement hydraté. Il est donc envisageable qu'il contribue à augmenter l'intensité des forces répulsives d'hydratation autour des surfaces des particules, empêchant la compression des doubles couches électriques par le cation Ca^{2+} .

Sans pouvoir se prononcer sur la nature exacte de ces phénomènes, on remarque que quelque soit la concentration utilisée en CaCl_2 , il est impossible pour le cation Ca^{2+} de surmonter efficacement ces répulsions. A partir des résultats de cette étude, nous avons choisi de travailler avec une concentration de CaCl_2 égale à 0,1 M. La dose de coagulant est certes insuffisante pour annuler la charge électrique globale de la suspension ($\zeta = -10,3 \pm 2,5$ mV) mais en augmentant la concentration du coagulant, on n'observe pas un gain majeur en termes d'efficacité (voir figure 8).

2.2 Structure des agrégats

La taille des agrégats formés après l'étape de coagulation est trop petite pour être mesurée par le granulomètre laser. Seules, les dispersions agrégées âgées de plus de 2 jours contiennent des agrégats dont la taille supérieure au micromètre est mesurée par granulométrie. La cinétique de formation des agrégats de Ludox/ CaCl_2 est donc extrêmement lente. Cette information est confirmée par l'analyse de dispersions agrégées du même âge par diffusion de neutrons aux petits angles (voir figure 9).

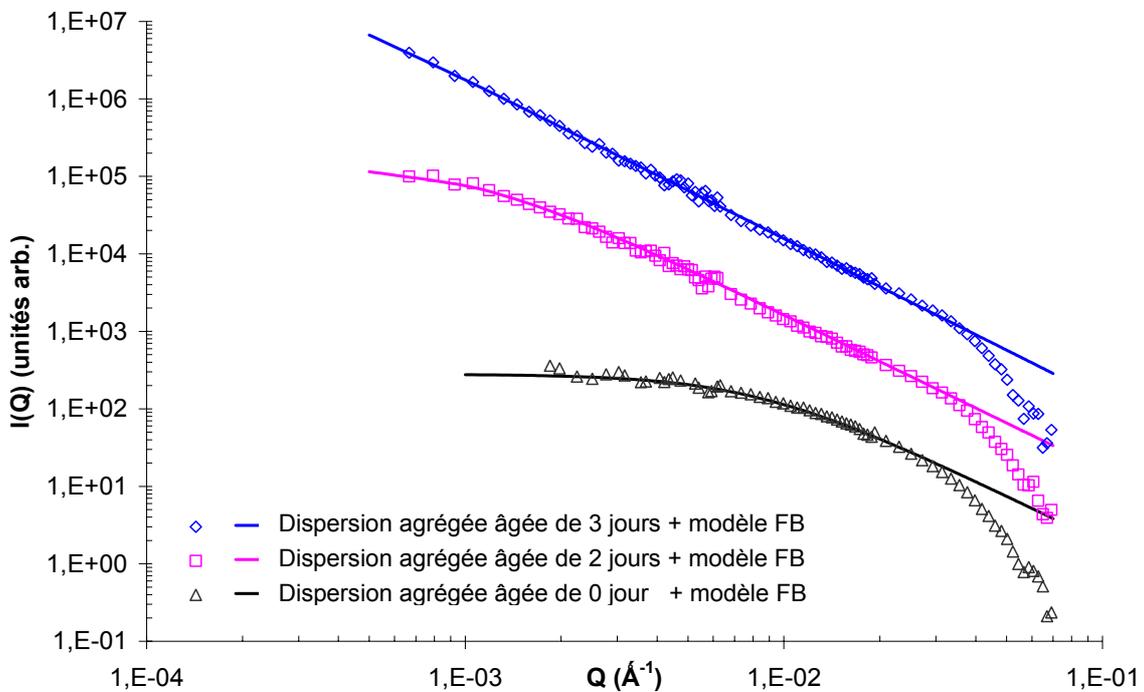


Figure 9 : Spectres $I(Q)$ de dispersions agrégées de Ludox/ CaCl_2 âgées de 0,2 et 3 jours

La figure 9 présente les spectres $I(Q)$ de dispersions d'agrégats de Ludox/ CaCl_2 âgées de 0, 2 et 3 jours. Les intensités mesurées des dispersions âgées de 2 et 3 jours ont été respectivement multipliées par un facteur 5 et 25 de manière arbitraire pour permettre la comparaison de l'ensemble des spectres obtenus avec ces trois dispersions. La dispersion agrégée âgée de 0 jour présente une distribution d'objets comparable à une dispersion diluée de particules seules sans interactions (voir chapitre II). Les agrégats formés après l'étape de coagulation se présentent donc sous forme d'objets de taille particulière. Un modèle développé suivant l'approximation de Fisher-Burford (1967) [Kalalla (1993)], noté aussi modèle FB, permet de déterminer le rayon de giration d'objets isolés lorsque leur taille est compatible avec le domaine d'observation des structures en diffusion de neutrons aux petits angles. L'intensité $I(Q)$ diffusée par ces objets est reliée à leur longueur de corrélation qui peut être assimilée au rayon de giration r_p :

$$\frac{I(Q)}{I(0)} = \left[1 + \frac{(Qr_p)^2}{(3d_f/2)} \right]^{-(d_f/2)} \quad (\text{III.10})$$

La valeur de la dimension fractale égale à 2,1 est mesurée avec la dispersion agrégée âgée de 3 jours. Le modèle est alors ajusté sur les données expérimentales des dispersions suivant la valeur du rayon de giration (voir figure 9). Le diamètre des objets présents au sein de la suspension de Ludox/ CaCl_2 âgée de 0 jour est déterminé à 42 nanomètres. Les agrégats de Ludox/ CaCl_2 se présentent donc sous forme d'un doublet de particules après arrêt de l'agitation lors de la phase de coagulation, indiquant clairement la difficulté de déstabilisation des particules de silice Ludox par addition du cation divalent de calcium. La cinétique de croissance des agrégats est extrêmement lente et se poursuit par diffusion brownienne sur plusieurs jours. Les agrégats âgés de 2 jours ont un diamètre d'environ 320 nanomètres, ils présentent ensuite une structure fractale à l'échelle microscopique et dépassent la taille micronique après 3 jours. Cependant, cette croissance se poursuit sur une période de 10 jours après le début de la coagulation. Les agrégats atteignent alors une taille maximale de l'ordre de 250 micromètres. Cette évolution continue de la taille de ces agrégats ne s'accompagne cependant pas d'une restructuration de leur organisation à échelle microscopique. Leur structure fractale présentée dans la figure 10 reste en effet inchangée lorsque ils sont âgés de plus de 2 jours.

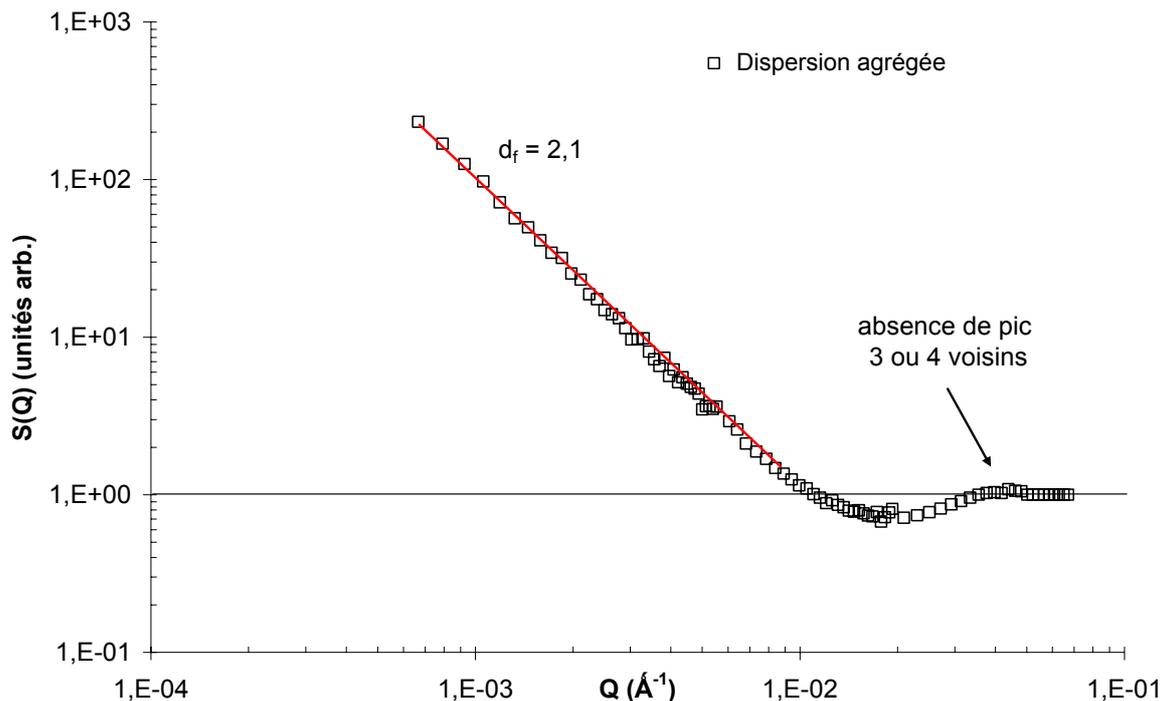


Figure 10 : Spectre $S(Q)$ d'une dispersion agrégée de Ludox/ CaCl_2

Le facteur de structure d'une dispersion d'agrégats de Ludox/ CaCl_2 âgée d'au moins 2 jours (□) est comparable au spectre $S(Q)$ de la dispersion agrégée de Ludox/ Al_{13} . Les agrégats présentent une structure fractale identique ($d_f = 2,1$) L'absence de dépression du facteur de structure et de pic d'intensité aux grandes valeurs de Q traduit la faible connectivité des particules voisines dans la structure.

Les agrégats de Ludox/ CaCl_2 présentent donc une organisation fractale typique des structures agrégées formées en régime d'agrégation RLA (ou RLCA). Mais, à la différence des agrégats formés en présence d' Al_{13} , la probabilité d'accrochage des particules lors des collisions provoquées par l'agitation brownienne est très faible, ce qui explique la cinétique de formation extrêmement lente de ces agrégats.

D.3 Agrégats de Klebosol/ Al_{13}

3.1 Mécanisme de déstabilisation

Les particules de Klebosol déstabilisées par ajout du polycation Al_{13} sont susceptibles de s'agréger par neutralisation des charges de surface de signe opposé ainsi que par action des forces attractives de Van der Waals. Le principe du mécanisme de déstabilisation par compensation de charge a été précédemment abordé dans le cas des agrégats formés par addition d' Al_{13} dans la dispersion de silice Ludox.

Expérimentalement, différentes concentrations en Al_{13} ont été testées pour la déstabilisation de la silice Klebosol concentrée à 1%. Les mesures de potentiel zêta de dispersions obtenues juste après l'agrégation sont reportées dans la figure 11 :

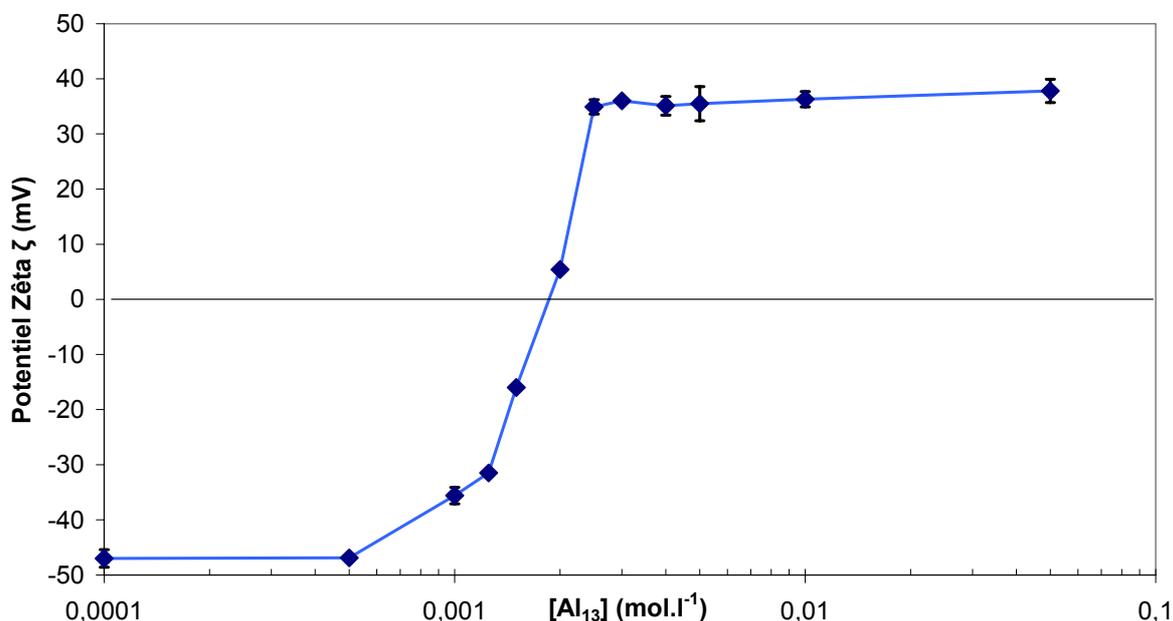


Figure 11 : Potentiel zêta d'une dispersion d'agrégats de silice Klebosol en fonction de la concentration en Al_{13}

Les mesures de potentiel zêta réalisées avec des dispersions agrégées de Klebosol/ Al_{13} indiquent que la charge négative des particules colloïdales est compensée pour une concentration en Al_{13} de l'ordre de $1,75 \cdot 10^{-3}$ M. Le renversement de la charge de ces particules est localisé dans une fenêtre de concentration en polycation très étroite ; le potentiel zêta de la dispersion varie en effet de -32 à +35 mV lorsque la concentration en Al_{13} augmente de $1,25 \cdot 10^{-3}$ à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Le renversement des charges de surface des particules se traduit, à l'inverse du cas des agrégats de Ludox/ Al_{13} , par une restabilisation des particules au sein de la solution lorsque le point isoélectrique de la dispersion agrégée est dépassé en présence d'un excès de coagulant. Cette redispersion suggère qu'il ne se forme pas dans la dispersion de Klebosol d'aluminosilicates empêchant la séparation des particules.

En l'absence d'aluminosilicates, la concentration optimale de coagulant est fixée dans le cas de la silice Klebosol à $1,5 \cdot 10^{-3}$ M, ce qui représente une diminution de concentration en Al_{13} d'un facteur 30 pour déstabiliser complètement la dispersion colloïdale des particules par rapport à la dispersion de silice Ludox. La surface spécifique d'une particule de Ludox est de $115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, soit environ 3 fois plus élevée que celle d'une particule de Klebosol ($35 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Le rapport des surfaces spécifiques ne permet donc pas d'expliquer cette forte différence de concentration en coagulant Al_{13} optimale pour déstabiliser ces deux sols de silice. Ce résultat suggère que la densité de charge de surface des particules de Ludox est plus élevée ou, comme on l'a évoqué

précédemment, qu'une partie des polycations Al_{13} est consommée dans la dispersion de Ludox pour former des aluminosilicates.

3.2 Structure des agrégats

La taille des agrégats de Klebosol/ Al_{13} mesurée par granulométrie laser est déterminée à 4 micromètres environ. Sur une période de 24 heures, soit le temps maximum d'une expérience de compression de la dispersion agrégée Klebosol/ Al_{13} en cellule d'œdométrie, le diamètre des agrégats formés reste invariant. De même, la structure des agrégats à échelle microscopique n'évolue pas au cours du temps. La distribution spatiale des particules de Klebosol/ Al_{13} dans l'agrégat en suspension est présentée dans la figure 12 par le facteur de structure obtenu en diffusion de neutrons aux petits angles :

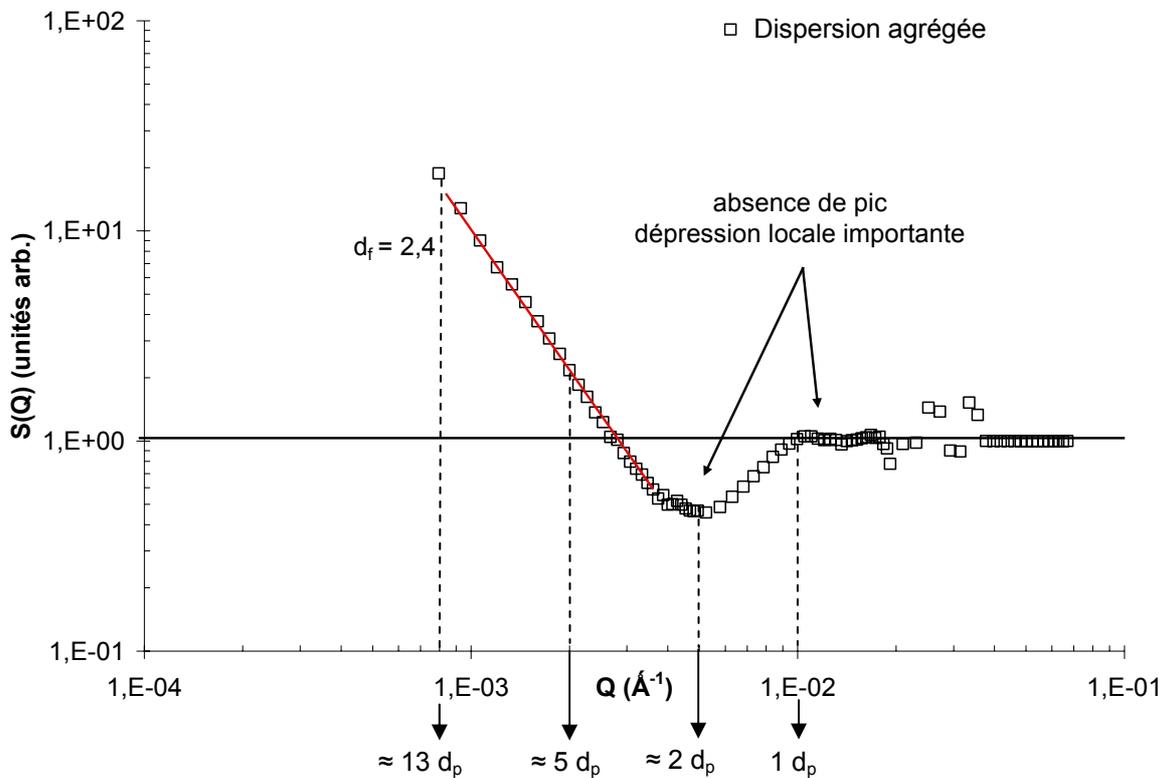


Figure 12 : Spectre $S(Q)$ d'une dispersion agrégée de Klebosol/ Al_{13}

Les fluctuations de concentration en particules sont observées pour la dispersion agrégée de Klebosol/ Al_{13} dans une gamme de vecteur d'onde comprise entre $5 \cdot 10^{-2}$ et $8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Suivant la taille d'une particule de silice Klebosol ($d_p = 72 \text{ nm}$), cette gamme de vecteur d'onde permet de caractériser l'organisation des particules agrégées à échelle de distance comprise entre 1 et 13 diamètres de particule primaire environ (voir figure 12).

Les agrégats de Klebosol/ Al_{13} présentent une organisation fractale mais relativement dense. La valeur élevée de la dimension fractale ($d_f = 2,4$) indique une diminution du nombre de pores dans la structure interne de l'agrégat par comparaison avec les agrégats formés avec des particules de silice Ludox. Cette organisation dense s'étend jusqu'aux plus petites échelles de taille de la structure, se traduisant à ces échelles par une dépression marquée de la courbe de diffusion. On ne remarque toutefois pas de pic d'intensité à échelle de taille de la couche de coordination (grandes valeurs de Q), ce qui suggère que le nombre de plus proches voisins d'une particule référence reste peu élevé.

L'organisation microscopique fractale des agrégats obtenus par déstabilisation des particules de silice Klebosol avec le polycation Al_{13} présente un caractère plus dense que dans les structures typiquement formées en régime d'agrégation limitée par la réaction. Il est possible que les agrégats formés puissent se restructurer en se densifiant sous l'effet du cisaillement imposé lors des expériences de coagulation. Cette éventuelle fragilité mécanique sera étudiée à partir des investigations menées sur la consolidation de ces dispersions agrégées.

D.4 Agrégats de Klebosol/ $CaCl_2$

4.1 Mécanisme de déstabilisation

Lors de la déstabilisation des particules de Klebosol par ajout du cation divalent Ca^{2+} , la formation d'agrégats est reliée à un mécanisme de compensation de charge dont le principe a été précédemment abordé dans le cas des agrégats formés par addition d' Al_{13} dans les dispersions de silice Ludox et Klebosol.

Expérimentalement, différentes concentrations en Ca^{2+} ont été testées pour la déstabilisation de la silice Klebosol concentrée à 1%. Les mesures de potentiel zêta de dispersions obtenues juste après l'agrégation sont reportées dans la figure 13 :

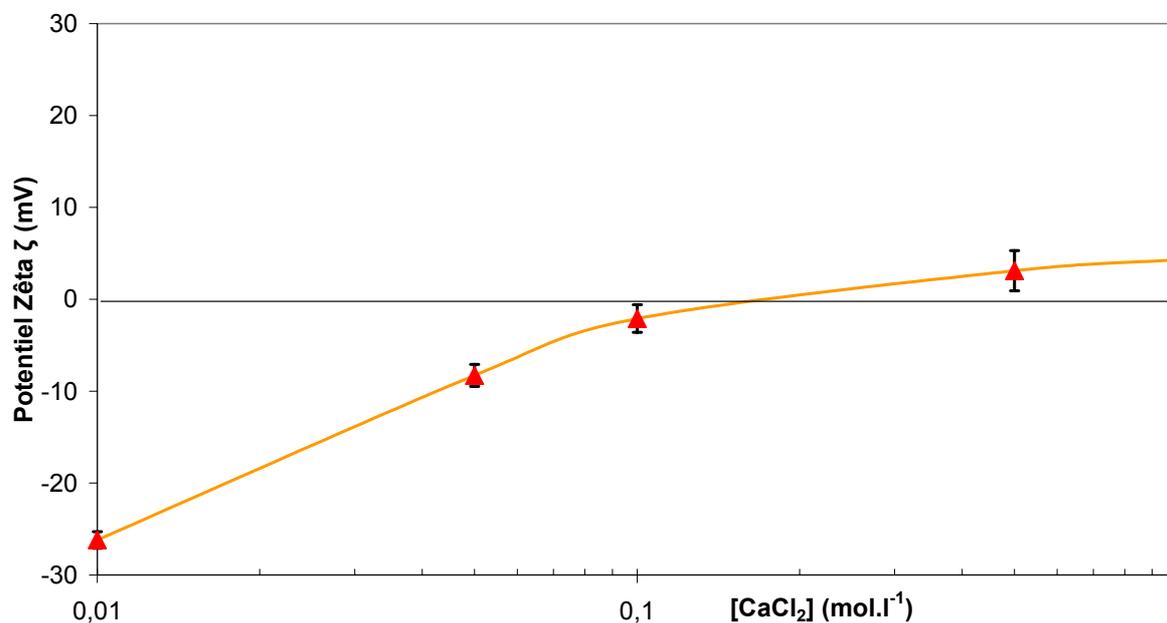


Figure 13 : Potentiel zêta d'une dispersion d'agrégats de silice Klebosol en fonction de la concentration en CaCl_2

Le potentiel zêta des dispersions de silice Klebosol déstabilisées par le cation divalent Ca^{2+} traduit une diminution régulière de la charge négative des particules pour des concentrations en coagulant comprise entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-1}$ M. A cette dernière valeur de concentration, le potentiel zêta de la dispersion est proche du point isoélectrique et la dispersion est déstabilisée. Pour des concentrations supérieures en CaCl_2 , la charge globale de la dispersion devient ensuite légèrement positive conduisant à la redispersion des particules dans la solution, de manière similaire au cas des agrégats de Klebosol/ Al_{13} . La concentration de coagulant utilisé avec les particules de Klebosol est fixée à 0,1 M ($\zeta = -2,1 \pm 1,5$ mV). Cette concentration est identique à la concentration choisie pour agréger les particules colloïdales de Ludox mais se révèle, dans ce cas, suffisante pour déstabiliser complètement les particules de Klebosol.

Les comportements spécifiques des deux dispersions de silice vis-à-vis du coagulant CaCl_2 peuvent être reliés aux propriétés d'hydratation des surfaces des particules. La présence de sites organométalliques et non hydrolysés en surface des particules de Klebosol contribue certainement à abaisser le degré d'hydratation des colloïdes par comparaison avec le Ludox ; de plus la présence du contre-ion NH_4^+ faiblement hydraté dans la couche diffuse des particules de Klebosol permet aussi d'expliquer la diminution de ces forces répulsives d'hydratation contribuant à favoriser l'adsorption des cations en surface des particules.

4.2 Structure des agrégats

La taille des agrégats de Klebosol/CaCl₂ mesurée par granulométrie laser est déterminée à 7 micromètres environ. Sur une période de 24 heures, soit le temps maximum d'une expérience de compression de la dispersion agrégée Klebosol/CaCl₂ en cellule d'œdométrie, le diamètre des agrégats formés reste invariant. De même, la structure des agrégats à échelle microscopique n'évolue pas au cours du temps. La distribution spatiale des particules de Klebosol/CaCl₂ dans l'agrégat en suspension est présentée dans la figure 14 par le facteur de structure obtenu en diffusion de neutrons aux petits angles :

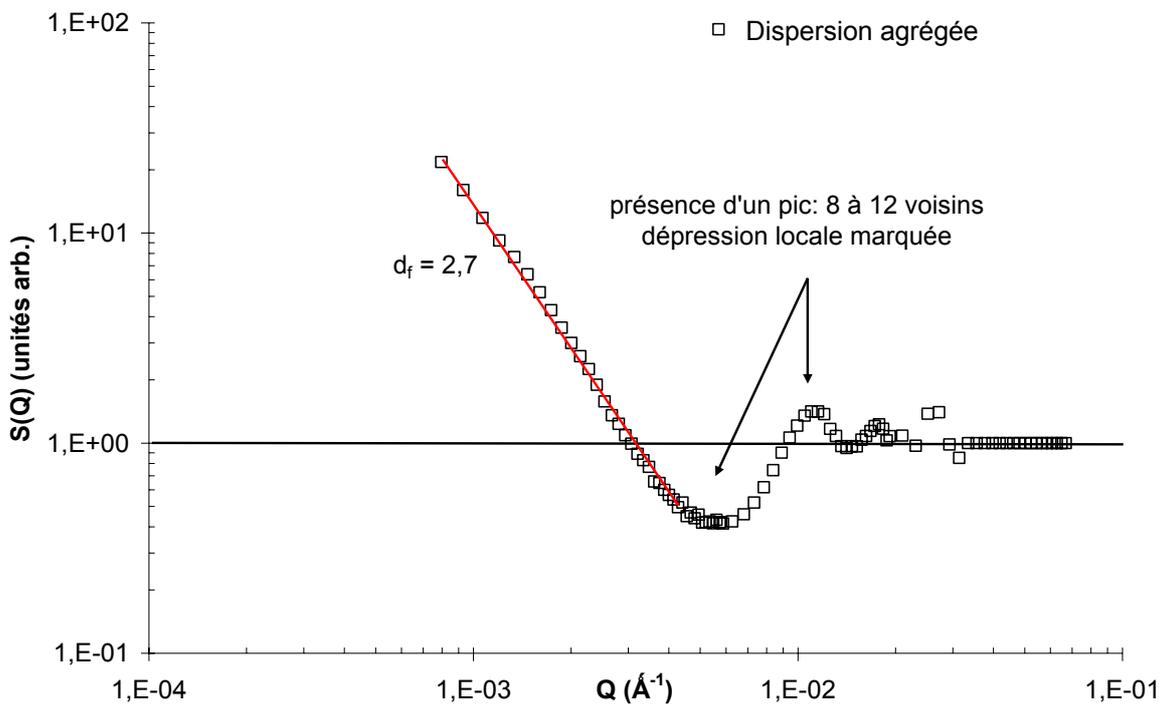


Figure 14 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion agrégée de Klebosol/CaCl₂

Les agrégats de Klebosol/CaCl₂ (\square) présentent une structure fractale comparable aux agrégats formés en Klebosol/Al₁₃. La dimension fractale de ces agrégats ($d_f = 2,7$) est toutefois un peu plus élevée, elle indique que la structure interne de l'agrégat ne contient que très peu de porosité. Cette organisation dense s'étend jusqu'aux plus petites échelles de taille de la structure, se traduisant à ces échelles par une dépression marquée de la courbe de diffusion. On remarque en outre un pic d'intensité à échelle d'organisation de la couche de coordination (grandes valeurs de Q), ce qui suggère que le nombre de plus proches voisins d'une particule référence est relativement élevé, de l'ordre de 8 à 12, à l'image de l'organisation d'une dispersion colloïdale concentrée (voir chapitre II).

L'organisation microscopique fractale des agrégats obtenus par déstabilisation des particules de silice Klebosol avec le cation divalent Ca^{2+} présente un caractère plus dense que dans les structures typiquement formées en régime d'agrégation limitée par la réaction. Les propriétés de taille et de structure de ces agrégats, comparables aux cas des agrégats de Klebosol formés par addition du polycation Al_{13} soulèvent le même type de question concernant les propriétés mécaniques des agrégats formés. L'éventuelle fragilité mécanique des ces agrégats sera étudiée à partir des investigations menées sur la consolidation de ces dispersions agrégées.

III.E Conclusions

L'étude des processus de déstabilisation des sols de silice Ludox et Klebosol par le cation divalent de calcium Ca^{2+} et le polycation d'aluminium Al_{13} a permis de mettre en lumière l'influence des propriétés spécifiques des particules de silice et des coagulants sur les mécanismes de formation d'agrégats colloïdaux.

La déstabilisation des particules de silice par écrantage des charges de surface est largement influencée par les interactions particules-solvant non décrites par la théorie DLVO. Les forces d'hydratation répulsives générées par ces interactions dépendent du degré d'hydratation des surfaces des particules (et éventuellement du degré d'hydratation du contre-ion présent dans la double-couche électrique) et peuvent être suffisamment fortes pour gêner considérablement l'accumulation des cations divalents dans la couche de Stern des particules. Ceci a pour conséquence d'augmenter la résistance à l'agrégation de ces particules et d'empêcher ainsi leur déstabilisation rapide par un sel cationique divalent. Ce cas expérimental, rencontré lors des expériences de coagulation des particules colloïdales de silice Ludox, mène à une déstabilisation extrêmement lente et difficilement maîtrisable en raison de l'évolution constante des propriétés de taille des agrégats formés.

La déstabilisation des sols de silice par un polycation fortement chargé suivant un mécanisme de compensation de charge est elle aussi soumise à l'influence des propriétés spécifiques des dispersions colloïdales. La formation de composés aluminosilicates par précipitation modifie le processus de formation des agrégats. Deux conséquences ont été expérimentalement observées : l'absence de restabilisation lorsque la charge globale de la dispersion agrégée devient positive et l'augmentation de la dose nécessaire de coagulant à ajouter pour déstabiliser totalement les particules. Une interrogation subsiste concernant l'influence des composés aluminosilicates sur la formation des agrégats. Lartiges (1994) suggère une participation active de ces composés lors de la déstabilisation des particules de silice. Il décrit le mécanisme de déstabilisation de la silice Ludox par l'incorporation d'une partie des polycations aluminium au réseau formé par les particules de silice, entraînant l'apparition de sites de surface portant des anions aluminosilicates AlO_4^- . L'agrégation se poursuit avec une étape de neutralisation des anions silicates par les polycations aluminium restant en solution. Un polycation étant apte à neutraliser la charge de plusieurs sites aluminosilicates, il peut former des ponts entre les particules et déstabiliser ainsi l'ensemble de la dispersion. Ce mécanisme de déstabilisation, relativement éloigné d'un mécanisme de compensation de charge conventionnel pourrait alors expliquer les légères différences d'organisation structurale de la matière solide entre les agrégats relativement denses de Klebosol/ Al_{13} et les agrégats un peu moins denses de Ludox/ Al_{13} .

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA CONSOLIDATION D'AGRÉGATS DE SOLS DE SILICE : DE LA SUSPENSION AU DÉPÔT APPLICATION AUX DÉPÔTS FORMÉS EN CELLULE D'ŒDOMÉTRIE

Chapitre IV

Etude de la consolidation d'agrégats de sols de silice: de la suspension au dépôt

Application aux dépôts formés en cellule d'œdométrie

Introduction

Lors d'une opération de filtration frontale, l'application d'une contrainte compressive sur une dispersion de particules agrégées entraîne la formation d'un dépôt dont les propriétés de structure et de perméabilité peuvent évoluer avec la consolidation du réseau formé par les agrégats connectés. La mise en relation du comportement en compression d'agrégats de silice avec les propriétés de structure des dépôts de filtration fait l'objet de nos investigations dans ce chapitre. Différentes questions se posent alors lorsque l'on aborde cette problématique :

La consolidation d'un agrégat engendre t-elle une réorganisation de sa structure ? À quelle(s) échelle(s) de taille ? Les propriétés fractales de l'agrégat sont-elles modifiées ? La consolidation dépend-elle de la pression appliquée ? De la nature des particules et/ou du coagulant ?

Pour pouvoir répondre à l'ensemble de ces questions, des investigations ont été menées sur les sols de silice Ludox et Klebosol agrégées par le chlorure de calcium (CaCl_2) ou le polycation aluminium (Al_{13}) afin d'analyser leur comportement en consolidation suivant la contrainte appliquée. De leur état initial en suspension jusqu'à leur état final dans les dépôts de filtration formés en cellule d'œdométrie, l'évolution de l'organisation spatiale de ces agrégats a été étudiée par diffusion de neutrons aux petits angles (DPAN).

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de l'évolution de la structure du dépôt de filtration en fonction de la contrainte appliquée. On s'efforcera ici de distinguer les comportements spécifiques rencontrés lors de l'étude de ces différents cas.

La deuxième partie propose une discussion à partir des principaux résultats obtenus dans cette étude.

La dernière partie de chapitre présente les résultats d'une étude alternative de la compression d'agrégats de particules colloïdales sphériques menée par simulation. La confrontation des informations obtenues par les voies expérimentales et numériques a pour objectif d'améliorer la description et la compréhension du comportement en consolidation des agrégats lors de la filtration.

IV.A. Etude de la consolidation d'un agrégat de sol de silice par DPAN

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description et l'interprétation du comportement en consolidation des dispersions agrégées de silice Ludox et Klebosol comprimées en cellule d'œdométrie. Cette étude s'appuie sur l'analyse du facteur de structure $S(Q)$ suivant la méthodologie développée dans le chapitre II.

A.1 Consolidation des agrégats de Ludox/ Al_{13}

Les investigations ont été menées sur des dépôts obtenus pour des pressions appliquées comprises entre 1 et 6 bars. Les résultats de ces expériences ont été regroupés dans la figure 1 qui présente le facteur de structure de la dispersion agrégée (\square) et des dépôts formés à 1 bar (\blacklozenge), 2 bars (\blacksquare), 3 bars (\bullet), 4 bars (\blacktriangle) et 6 bars (\times) dans une cellule d'œdométrie.

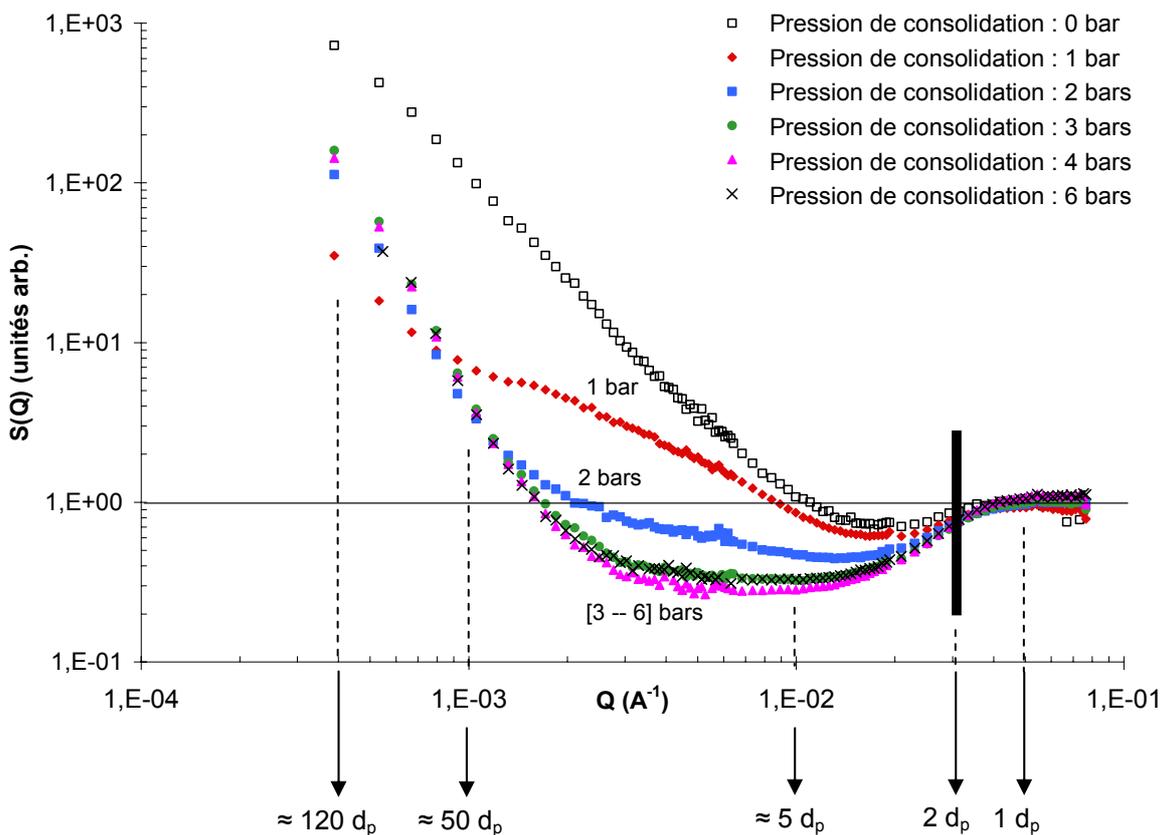


Figure 1 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion d'agrégats de Ludox/ Al_{13} en suspension et de dépôts formés en cellule d'œdométrie à des pressions différentes

L'analyse des facteurs de structure des dépôts montre que dans une région limitée aux valeurs de vecteur d'onde Q supérieures ou égales à $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, tous les spectres présentent une intensité diffusée identique à celle mesurée sur la dispersion d'agrégats. Cette région, située à droite du trait vertical noir représenté dans la figure 1 décrit l'organisation spatiale des particules au sein des structures de taille inférieure ou égale à 2 diamètres de particule primaire, c'est-à-dire l'organisation de la couche de particules voisines d'une particule référence. La similitude des facteurs de structure des dépôts et de la dispersion agrégée initiale indique que dans la gamme de pression appliquée en compression, l'organisation de la couche de coordination formée par les particules reste inchangée dans le dépôt ; l'absence de pic d'intensité à échelle de distance d'1 diamètre de particule primaire ($Q = 5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) souligne que la particule de référence n'est connectée qu'à 3 ou 4 particules voisines (au maximum) dans l'organisation des dépôts.

Les données expérimentales obtenues pour des valeurs de Q inférieures à $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (à gauche du trait vertical noir de la figure 1) décrivent l'organisation spatiale des particules situées au-delà de la couche de coordination. Par comparaison avec le facteur de structure de la dispersion d'agrégats en suspension (\square), les courbes de diffusion de l'ensemble des dépôts (\blacklozenge , \blacksquare , \bullet , \blacktriangle , \times) présentent une déformation, caractérisée par une dépression de l'intensité diffusée (voir figure 1). Cette dépression d'intensité diffusée indique que les fluctuations de concentration de matière ont été réduites dans ces échantillons, i.e. la concentration en particules est devenue plus uniforme que dans la dispersion agrégée [Chang et al (1995), Hayter (1983)]. L'effet de la contrainte compressive se traduit donc par des déplacements relatifs de particules ou amas de particules à l'intérieur des agrégats. Ces déplacements ne sont pas décelables au niveau de la couche de coordination mais conduisent à une homogénéisation de l'organisation du dépôt à échelle de distance supérieure à 2 diamètres de particule primaire ($Q < 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$).

1.1 Caractéristiques de la déformation des facteurs de structure des dépôts

On s'intéresse plus particulièrement dans ce paragraphe à identifier les caractéristiques générales de la déformation des courbes de diffusion des dépôts, à travers l'évolution de l'intensité diffusée par ces échantillons à échelle de distance supérieure à 2 diamètres de particule primaire. La variation de l'intensité diffusée est commentée à partir des spectres $S(Q)$ présentés sur la figure 2 dans le sens des vecteurs d'onde décroissants.

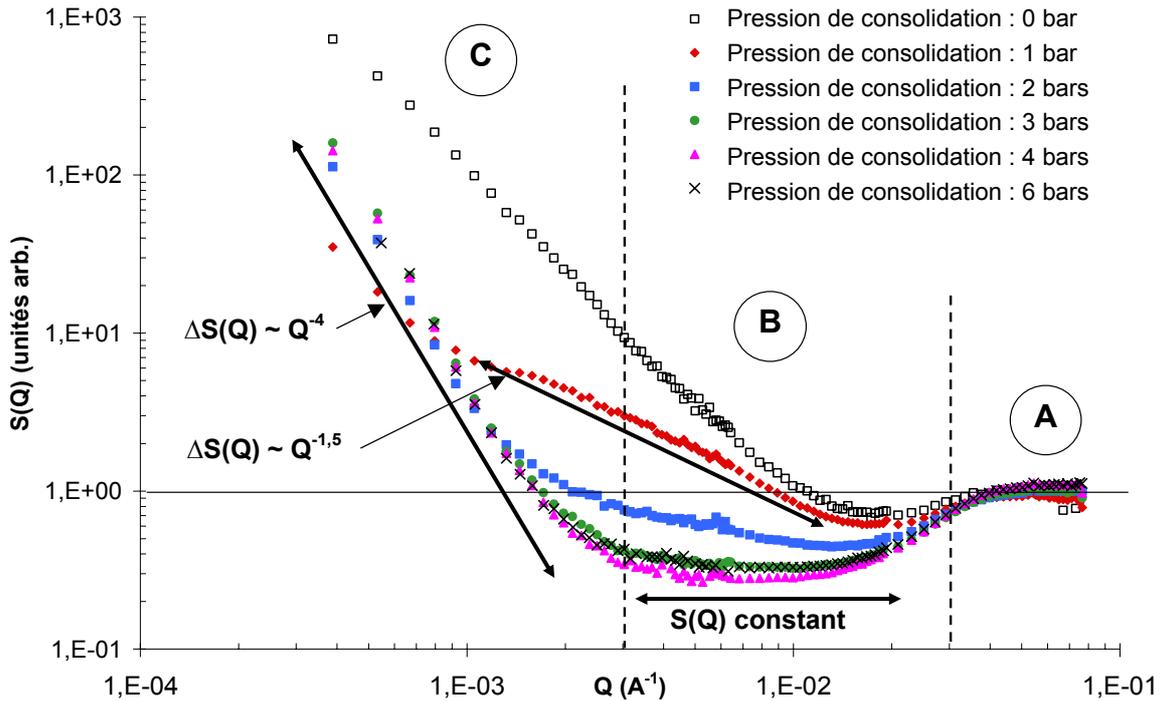


Figure 2 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion d'agrégats de Ludox/ Al_{13} en suspension et de dépôts formés en cellule d'œdométrie à différentes pressions

En préambule de cette analyse, on signale dans la figure 2 une première région notée A ($Q \geq 3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) qui décrit l'organisation de la couche de coordination d'une particule de référence. Dans cette région, $S(Q)$ est très proche de celui de la dispersion initiale. Par conséquent, la couche de coordination moyenne d'une particule est peu modifiée dans la gamme de pression explorée en œdométrie.

Au-delà de cette première région, pour des valeurs de Q inférieures à $3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, la déformation des spectres $S(Q)$ des dépôts peut être définie en fonction de l'échelle de taille d'organisation en deux autres régions distinctes notées B et C dans la figure 2.

La deuxième région B correspond à l'organisation des structures formées dans les dépôts à échelle de distance supérieure à 2 diamètres de particule primaire ($Q < 3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) et s'étend jusqu'à une échelle de distance maximale de 20 diamètres de particule primaire ($Q > 3.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) sur les dépôts formés aux plus fortes contraintes appliquées (compressions menées à 3, 4 et 6 bars). Dans cette région, les courbes de diffusion de l'ensemble des dépôts sont caractérisées par une diminution de la variation d'intensité diffusée par comparaison avec le facteur de structure de la dispersion agrégée. Sur le spectre $S(Q)$ du dépôt formé à 1 bar (\blacklozenge), la diminution de la variation d'intensité se traduit dans le sens des vecteurs d'ondes décroissants par une remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant égal à 1,5 (voir figure 2), plus faible que 2,1 correspondant à la dimension fractale initiale des agrégats en suspension mesurée sur le

spectre $S(Q)$ de la dispersion agrégée (\square). Dans le cas des dépôts formés à pression supérieure à 1 bar, la diminution de la variation d'intensité diffusée est encore plus marquée et se traduit par l'apparition d'un plateau d'intensité diffusée sur les spectres des dépôts les plus fortement comprimés (voir sur la figure 2 les spectres \bullet , \blacktriangle , \times). La stabilisation de l'intensité diffusée indique que les fluctuations de concentration en particules ont été soit réduites (à 1 et 2 bars) soit totalement supprimées dans l'organisation des dépôts formés à pression supérieure. Le processus de consolidation des agrégats entraîne donc une homogénéisation de la concentration en particules dans l'organisation des structures formées à échelle de taille correspondante.

A échelle de distance supérieure à 30 diamètres de particule primaire ($Q \leq 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) pour le dépôt formé à 2 bars (\blacksquare) et 20 diamètres de particule primaire ($Q \leq 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) pour les dépôts formés à 3, 4 et 6 bars (\bullet , \blacktriangle , \times), les courbes de diffusion de ces dépôts montrent une remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant égal à 4 (voir figure 2) vers les plus grandes échelles de taille d'organisation ; on définit alors une troisième région C (voir figure 2) correspondant à l'organisation des structures formées aux plus grandes échelles de taille observées. Dans cette région, les fortes fluctuations de concentration en particules observées sur l'ensemble des dépôts à l'exception du dépôt formé à la plus faible pression appliquée égale à 1 bar (\blacklozenge) caractérisent la présence d'hétérogénéités dans leur organisation.

A partir de ces résultats, on cherche à identifier la nature du ou des phénomènes de réorganisation agissant lors de la compression d'une dispersion d'agrégats Ludox/ Al_{13} . Pour interpréter les spectres $S(Q)$ des différents dépôts, on s'appuiera sur des modèles de courbes de diffusion qui décrivent l'organisation de dispersions d'agrégats fractals, de particules individuelles répulsives ou d'objets denses (en partie commentées dans le chapitre II).

1.2 Analyse et interprétation des facteurs de structure des dépôts

La figure 3 regroupe les facteurs de structure expérimentaux de la dispersion agrégée de Ludox/Al₁₃ (□), des dépôts formés à 1 bar (◇) et 4 bars (△). Les courbes de diffusion de ces deux dépôts ont été comparées et associées aux courbes de diffusion modèles précédemment mentionnées.

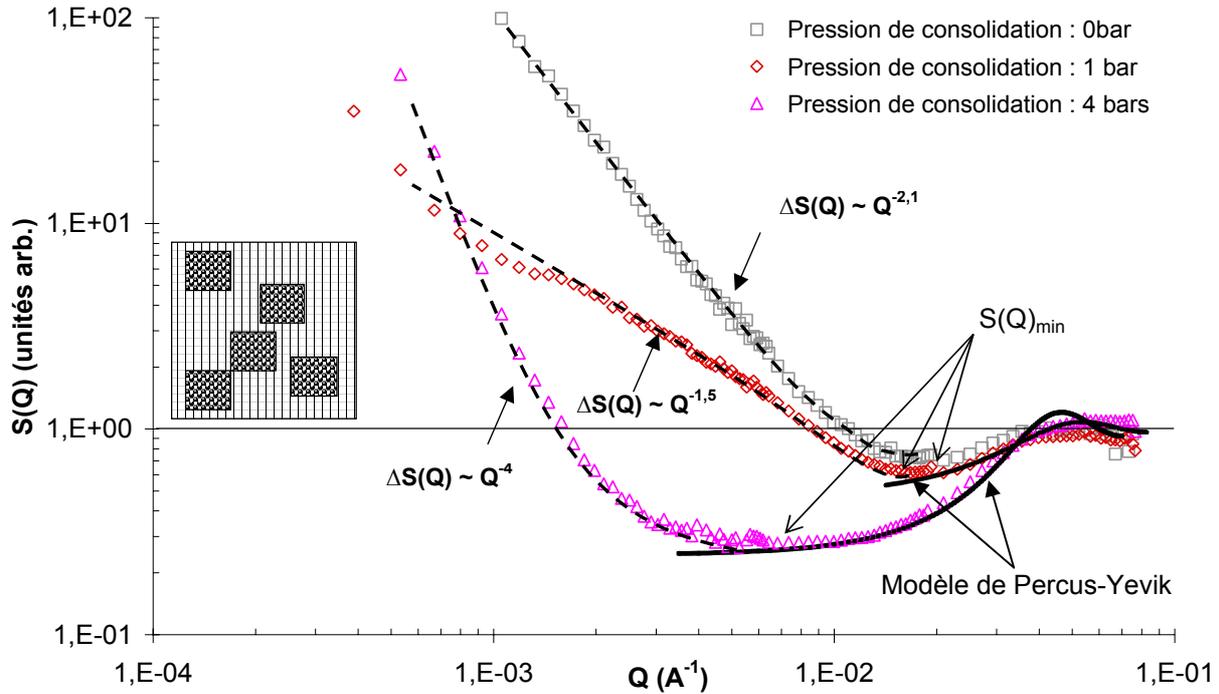


Figure 3 : Facteurs de structure expérimentaux et théoriques appliqués aux agrégats de Ludox/Al₁₃ comprimés à 0,1 et 4 bars

Dans la gamme des vecteurs d'ondes les plus élevés, correspondant à l'organisation d'un dépôt aux échelles de distance de quelques diamètres de particule primaire, les courbes de diffusion des dépôts respectivement formés à 1 et 4 bars (◇, △) ont été comparées à un facteur de structure théorique décrivant l'organisation d'une dispersion de sphères dures distribuées de manière totalement aléatoire. Ce facteur de structure théorique, déduit du modèle de Percus-Yevik, peut être modulé suivant les valeurs que l'on impose au diamètre des sphères et à la fraction volumique Φ_{PY} de la dispersion. En fixant ce diamètre égal au diamètre d_p d'une particule de silice Ludox ($d_p \approx 24$ nm), la valeur de Φ_{PY} a été ajustée pour obtenir un facteur de structure théorique le plus proche possible du facteur de structure expérimental de chaque dépôt étudié.

Les facteurs de structure théoriques calculés pour les dépôts formés à 1 et 4 bars sont représentés dans la figure 3 par les courbes tracées en trait plein ; ces spectres $S(Q)$ théoriques sont confondus avec les courbes de diffusion des dépôts jusqu'à échelle de distance de 3 diamètres de particule primaire ($Q \geq 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) pour le dépôt formé à 1 bar et jusqu'à 15 diamètres ($Q \geq 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) pour le dépôt formé à 4 bars. Bien que l'on ne puisse considérer les

particules connectées dans la structure interne de l'agrégat comme des sphères dures distribuées de manière aléatoire, cette similitude entre les spectres théoriques et expérimentaux montre qu'à cette échelle, l'organisation des dépôts est aussi homogène que celle d'une dispersion de sphères dures. ***L'apparition d'un plateau d'intensité diffusée sur le facteur de structure du dépôt formé à 4 bars est donc interprété comme la formation d'un réseau de particules agrégées (ou matrice) présentant une organisation de densité de matière aussi uniforme que celle d'un liquide de particules non agrégées, aux échelles comprises entre 2 et environ 20 diamètres de particule primaire.*** Par comparaison avec le spectre de la dispersion d'agrégats, le facteur de structure du dépôt traduit donc la perte des propriétés fractales des agrégats par déplacement des particules et effondrement des vides de taille comprise entre 2 et 20 diamètres de particule primaire lors de la compression. En outre, la « hauteur » du plateau d'intensité diffusée, appelée aussi profondeur de la dépression est définie par la valeur minimale de l'intensité diffusée notée $S(Q)_{\min}$ (voir figure 3). La comparaison des valeurs de $S(Q)_{\min}$ mesurées sur les spectres $S(Q)$ de la dispersion d'agrégats et des dépôts permet alors d'estimer l'ampleur de la réorganisation des agrégats consolidés.

A échelle de distance supérieure à 3 ou 15 diamètres de particule primaire suivant la contrainte appliquée, les facteurs de structure théoriques de Percus-Yevik et expérimentaux divergent. Les fluctuations de concentration en particules sont en effet supprimées à grande distance sur les spectres théoriques par les répulsions stériques entre particules tandis qu'elles augmentent sur les spectres expérimentaux. Dans le cas du dépôt formé à 4 bars, la remontée de l'intensité diffusée suit une loi puissance d'exposant 4 (voir figure 3). Cette loi est appelée loi de Porod et caractérise le comportement asymptotique de l'intensité diffusée par un système formé d'objets tridimensionnels homogènes, dispersés dans un milieu également homogène. On peut en déduire que le dépôt contient des objets de grande taille, dispersés dans une matrice qui, à cette échelle, apparaît homogène. La densité de longueur de diffusion à l'intérieur de ces objets doit donc être soit plus élevée, soit plus basse que celle de la matrice. Comme le dépôt ne contient que des particules et de l'eau, cela revient à dire que la concentration en particules dans ces objets est soit plus élevée (il s'agirait alors de régions très fortement densifiées) soit plus basse que celle de la matrice (il s'agirait alors de macropores). Toutefois, dans le cadre de nos investigations, les expériences de compression ont pour conséquence de concentrer les particules agrégées en suspension. Le déplacement des particules dans le dépôt implique leur donc rapprochement et conduit logiquement à la densification de l'organisation par effondrement des pores.

En conséquence, les fluctuations de concentration en particules mesurées à grande distance sur le dépôt formé à 4 bars sont associées à l'apparition de grains de particules de densité de matière supérieure à la densité moyenne du dépôt. Ces grains denses sont générés par le rapprochement et l'accumulation d'amas de particules lors de l'effondrement des

structures macroporeuses formées à grande distance. Un schéma de l'organisation du dépôt formé à 4 bars est proposé dans la figure 3 où l'on a représenté quelques grains denses (petits carrés sombres) répartis à l'intérieur d'une matrice homogène (grand carré) de densité de matière moyenne inférieure à la densité de matière de ces grains.

Pour une pression appliquée de 1 bar, la courbe de diffusion du dépôt présente une remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 1,5 et reste peu différente de la courbe de diffusion de la dispersion d'agrégats (voir figure 3). La diminution de la valeur de l'exposant de 2,1 sur le spectre de la dispersion à 1,5 sur celui du dépôt suggère que les agrégats consolidés à 1 bar se réorganisent de manière à former un réseau de concentration en particules plus uniforme que dans la dispersion mais conservent une structure relativement proche de la structure fractale initiale.

L'analyse des facteurs de structure des dépôts montre que la compression d'une dispersion agrégée engendre une réorganisation des agrégats de Ludox/Al₁₃ jusqu'à échelle de distance de l'ordre de deux diamètres de particule primaire. La comparaison des données expérimentales sur ces dépôts avec les facteurs de structures modèles décrivant l'organisation de dispersions d'agrégats fractals, de sphères dures distribuées de manière aléatoire et d'objets denses a permis de montrer que le spectre S(Q) du dépôt formé à 4 bars est obtenu par la combinaison d'un spectre d'une dispersion de sphères dures à échelle de distance inférieure à 15 diamètres de particule primaire et d'un spectre décrivant l'organisation de grains de matière denses, à échelle de distance supérieure. Ce résultat permet alors de souligner que le processus de compression des agrégats se traduit par une réorganisation hétérogène des structures consolidées suivant l'échelle de taille.

Par ailleurs, les spectres de ces dépôts présentent une organisation différenciée suivant la contrainte appliquée (voir les figures 2 et 3). Le comportement en compression des agrégats de Ludox/Al₁₃ en fonction de la pression fait donc dorénavant l'objet de notre attention dans cette étude. Les résultats de nos investigations sont développés et interprétés dans la partie suivante de ce chapitre.

1.3 Comportement des agrégats en compression suivant la pression appliquée

La figure 4 reprend les données expérimentales obtenues avec une dispersion d'agrégats de Ludox/Al₁₃. La réponse du réseau d'agrégats à la contrainte appliquée est analysée et interprétée par ordre croissant de pressions.

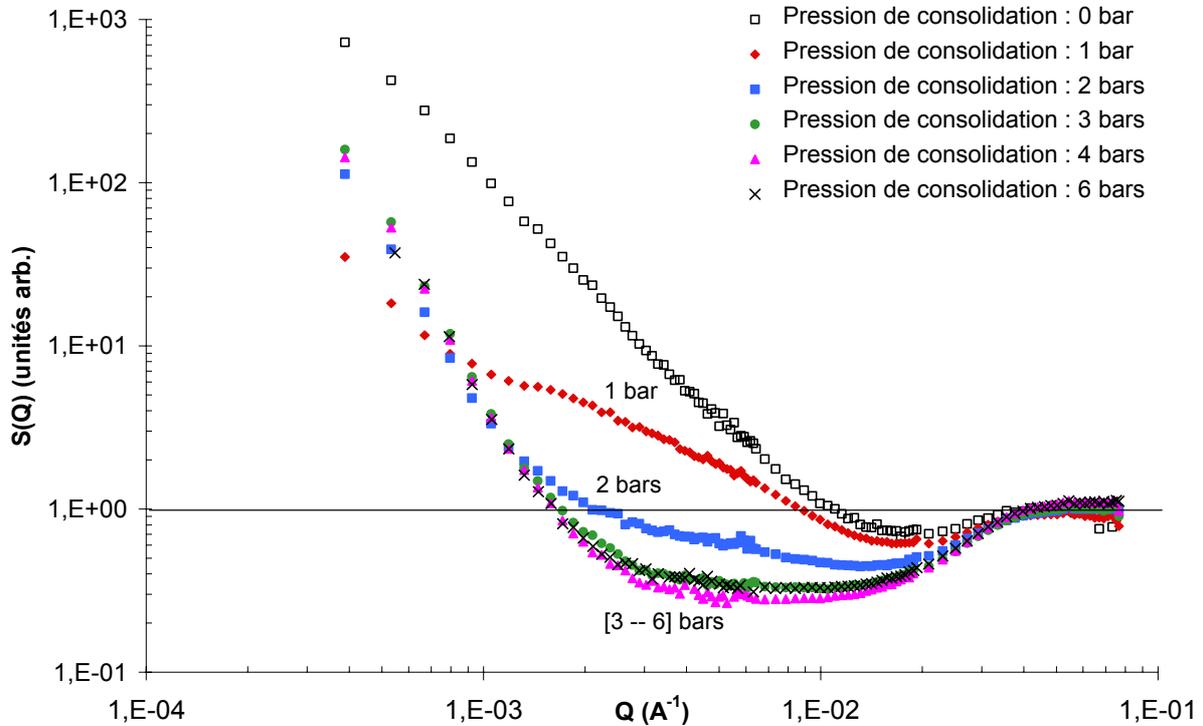


Figure 4 : Spectres S(Q) de dispersion d'agrégats de Ludox/Al₁₃ en suspension et de dépôts formés en cellule d'œdométrie entre 1 et 6 bars

Consolidation à 1 bar

Comme on l'a vu précédemment, aux échelles de distance inférieures à 5 diamètres de particule primaire ($Q > 1.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$), la similitude des spectres de diffusion de la dispersion d'agrégats en suspension (\square) et du dépôt formé à la pression appliquée de 1 bar (\blacklozenge) est illustrée par des valeurs d'intensité minimale diffusée $S(Q)_{\min}$ du même ordre de grandeur, égales à 0,68 et 0,61 pour la dispersion et le dépôt (voir aussi les valeurs de $S(Q)_{\min}$ correspondantes aux spectres de l'ensemble des dépôts dans le tableau 1). Le réseau de particules agrégées organisées à échelle de distance inférieure ou égale à 5 diamètres de particule primaire n'est pas donc déformé par la contrainte appliquée et maintient dans son organisation la totalité des pores de taille équivalente.

A échelle de distance supérieure, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, la dépression d'intensité diffusée est caractérisée sur le spectre du dépôt par une remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 1,5. Elle indique que les agrégats

consolidés à 1 bar se réorganisent de manière à former un réseau de concentration en particules plus uniforme que dans la dispersion mais conservent une structure relativement proche de la structure fractale initiale.

Consolidation entre 1 et 3 bars

Lorsque la pression appliquée augmente de 1 à 3 bars, la dépression d'intensité du facteur de structure des dépôts devient plus profonde (voir les spectres ■, ●, sur la figure 4). Cette évolution est illustrée par la diminution des valeurs d'intensité minimale $S(Q)_{\min}$ relevées sur les spectres des dépôts formés à 2 et 3 bars (voir tableau 1)

	Dispersion	Dépôts				
ΔP (bar)	-	1	2	3	4	6
$S(Q)_{\min}$	0,68	0,61	0,44	0,33	0,28	0,31

Tableau 1 : $S(Q)_{\min}$ de la dispersion agrégée et des dépôts de Ludox/Al₁₃

La disparition des fluctuations de concentration de matière dans cette région indique que les agrégats consolidés ont perdu une partie des pores de taille équivalente comprise entre 2 et 20 diamètres de particule primaire dans leur organisation et forment un réseau homogène.

A échelle de distance supérieure à 30 diamètres de particule primaire ($Q \leq 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) sur le spectre du dépôt formé à 2 bars (■), la remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 4, indique comme commenté précédemment, la présence d'hétérogénéités sous forme de grains de matière denses répartis spatialement dans le dépôt. On remarque que lorsque contrainte appliquée augmente de 2 à 3 bars, la formation de ces grains intervient à échelle de distance inférieure, égale à 20 diamètres de particule primaire ($Q \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) dans le dépôt. Ce décalage peut être relié à l'effondrement de la matrice qui devient plus homogène jusqu'à 20 diamètres de particule primaire de 2 à 3 bars. Dans la zone comprise entre 20 et 30 diamètres de particule primaire, cet effondrement est plus marqué et conduit à la formation de grains denses.

Consolidation entre 3 et 6 bars

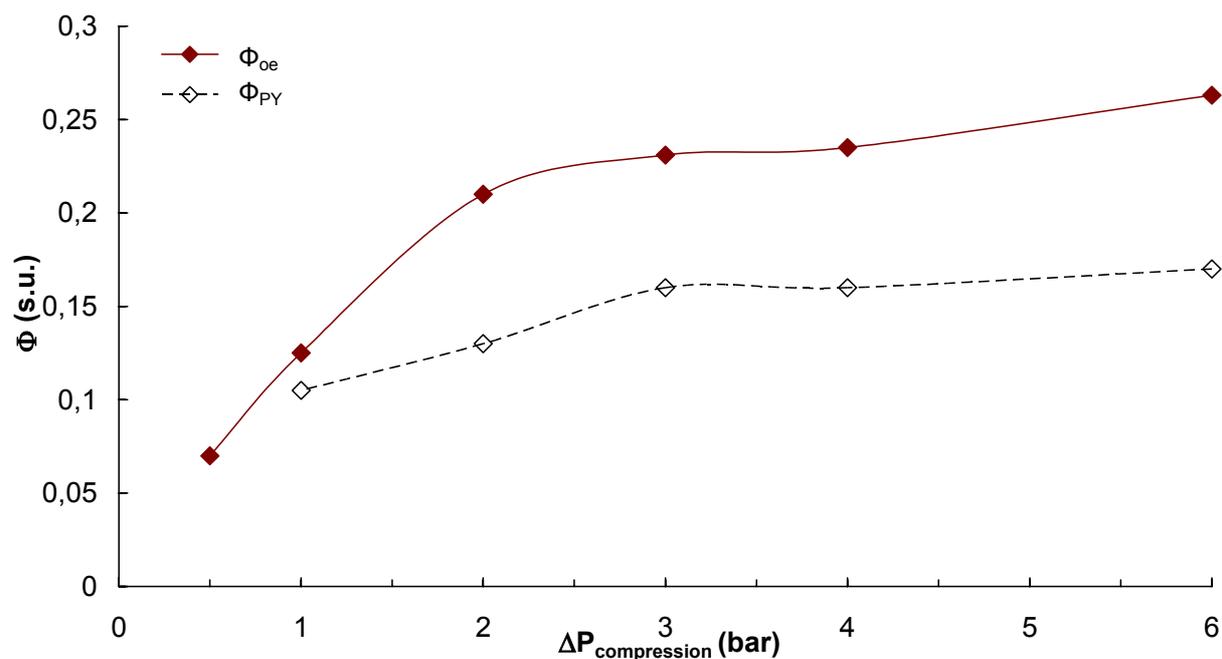
Lorsque la pression appliquée augmente de 3 à 6 bars, les facteurs de structure des dépôts (●, ▲, ×) sont confondus de la plus petite à la plus grande échelle d'organisation (voir figure 4). On remarque que la valeur de $S(Q)_{\min}$ correspondant à chacun de ces dépôts reste constante et égale à 0,3 (voir tableau 1), indiquant que pour une pression appliquée supérieure à 3 bars, l'organisation du réseau formé à échelle de taille inférieure à 20 diamètres de particule primaire n'est plus modifiée par la contrainte appliquée. De même, l'organisation des régions denses

formées à échelle de distance supérieure à 20 diamètres de particule primaire n'est pas modifiée dans la gamme de contrainte appliquée. A partir de ces observations, on suggère que pour une contrainte appliquée égale ou supérieure à 3 bars, les grains de matière denses distribués localement dans le dépôt forment un réseau de type « squelette » suffisamment rigide pour empêcher toute déformation supplémentaire des agrégats dans le dépôt. **Ce squelette constitué de grains denses est inséré à l'intérieur d'une matrice solide de densité de matière inférieure et de structure homogène.**

1.4 Comparaison de Φ_{oe} et Φ_{PY} des dépôts

L'analyse du facteur de structure des dépôts d'agrégats développée dans le paragraphe A.1.2 a démontré que les courbes de diffusion expérimentales sont similaires à des courbes de diffusion théoriques de dispersions de sphères dures pour des échelles de distance comprises entre 1 et quelques diamètres de particule primaire (suivant la contrainte appliquée). Les spectres $S(Q)$ de chaque dépôt formé entre 1 et 6 bars ont donc été associés à un facteur de structure théorique calculé à partir du modèle de Percus-Yevik suivant la valeur de la fraction volumique solide théorique Φ_{PY} de la dispersion de sphères. La valeur de Φ_{PY} imposée pour obtenir un facteur de structure théorique le plus proche possible du facteur de structure expérimental permet alors d'estimer la densité en particule dans la matrice.

Les mesures de fraction volumique solide locale $\Phi_{PY} (\diamond)$ et moyenne $\Phi_{oe} (\blacklozenge)$ déterminée par analyse thermogravimétrique sur les dépôts de Ludox/ Al_{13} formés dans une gamme de pression comprise entre 1 et 6 bars sont indiquées dans le tableau 2 et représentées en fonction de la contrainte appliquée dans la figure 5.


 Figure 5 : Fractions volumiques expérimentales et théoriques des dépôts de Ludox/Al₁₃

ΔP (bar)	0,5	1	2	3	4	6
Φ_{oe}	0,07	0,12	0,21	0,23	0,24	0,26
Φ_{PY}	-	0,11	0,13	0,16	0,16	0,17
Φ_{PY}/Φ_{oe}	-	0,88	0,62	0,69	0,68	0,65

 Tableau 2 : Fractions volumiques expérimentales et théoriques des dépôts de Ludox/Al₁₃

Pour une pression égale à 1 bar, la densité de matière du réseau formé à échelle d'organisation locale Φ_{PY} est égale à 0,11 et du même ordre de grandeur que la densité de matière moyenne du dépôt ($\Phi_{oe} = 0,12$). En accord avec l'analyse du facteur de structure obtenu sur ce dépôt, ce résultat suggère que le dépôt formé à 1 bar présente une distribution en particule relativement homogène de la plus petite échelle d'organisation à l'échelle macroscopique. Toutefois, on remarque que pour une contrainte appliquée plus élevée, la fraction volumique solide moyenne Φ_{oe} mesurée sur chaque dépôt présente des valeurs nettement supérieures aux valeurs de Φ_{PY} . Entre 2 et 6 bars, le rapport de Φ_{PY}/Φ_{oe} est compris entre 0,6 et 0,7 (voir tableau 2 et figure 5). Cette information suggère que la valeur de Φ_{PY} sous-estime la densité de matière réelle du dépôt car elle est associée à une distribution aléatoire de sphères répulsives non agrégées. Le modèle théorique apparaît donc trop imprécis pour déterminer la fraction volumique solide d'un dépôt de particules agrégées.

Toutefois, l'évolution de la fraction volumique solide moyenne des dépôts suivant la contrainte appliquée retient notre attention car elle permet d'évaluer l'influence de la réorganisation des agrégats sur la densité de matière du dépôt. Cette évolution est donc mise en relation avec les analyses des facteurs de structure de ces dépôts développées précédemment.

Lorsque la contrainte appliquée varie de 0,5 à 3 bars, la consolidation des agrégats de Ludox/Al₁₃ entraîne un effondrement de l'ensemble des structures agrégées menant à l'apparition de grains denses dans les dépôts formés à 2 et 3 bars. Cet effondrement se traduit alors à l'échelle du dépôt entier (appelée aussi échelle macroscopique) par une augmentation importante de la densité de matière moyenne des dépôts (Φ_{oe} varie de 0,07 à 0,23 dans cette gamme de pression).

En revanche, lorsque la contrainte appliquée augmente de 3 à 6 bars, la densité de matière moyenne du dépôt augmente plus faiblement de 0,23 à 0,26. On interprète cette évolution par le fait que les grains denses se sont connectés dans le dépôt pour former un squelette rigide qui supporte la contrainte appliquée et permet alors de bloquer l'effondrement de l'ensemble des structures agrégées.

1.5 Synthèse des résultats

Les investigations expérimentales menées sur la consolidation des agrégats de Ludox/Al₁₃ permettent d'obtenir une image plus précise des phénomènes de réorganisation agissant au cours de la compression. La figure 6 présentée dans la page suivante, regroupe 3 schémas illustrant l'évolution de l'organisation des agrégats de la suspension (schéma 1) vers le dépôt (schémas 2 et 3) en fonction de la contrainte appliquée.

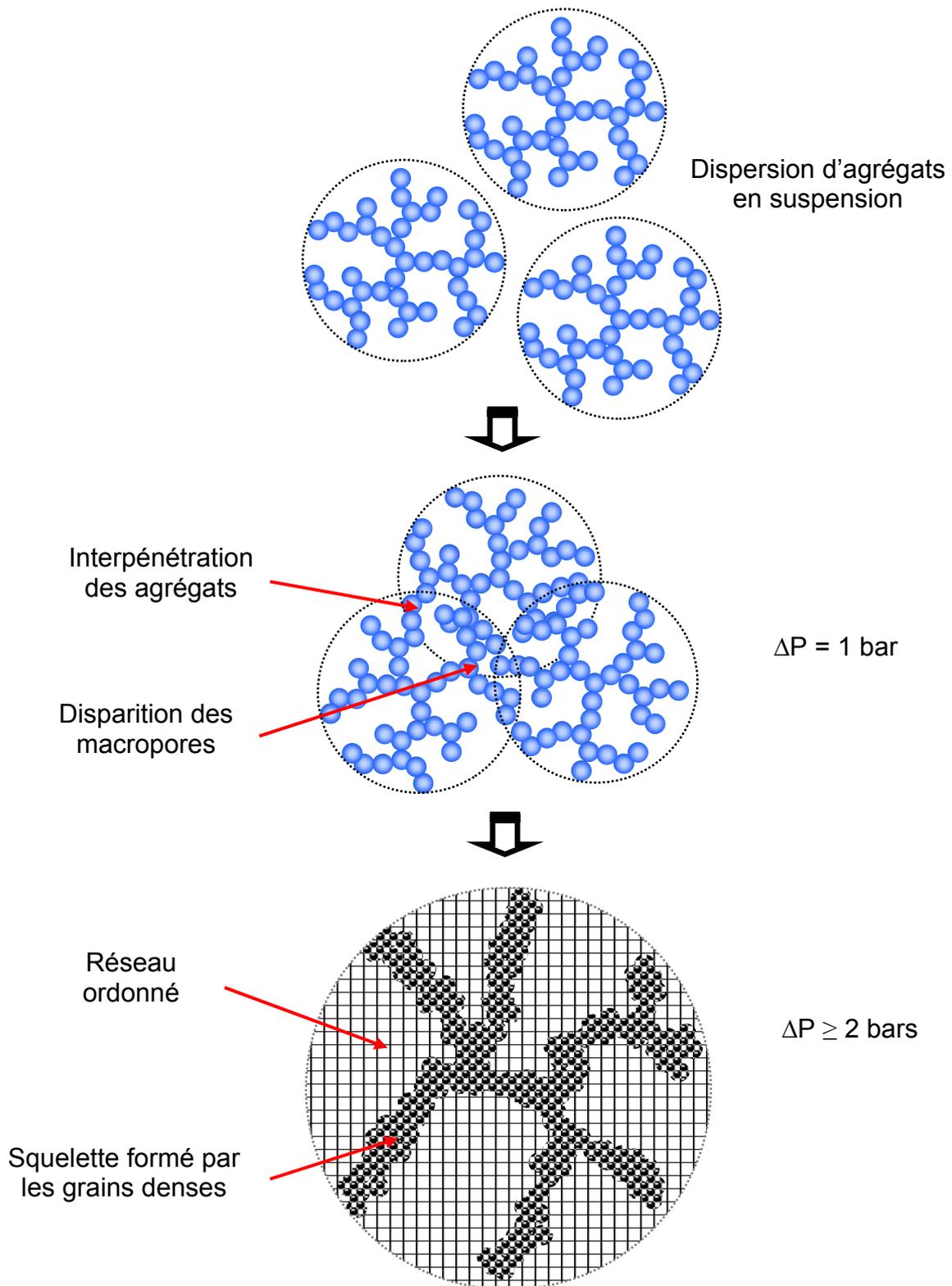


Figure 6 : Evolution de l'organisation des dépôts de Ludox/ Al_{13} suivant la contrainte appliquée

Pour la plus faible pression appliquée, égale à 1 bar, les agrégats consolidés dans le dépôt conservent une structure relativement proche de la structure fractale initiale. Toutefois, la contrainte appliquée entraîne une interpénétration entre les agrégats, responsable de l'effondrement des plus grands pores dans le réseau formé (voir schéma 2 de la figure 6). Cette réorganisation essentiellement localisée aux plus grandes échelles de distance conduit alors à la formation d'un dépôt de concentration en particule plus uniforme à toutes les échelles de distance que dans la suspension.

Lorsque la pression augmente jusqu'à 3 bars, la consolidation des agrégats engendre une profonde réorganisation de leur structure jusqu'à échelle de distance équivalente à deux diamètres de particule primaire. Cette réorganisation est caractérisée suivant l'échelle de taille en deux régions distinctes : à échelle de distance comprise entre 2 et 20 diamètres de particules primaire, le déplacement des particules dans le dépôt implique l'effondrement d'une partie des vides de taille correspondante et conduit à la formation d'une matrice solide homogène ; à échelle de distance supérieure à 20 diamètres de particule primaire, l'organisation des dépôts est caractérisée par l'apparition de régions plus denses que la moyenne, contenant des grains denses de particules formés par un effondrement local dans le dépôt. La connexion de ces grains lorsque la contrainte appliquée est égale ou supérieure à 3 bars entraîne la formation d'un réseau de grains denses (voir schéma 3 de la figure 6) qui permet de rigidifier la structure du dépôt formé.

A.2 Consolidation des agrégats de Ludox/CaCl₂

2.1 Comportement des agrégats en compression suivant la pression appliquée

Les résultats de l'étude menée sur des dispersions de sol de Ludox/CaCl₂ sont présentés dans la figure 7 qui regroupe le facteur de structure de la dispersion agrégée (\square), des dépôts formés à 1 bar (\blacklozenge), 3 bars (\blacksquare) à partir d'une dispersion non vieillie et d'un dépôt formé à 3 bars (\blacktriangle) obtenu par compression d'une dispersion d'agrégats âgés de 8 jours.

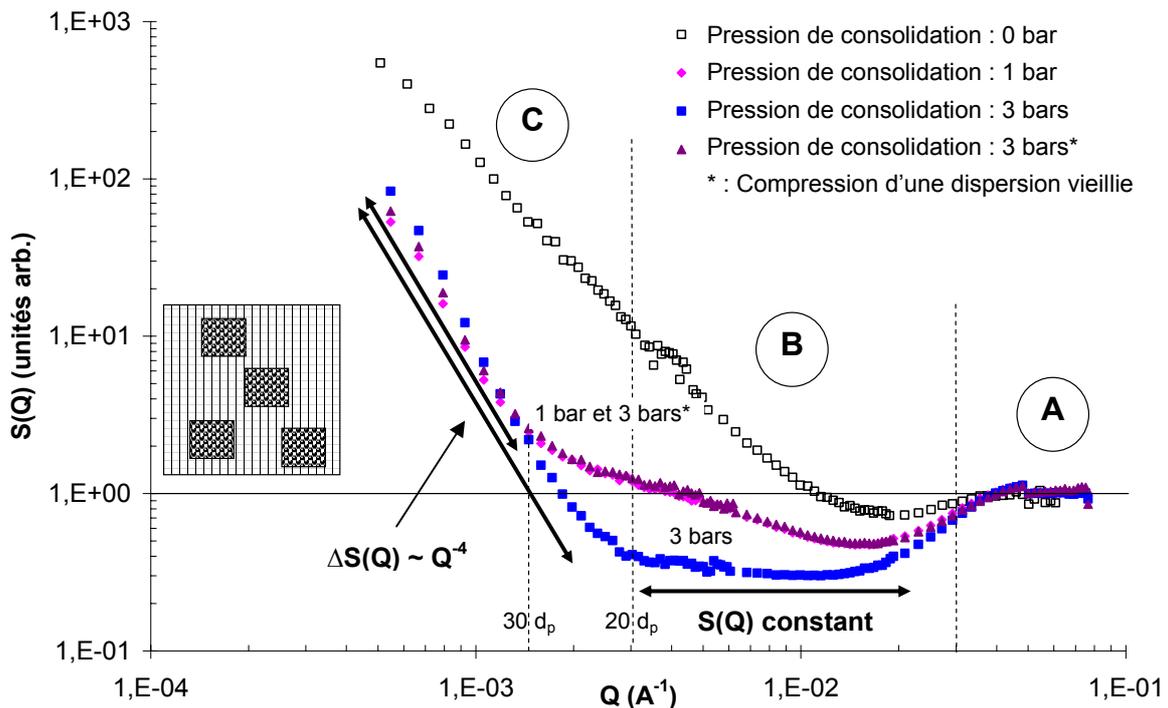


Figure 7 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion d'agrégats de Ludox/CaCl₂ en suspension et de dépôts formés en cellule d'œdométrie à des pressions différentes

Les courbes de diffusion des dépôts de Ludox/CaCl₂ formés à 1 et 3 bars (\blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle) présentent des caractéristiques similaires aux courbes de diffusion obtenues sur les dépôts de Ludox/Al₁₃ formés dans la gamme de contrainte appliquée comprise entre 2 et 6 bars. Le comportement en compression des agrégats de Ludox/CaCl₂ peut en effet être analysé à partir des spectres $S(Q)$ suivant trois régions distinctes notées A, B et C (voir figure 7) dont les échelles de taille caractéristiques sont identiques à celles déterminées lors de l'étude de la consolidation des agrégats de Ludox/Al₁₃ (voir figures 2 et 7).

Consolidation entre 1 et 3 bars des dépôts formés à partir de dispersions non vieilles

La région A correspond à l'organisation de la couche de coordination d'une particule de référence. Dans la gamme de contrainte appliquée (1-3 bars), on ne décèle pas de réarrangement dans cette couche de particules voisines. Les spectres de la dispersion agrégée et des dépôts (\square , \blacklozenge , \blacksquare) sont identiques et caractérisés par l'absence de pic d'intensité à échelle de distance d'1 diamètre de particule primaire ($Q = 5.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) ; une particule de référence n'est donc connectée qu'à 3 ou 4 particules voisines dans ces dépôts.

Dans la région B, correspondant à l'organisation des structures formées à échelle de distance comprise entre 2 et 20 diamètres de particule primaire ($3.10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 2.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$), la déformation des courbes de diffusion des dépôts est caractérisée par une dépression d'intensité dont la profondeur augmente avec la contrainte appliquée. Cette évolution est illustrée par la diminution de la valeur d'intensité minimale $S(Q)_{\min}$ relevée sur les spectres des dépôts formés à 1 et 3 bars (voir tableau 3).

	Dispersion	Dépôts	
ΔP (bar)	-	1	3
$S(Q)_{\min}$	0,72	0,47	0,30

Tableau 3 : $S(Q)_{\min}$ de la dispersion agrégée et des dépôts de Ludox/CaCl₂

En outre, les fluctuations de concentration en particule sont supprimées lorsque la contrainte appliquée augmente jusqu'à 3 bars (le spectre $S(Q)$ du dépôt formé à 3 bars (\blacksquare) présente un plateau d'intensité diffusée). La compression des agrégats de Ludox/CaCl₂ implique donc l'effondrement d'une partie des vides de taille comprise entre 2 et 20 diamètres de particule primaire et conduit à la formation d'une matrice solide de concentration en particule uniforme dans le dépôt. Par ailleurs, on note que les valeurs de $S(Q)_{\min}$ sont du même ordre de grandeur que les valeurs correspondant aux spectres des dépôts de Ludox/Al₁₃ formés entre 2 et 6 bars (voir tableau 1). Ce résultat suggère que la densité de matière de cette matrice solide est identique pour les deux systèmes étudiés, mettant ainsi en évidence une certaine similitude de comportement en compression pour des agrégats de nature différente.

A échelle de distance supérieure à 30 diamètres de particule primaire (région C sur la figure 7), la remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 4, mesurée sur le spectre du dépôt formé à 1 bar (\blacklozenge), indique la formation de grains de particules denses dans son organisation. On remarque que ces grains apparaissent à échelle de distance inférieure (égale à

20 diamètres de particule primaire) dans le dépôt formé à 3 bars (voir figure 7) à l'image du processus de consolidation caractérisé entre 2 et 3 bars sur les agrégats de Ludox/Al₁₃.

Consolidation à 3 bars du dépôt formé à partir d'une dispersion vieillie

Dans le précédent chapitre de cette étude, les investigations menées sur la déstabilisation des particules de Ludox en présence de CaCl₂ ont montré que le processus de formation des agrégats implique une évolution de leurs propriétés intrinsèques au cours du temps. On a pu caractériser cette évolution en observant notamment la croissance continue des agrégats sur une période de temps égale à une dizaine de jours (voir le détail des résultats dans le chapitre III). Lors des expériences de compression, le temps nécessaire à la dispersion comprimée pour atteindre un état d'équilibre mécanique est de plusieurs jours (voir les données reportées sur le tableau 4). Il est donc envisageable que le processus de consolidation de ces agrégats ne dépende pas seulement de la contrainte appliquée mais aussi de l'évolution de ses propriétés « intrinsèques » au cours de la compression.

	Dispersion non vieillie		Dispersion âgée de 8 jours
ΔP (bar)	1	3	3
durée exp.	8 jours	4 jours	2 jours

Tableau 4 : Durée des expériences de compression de Ludox/CaCl₂ en cellule d'œdométrie

Avec l'expérience de compression menée à 3 bars sur une dispersion d'agrégats âgés de 8 jours, l'influence du vieillissement des agrégats sur leur comportement en consolidation a été observée. Un premier résultat de cette étude est donné dans le tableau 4 où l'on remarque que pour une même contrainte appliquée de 3 bars, la durée de l'expérience a été divisée par 2 lors de la compression de la dispersion vieillie. La cinétique de formation du dépôt est donc dépendante de l'état initial des agrégats. En outre, les données expérimentales obtenues sur la dispersion vieillie (voir figure 7 (▲)), montrent que le facteur de structure de ce dépôt formé à 3 bars est confondu de la plus petite à la plus grande échelle de distance avec le spectre du dépôt formé à 1 bar (◆). La similitude de ces spectres indique que le déplacement des particules lors de la compression est identique dans les deux dépôts ; seule la contrainte nécessaire pour obtenir un même « état d'organisation » augmente avec les agrégats ayant vieilli. On déduit de ces observations que l'évolution des propriétés intrinsèques des agrégats au cours du temps engendre une amélioration de leur résistance mécanique à la déformation mais ne modifie pas les caractéristiques géométriques de la réorganisation des particules agrégées dans le dépôt.

2.2 Evolution de Φ_{oe} suivant la pression appliquée

Les mesures de fraction volumique solide moyenne Φ_{oe} des dépôts de Ludox/ CaCl_2 formés dans une gamme de pression comprise entre 1 et 3 bars sont présentées dans le tableau 5 :

	Dépôts		Dépôt (âge disp.: 8 jours)
ΔP (bar)	1	3	3
Φ_{oe}	0,16	0,247	0,18

Tableau 5 : Fraction volumique solide moyenne des dépôts de Ludox/ CaCl_2

A l'image des résultats obtenus pour les agrégats de Ludox/ Al_{13} , on cherche à relier l'évolution de la fraction volumique solide moyenne des dépôts de Ludox/ CaCl_2 suivant la contrainte appliquée avec les phénomènes de réorganisation des agrégats analysés à partir des facteurs de structure de ces dépôts. Dans le cas du dépôt formé à 1 bar, on rappelle que les agrégats consolidés présentent des grains denses de particules à échelle de distance supérieure à 30 diamètres de particule primaire dans leur organisation. Lorsque la contrainte appliquée augmente jusqu'à 3 bars, l'effondrement des structures agrégées conduit à la formation d'une matrice plus homogène et l'apparition de ces grains denses à échelle de distance réduite (20 diamètres de particule primaire). L'augmentation de la fraction volumique solide moyenne du dépôt (voir tableau 5) dans cette gamme de pression peut donc être reliée à ce processus de réorganisation.

Par ailleurs, on remarque que dans cette gamme de pression comprise entre 1 et 3 bars, les dépôts de Ludox/ CaCl_2 présentent des densités de matière moyennes du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les dépôts de Ludox/ Al_{13} entre 2 et 3 bars (voir tableau 2 et 5). Or, pour ces agrégats, une pression de 3 bars correspond à la contrainte seuil au-delà de laquelle le squelette formé par les grains denses de Ludox/ Al_{13} bloque l'effondrement du dépôt. Il serait donc très intéressant d'imposer sur une dispersion d'agrégats de Ludox/ CaCl_2 une pression supérieure à 3 bars afin de déterminer, si elle existe, la valeur de cette contrainte seuil.

Le dernier dépôt analysé, obtenu pour une pression appliquée de 3 bars à partir d'agrégats de Ludox/ CaCl_2 ayant vieilli, présente une valeur de Φ_{oe} identique au dépôt formé à 1 bar (voir tableau 5). Par comparaison avec le dépôt formé à une même pression de 3 bars à partir d'une dispersion d'agrégats non vieillis, l'amélioration des propriétés de résistance mécanique à la déformation entraîne donc la conservation d'une porosité plus importante dans le dépôt à l'échelle d'organisation macroscopique.

2.3 Synthèse des résultats

A partir des informations obtenues, la figure 8 propose une illustration de l'évolution de l'organisation des agrégats de Ludox/CaCl₂ de la suspension vers le dépôt.

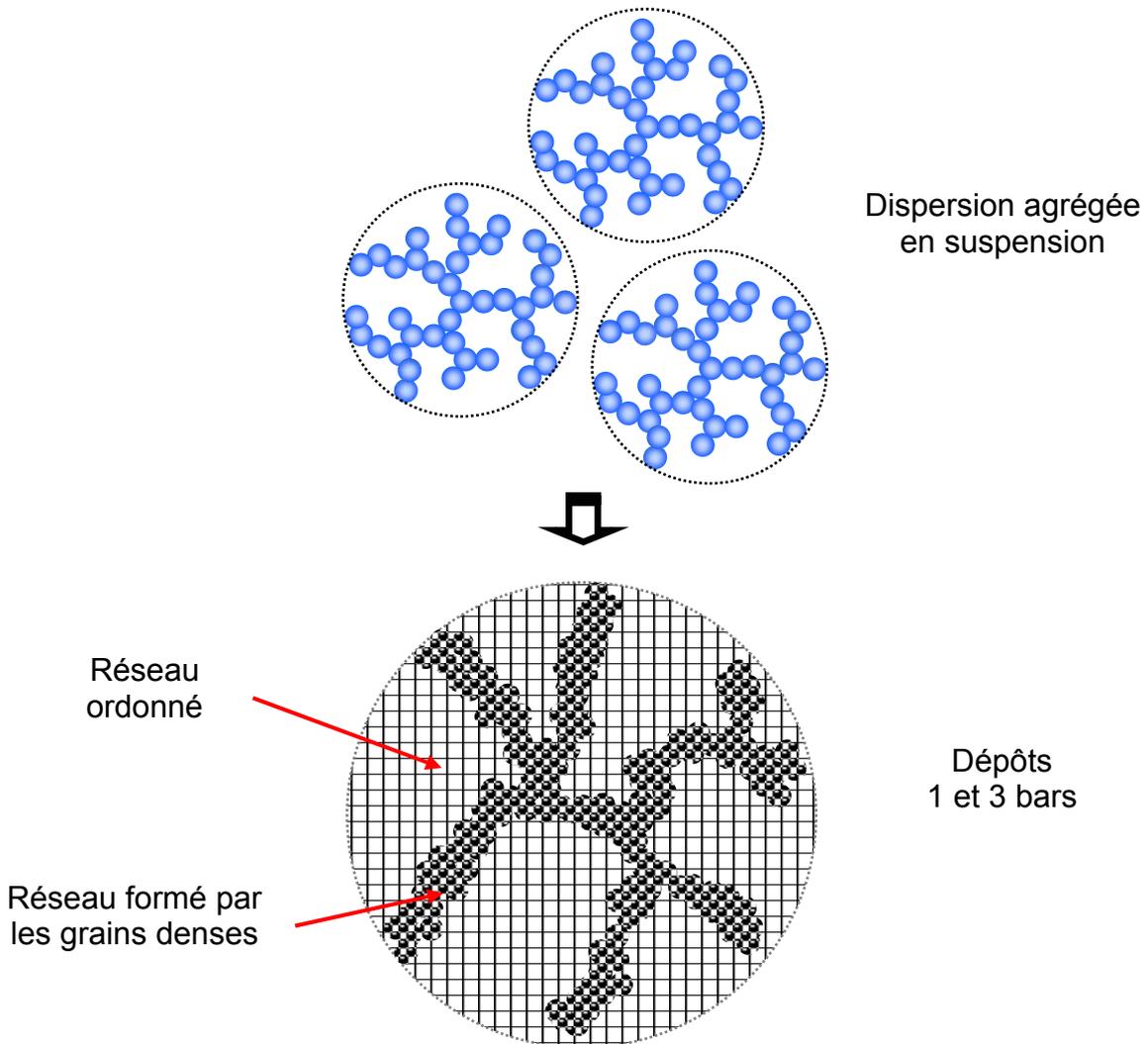


Figure 8 : Evolution de l'organisation des dépôts de Ludox/CaCl₂ suivant la contrainte appliquée

Le comportement en consolidation des agrégats de Ludox/CaCl₂ présente une similitude remarquable avec le comportement caractérisé précédemment sur les agrégats de Ludox/Al₁₃. En réponse à la contrainte appliquée, on note en effet dans les deux cas un réarrangement des structures de taille supérieure à 2 diamètres de particule primaire caractérisé par la formation d'une matrice homogène à échelle de taille comprise entre 2 et 20 diamètres de particule primaire et la formation de grains de particules denses à échelle de distance supérieure.

A.3 Consolidation des agrégats de Klebosol/Al₁₃

3.1 Comportement des agrégats en compression suivant la pression appliquée

Les investigations menées sur les dispersions de sol de Klebosol/Al₁₃ ont permis d'analyser l'organisation des agrégats à échelle de distance comprise entre 1 et 13 diamètres de particule primaire. Les résultats de ces expériences ont été regroupés dans la figure 9 qui présente le facteur de structure de la dispersion agrégée (\square) et des dépôts formés à 0,5 bar (\blacklozenge), 1 bar (\blacksquare), 2 bars (\bullet) et 3 bars (\blacktriangle).

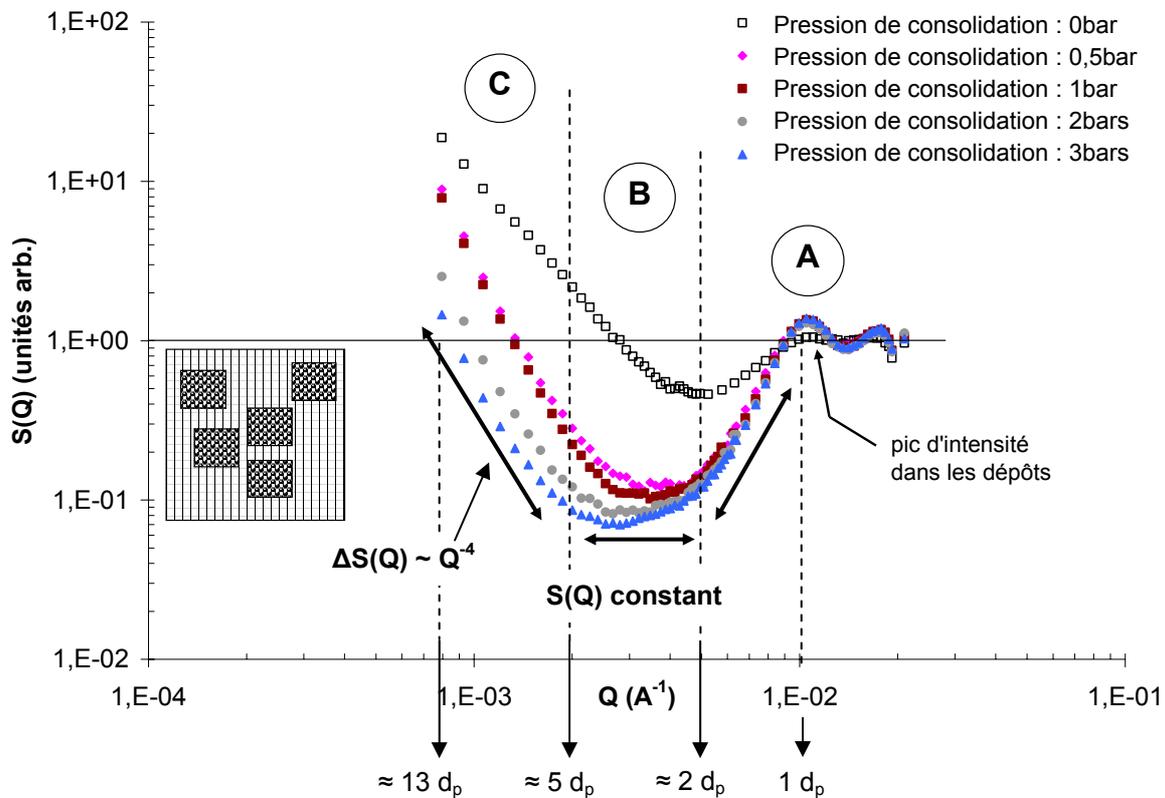


Figure 9 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion d'agrégats de Klebosol/Al₁₃ en suspension et de dépôts formés en cellule d'œdométrie à des pressions différentes

Le comportement en compression des agrégats de Klebosol/Al₁₃ est analysé à partir des spectres $S(Q)$ suivant trois régions distinctes notées A, B et C (voir figure 9) décrivant l'organisation des agrégats dans les dépôts à échelle de distance équivalente inférieure ou égale à 2 diamètres de particule primaire (région A), comprise entre 2 et 5 diamètres (région B) et comprise entre 5 et 13 diamètres (région C).

Consolidation entre 0,5 et 3 bars

Les courbes de diffusion des dépôts (◆, ■, ●, ▲) montrent l'apparition d'un pic d'intensité à échelle de distance d'1 diamètre de particule primaire ($Q = 1.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) associé à une dépression de l'intensité diffusée très marquée jusqu'à échelle de distance égale à 2 diamètres de particule primaire ($Q > 5.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) (région A sur la figure 9). La couche de coordination d'une particule est donc déformée dès l'application de la plus faible contrainte de compression, égale à 0,5 bar. Le déplacement des particules à cette échelle de distance engendre l'augmentation du nombre de coordination d'une particule, initialement égal à 3 ou 4 dans l'agrégat en suspension, jusqu'à une valeur de l'ordre de 8 à 12 dans le dépôt.

A échelle de distance supérieure à 2 diamètres de particule primaire, la déformation des courbes de diffusion de l'ensemble des dépôts est caractérisée par un plateau d'intensité diffusée limité à un domaine de taille très réduit, compris entre 2 et 5 diamètres de particule primaire (région B sur la figure 9). En outre, les valeurs d'intensité minimale $S(Q)_{\min}$ relevées dans cette région sur les spectres des dépôts sont très faibles et diminuent légèrement avec la contrainte appliquée (voir tableau 6).

	Dispersion	Dépôts			
ΔP (bar)	-	0,5	1	2	3
$S(Q)_{\min}$	0,46	0,11	0,10	0,08	0,07

Tableau 6 : $S(Q)_{\min}$ de la dispersion agrégée et des dépôts de Klebosol/Al₁₃

Les valeurs de $S(Q)_{\min}$, comprises entre 0,07 et 0,11 sur l'ensemble des spectres des dépôts, sont nettement inférieures aux valeurs mesurées sur les dépôts de silice Ludox les plus fortement comprimés ($S(Q)_{\min} \approx 0,3$; voir tableaux 1 et 3). Pour une contrainte appliquée de 0,5 bar, la consolidation des agrégats de Klebosol/Al₁₃ engendre donc un effondrement sévère des structures de taille comprise entre 2 et 5 diamètres de particule primaire ; elle conduit à la formation d'une matrice homogène, de densité de matière supérieure à la matrice formée dans les dépôts de silice Ludox. En outre, l'augmentation de la contrainte appliquée jusqu'à 3 bars entraîne une légère densification dans l'organisation de cette matrice.

A échelle de distance supérieure à 5 diamètres de particule primaire (région C sur la figure 9), la remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 4 mesurée sur le spectre de tous les dépôts indique la présence de grains de particules denses dans leur organisation. La formation de ces grains intervient ici à pression à nettement plus faible (0,5 bar) que dans le cas des dépôts de Ludox/Al₁₃ (2 bars) et à échelle de distance inférieure exprimée en

nombre de diamètres de particule primaire (5 diamètres dans les dépôts de Klebosol/Al₁₃ et 20 diamètres dans les dépôts de Ludox/Al₁₃). De surcroît, le squelette constitué par ces grains denses est incapable de bloquer l'effondrement de la matrice homogène dès l'application de la plus faible contrainte appliquée. Ce résultat met en évidence le caractère fragile du squelette formé par les agrégats de Klebosol/Al₁₃.

3.2 Evolution de Φ_{oe} suivant la pression appliquée

Les mesures de fraction volumique solide moyenne Φ_{oe} (◆) des dépôts de Klebosol/Al₁₃ formés dans une gamme de pression comprise entre 0,5 et 3 bars sont indiquées dans le tableau 7 et représentées en fonction de la contrainte appliquée dans la figure 10.

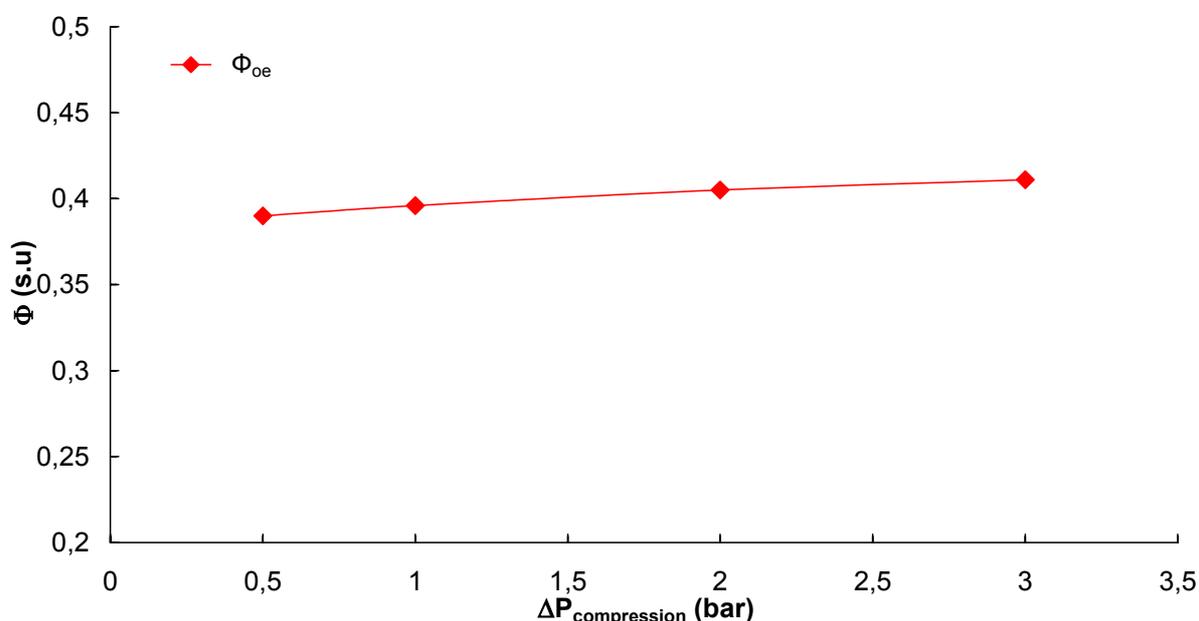


Figure 10 : Fraction volumique solide moyenne des dépôts de Klebosol/Al₁₃

ΔP (bar)	0,5	1	2	3
Φ_{oe}	0,39	0,40	0,41	0,41

Tableau 7 : Fraction volumique solide moyenne des dépôts de Klebosol/Al₁₃

Pour une pression égale à 0,5 bar, la densité de matière moyenne du dépôt de Klebosol/Al₁₃ est égale à 0,39 et indique qu'une grande partie de la porosité des agrégats a disparu dans le dépôt lors de la phase de consolidation. Le facteur de structure de ce dépôt confirme cette information indiquant notamment la formation d'un réseau de grains dense à échelle de distance réduite (5 diamètres de particule primaire) et un effondrement très sévère des structures agrégées formant la matrice homogène. Lorsque la contrainte augmente de 0,5 à 3

bars, la densité de matière moyenne du dépôt augmente relativement peu avec la pression (Φ_{oe} varie de 0,39 à 0,41) et peut être corrélée à la légère déformation supplémentaire de la matrice homogène dans cette gamme de pression, observée sur le facteur de structure de ces dépôts.

3.3 Synthèse des résultats

A partir des informations obtenues, la figure 11 propose une illustration de l'évolution de l'organisation d'un réseau d'agrégats de Klebosol/Al₁₃ de la suspension vers le dépôt.

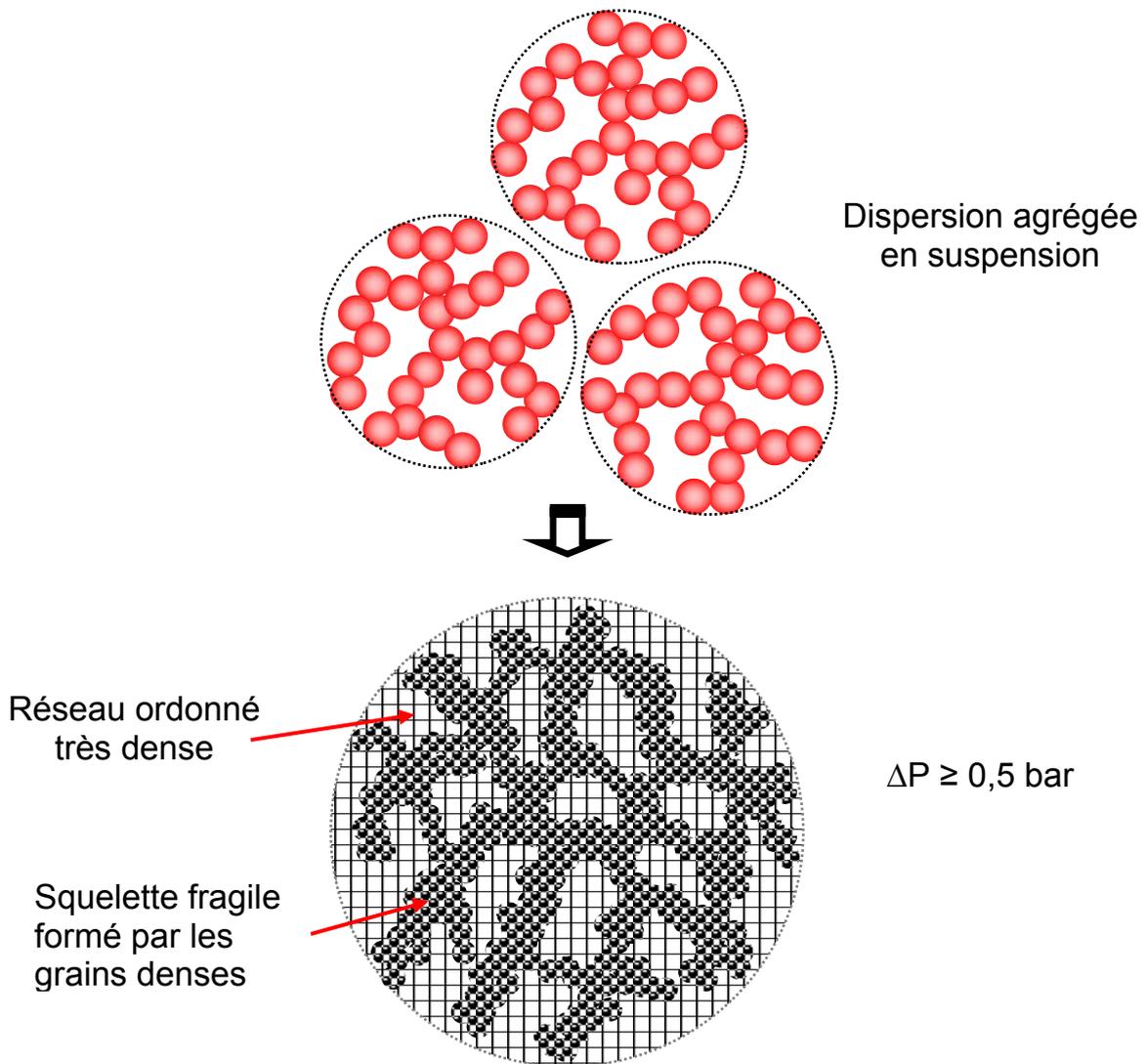


Figure 11 : Evolution de l'organisation des dépôts de Klebosol/Al₁₃ suivant la contrainte appliquée

Le comportement en compression des agrégats de Klebosol/ Al_{13} présente quelques similitudes remarquables avec le comportement des agrégats de silice Ludox ; leur réorganisation est en effet caractérisée de la plus petite à la plus grande échelle de distance en trois régions où l'on distingue l'organisation de la couche de coordination des particules primaires, la formation d'une matrice solide de densité homogène à échelle de distance intermédiaire comprise entre 2 et 5 diamètres de particule primaire et la formation d'un réseau de grains denses à échelle de distance supérieure (voir schéma 2 de la figure 11).

Toutefois, cet état d'organisation est caractérisé sur un dépôt de Klebosol/ Al_{13} formé à une pression nettement plus faible (0,5 bar) que dans le cas des dépôts d'agrégats de silice Ludox. En outre, pour cette valeur de pression, la consolidation des agrégats entraîne un effondrement de l'ensemble des structures formées jusqu'à échelle d'organisation de la couche de coordination. Cette déformation se traduit suivant l'échelle de taille par l'augmentation de la connectivité des particules, la disparition d'une grande partie des pores de taille comprise entre 2 et 5 diamètres de particules primaire impliquant la formation d'une matrice solide homogène extrêmement dense et la formation d'un réseau de grains denses à échelle de distance réduite, incapable de bloquer l'effondrement du dépôt dès la plus faible contrainte appliquée (voir schéma 2 de la figure 11).

Considérées dans leur ensemble, ces informations montrent que les agrégats de Klebosol/ Al_{13} se réarrangent beaucoup plus facilement que les agrégats de silice Ludox au cours de la compression. Ce système pourrait être qualifié de « fragile » par comparaison au système « rigide » symbolisé par les agrégats de silice Ludox.

A.4 Consolidation des agrégats de Klebosol/CaCl₂

4.1 Comportement des agrégats en compression suivant la pression appliquée

Les résultats des investigations menées sur des dispersions de sol de Klebosol/CaCl₂ dans une gamme de pression comprise entre 0,5 et 2 bars sont regroupés dans la figure 12 qui présente le facteur de structure de la dispersion agrégée (□) et des dépôts formés à 0,5 bar (◆), 1 bar (■) et 2 bars (●).

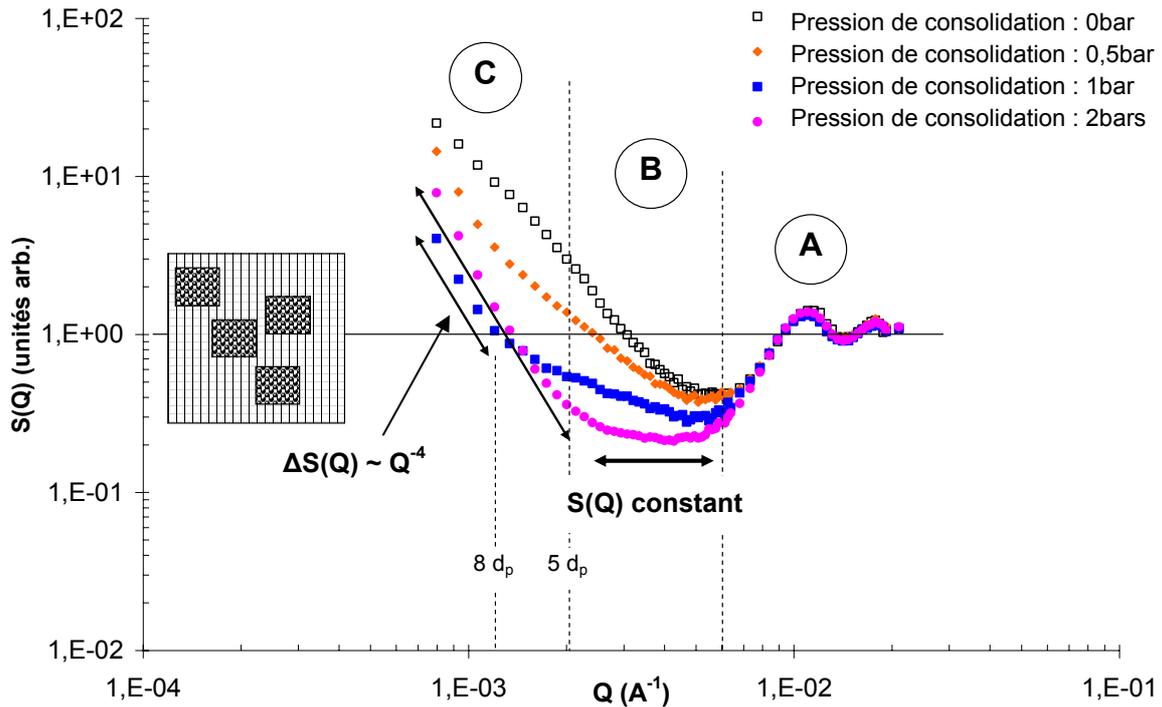


Figure 12 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion d'agrégats de Klebosol/CaCl₂ en suspension et de dépôts formés en cellule d'œdométrie à des pressions différentes

Les courbes de diffusion des dépôts de Klebosol/CaCl₂ présentent des caractéristiques similaires aux courbes de diffusion obtenues sur les dépôts de Klebosol/Al₁₃. Le comportement en compression de ces agrégats peut en effet être analysé à partir des spectres $S(Q)$ suivant trois régions distinctes notées A, B et C dont les échelles de taille caractéristiques sont identiques à celles déterminées lors de l'étude de la consolidation des agrégats de Klebosol/Al₁₃ (voir figures 9 et 12).

Dans la gamme de contrainte appliquée (0,5–2 bars), on ne décèle pas de réorganisation dans la couche de coordination d'une particule référence (région A sur la figure 12). Toutefois, la présence d'un pic d'intensité à échelle de distance d'1 diamètre de particule primaire ($Q = 5.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) sur le spectre de la dispersion agrégée (\square) montre que l'organisation de la couche de coordination est initialement dense, une particule possédant en effet 8 à 12 particules voisines.

Consolidation à 0,5 bar

A échelle de distance supérieure à 3 diamètres de particule primaire ($Q > 4.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$), la déformation de la courbe de diffusion du dépôt formé à 0,5 bar est caractérisée sur le spectre du dépôt par une remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 1,9, inférieur à 2,7 correspondant à la dimension fractale des agrégats en suspension. A l'image du comportement en compression des agrégats de Ludox/ Al_{13} consolidés à 1 bar, la réorganisation des agrégats de Klebosol/ CaCl_2 à une pression de 0,5 bar entraîne un effondrement des macropores par interpénétration des agrégats dans le dépôt. Les agrégats consolidés forment un réseau de concentration en particules plus uniforme que dans la suspension mais conservent une organisation de type pseudo-fractal.

Consolidation de 0,5 à 2 bars

A échelle de distance comprise entre 2 et 5 diamètres de particule primaire (région B sur la figure 12), la déformation des courbes de diffusion est caractérisée par la suppression des fluctuations de concentration en particules lorsque la contrainte appliquée augmente de 0,5 à 2 bars (le spectre $S(Q)$ du dépôt formé à 2 bars (\bullet) présente un plateau d'intensité diffusée dans cette région). L'augmentation de la contrainte appliquée engendre l'effondrement d'une partie des pores de tailles correspondantes et conduit à la formation d'une matrice (à 2 bars) dont la densité de matière augmente et devient uniforme avec la contrainte appliquée. Cette évolution est illustrée par la diminution de la valeur d'intensité minimale $S(Q)_{\min}$ relevée sur les spectres des dépôts formés entre 0,5 et 3 bars (voir tableau 8).

	Dispersion	Dépôts		
ΔP (bar)	-	0,5	1	2
$S(Q)_{\min}$,	0,41	0,37	0,28	0,21

Tableau 8 : $S(Q)_{\min}$ de la dispersion agrégée et des dépôts de Klebosol/ CaCl_2

La valeur de $S(Q)_{\min}$ mesurée sur le spectre du dépôt formé à 2 bars est égale à 0,2 ; elle est comprise entre les valeurs déterminées sur les spectres des dépôts de Klebosol/ Al_{13} ($S(Q)_{\min} \approx 0,1$, voir tableau 6) et de Ludox/ Al_{13} et Ludox/ $CaCl_2$ formés à pression égale ou supérieure à 3 bars ($S(Q)_{\min} \approx 0,3$, voir tableaux 1 et 3). La matrice homogène formée dans le dépôt de Klebosol/ $CaCl_2$ présente donc une densité de matière intermédiaire entre les dépôts Klebosol/ Al_{13} et les dépôts de Ludox/ Al_{13} et Ludox/ $CaCl_2$. Ce résultat suggère, à priori, que l'effondrement des structures organisées dans cette région est plus sévère que dans les dépôts d'agrégats de silice Ludox. Toutefois, on rappelle que dans le cas particulier des agrégats de Klebosol/ $CaCl_2$, la dispersion d'agrégats en suspension présente une densité de matière très élevée, symbolisée dans le spectre $S(Q)$ de la dispersion par une valeur très faible de $S(Q)_{\min}$ ($S(Q)_{\min} = 0,41$) par comparaison avec les valeurs mesurées sur les spectres des dispersions Ludox/ Al_{13} ($S(Q)_{\min} = 0,68$) et Ludox/ $CaCl_2$ ($S(Q)_{\min} = 0,72$). En tenant compte de la différence de densité de matière initiale dans les dispersions agrégées de Klebosol/ $CaCl_2$ et de silice Ludox, le comportement en consolidation des agrégats de Klebosol/ $CaCl_2$ dans cette région se rapproche du comportement des agrégats de silice Ludox consolidés entre 1 et 3 bars.

A échelle de distance supérieure à 8 diamètres de particule primaire (région C sur la figure 12), la remontée de l'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 4 mesurée sur le spectre du dépôt formé à 1 bar (♦) indique la formation de grains de particules denses dans son organisation. A l'image des résultats obtenus avec les agrégats de Klebosol/ Al_{13} , la formation de ces grains denses intervient à une pression appliquée et à échelle de distance plus faibles que dans les dépôts de Ludox/ Al_{13} . On remarque toutefois qu'il est nécessaire d'augmenter la contrainte appliquée jusqu'à 2 bars pour observer l'apparition de ces grains à échelle de distance de 5 diamètres de particule primaire (voir spectre (●) sur la figure 12), contrairement aux dépôts de Klebosol/ Al_{13} où le réseau de grains denses est formé à même échelle de distance dès l'application d'une contrainte égale à 0,5 bar.

4.2 Evolution de Φ_{oe} suivant la pression appliquée

Les mesures de fraction volumique solide moyenne Φ_{oe} (♦) des dépôts de Klebosol/ $CaCl_2$ formés dans une gamme de pression comprise entre 0,5 et 5 bars sont indiquées dans le tableau 9 et représentées en fonction de la contrainte appliquée dans la figure 13.

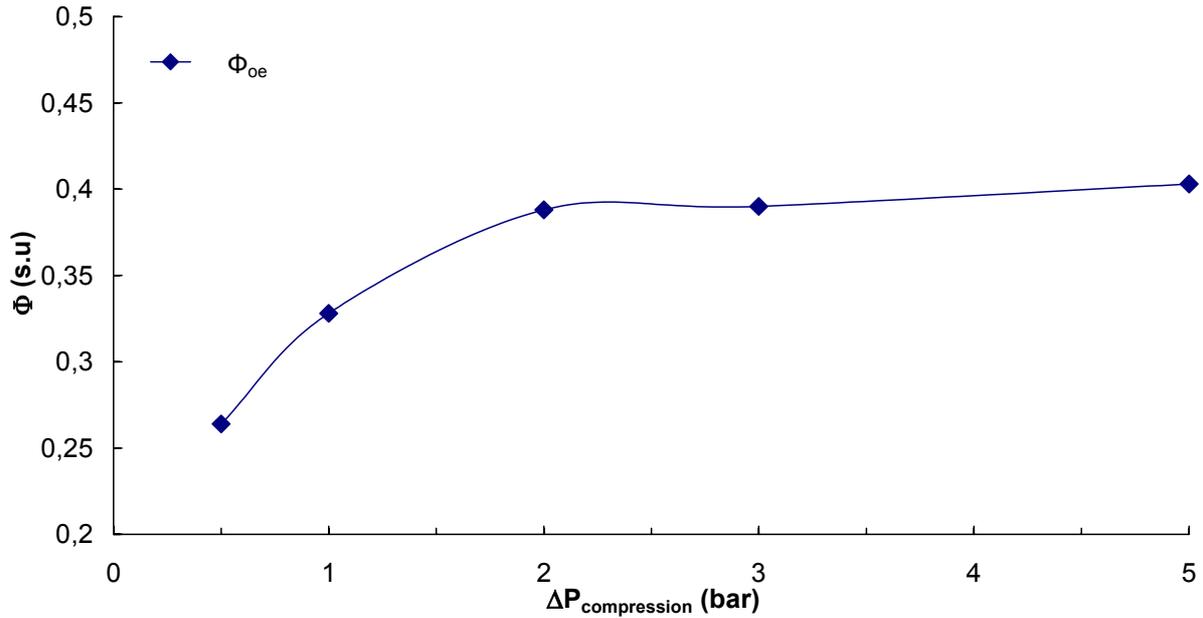


Figure 13 : Fraction volumique solide moyenne des dépôts de Klebosol/CaCl₂

ΔP (bar)	0,5	1	2	3	5
Φ_{oe}	0,26	0,33	0,39	0,39	0,40

Tableau 9 : Fraction volumique solide moyenne des dépôts de Klebosol/CaCl₂

Lorsque la contrainte appliquée varie de 0,5 à 1 bar, la consolidation des agrégats de Ludox/Al₁₃ entraîne un effondrement de l'ensemble des structures agrégées menant à la formation de grains denses à échelle de distance réduite. Cet effondrement se traduit alors à l'échelle du dépôt entier par une augmentation importante de la densité de matière moyenne (Φ_{oe} varie de 0,26 à 0,33 entre 0,5 et 1 bar). A partir de 1 bar, les grains denses forment un squelette susceptible de limiter l'effondrement de l'ensemble des structures agrégées dans le dépôt. Toutefois, l'augmentation importante de la fraction volumique moyenne du dépôt lorsque la pression augmente jusqu'à 2 bars ($\Phi_{oe} = 0,39$ à 2 bars) indique que ce squelette ne peut bloquer l'effondrement des agrégats dans le dépôt. Au-delà de 2 bars, la densité de matière moyenne des dépôts reste constante et très élevée. L'analyse de ces dépôts n'a pu être réalisée en DPAN mais les valeurs de fraction volumiques sont identiques à celles mesurées sur les dépôts de Klebosol/Al₁₃. On suggère alors que pour une contrainte supérieure à 2 bars, l'effondrement des agrégats de Klebosol/CaCl₂ engendre la formation d'un dépôt dont l'organisation n'est plus déformable car extrêmement dense.

4.3 Synthèse des résultats

A partir des informations obtenues, la figure 14 propose une illustration de l'évolution de l'organisation d'un réseau d'agrégats de Klebosol/CaCl₂ de la suspension vers le dépôt.

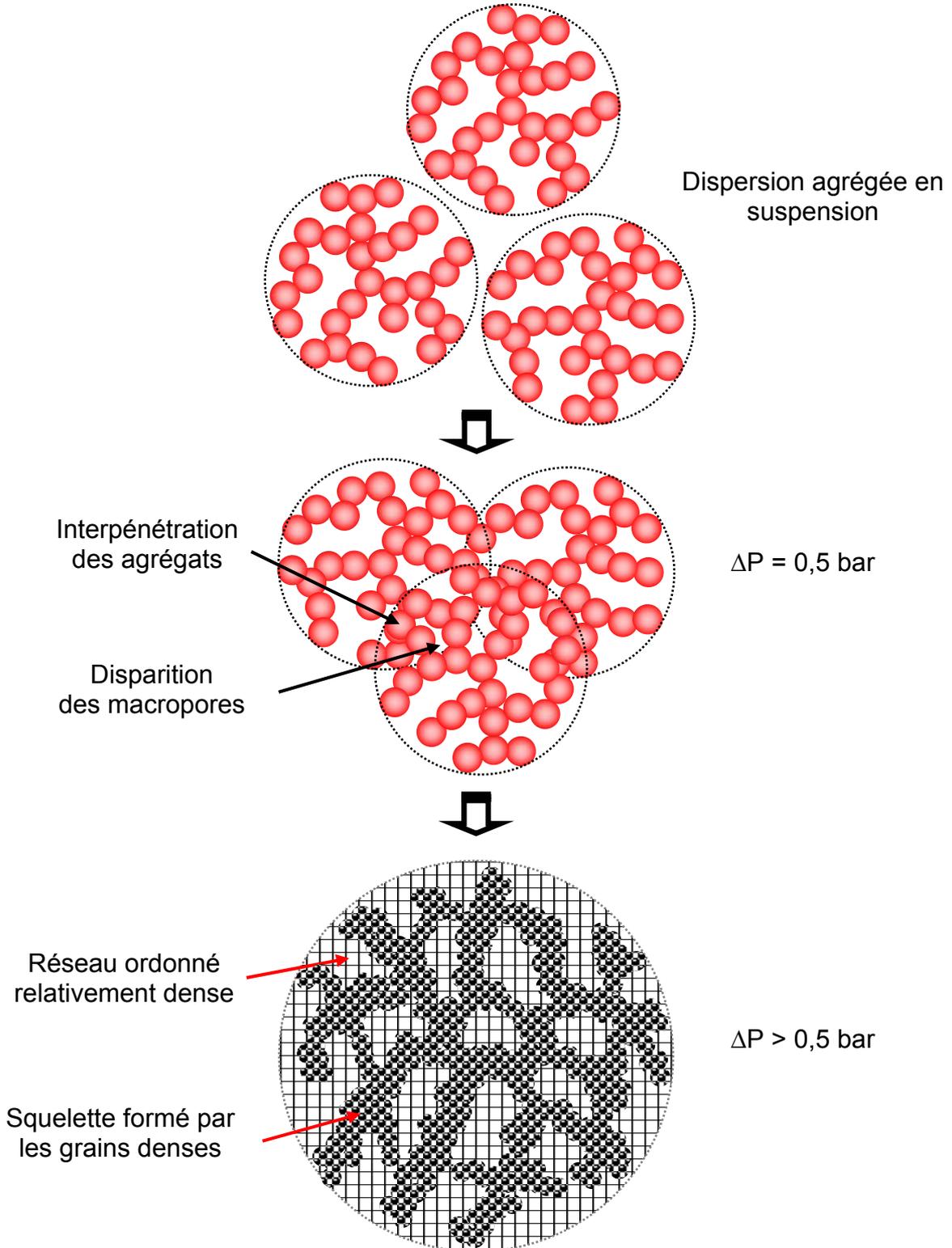


Figure 14 : Evolution de l'organisation des dépôts de Klebosol/Al₁₃ suivant la contrainte appliquée

Le comportement en consolidation des agrégats de Klebosol/CaCl₂ présente quelques similitudes avec le comportement caractérisé précédemment sur les agrégats de Klebosol/Al₁₃. Le processus de restructuration des agrégats permet de distinguer l'organisation de la couche de coordination des particules primaires, la formation d'une matrice solide de densité homogène à échelle de distance comprise entre 2 et 5 diamètres de particule primaire et la formation d'un réseau de grains denses à échelle de distance supérieure.

Toutefois, cet état d'organisation n'est caractérisé sur un dépôt de Klebosol/CaCl₂ que pour une contrainte appliquée égale à 2 bars. A pression inférieure, égale à 0,5 bar, les agrégats consolidés conservent en effet une organisation proche de leur organisation initiale (voir schéma 2 de la figure 14), à l'image des agrégats de Ludox/Al₁₃ consolidés à 1 bar. En outre, si la formation des régions denses constituées par les grains de particules intervient à échelle de distance très réduite (voir schéma 3 de la figure 14), le réseau formé par ces grains denses limite l'effondrement de l'ensemble des structures agrégées formées de la plus petite à la plus grande échelle de distance, par comparaison avec les dépôts de Klebosol/Al₁₃.

A partir de ces observations, le système Klebosol/CaCl₂ peut être qualifié de « semi-fragile ». Son comportement en consolidation est en effet relativement proche du comportement observé avec le système « fragile » Klebosol/Al₁₃ mais les agrégats de Klebosol/CaCl₂ présentent une meilleure résistance à l'effondrement dans la gamme de contrainte appliquée.

IV.B Discussion

L'étude de la consolidation de dispersions d'agrégats colloïdaux de silice a montré qu'en réponse à l'application d'une contrainte compressive, le réseau formé en suspension par les particules agrégées subit une réorganisation de sa structure interne engendrée par le déplacement des particules. L'analyse de cette restructuration en fonction de la contrainte appliquée a permis d'identifier le comportement en compression de plusieurs types d'agrégats. La première partie de cette discussion est consacrée à la comparaison de ces comportements ; on cherche en effet à déterminer si les phénomènes de réorganisation observés décrivent un processus de consolidation général, applicable à l'ensemble des agrégats examinés, ou s'ils sont l'expression d'un comportement propre à chacune des dispersions agrégées étudiées. La deuxième partie de cette discussion a pour objet l'évaluation de l'influence des propriétés constitutives des agrégats sur leur capacité de résistance à l'effondrement au cours de la compression. Nous chercherons en outre à déterminer s'il existe un lien entre cette capacité de résistance à l'effondrement et les mécanismes de déstabilisation mis en jeu lors de la formation des agrégats.

B.1 Consolidation des agrégats de silice: comportement unique ou particulier ?

A l'exception des expériences de compression menées sur les dispersions agrégées de Klebosol/ CaCl_2 et Ludox/ Al_{13} aux pressions les plus faibles (0,5 et 1 bar respectivement), l'application d'une contrainte compressive sur un agrégat entraîne une profonde réorganisation de sa structure impliquant la perte de ses propriétés fractales. Pour l'ensemble des dispersions agrégées examinées dans cette étude, les phases de restructuration se traduisent par le fait qu'une fraction des agrégats s'effondre totalement dans le dépôt et forme en se connectant un réseau de grains denses de particules (ou squelette) ; la formation de ce squelette engendre dès lors un blocage ou une limitation de l'effondrement de l'ensemble des agrégats consolidés dans le dépôt. La fraction restante des agrégats se réarrange de manière à former à échelle de distance de l'ordre de quelques diamètres de particule primaire, un réseau d'organisation homogène (ou matrice) de densité de matière inférieure à celle des grains denses. Cette matrice est répartie dans le dépôt à l'intérieur des espaces formés autour du squelette. Ces phases de restructuration ont été caractérisées sur l'ensemble des dépôts formés, indépendamment de la nature de l'agrégat consolidé. Dans le cas des dépôts d'agrégats de silice Ludox, ce résultat est illustré dans la figure 15 qui présente une comparaison du facteur de structure des dépôts de Ludox/ CaCl_2 (■) et Ludox/ Al_{13} (◆) formés à une pression appliquée de 1 et 2 bars respectivement.

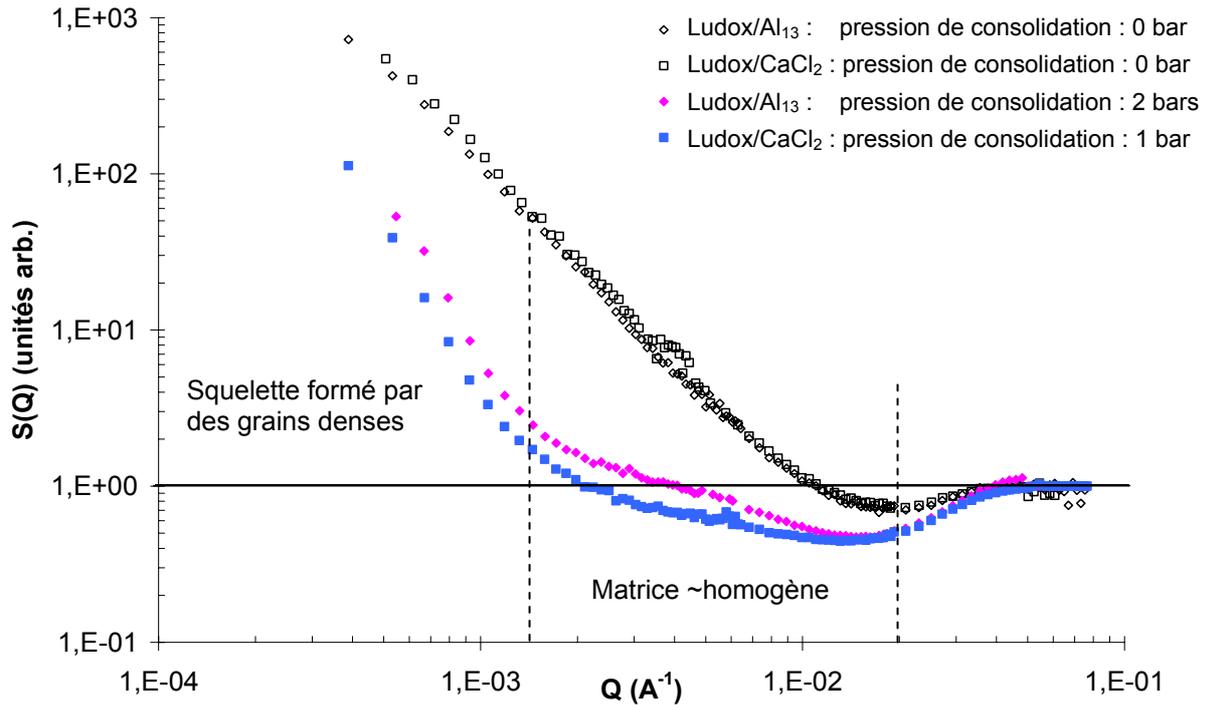


Figure 15 : Comparaison des facteurs de structure des dispersions de silice Ludox agrégées avec CaCl_2 (\square) et Al_{13} (\diamond) et des dépôts de Ludox/ CaCl_2 (\blacksquare) et Ludox/ Al_{13} formés à 1 et 2 bars respectivement

Les spectres des deux dépôts (\blacksquare , \blacklozenge) présentent une similitude remarquable à toutes les échelles d'organisation. Ils indiquent une répartition identique des particules dans les dépôts à l'intérieur des grains denses formés à échelle de distance supérieure à 30 diamètres de particule primaire et de la matrice relativement homogène formée à échelle de distance inférieure. Le processus de consolidation mis en jeu lors de la compression de ces deux agrégats de nature différente conduit à la formation de dépôts d'organisation identique. A partir de ce résultat on suggère que la réorganisation d'un agrégat obéit à une loi de comportement en compression générale applicable à l'ensemble des agrégats examinés dans le cadre de cette étude.

Par ailleurs, on remarque que pour former ces deux dépôts, la contrainte appliquée sur la dispersion d'agrégats de Ludox/ Al_{13} est égale à 2 bars, soit le double de celle appliquée sur les agrégats de Ludox/ CaCl_2 (voir figure 15). Or, l'analyse du processus de compression d'une dispersion d'agrégats a montré que la contrainte appliquée sur le dépôt formé est principalement supportée par le squelette constitué par les grains denses de particules. Cet écart de pression appliquée sur les deux dépôts met alors en évidence la différence de rigidité de ce squelette suivant la nature de l'agrégat consolidé. L'étude de l'évolution des propriétés de rigidité du squelette suivant le type d'agrégat consolidé est étendue au cas des agrégats de silice Klebosol. Une comparaison de l'organisation de ces dépôts est présentée dans la figure 16 qui regroupe les facteurs de structure obtenus pour deux dépôts de Klebosol/ CaCl_2 (\blacktriangle) et Klebosol/ Al_{13} (\bullet) formés à une pression appliquée de 2 et 0,5 bar respectivement.

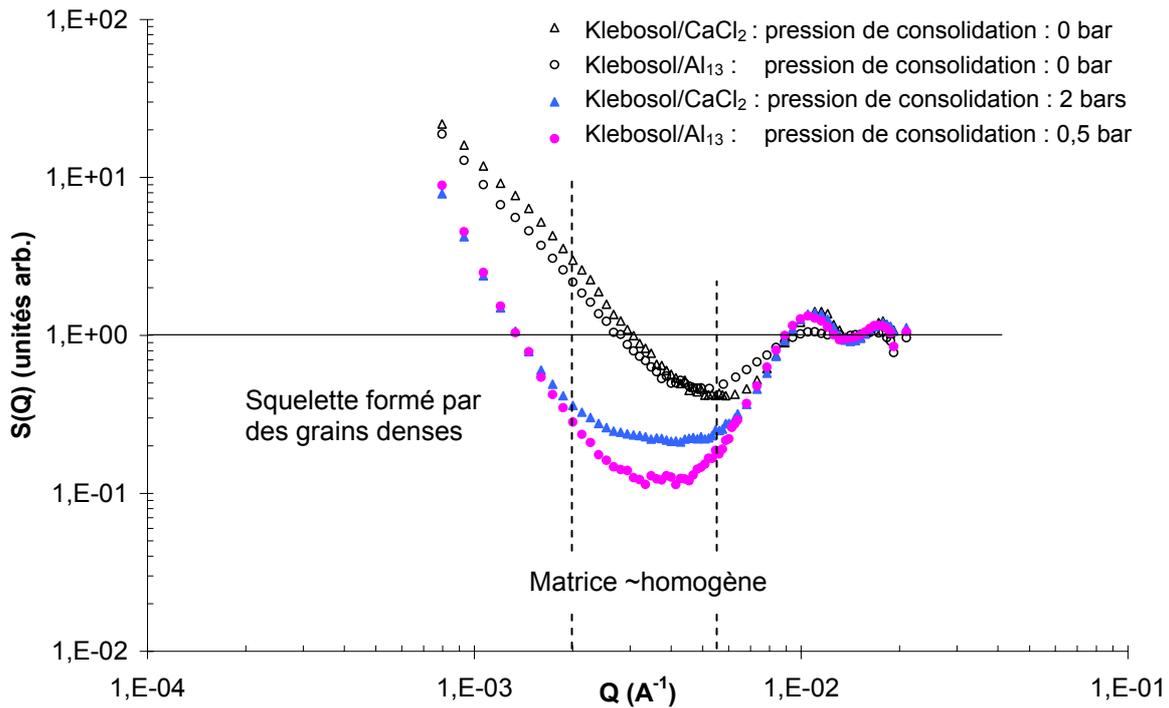


Figure 16 : Comparaison des facteurs de structure des dispersions de silice Klebosol agrégées avec CaCl_2 (Δ) et Al_{13} (\circ) et des dépôts de Klebosol/ CaCl_2 (\blacktriangle) et Klebosol/ Al_{13} (\bullet) formés à 2 et 0,5 bar respectivement

Les courbes de diffusion des deux dépôts de silice Klebosol montrent que la formation d'un squelette intervient dans l'organisation de ces deux dépôts à une échelle de distance supérieure à 5 diamètres de particule primaire, considérablement réduite par comparaison avec les dépôts d'agrégats de silice Ludox, soulignant ainsi le caractère plus fragile des agrégats de silice Klebosol lors de la compression. En outre, la courbe de diffusion du dépôt de Klebosol/ Al_{13} (\bullet) montre que le réseau de grains denses formé à 0,5 bar est incapable de limiter l'effondrement de la matrice homogène organisée à échelle de distance inférieure (voir figure 16). En comparaison, le squelette formé par les agrégats de Klebosol/ CaCl_2 (\blacktriangle) présente un caractère nettement moins fragile et engendre dans ce dépôt, obtenu pour une contrainte appliquée pourtant 4 fois supérieure, une meilleure conservation de la porosité dans l'organisation de la matrice homogène.

En considérant l'ensemble de ces informations, on suggère que la consolidation d'une dispersion agrégée obéit à une loi de comportement générale caractérisée par la formation d'un réseau de grains de particules denses et d'une matrice homogène insérée entre les chemins de ce réseau. Il apparaît alors que la résistance à la déformation de l'ensemble de ces structures est déterminée par la force de ce squelette et varie de ce fait suivant la nature de l'agrégat consolidé. On s'attache donc dans la suite de cette étude à discuter de l'influence des différentes propriétés caractéristiques des agrégats de silice sur leur aptitude à résister à l'effondrement lors de la compression. Les propriétés de ces agrégats examinées à partir de nos investigations

expérimentales sont la force des liaisons interparticulaires, les taille, structure initiale de l'agrégat et la taille des particules primaires.

B.2 Résistance à l'effondrement : influence des propriétés des agrégats

Comme on l'a montré au cours de cette étude, la déformation de la structure interne d'un agrégat soumis à une contrainte compressive se traduit par des déformations et/ou ruptures de liaisons entre des particules connectées, autorisant ainsi le déplacement de particules ou groupes de particules. La réorganisation d'une dispersion agrégée dépend donc de la capacité de ces liaisons interparticulaires à être déformées cassées ou recrées au cours de la compression. Dans le cadre de nos investigations, les dispersions de silice ont été agrégées par ajout de sel suivant des mécanismes de déstabilisation distincts, dépendant à la fois de la nature du coagulant utilisé et des propriétés de surface spécifiques des dispersions de silice Klebosol et Ludox (voir chapitre III). Il est donc envisageable que ces différents mécanismes de déstabilisation mis en jeu soient à l'origine de la formation d'agrégats de silice présentant des liaisons interparticulaires de nature et de force différentes. Ainsi, lorsque l'on compare le comportement en compression des dispersions de silice Ludox et Klebosol agrégées à partir du même coagulant Al_{13} , la rigidité du réseau de grains denses formé par les agrégats de Ludox/ Al_{13} suggère que les interactions entre le coagulant et les silicates seulement présents dans la solution de Ludox implique la formation de liaisons interparticulaires dans l'agrégat considérablement plus résistantes à la déformation. Ce résultat met en évidence l'influence du mécanisme de déstabilisation sur le comportement en compression des agrégats, à travers la nature des liaisons interparticulaires formées lors de la coagulation. Cette analyse est en accord avec les conclusions des travaux de Velamakanni et al (1990) (voir chapitre I) qui se sont intéressés aux propriétés mécaniques de dispersions d' α -alumine agrégées suivant des mécanismes de déstabilisation différents. Les auteurs ont en effet montré que la dispersion agrégée par ajustement du pH au point isoélectrique résiste beaucoup mieux à l'effondrement que la dispersion agrégée par addition d'un sel coagulant, mettant ainsi en évidence que la force des liaisons interparticulaires, dépendante du mécanisme de déstabilisation mis en jeu, est un paramètre crucial pour déterminer les propriétés de résistance à la compression de la dispersion agrégée.

Pour évaluer l'influence de la structure initiale de l'agrégat sur sa résistance à la déformation dans le dépôt, on s'intéresse au comportement en compression des dispersions agrégées de Klebosol/ $CaCl_2$ et Klebosol/ Al_{13} qui présentent à l'état initial en suspension des propriétés de structures différentes. La dimension fractale des agrégats de Klebosol/ $CaCl_2$ ($d_f \approx 2,7$) nettement supérieure à celle des agrégats de Klebosol/ Al_{13} ($d_f \approx 2,4$), indique notamment que l'organisation des structures de Klebosol/ $CaCl_2$ formées à échelle de distance inférieure à 5 diamètres de particule primaire est plus dense. Toutefois, dès l'application d'une contrainte

compressive, l'effondrement des structures de Klebosol/ Al_{13} dans cette gamme de taille est beaucoup plus marqué (voir figure 16) ; la matrice formée dans le dépôt présente alors une densité de matière supérieure à celle du dépôt de Klebosol/ CaCl_2 . Il apparaît donc que les propriétés de structure initiale des agrégats de silice étudiés ne peuvent permettre d'anticiper le comportement de ces agrégats lors de la compression. De même, la taille initiale de ces agrégats ne semble pas jouer de rôle déterminant sur la résistance du réseau d'agrégats à la compression dans la mesure où la restructuration du dépôt est contrôlée à l'échelle de taille nanométrique. La réorganisation des structures à cette échelle de taille est donc plutôt susceptible d'être influencée par la taille des particules primaires. Dans le premier chapitre de cette étude, on a présenté les travaux de Miller et al (1996) qui se sont notamment intéressés à l'influence du paramètre de taille des particules primaires sur la résistance en compression de dispersions agrégées de particules de zircone de même nature mais de taille différente (diamètre égal à 57 nm et 139 nm respectivement). On rappelle ici l'un des résultats de leurs investigations qui a montré que pour une pression fixée, les dispersions formées à partir des plus grandes particules présentent la résistance mécanique à la compression la plus faible, la dispersion agrégée atteignant la fraction volumique solide la plus élevée. Suivant ces conclusions, il est donc envisageable que l'écart de taille entre les particules de silice Ludox et Klebosol puisse être à l'origine des différences de résistance à la déformation des dépôts formés à partir de ces deux dispersions. Toutefois, dans la mesure où ces particules de silice ne sont pas de même nature et présentent notamment des propriétés de surface très différentes, il est impossible de déterminer l'influence exacte de la taille des particules primaires sur la résistance à la compression des dispersions agrégées de silice étudiées.

Les investigations menées sur la consolidation de dispersions agrégées de particules de silice montre que la résistance des agrégats à la compression est essentiellement contrôlée par la force des liaisons interparticulaires. Ce résultat est le principe sur lequel s'appuie l'étude menée en simulation numérique par Botet et al (2004) sur le comportement en compression d'agrégats de particules colloïdales monodisperses. Le modèle numérique de compression a été développé dans le but d'examiner et de comparer la consolidation d'agrégats seulement différenciés par la force de leurs liaisons interparticulaires. Les résultats de ces travaux sont présentés sous forme de courbes $\Delta P-\Phi$, où Φ correspond à la fraction volumique solide d'un dépôt d'agrégats obtenu à l'état d'équilibre mécanique, et sont comparés avec les courbes $\Delta P-\Phi_{oe}$ obtenues expérimentalement par analyse thermogravimétrique sur les dépôts de silice Ludox/ Al_{13} , Klebosol/ Al_{13} et Klebosol/ CaCl_2 formé en cellule d'œdométrie. On signale que le nombre d'expériences menées sur les dépôts de Ludox/ CaCl_2 est insuffisant pour pouvoir analyser le comportement de ce système à travers une courbe de compression $\Delta P-\Phi_{oe}$. La démarche adoptée dans cette étude consiste à mettre en relation les comportements expérimentaux des dispersions agrégées de silice avec les comportements des agrégats obtenus par simulation numérique.

IV.C Etude de la compression d'agrégats colloïdaux par simulation numérique

C.1 Principe du modèle de compression

Des agrégats formés à partir de particules sphériques monodisperses de diamètre fixé à 6 nm sont générés via le modèle d'agrégation cluster-cluster en régime RLCA. Ils présentent une organisation fractale ($d_f = 2$) et contiennent 16 particules primaires. Ces particules sont connectées entre elles par l'intermédiaire de ressorts qui représentent les liaisons interparticulaires.

Le modèle de compression développé dans cette étude est basé sur la possibilité de déformer, détruire et créer des liaisons « ressorts » suivant la contrainte localement appliquée sur la dispersion agrégée. On définit alors E_0 comme l'énergie nécessaire pour comprimer complètement un ressort. E_0 est égale à $0,5k_r l_0^2$ où k_r est la constante de raideur du ressort et l_0 la longueur du ressort à l'équilibre. L'énergie nécessaire pour détruire le ressort est notée E_d , elle est égale à $0,5k_r(l_{\max}-l_0)^2$ où l_{\max} est la longueur maximale du ressort avant sa destruction. Si la distance entre deux particules est inférieure à l_0 , une liaison est créée ; si l'énergie appliquée sur les points de contact entre deux particules est supérieure à E_d , la liaison est détruite. Le principe de la simulation est d'appliquer une contrainte uniforme sur un réseau d'agrégats pour lequel on a fixé au préalable le rapport E_d/E_0 . Lorsque la valeur de ce rapport est proche de 0, cela indique que la longueur maximale du ressort l_{\max} est peu différente de l_0 ; les structures formées par les particules connectées ne peuvent résister à une importante déformation et sont facilement détruites. Plus le rapport E_d/E_0 est élevé, plus la rigidité de ces structures est importante ; les liaisons interparticulaires présentent alors une capacité de résistance à la rupture plus élevée.

Des simulations de compression ont été réalisées sur des dispersions agrégées pour lesquelles le rapport E_d/E_0 a été fixé dans une gamme de valeurs comprises entre $4 \cdot 10^{-2}$ et 10^5 . Le comportement en consolidation de ces dispersions a été suivi en fonction de la contrainte appliquée par la détermination de la fraction volumique solide du dépôt formé à l'état d'équilibre mécanique. Les principaux résultats de cette étude sont résumés dans le paragraphe suivant.

C.2 Comparaison des courbes ΔP - Φ obtenues par simulation et expériences

La figure 17 présente 4 courbes de compression ΔP - Φ de dispersions agrégées obtenues à partir du modèle numérique de compression. Le rapport E_d/E_0 a été respectivement fixé pour chacune des dispersions à 0,04 (-), 4 (○), 9(◆) et à une valeur supérieure à 360 (Δ).

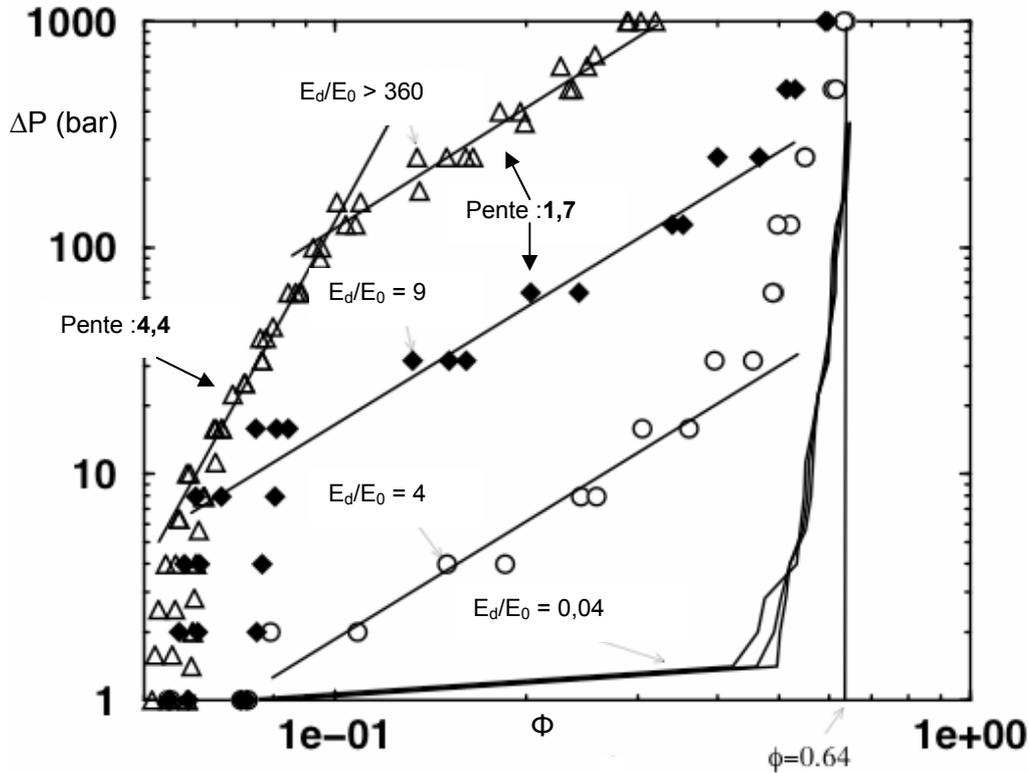


Figure 17 : Courbes de compression ΔP - Φ obtenues à partir des simulations numériques

Les courbes présentées dans la figure 17 montrent que le comportement en compression d'une dispersion agrégats est grandement modifié suivant la valeur de la force de liaisons interparticulaires (rapport E_d/E_0).

Pour une valeur E_d/E_0 égale ou supérieure à 360 (Δ), on remarque dans une zone de faible fraction volumique ($0,05 < \Phi < 0,13$) que la pression augmente avec la fraction volumique suivant une loi puissance de coefficient **4,4**. Cette loi de variation indique que la dispersion présente un comportement élastique en réponse à la contrainte appliquée. Le déplacement des particules est possible mais aucune liaison n'est cassée au cours de la compression.

Pour une valeur E_d/E_0 intermédiaire (\circ , \blacklozenge), la dispersion ne présente plus de comportement élastique. Quand la pression appliquée est supérieure à une pression-seuil d'environ 7 bars (\blacklozenge), la consolidation du réseau agrégé se traduit sur la courbe ΔP - Φ par une augmentation de la pression proportionnelle à la fraction volumique suivant une loi puissance de coefficient **1,7**. Le réseau subit une déformation irréversible liée à la rupture de liaisons interparticulaires dans son organisation ; le comportement de la dispersion agrégée est qualifié de plastique. On note que ce comportement

est aussi observé lors de la compression des agrégats les plus rigides (Δ) mais seulement pour une contrainte appliquée supérieure à 100 bars (voir figure 17).

Lorsque la valeur de E_d/E_0 est faible, égale à 0,04 (-), la fraction volumique solide du dépôt atteint une valeur maximale (proche de 0,64) dès l'application d'une contrainte sur les agrégats. Le comportement de la dispersion est qualifié de fragile car la plupart des liaisons interparticulaires sont cassées dès l'application de la pression. Le système est alors incapable de former un réseau pouvant résister à cette pression ; le dépôt formé est totalement effondré, il présente une densité de matière maximale.

Les résultats de cette étude permettent donc de décrire la nature rhéologique du comportement d'un réseau d'agrégats (élastique, plastique, fragile) suivant l'allure de sa courbe ΔP - Φ et plus particulièrement suivant l'exposant de la loi puissance reliant ΔP à Φ .

A partir des expériences menées sur la compression des agrégats de silice, on cherche alors à mettre en évidence l'existence de l'un ou plusieurs de ces comportements spécifiques sur nos dépôts en étudiant la variation de la pression appliquée en fonction de la fraction volumique solide moyenne de ces dépôts. La figure 18 présente les courbes de compression ΔP - Φ_{oe} obtenues expérimentalement sur les dépôts de silice Ludox/ Al_{13} , Klebosol/ $CaCl_2$ et Klebosol/ Al_{13} .

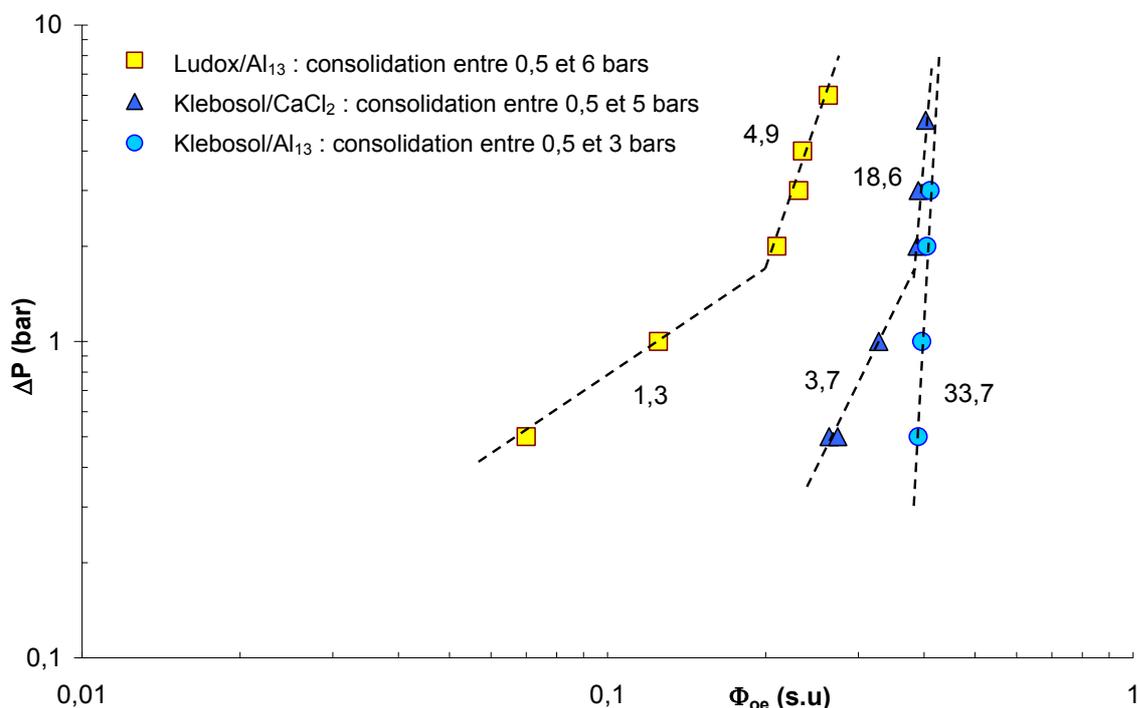


Figure 18 : Courbes de compression ΔP - Φ_{oe} des dépôts Ludox/ Al_{13} (□), Klebosol/ Al_{13} (○), Klebosol/ $CaCl_2$ (Δ)

La variation de la fraction volumique mesurée sur les dépôts de Ludox/ Al_{13} avec la pression (\square) se traduit par une augmentation de la pression suivant une loi puissance de coefficient égal à 1,3 entre 0,5 et 2 bars puis de coefficient égal à 4,9 entre 2 et 6 bars. Au regard des résultats obtenus en simulation, le coefficient de 1,3 mesuré entre 0,5 et 2 bars est proche du coefficient 1,7 décrivant un comportement plastique du réseau d'agrégats. Dans cette gamme de pression, la consolidation des agrégats conduit à une déformation irréversible des structures agrégées associée à la rupture de liaisons interparticulaires en réponse à la contrainte appliquée. On suggère alors que l'effondrement de ces structures décrit un comportement plastique du matériau conduisant à l'apparition de grains denses insérés dans une matrice homogène. En revanche, la formation d'un squelette par ces grains denses à partir de 2 bars modifie le comportement en consolidation des agrégats comprimés à pression supérieure en bloquant totalement leur effondrement dans les dépôts. A partir de ces informations, on suggère que le coefficient de 4,9 mesuré sur la courbe de compression des dépôts de Ludox/ Al_{13} formés entre 2 et 6 bars indique que les dépôts consolidés présentent un état d'organisation qualifié de « pseudo-vitreux » pour lequel les déplacements de particules dans la structure sont impossibles. Dans ce cas particulier, la structure des dépôts n'est pas figée en raison de l'effondrement des agrégats jusqu'à atteindre une compacité maximale dans les dépôts mais en raison du blocage de cet effondrement contrôlé par le réseau de grains denses.

La variation de la fraction volumique mesurée sur les dépôts de Klebosol/ CaCl_2 avec la pression (Δ) se traduit par une augmentation de la pression suivant une loi puissance de coefficient égal à 3,7 entre 0,5 et 2 bars puis de coefficient égal à 18,6 entre 2 et 5 bars. La consolidation des agrégats de Klebosol/ CaCl_2 entraîne la formation d'un réseau de grains denses entre 0,5 et 1 bar. Toutefois, l'augmentation importante de la fraction volumique moyenne du dépôt lorsque la pression augmente jusqu'à 2 bars ($\Delta P \sim \Phi_{oe}^{3,7}$) indique que ce squelette ne peut empêcher la destruction d'une grande partie des liaisons interparticulaires et ainsi l'effondrement des agrégats dans cette gamme de contrainte. Au-delà de 2 bars, la stabilisation de la fraction volumique solide des dépôts ($\Delta P \sim \Phi_{oe}^{18,6}$) à une valeur très élevée ($\Phi_{oe} \approx 0,4$) quelque soit la contrainte appliquée indique que l'organisation de ces dépôts n'est plus déformable. On retrouve ici un état d'organisation « pseudo-vitreux » lié au blocage de l'effondrement par le squelette de grains denses. Mais lorsque ce blocage intervient, les dépôts sont déjà très denses et contiennent des agrégats déjà fortement effondrés. Ces résultats mettent en évidence la plus grande fragilité de ce système par comparaison avec le système Ludox/ Al_{13} et sont en accord avec les observations issues des résultats obtenus en diffusion de neutrons aux petits angles.

La variation de la fraction volumique mesurée sur les dépôts de Klebosol/Al₁₃ avec la pression (\circ) se traduit par une augmentation de la pression suivant une loi puissance de coefficient égal à 33,7 entre 0,5 et 3 bars. La très grande fragilité des agrégats de Klebosol/Al₁₃ se traduit par l'apparition de grains denses entre 0 et 0,5 bar. Mais ces grains sont incapables de former un squelette suffisamment rigide pour résister à la contrainte appliquée. Les agrégats s'effondrent jusqu'à former un dépôt compact de densité de matière égale à 0,4. La stabilisation de la fraction volumique solide des dépôts ($\Delta P \sim \Phi_{oe}^{33,8}$) à cette valeur très élevée quelque soit la contrainte appliquée est parfaitement corrélée à un comportement fragile des agrégats tel qu'il a été décrit par la simulation. L'obtention de dépôts présentant une organisation « pseudo-vitreuse » dès l'application d'une contrainte égale à 0,5 bar souligne l'extrême fragilité des agrégats de Klebosol/Al₁₃, fragilité déjà mise en évidence par les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles.

La confrontation des courbes expérimentales ΔP - Φ_{oe} avec celles issues du modèle numérique de compression développé par Botet et al (2004) permet d'identifier des comportements en compression caractéristiques (rhéologiques) pour l'ensemble des agrégats examinés dans cette étude. Ces résultats confirment en outre que le mécanisme de consolidation de ces agrégats décrit un comportement général en compression dépendant des seules forces interparticulaires.

IV.D Conclusions

Les investigations menées sur la consolidation de dispersions agrégées de particules colloïdales de silice ont montré qu'en réponse à une contrainte appliquée, les agrégats subissent une déformation de leur structure interne conduisant à la perte de leurs propriétés fractales dans le dépôt. Le processus de consolidation de ces agrégats obéit à une loi de comportement générale et se traduit, lorsque la contrainte appliquée augmente, par la formation d'un squelette de grains de particules denses inséré dans une matrice de structure homogène et dont la porosité est exclusivement constituée de pores de taille de l'ordre de quelques diamètres de particule primaire. Ce squelette contrôle en grande partie la résistance mécanique à la déformation de l'ensemble des structures agrégées dans le dépôt mais son aptitude à limiter voire bloquer l'effondrement dépend de la nature des forces interparticulaires de l'agrégat. Suivant la nature de ces forces, on peut alors distinguer différents types de systèmes dont le comportement est défini par le caractère rigide ou fragile du réseau de grains denses.

En outre, la loi phénoménologique reliant la fraction volumique solide moyenne du dépôt à la contrainte appliquée permet de décrire de manière satisfaisante les comportements en compression des différents systèmes étudiés. L'évolution de la fraction volumique en fonction de la contrainte appliquée permet en effet de relier le comportement d'un système à la nature de ses liaisons interparticulaires suivant une loi puissance dont l'exposant dépend de la force de ces liaisons.

La dépendance du comportement en compression d'un système agrégé à la nature des liaisons interparticulaires met alors en évidence l'influence cruciale du mécanisme de déstabilisation mis en jeu lors de la formation des agrégats et impose dès lors de bien maîtriser les interactions coagulant/particules selon que l'on souhaite former un dépôt dense (par l'intermédiaire d'un squelette très fragile) ou au contraire poreux (par l'intermédiaire d'un squelette très rigide) suivant les contraintes associées au procédé de séparation solide / liquide.

CHAPITRE V

FILTRATION FRONTALE : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE PERMÉABILITÉ DE DÉPÔTS D'AGRÉGATS DE SOLS DE SILICE

Chapitre V

Filtration frontale : structure et propriétés de perméabilité de dépôts d'agrégats de sols de silice

Introduction

Lors d'une expérience de filtration frontale menée en cellule de filtration, la contrainte compressive est transmise aux agrégats par l'intermédiaire de forces de friction liées à l'écoulement de la phase continue à travers le dépôt. Il en résulte que les particules agrégées dans ce dépôt sont soumises à une contrainte de compression qui varie avec la distance séparant ces particules de la membrane (voir chapitre II).

Dans cette étude, on propose une analyse descriptive de l'effet d'un gradient de pression sur la consolidation des agrégats dans les dépôts de filtration à partir d'investigations menées à échelle microscopique par diffusion de neutrons aux petits angles et à échelle macroscopique par des mesures de fraction volumique solide moyenne des dépôts. L'analyse s'appuie en outre sur des observations de dépôts de filtration réalisées par microscopie électronique à transmission pour certains des systèmes examinés.

Les valeurs de perméabilité mesurées sur les dépôts de filtration seront ensuite présentées puis discutées pour chacun des systèmes examinés. Enfin, quelques pistes pour la modélisation de la perméabilité des dépôts de silice Ludox/Al₁₃ seront évoquées.

V.A Structure des dépôts de filtration

A.1 Etude des dépôts de Ludox/Al₁₃

Les résultats des investigations menées en diffusion de neutrons aux petits angles sur les dispersions agrégées de Ludox/Al₁₃ comprimées en cellule de filtration sont regroupés dans la figure 1 qui présente le facteur de structure de la dispersion agrégée initiale (□) et des dépôts formés à 1 bar (◆), 2 bars (■), 3 bars (●), 4 bars (▲) et 5 bars (×). En outre, les valeurs de la fraction volumique solide moyenne Φ_f mesurée sur ces dépôts sont indiquées dans le tableau 1 et comparées aux valeurs obtenues sur les dépôts formés en cellule d'œdométrie Φ_{oe} .

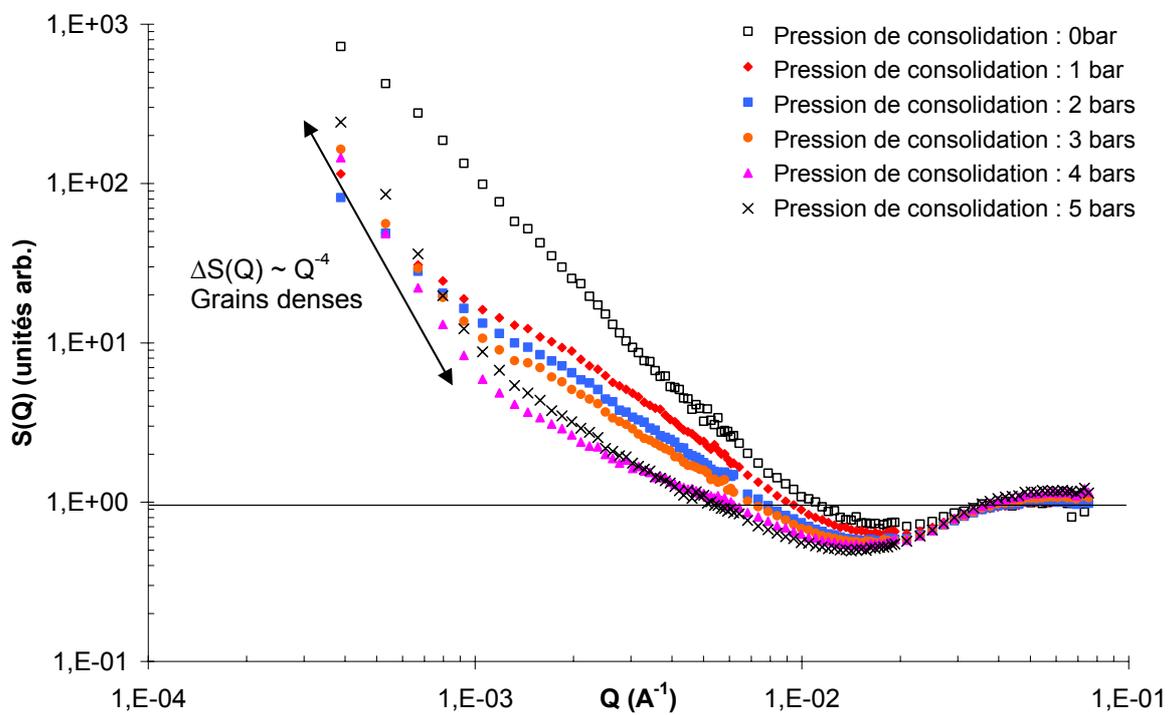


Figure 1 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion d'agrégats de Ludox/Al₁₃ en suspension et de dépôts formés en cellule de filtration à des pressions différentes

ΔP (bar)	Dépôts					
	1	2	3	4	5	6
Φ_{oe}	0,12	0,21	0,23	0,24	-	0,26
Φ_f	0,08	0,09	0,11	0,13	0,14	-

Tableau 1 : Fraction volumique moyenne des dépôts de Ludox/Al₁₃ formés en cellule de filtration et œdométrie

L'analyse des données obtenues sur les dépôts de Ludox/Al₁₃ montre une légère variation des courbes de diffusion de ces dépôts lorsque la contrainte appliquée varie entre 1 et 4 bars (◆, ■, ●, ▲). La remontée d'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 4 sur le spectre S(Q) du dépôt formé à 4 bars (▲) indique la présence de grains de particules denses dans son organisation. Cette courbe de diffusion est quasiment identique avec celle obtenue pour le dépôt formé à 5 bars (×); le squelette formé par les grains denses empêche donc toute déformation supplémentaire des agrégats lorsque la contrainte appliquée augmente de 4 à 5 bars. Ces résultats sont en accord avec le processus de consolidation caractérisé sur les dépôts formés en cellule d'œdométrie à partir des mêmes agrégats; toutefois les courbes de diffusion des dépôts formés en cellule de filtration se distinguent de celles des dépôts formés en cellule d'œdométrie par une dépression d'intensité nettement plus faible, indiquant qu'en moyenne, les dépôts formés en cellule de filtration conservent une plus grande porosité dans leur organisation. Cette information est confirmée par les valeurs de fraction volumique solide moyenne mesurées sur ces dépôts (voir tableau 1). Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer ce résultat :

- La conservation d'une plus grande porosité au sein des dépôts formés en cellule de filtration peut être liée à un phénomène d'accrochage des agrégats aux parois de la cellule au cours de la filtration. Un tel phénomène serait en effet susceptible d'engendrer la formation d'arches entre les agrégats déposés en périphérie du dépôt de filtration, contribuant ainsi à limiter la consolidation de la dispersion agrégée par comparaison avec les expériences menées en cellule d'œdométrie.
- A même pression fixée dans les deux cellules de compression, l'effondrement des agrégats consolidés en cellule de filtration est limité en réponse au gradient de contrainte appliqué sur le dépôt. A partir des spectres S(Q) et des mesures de fraction volumique solide moyenne, on recueille une information moyenne de l'organisation des agrégats dans un dépôt constitué de couches de densité de matière variable, diminuant depuis la surface de la membrane vers l'interface solution / dépôt. Cette deuxième hypothèse suggère donc la formation d'un gradient de fraction volumique dans le dépôt en réponse au gradient de contrainte appliquée.

Pour vérifier l'une et/ou l'autre de ces hypothèses, les propriétés de texture d'un dépôt de Ludox/Al₁₃ formé en cellule de filtration ont été caractérisées grâce à une technique d'imagerie par microscopie électronique à transmission (MET). La figure 2 (voir page 132) présente des images obtenues sur le dépôt formé à une pression appliquée de 1 bar. Expérimentalement, après enrésinement de l'échantillon, une découpe a été réalisée de manière à pouvoir étudier l'organisation des agrégats sur toute l'épaisseur du dépôt (soit environ 1 mm). Les quatre clichés

présentés ont donc été choisis en différents points de cette épaisseur, de manière à décrire l'organisation des régions les plus proches de la membrane jusqu'aux régions situées en surface du dépôt. Chacun de ces clichés est une vue bidimensionnelle de la répartition des particules colloïdales au sein du dépôt dans une « zone ponctuelle » de surface égale à 1,2 micromètre carré.

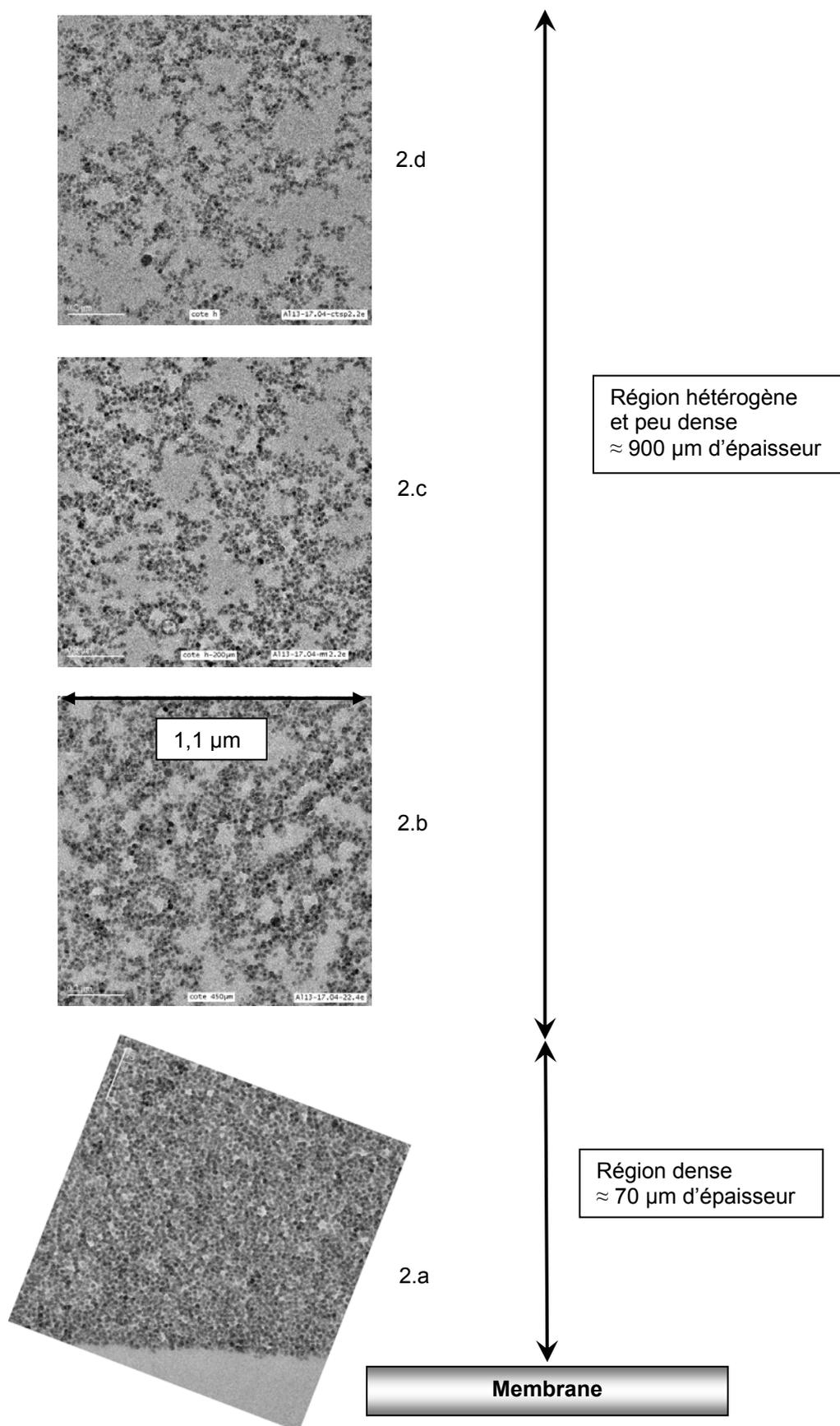


Figure 2 : Images MET d'un dépôt de filtration Ludox/ Al_{13} : coupe transversale dans l'épaisseur du dépôt

L'analyse des images obtenues révèle une distribution spatiale hétérogène de la matière solide sur toute la hauteur du dépôt. Les couches de particules agrégées les plus denses se situent dans une région d'épaisseur 70 μm , localisée au voisinage immédiat de la membrane (voir cliché 2.a). Ces premières couches déposées en filtration sont soumises à la contrainte maximale appliquée (ici égale à 1 bar) et subissent une réorganisation plus importante que dans le reste de l'échantillon. L'organisation du réseau formé dans cette région est caractérisée par une faible porosité constituée exclusivement de pores de petite taille, de l'ordre de quelques diamètres de particule primaire. Toutefois, cette information obtenue par simple estimation visuelle doit être prise avec précaution car l'épaisseur de la tranche de dépôt analysée au MET est d'environ 50 nm ; l'image analysée correspond donc à la superposition d'au moins deux couches de particules de silice Ludox, ce qui peut contribuer à surestimer la densité en particules. Au-delà de cette région dense mais peu épaisse, la distribution de pores au sein du réseau de particules agrégées augmente en nombre et en taille (voir les images 2.a à 2.d). La diminution de la contrainte appliquée suivant l'épaisseur du dépôt limite donc considérablement la réorganisation des agrégats à l'intérieur des couches déposées. Les plus grands pores, localisés dans la région la plus proche de la surface (cliché 2.d) peuvent atteindre des tailles de l'ordre d'une vingtaine de diamètres de particule primaire.

L'ensemble des images obtenues en microscopie électronique à transmission met en évidence l'hétérogénéité spatiale de la réorganisation des agrégats de Ludox/ Al_{13} consolidés en cellule de filtration. Le processus de consolidation de ces agrégats engendre donc la formation d'un gradient de concentration en particules (ou gradient de fraction volumique) suivant l'épaisseur du dépôt de filtration. L'existence d'un gradient de fraction volumique dans un gradient de pression est cohérente avec le comportement en compression des agrégats de Ludox/ Al_{13} mis en évidence dans le chapitre IV, où il a été montré que dans cette gamme de pression, la déformation du réseau de particules est une fonction de la contrainte appliquée.

Par ailleurs, ces images ont fait l'objet d'investigations menées par P. Levitz sur la caractérisation morphologique et la reconstruction en trois dimensions de milieux poreux. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une A.C.I (Action Concertée Incitative) sur la thématique du transport d'eau dans des agrégats colloïdaux. Un des résultats de ces investigations est la détermination à partir des images analysées d'un profil de densité de matière du dépôt de Ludox/ Al_{13} suivant son épaisseur. Ce profil est présenté dans la figure 3 ; z est l'épaisseur relative du dépôt et varie de 0 à 1 de la surface de la membrane vers la surface du dépôt ; Φ_z est la fraction volumique solide de la couche d'agrégats située à une épaisseur z .

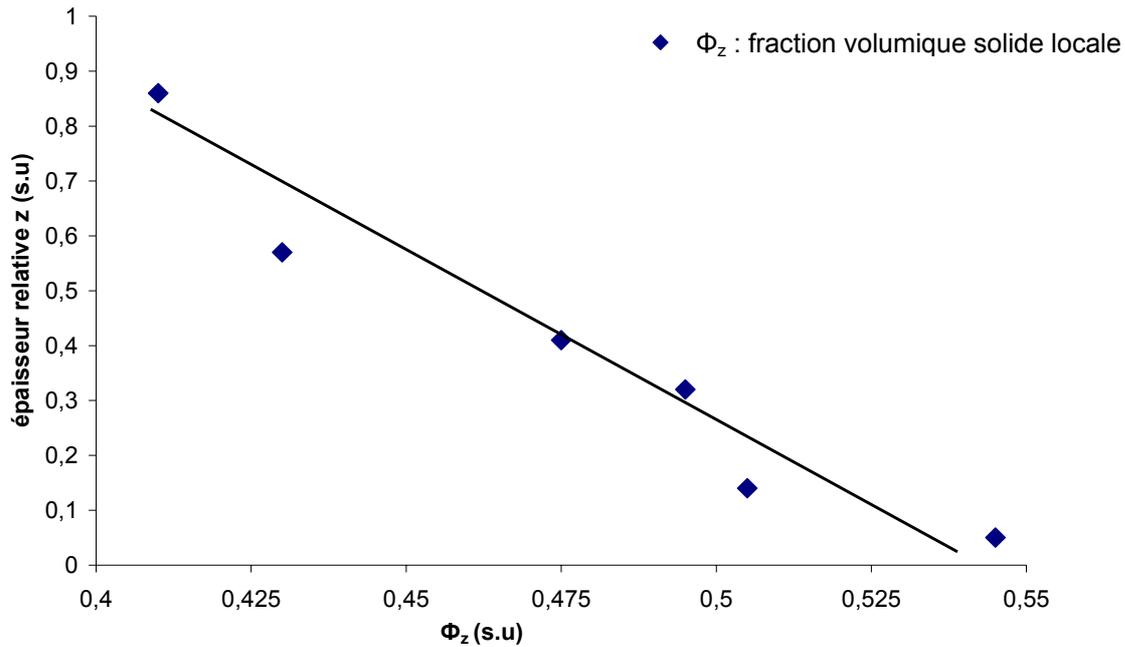


Figure 3 : Profil de concentration en matière solide suivant l'épaisseur du dépôt de Ludox/Al₁₃ formé à 1 bar

L'analyse des données reportées sur figure 3 montre que les valeurs de fraction volumique solide locale Φ_z calculées à partir des images de MET sont comprises entre 0,40 et 0,55 suivant l'épaisseur du dépôt ; elles sont supérieures d'un facteur compris entre 5 et 7 à la valeur de la fraction volumique solide moyenne Φ_f expérimentalement déterminée sur ce même dépôt ($\Phi_f = 0,08$). S'il est pour l'instant impossible en considérant ces résultats, de corréler les informations obtenues par analyse d'image et par voie expérimentale, on souligne néanmoins l'intérêt de ces investigations qui mettent en évidence la réorganisation spatiale hétérogène des agrégats de Ludox/Al₁₃ en réponse au gradient de contrainte appliquée en filtration.

A.2 Etude des dépôts de Ludox/CaCl₂

Les résultats des investigations menées sur les dispersions agrégées de Ludox/CaCl₂ comprimées en cellule de filtration sont regroupés dans la figure 4 qui présente le facteur de structure de la dispersion agrégée initiale (□) et des dépôts formés à 0,1 bar (◆), 0,2 bar (■), 0,5 bar (●) et 1 bar (▲). Les valeurs de la fraction volumique solide moyenne Φ_f mesurée sur ces dépôts sont indiquées dans le tableau 2 dans lequel on a reporté la valeur Φ_{oe} mesurée sur le dépôt formé à 1 bar en cellule d'œdométrie.

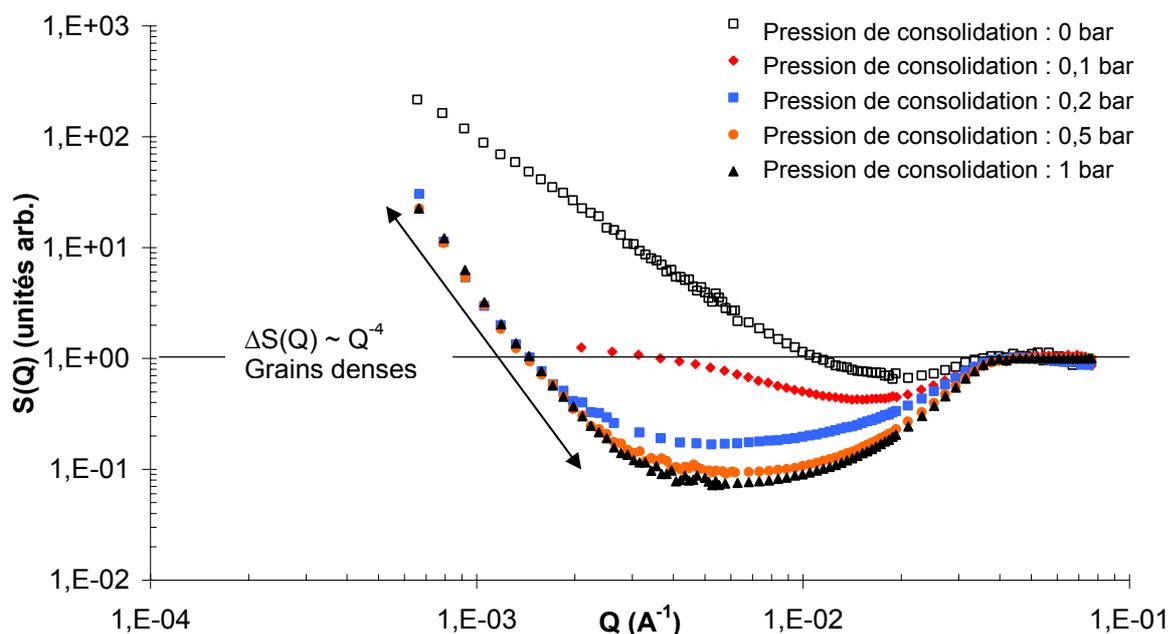


Figure 4 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion d'agrégats de Ludox/CaCl₂ en suspension et de dépôts formés en cellule de filtration à des pressions différentes

	Dépôts			
ΔP (bar)	0,1	0,2	0,5	1
Φ_{oe}	-	-	-	0,16
Φ_f	0,13	0,21-	0,30	0,32

Tableau 2 : Fractions volumiques moyennes des dépôts Ludox/CaCl₂ formés en cellule de filtration et œdométrie

Les données expérimentales fournies par le facteur de structure des dépôts de Ludox/CaCl₂ formés en cellule de filtration diffèrent considérablement des résultats obtenus avec ce même système en cellule d'œdométrie. Pour une contrainte égale ou supérieure à 0,1 bar, les courbes de diffusion des dépôts (■, ●, ▲) présentent en effet une dépression d'intensité très marquée (voir aussi les valeurs de $S(Q)_{min}$ proches de 0,1 dans le tableau 3), caractérisant ainsi une organisation extrêmement dense des agrégats de Ludox/CaCl₂ consolidés dans les dépôts de

filtration. Ces résultats sont confirmés par les valeurs de fraction volumique solide moyenne très élevées mesurées sur ces dépôts, comprises entre 0,13 et 0,32 lorsque la contrainte appliquée varie de 0,1 à 1 bar (voir tableau 2).

ΔP (bar)	0,1	0,2	0,5	1
durée exp.	5 jours	3 jours	1,5 jour	1 jour
$S(Q)_{\min}$,	0,43	0,17	0,09	0,07

Tableau 3 : $S(Q)_{\min}$ des dépôts de filtration de Ludox/ CaCl_2 et durée des expériences de compression

Dans le tableau 3 a été reporté le temps nécessaire à la formation d'un dépôt de filtration suivant la pression imposée. Ce paramètre doit en effet être pris en compte pour appréhender correctement le comportement en compression de ces agrégats. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les dépôts de Ludox/ CaCl_2 formés en cellule d'œdométrie nécessitent une compression de plusieurs jours (8 jours pour une pression appliquée de 1 bar) avant d'atteindre l'équilibre mécanique. Au cours de cette période, les agrégats de Ludox/ CaCl_2 subissent une croissance et un renforcement des liaisons interparticulaires dans leur structure (voir chapitres III et IV). Or, dans le protocole opératoire utilisé, les expériences de filtration démarrent dès la fin de la phase de coagulation. Ainsi, les premières couches d'agrégats déposées se présentent essentiellement sous forme de dimères de particules primaires. En outre, la contrainte appliquée via l'écoulement de la phase liquide engendre une consolidation rapide de ces couches accumulées, limitant la possibilité de croissance et de renforcement des liaisons interparticulaires dans l'agrégat au cours de la filtration. Il en résulte la formation de dépôts extrêmement denses (voir tableau 2), surtout aux plus fortes contraintes appliquées (la durée de l'expérience de filtration est d'autant plus courte), constitués essentiellement de petits agrégats de taille particulaire.

Toutefois, l'organisation des ces dépôts ne peut être considérée comme un réseau compact et homogène, assimilable à un empilement de particules individuelles. Les spectres $S(Q)$ des dépôts formés à 0,2, 0,5 et 1 bar (■, ●, ▲) se différencient en effet d'un facteur de structure théorique de type Percus-Yevik par une remontée d'intensité diffusée suivant une loi puissance d'exposant 4, indiquant la présence d'hétérogénéités sous forme de grains denses dans leur organisation.

Les propriétés de texture du dépôt de Ludox/ CaCl_2 formé à 1 bar ont été étudiées par MET. Ces investigations ont pour principal objectif de déterminer si le dépôt présente dans son organisation un gradient de fraction volumique solide en réponse au gradient de contrainte appliquée. En outre, on cherche à déterminer s'il est possible de caractériser par ces observations le réseau de grains denses dans l'organisation de ce dépôt. La figure 5 présente quatre clichés choisis en différents points de l'épaisseur du dépôt.

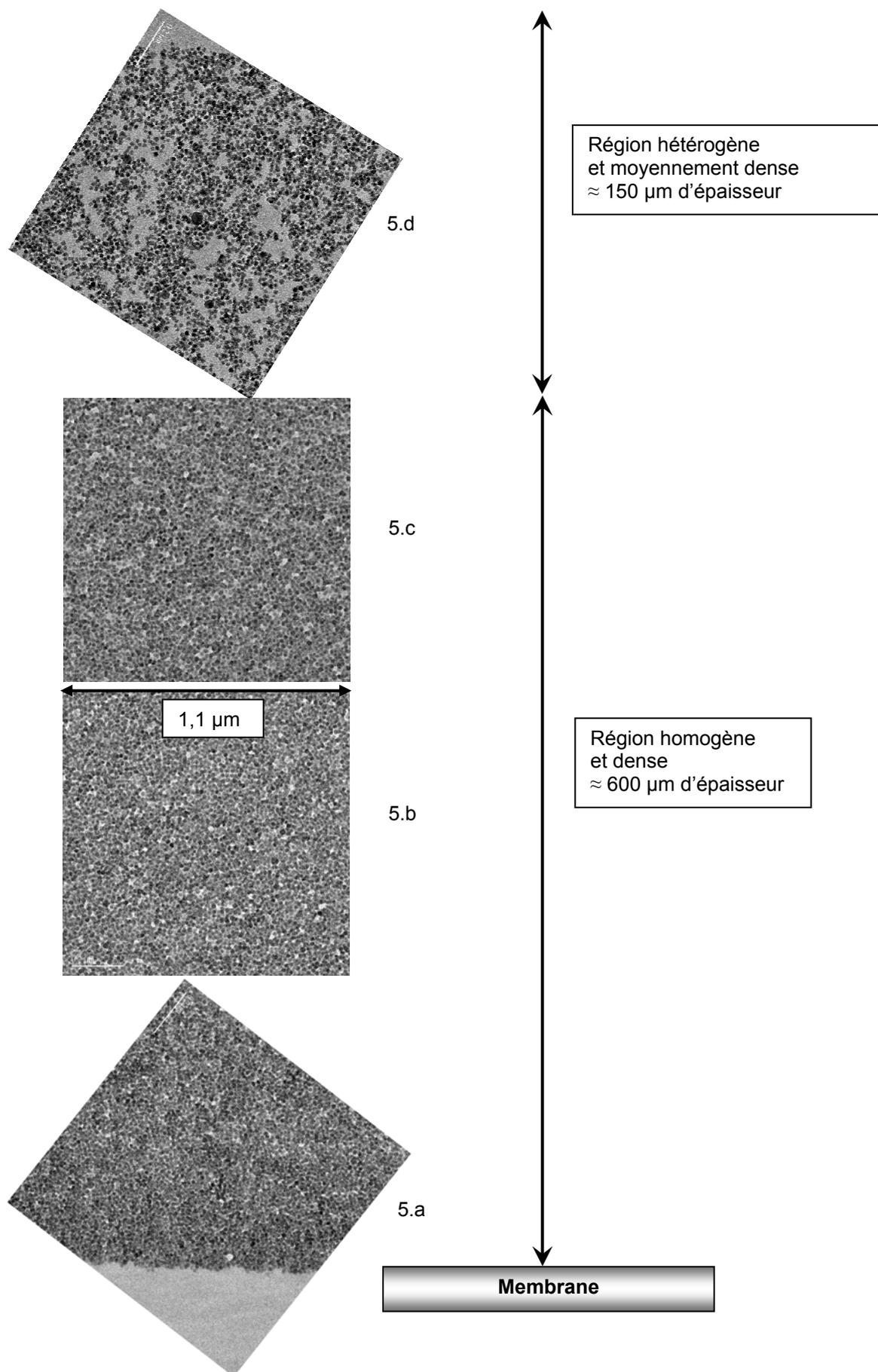


Figure 5 : Images MET d'un dépôt de filtration Ludox/ CaCl_2 : coupe transversale dans l'épaisseur du dépôt

L'analyse de ces images montre que l'organisation du dépôt de filtration est caractérisée dans une première région par une distribution de matière uniforme et très dense qui occupe la majorité de l'épaisseur du dépôt, soit 600 μm sur une épaisseur totale de 750 μm (voir les clichés 5.a, 5.b et 5.c). L'absence de pores de taille supérieure à quelques diamètres de particule primaire indique que l'accumulation de dimères ou de structures agrégées de taille équivalente engendre la formation d'un empilement de compacité maximale et de densité de matière relativement uniforme dans cette région. Le gradient de pression appliqué lors de la filtration ne se traduit pas ici par un gradient de fraction volumique sur l'ensemble de l'épaisseur du dépôt. En outre, ces images ne permettent pas de caractériser la présence d'un réseau de grains de particules denses à l'intérieur du dépôt. Il apparaît néanmoins difficile dans ce cas particulier de distinguer un tel réseau à l'intérieur d'une matrice déjà extrêmement dense constituée d'agrégats de taille particulière.

La dernière image présentée dans la figure 5 indique la présence d'une deuxième région peu épaisse, localisée à proximité de la surface du dépôt. Cette région présente une distribution de pores plus importante en nombre et dont la taille peut atteindre une vingtaine de diamètres de particule primaire (voir le cliché 5.d). La diminution de la contrainte appliquée dans ces dernières couches déposées contribue vraisemblablement à la formation de ce réseau plus poreux que dans le reste de l'échantillon mais il faut tenir compte du fait que ces derniers agrégats déposés ont bénéficié d'un temps de séjour plus important dans la suspension pour croître et renforcer leur structure. Dans ces conditions, il est impossible de déterminer l'influence exacte du gradient de contrainte appliquée sur la formation d'un gradient de fraction volumique en surface du dépôt de Ludox/ CaCl_2 . Compte tenu de la spécificité de ces agrégats, il apparaît alors difficile d'exploiter pleinement les informations obtenues sur ce système dans le cadre de cette étude.

A.3 Etude des dépôts de Klebosol/Al₁₃

En préambule de l'analyse des résultats obtenus sur les dépôts de Klebosol/Al₁₃, on mentionne les difficultés expérimentales liées à l'observation des dépôts d'agrégats de silice Klebosol en MET. En effet, le protocole expérimental d'inclusion n'a pu être validé par les expériences de diffusion de neutrons menées sur des échantillons enrésinés de ces dépôts (voir aussi chapitre II). Pour expliquer ce résultat, quelques hypothèses sont envisageables : les dépôts de Klebosol présentent généralement une difficulté de manipulation plus importante que les dépôts de Ludox en raison de leur très faible épaisseur (environ 0,5 mm) ainsi qu'une friabilité plus importante. Il est aussi possible que quelques bulles d'air soient restées au sein de ces dépôts pendant l'étape d'enrésinement, impliquant la destruction d'une partie de leur structure lors de l'étape de polymérisation. Ces expériences d'inclusion n'ayant pu être renouvelées au cours de cette étude, la validation du protocole d'enrésinement des dépôts de Klebosol nécessiterait donc certainement quelques tentatives supplémentaires.

Les résultats des investigations menées sur les dispersions agrégées de Klebosol/Al₁₃ comprimées en cellule de filtration sont regroupés dans la figure 6 qui présente le facteur de structure de la dispersion agrégée initiale (\square) et des dépôts formés à 1 bar (\blacklozenge), 2 bars (\blacksquare), 3 bars (\bullet), 4 bars (\blacktriangle) et 5 bars (\times). Les valeurs de la fraction volumique solide moyenne Φ_f mesurée sur ces dépôts sont indiquées dans le tableau 4 et comparées aux valeurs obtenues sur les dépôts formés en cellule d'œdométrie Φ_{oe} .

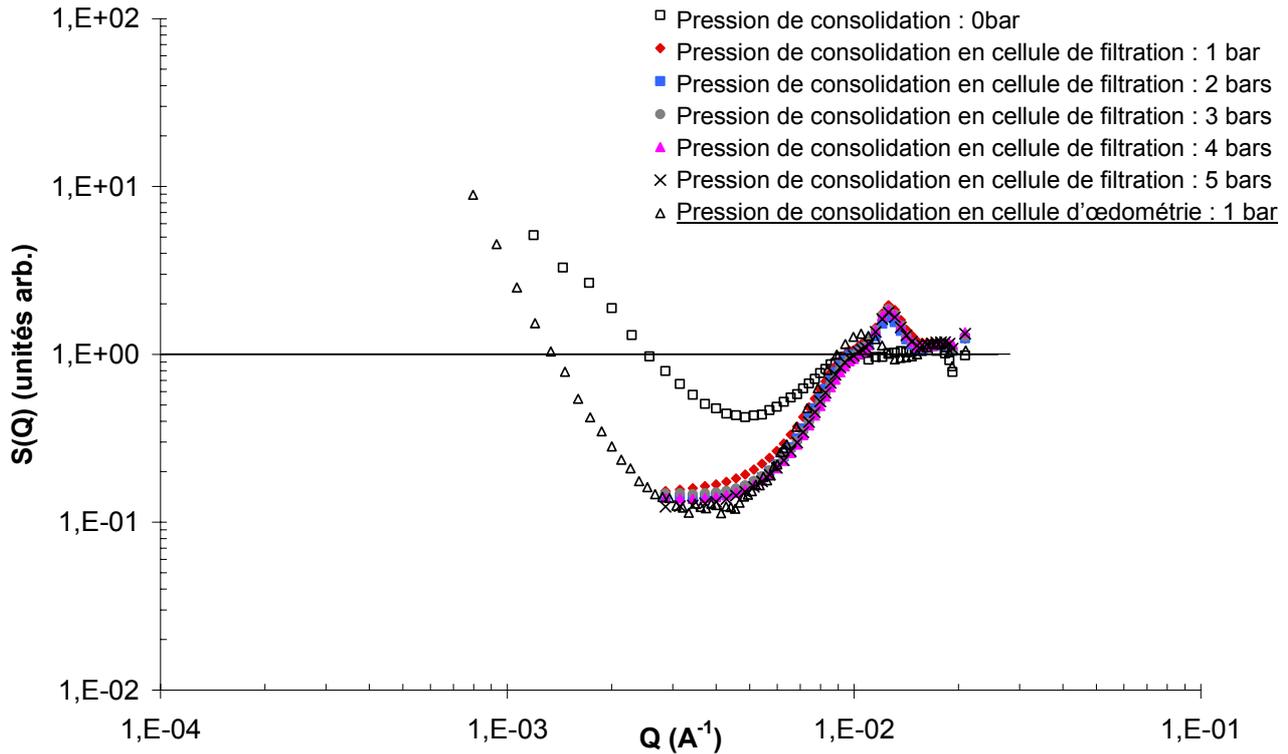


Figure 6 : Spectres S(Q) d'une dispersion d'agrégats de Klebosol/Al₁₃ en suspension et de dépôts formés en cellule de filtration à des pressions différentes

ΔP (bar)	Dépôts					
	0,5	1	2	3	4	5
Φ _{oe}	0,39	0,40	0,41	0,41	-	-
Φ _f	0,24	0,25	0,26	0,28	0,29	0,35

Tableau 4 : Fractions volumiques moyennes des dépôts Klebosol/Al₁₃ formés en cellule de filtration et œdométrie

Dans la gamme de vecteur d'onde explorée, limitée pour ces dépôts aux plus petites échelles de taille d'organisation ($Q > 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$), la similitude des facteurs de structure des dépôts de Klebosol/Al₁₃ (♦, ■, ●, ▲, ×) montre que la déformation des agrégats est indépendante de la contrainte appliquée ; la très forte dépression d'intensité présentée par ces courbes caractérise l'effondrement des agrégats dans les dépôts dès l'application de la plus faible contrainte appliquée (ici égale à 1 bar). Ces résultats sont en accord avec le processus de consolidation caractérisé sur les dépôts formés en cellule d'œdométrie à partir des mêmes agrégats. On remarque à ce propos une certaine similitude des spectres S(Q) présentés par les dépôts formés en cellule d'œdométrie (Δ) et de filtration (voir figure 6). A partir de ces résultats, il semblerait donc que le gradient de pression appliqué en cellule de filtration n'engendre pas de réorganisation hétérogène donc un gradient de fraction volumique solide dans l'épaisseur de ces dépôts.

Toutefois les valeurs de la fraction volumique solide moyenne mesurée sur ces dépôts sont comprises entre 0,24 et 0,29 lorsque la contrainte appliquée varie de 0,5 à 4 bars et sont nettement inférieures aux valeurs obtenues dans une gamme de pression identique sur les dépôts formés en cellule d'œdométrie (voir tableau 4). Cette différence est inattendue dans la mesure ces dépôts présentent une organisation identique jusqu'à échelle de distance d'une dizaine de diamètres de particule primaire. Ces résultats suggèrent que l'organisation de ces dépôts diffère à échelle de taille supérieure par exemple par la présence de macropores, non identifiable dans la gamme de taille disponible en DPAN. Naturellement le caractère fragile des agrégats de Klebosol/Al₁₃ déjà souligné dans cette étude, ne semble pas cohérent avec la présence de grands pores.

On suggère alors que la première hypothèse émise lors du traitement des résultats obtenus sur les agrégats de Ludox/Al₁₃ (voir paragraphe A.1 dans ce chapitre), reliant la présence de grands pores à un phénomène de formation d'arches par accrochage des agrégats aux parois de la cellule, pourrait expliquer les résultats obtenus sur ce système. Dans ce cas, l'augmentation de la fraction volumique solide moyenne de 0,29 à 0,35 mesurée sur les dépôts formés entre 4 et 5 bars (voir tableau 4) correspondrait alors à des conditions de contrainte minimale à appliquer pour vaincre ce phénomène d'accrochage.

Une deuxième hypothèse envisageable est liée au caractère fragile du réseau de grains denses formé par ces agrégats lors de la compression. Il en effet possible que ce réseau transmette mal la contrainte appliquée à l'ensemble des agrégats déposés, impliquant la formation de zones peu comprimées dans la structure du dépôt. En conclusion, on suggère que l'observation de ces dépôts en MET devrait apporter des éléments d'information nécessaires pour confirmer ou infirmer ces hypothèses.

A.4 Etude des dépôts de Klebosol/CaCl₂

La figure 7 regroupe le facteur de structure de la dispersion agrégée initiale (□) et des dépôts d'agrégats de Klebosol/CaCl₂ formés à 1 bar (◆), 2 bars (■), 3 bars (●), 4 bars (▲) et 5 bars (×). Les valeurs de la fraction volumique solide moyenne Φ_f mesurée sur ces dépôts sont indiquées dans le tableau 5 et comparées aux valeurs obtenues sur les dépôts formés en cellule d'œdométrie Φ_{oe} .

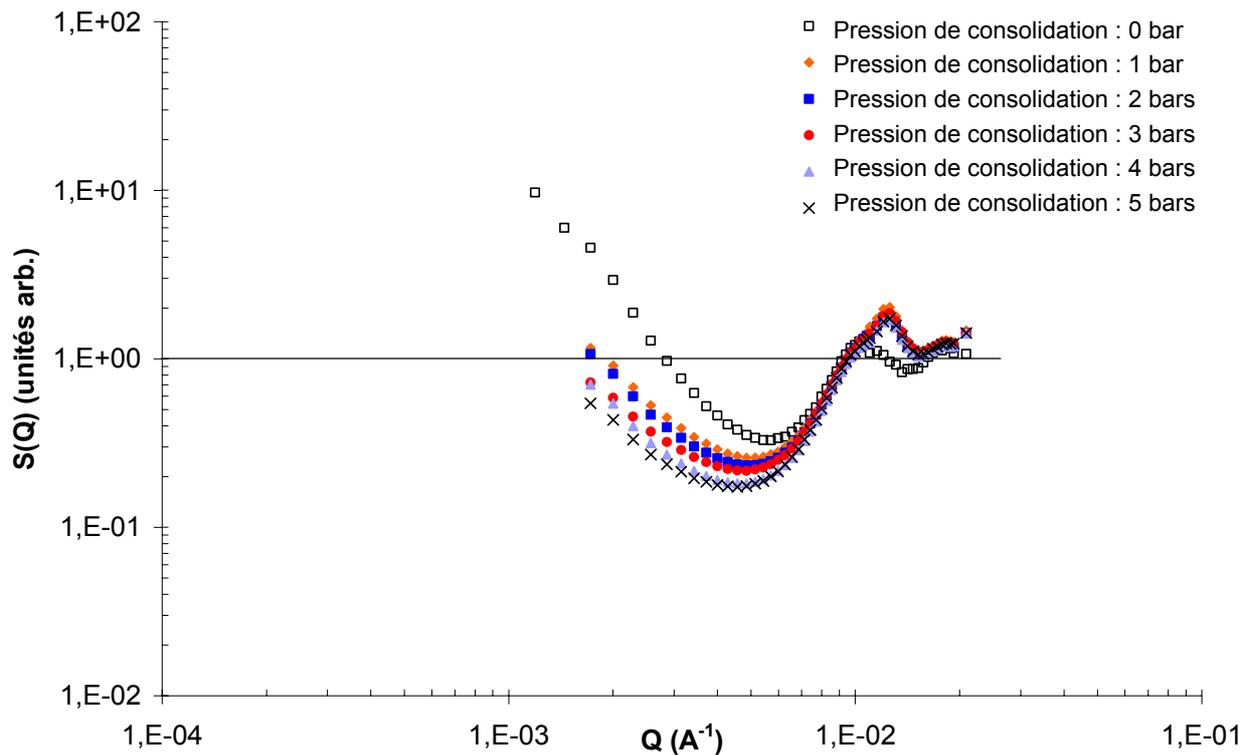


Figure 7 : Spectres $S(Q)$ d'une dispersion d'agrégats de Klebosol/CaCl₂ en suspension et de dépôts formés en cellule de filtration à des pressions différentes

ΔP (bar)	Dépôts					
	0,5	1	2	3	4	5
Φ_{oe}	0,26	0,33	0,39	0,39		0,40
Φ_f	-	0,125	0,210	0,231	0,235	0,263

Tableau 5 : Fraction volumique moyenne des dépôts Klebosol/CaCl₂ formés en cellule de filtration et œdométrie

L'analyse des données expérimentales recueillies pour les dépôts de Klebosol/CaCl₂ s'apparente aux résultats obtenus pour les agrégats de Ludox/Al₁₃. Les courbes de diffusion de ces dépôts varient en effet légèrement lorsque la contrainte appliquée augmente de 1 jusqu'à 5 bars (◆, ■, ●, ▲, ×). De même, ces courbes se distinguent de celles présentées par les dépôts formés en cellule d'œdométrie par une dépression d'intensité légèrement plus faible, indiquant la

présence d'une plus grande porosité dans l'organisation moyenne des dépôts formés en cellule de filtration. Cette information est confirmée par les valeurs de fraction volumique solide moyenne plus faibles mesurées sur ces dépôts (voir tableau 5). A partir de ces données, et bien qu'on ne puisse écarter l'hypothèse de la présence de pores liée à un phénomène d'accrochage des agrégats aux parois de la cellule, on suggère que le gradient de contrainte appliquée sur un dépôt engendre une variation de la restructuration des agrégats suivant son épaisseur, menant ainsi à la formation d'un gradient de fraction volumique solide. La caractérisation des propriétés de texture de ces dépôts en MET devrait naturellement permettre de préciser cette analyse.

Par comparaison avec résultats obtenus pour les agrégats de Ludox/ Al_3 , la densité de matière moyenne mesurée sur les dépôts de Klebosol/ $CaCl_2$ est plus importante. Cette caractéristique peut être reliée à l'organisation initialement dense des agrégats de Klebosol/ $CaCl_2$ en suspension (voir chapitre III) ainsi qu'au caractère plus fragile du réseau de grains denses formé lors de la consolidation de ces agrégats. Ce réseau apparaît néanmoins suffisamment rigide pour limiter la déformation des agrégats à chaque valeur de contrainte du gradient de pression appliqué sur le dépôt.

La deuxième partie de ce chapitre présente les résultats des investigations menées sur le comportement en perméabilité de l'ensemble des systèmes agrégés examinés dans cette étude. Pour interpréter ces résultats, on s'appuiera sur les principales caractéristiques de la consolidation de chacun de ces systèmes, caractéristiques présentées et développées dans la première partie de ce chapitre ainsi que dans le chapitre précédent.

V.B Perméabilité des dépôts de filtration

B.1 Généralités sur les modèles de perméabilité

- Introduction

Avant de présenter et d'analyser le comportement en perméabilité des dépôts examinés dans le cadre de cette étude, nous proposons ici un bref rappel des approches théoriques sur lesquelles s'appuient les modèles décrivant la perméabilité d'un dépôt de filtration.

Le développement des modèles de perméabilité est le fruit des investigations menées par de nombreux chercheurs dans le but de décrire, maîtriser et prédire les propriétés de transport d'un liquide à travers un média poreux. Cette problématique se situe au cœur de nombreuses applications dans les domaines du pétrole, de la fabrication de papier ou de céramiques, dans des procédés de dépollution tels que le traitement des eaux de surface, eaux usées et boues et enfin dans des procédés naturels tels que les écoulements dans les sols. Pour décrire le transport du liquide aux travers de ces milieux variés et souvent complexes, le développement de lois générales de perméabilité s'appuie sur des considérations théoriques concernant la structure du matériau ou la géométrie des pores. A l'intérieur du matériau, l'écoulement est alors étudié suivant deux approches distinctes selon que l'on considère le transport du liquide à l'intérieur d'une conduite ou autour d'objets solides immergés.

Parmi les modèles d'écoulement dans une conduite, l'un des plus couramment utilisé est le modèle développé par Kozeny (1927) puis Carman (1937). Il s'appuie sur la description de la structure du pore au sein du média. Dans ce modèle, les pores sont considérés comme des capillaires ayant une section droite de forme complexe mais d'aire constante. Parmi les travaux menés sur la modélisation de la perméabilité de dépôts d'agrégats, on a présenté dans le premier chapitre de cette étude, l'approche développée par Waite et al (1999) pour décrire les propriétés de perméabilité de dépôts d'agrégats de particules d'hématite. On rappelle ici qu'une partie de leur étude a été consacrée à une comparaison des valeurs de perméabilité de ces dépôts obtenues expérimentalement et calculées par ce modèle de Kozeny-Carman. Les résultats de cette étude ont permis de mettre en évidence un bon accord entre les valeurs de perméabilité calculées via ce modèle et les valeurs expérimentales. Toutefois, comme l'ont suggéré Veerapaneni al (1996), ce type de modèle n'est pas adapté pour la description de l'écoulement dans des matériaux de moyenne ou grande porosité, supérieure à 0,5. Or, dans le cadre de cette étude, l'ensemble des dépôts examinés présente des porosités supérieures ou égales à 0,65. Le modèle de Kozeny-Carman ne paraît donc pas pertinent pour le traitement des résultats expérimentaux de perméabilité obtenus en filtration et ne sera donc pas utilisé dans le cadre des investigations menées sur la modélisation du comportement des dépôts de Ludox/Al₁₃.

En revanche, les modèles considérant l'écoulement du liquide autour d'objets immergés se révèlent être plus appropriés aux cas de matériaux présentant une porosité élevée [Tang et al (2002)].

- Modèles d'écoulement autour d'un objet

Les modèles de perméabilité basés sur la description de l'écoulement autour d'un objet sont définis comme des variantes, extensions ou généralisations de la loi de Stokes [Dullien (1979)] qui décrit la vitesse de chute v_0 (m.s^{-1}) d'une particule sphérique dans un liquide suivant l'expression :

$$v_0 = \frac{d_p^2 (\rho_{\text{part}} - \rho_{\text{liq}}) g}{18 \mu} \quad (\text{V.1})$$

d_p (m) et ρ_{part} (kg.m^{-3}) sont respectivement le diamètre et la masse volumique de cette particule, ρ_{liq} (kg.m^{-3}) et μ (Pa.s) sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du liquide, g est la constante d'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}).

La loi de Stokes s'applique pour la sédimentation de particules monodisperses et dures dans un milieu dilué. En milieu concentré, les interactions hydrodynamiques entre particules n'étant plus négligeables, cette loi doit être corrigée par une fonction $K(\Phi)$ dépendante de la fraction volumique solide moyenne des particules en sédimentation. On définit $K^*(\Phi)$ comme l'inverse de cette fonction de correction de la loi de Stokes ; par ailleurs, $K^*(\Phi)$ est aussi appelé coefficient hydrodynamique. La vitesse de chute v_i d'une particule i dans un milieu concentré est alors définie suivant l'expression :

$$v_i = v_0 K^*(\Phi) = \frac{d_p^2 K^*(\Phi) (\rho_{\text{part}} - \rho_{\text{liq}}) g}{18 \mu} \quad (\text{V.2})$$

A partir de cette expression, on peut définir la vitesse d'écoulement v du liquide au travers d'un milieu poreux. Il faut alors considérer dans ce cas le mouvement de la phase liquide à l'intérieur de la phase de solide immobile (les particules concentrées formant le milieu poreux). Le produit $(\rho_{\text{part}} - \rho_{\text{liq}}).g$ est alors relié au rapport du gradient de pression ΔP (Pa) appliqué dans le matériau suivant sa hauteur L (m) par l'expression suivante :

$$(\rho_{\text{part}} - \rho_{\text{liq}})g = \frac{1}{\Phi}(\rho_{\text{mat}} - \rho_{\text{liq}})g \equiv \frac{1}{\Phi} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{V.3})$$

ρ_{mat} . (kg.m^{-3}) est la masse volumique du matériau poreux.

La vitesse d'écoulement du liquide v est alors exprimée par la relation suivante :

$$v = -\frac{d_p^2}{18} \frac{K^*(\Phi)}{\mu \Phi} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{V.4})$$

Cette vitesse v est aussi donnée par application de la loi de Darcy dans le milieu poreux en fonction du gradient de pression ΔP appliqué dans le matériau d'épaisseur L :

$$v = -\frac{k}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{V.5})$$

k est la perméabilité moyenne du matériau, elle est exprimée en m^2 (détail des calculs dans le chapitre II). En identifiant les équations 4 et 5, k est alors exprimée suivant l'équation:

$$k = \frac{d_p^2}{18} \frac{K^*(\Phi)}{\Phi} \quad (\text{V.6})$$

En divisant la perméabilité k par le diamètre des particules au carré, on définit alors une perméabilité adimensionnelle moyenne k_a qui s'exprime en fonction de la fraction volumique solide moyenne Φ du matériau poreux et du coefficient hydrodynamique $K^*(\Phi)$ suivant la relation:

$$k_a = \frac{k}{d_p^2} = \frac{1}{18} \frac{K^*(\Phi)}{\Phi} \quad (\text{V.7})$$

Cette équation est la base commune de tous les modèles de perméabilité dérivés de la loi de Darcy. Ils décrivent l'écoulement du fluide autour d'un objet de taille caractéristique équivalente à la taille de la particule et se différencient suivant l'expression de $K^*(\Phi)$.

L'un de ces modèles, développé par Zick et Homsy (1982), a été utilisé pour l'étude de la modélisation du comportement en perméabilité des dépôts de Ludox/ Al_{13} . Le coefficient hydrodynamique $K^*(\Phi)$ est déterminé par simulation d'un écoulement à travers un matériau poreux représenté par un empilement périodique de sphères. L'expression de la perméabilité adimensionnelle k_a est donnée par l'équation suivante :

$$k_a = \frac{k}{d_p^2} = \frac{1}{18} \frac{(1-\Phi)^3}{2K_0(\Phi) \cdot \Phi^2} \quad (\text{V.8})$$

La valeur du coefficient $K_0(\Phi)$ évolue suivant la nature et la fraction volumique solide de l'empilement. Ce coefficient est calculé par les auteurs pour des valeurs de Φ fixées, en considérant des empilements de structure cubique simple, centré ou faces centrées.

B.2 Etude expérimentale des propriétés de perméabilité des dépôts

- **Détermination de la perméabilité k d'un dépôt**

La perméabilité macroscopique k (m^2) d'un dépôt de filtration est calculée à partir de sa résistance spécifique moyenne $\bar{\alpha}$ ($\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$). Comme on l'a vu dans le chapitre II de cette étude, $\bar{\alpha}$ est déterminée par application de la loi de Darcy à partir du flux de perméation ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) mesuré expérimentalement au cours de la filtration. k est ensuite déterminée à partir de cette résistance spécifique moyenne $\bar{\alpha}$ suivant la relation :

$$k = \frac{1}{\alpha_{\text{part}} \Phi_f} \quad (\text{V.9})$$

On rappelle en outre que pour les expériences menées en cellule de filtration à une pression imposée ΔP , la perméabilité k du dépôt formé est associée à la pression effectivement appliquée sur ce dépôt ΔP_{eff} , déterminée en déduisant de la contrainte imposée les pertes de charge liées à la membrane (qu'elle soit propre ou bloquée).

- **Conditions opératoires des expériences de filtration**

La pression appliquée lors des expériences menées en filtration varie de 1 à 5 bars pour les agrégats de Ludox/ Al_{13} , Klebosol/ CaCl_2 et de 0,5 à 5 bars pour les agrégats de Klebosol/ Al_{13} . Avec les agrégats de Ludox/ CaCl_2 , seuls les résultats des filtrations menées à 1 et 3 bars sur des dispersions non vieilles ont été reportés car l'état d'organisation des dépôts formés à pression inférieure dépend à la fois de la contrainte appliquée et du renforcement des liaisons interparticulaires des agrégats au cours du temps. Le résultat de ces investigations est présenté sous la forme d'un graphique où sont reportés les mesures de k en fonction de la fraction volumique solide moyenne Φ_f . Pour chacune de ces mesures, on indique la valeur de la contrainte effectivement appliquée ΔP_{eff} sur le dépôt.

2.1 Evolution de k en fonction de ΔP_{eff} et Φ_f

La figure 8 regroupe les valeurs de k mesurées sur les dépôts de Ludox/ Al_{13} (\blacklozenge), Ludox/ CaCl_2 (\bullet), Klebosol/ Al_{13} (\blacksquare) et Klebosol/ CaCl_2 (\blacktriangle) en fonction de leur fraction volumique solide moyenne Φ_f .

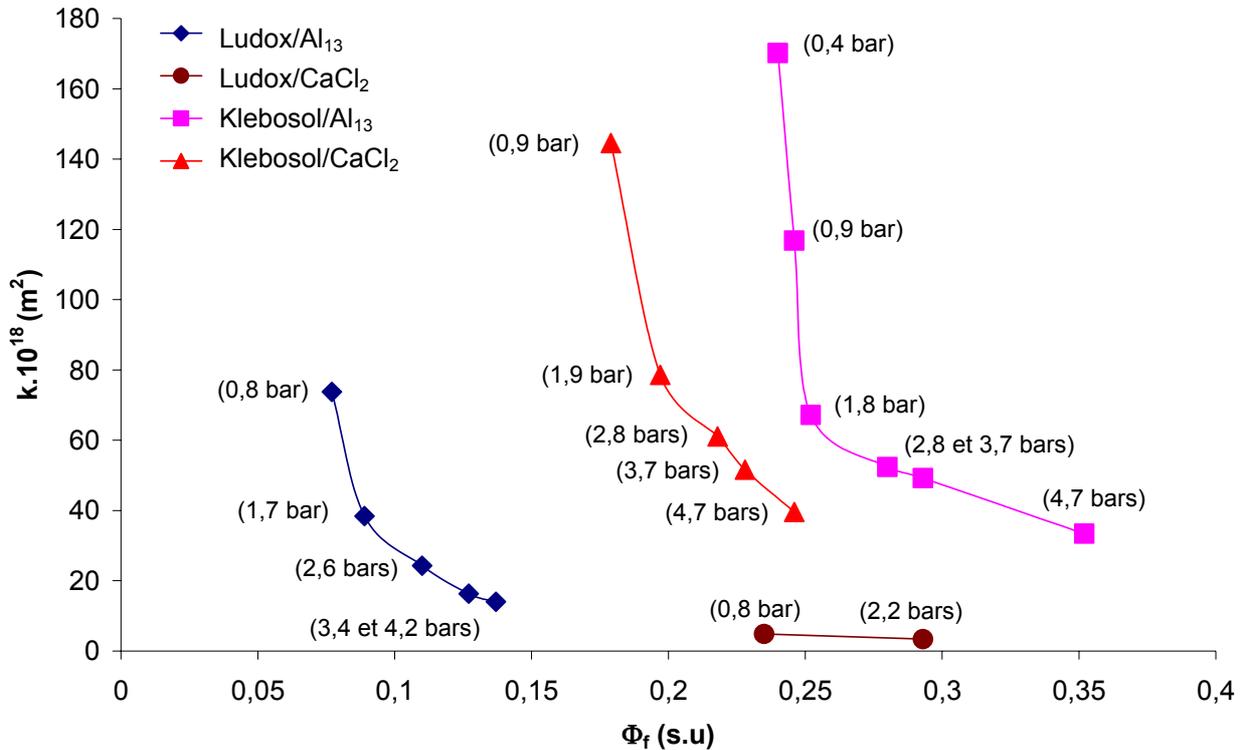


Figure 8 : Evolution de k mesurée sur les dépôts d'agrégats de silice Ludox et Klebosol en fonction de Φ_f

Les expériences de filtration réalisées sur les dépôts de Ludox/ Al_{13} (\blacklozenge), Klebosol/ Al_{13} (\blacksquare) et Klebosol/ CaCl_2 (\blacktriangle) décrivent une diminution de la perméabilité associée à l'augmentation de la fraction volumique solide moyenne de ces dépôts et de la contrainte appliquée. Mais pour des valeurs de k équivalentes, mesurées sur ces 3 types de dépôts, les valeurs de fraction volumique solide moyenne des dépôts de Ludox/ Al_{13} sont inférieures d'un facteur compris entre 2 et 3 aux valeurs obtenues sur les dépôts de Klebosol/ Al_{13} et Klebosol/ CaCl_2 (voir figure 8). Par ailleurs, les résultats obtenus sur les dépôts de Ludox/ CaCl_2 (\bullet) montrent que pour des valeurs de fraction volumique solide équivalentes à celles des dépôts de Klebosol/ Al_{13} et Klebosol/ CaCl_2 (comprises entre 0,23 et 0,29), k mesurée est environ 20 fois inférieure à celle d'un dépôt d'agrégats de silice Klebosol (voir figure 8). Cette différence de perméabilité à fraction volumique solide équivalente ou de fraction volumique solide à perméabilité équivalente suggère qu'à l'intérieur de ces dépôts, le drainage du liquide est limité par des forces de friction différenciées d'un système à l'autre ; Dullien (1979) rappelle que l'intensité de ces forces s'opposant à l'écoulement dans un matériau poreux est reliée à la surface spécifique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de ce matériau, c'est-à-dire à la surface en contact

avec le liquide par unité de masse de matière solide. Les forces de friction dépendent donc à la fois de la porosité globale du dépôt et de la distribution de cette porosité en termes de taille de pore.

Or, la caractérisation du processus de consolidation des agrégats de Ludox/Al₁₃, Klebosol/Al₁₃ et Klebosol/CaCl₂ (voir le chapitre IV et la partie A du chapitre V) a permis de montrer que la réorganisation des particules agrégées entraîne la déformation des structures jusqu'à ce que la majorité des pores conservés dans les dépôts ne subsiste qu'à une échelle de taille comparable à celle d'une particule individuelle. On suggère alors que les propriétés de perméabilité de l'ensemble de ces dépôts peuvent être reliées à leur état d'organisation à cette échelle de taille locale. Sur cette base, on a donc déterminé la perméabilité adimensionnelle k_a de l'ensemble des dépôts d'agrégats de silice (voir équation V.10) en considérant que l'échelle de taille qui caractérise l'écoulement à travers ces dépôts est égale à un diamètre de particule primaire de Ludox ou de Klebosol suivant la nature du dépôt analysé.

$$k_a = \frac{k}{d_p^2} \quad (V.10)$$

2.2 Evolution de k_a en fonction de ΔP_{eff} et Φ_f

La figure 9 regroupe les valeurs de k_a mesurées sur les dépôts de Ludox/ Al_{13} (◆), Ludox/ $CaCl_2$ (●), Klebosol/ Al_{13} (■) et Klebosol/ $CaCl_2$ (▲) en fonction de leur fraction volumique solide moyenne. Pour chacune de ces mesures, on indique la valeur de la contrainte effective appliquée sur les dépôts.

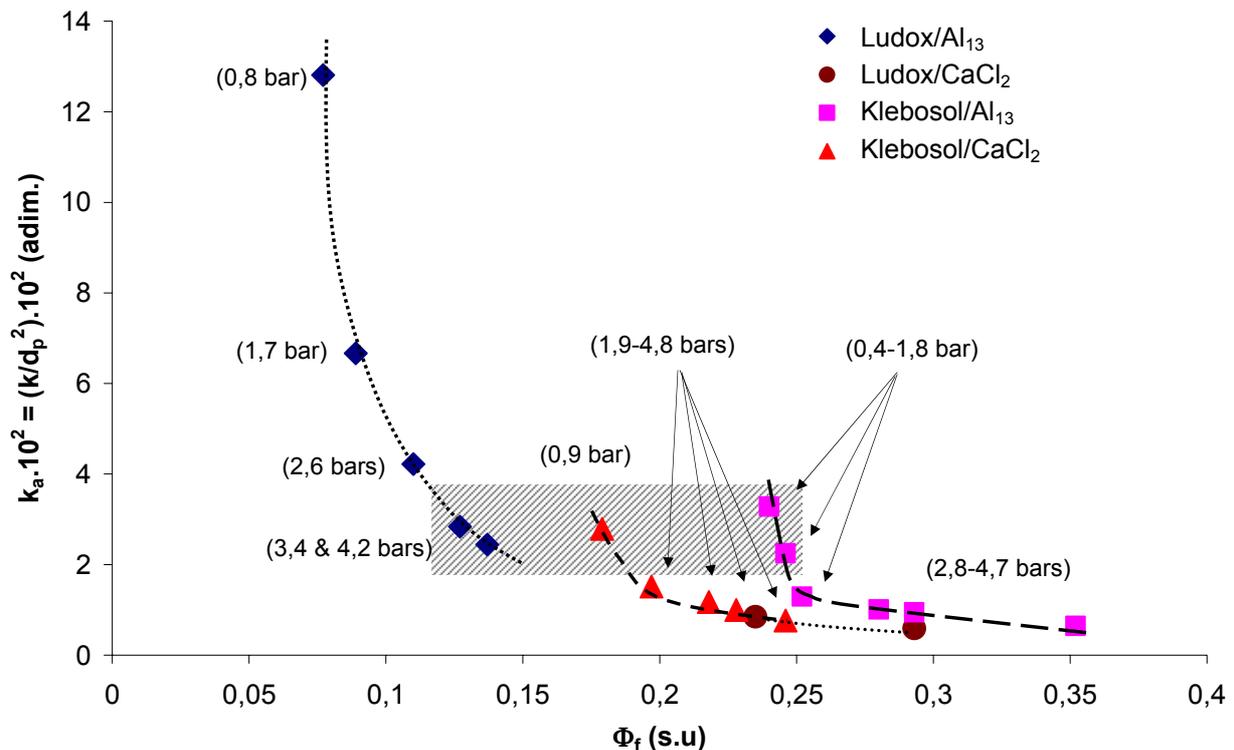


Figure 9 : Evolution de k_a des dépôts agrégés de silice Ludox et Klebosol en fonction de Φ_f

Perméabilité des dépôts de Ludox/ Al_{13}

Les expériences de filtration réalisées sur les dépôts de Ludox/ Al_{13} (◆) révèlent une très forte diminution de la perméabilité adimensionnelle k_a lorsque la contrainte appliquée varie de 0,8 à 2,6 bars. Cette chute de perméabilité, d'un facteur 3,0 dans cette gamme de pression, est associée à une augmentation relativement faible de la fraction volumique solide moyenne des dépôts (les valeurs de Φ_f sont de l'ordre de 0,10). Mais au-delà de 2,6 bars, le comportement en perméabilité de ces dépôts évolue différemment avec la pression. L'augmentation de la contrainte appliquée de 2,6 à 4,2 bars se traduit en effet par une réduction de perméabilité moins sévère, d'un facteur 1,7, associée à une légère augmentation de la fraction volumique solide (Φ_f est comprise entre 0,10 et 0,13 dans cette gamme de pression). Pour interpréter ces tendances, on s'appuie sur le mécanisme de consolidation de ces agrégats caractérisé précédemment dans cette étude (voir chapitre IV et partie A du chapitre V).

Dans la gamme de pression la plus faible, comprise entre 0,8 et 2,6 bars, la forte réduction de la perméabilité k_a correspond à l'effondrement des plus grands pores et la formation de grains de particules denses dans la structure des dépôts. Lorsque la contrainte appliquée augmente et que ces grains se rapprochent, l'augmentation de la connectivité des agrégats peut alors se traduire par une augmentation de la tortuosité, une interruption voire une disparition des chemins de perméation dans les dépôts. Cette phase de restructuration qui présente des caractéristiques analogues à un processus de percolation, pourrait permettre d'expliquer la chute de perméabilité des dépôts mesurée lorsque la contrainte appliquée varie de 0,8 à 2,6 bars. La perméabilité de ces dépôts dépend alors de la structure de la matrice homogène organisée à échelle de taille équivalente à une vingtaine de diamètres de particule individuelle ; plus précisément, elle dépend de ses propriétés de porosité mais aussi de tortuosité.

Pour une pression supérieure ou égale à 3 bars, le rapprochement des grains denses de particules engendre la formation d'un squelette dont la structure rigide permet de dissiper une grande partie de la contrainte appliquée sur les dépôts, bloquant ainsi l'effondrement des agrégats consolidés dans la matrice homogène. Dans ces conditions de forte consolidation, lorsque la contrainte appliquée varie entre 2,6 et 4,2 bars, cette matrice homogène conserve donc des propriétés de porosité et de tortuosité inchangées qui expliquent la faible variation de la perméabilité et de la densité de matière des dépôts formés dans cette gamme de pression. Les dépôts de Ludox/ Al_{13} les plus fortement comprimés présentent donc un seuil minimal de perméabilité contrôlé par la rigidité du réseau de grains denses formé.

En considérant les données obtenues entre 0,8 et 4,2 bars, il apparaît que l'évolution de la perméabilité des dépôts de Ludox/ Al_{13} peut être corrélée au processus de consolidation de ces agrégats caractérisé précédemment dans cette étude. Le comportement en perméabilité de ces agrégats dépend de l'évolution des grains denses suivant la contrainte appliquée. La perméabilité de ces dépôts est en effet contrôlée par la matrice homogène dont l'organisation dépend essentiellement de la structure et de la rigidité du réseau de grains denses.

Perméabilité des dépôts de Klebosol/ Al_{13} et Klebosol/ $CaCl_2$

Les résultats obtenus pour les agrégats de Klebosol/ Al_{13} (■) et Klebosol/ $CaCl_2$ (▲) peuvent être analysés de manière similaire et mis en relation avec le comportement en consolidation de chacun de ces systèmes. Dans la gamme de contrainte appliquée lors de ces expériences, comprise entre 0,5 et 5 bars, les dépôts de Klebosol/ Al_{13} et Klebosol/ $CaCl_2$ sont caractérisés par une perméabilité moyenne très faible et une densité de matière moyenne très élevée par comparaison avec les résultats obtenus pour les dépôts de Ludox/ Al_{13} formés à pression équivalente (voir figure 9). Cette caractéristique est reliée à la fragilité des agrégats de silice

Klebosol, mise en évidence lors de l'étude des mécanismes de consolidation de ces deux systèmes, et plus particulièrement dans le cas des agrégats de Klebosol/ Al_{13} . Cette fragilité se traduit par l'apparition précoce de grains de particules denses dès l'application d'une faible contrainte, formant un réseau incapable de limiter l'effondrement de l'ensemble des structures agrégées lorsque cette contrainte augmente.

Néanmoins, tout en considérant ces différences de perméabilité et de densité de matière moyennes qui distinguent les dépôts formés à partir d'agrégats rigides de ceux formés à partir d'agrégats fragiles, on remarque que l'évolution de la perméabilité des dépôts d'agrégats de silice Klebosol avec la pression présente quelques caractéristiques communes avec le comportement en perméabilité des dépôts de Ludox/ Al_{13} . Ainsi, dans des conditions de faible consolidation, dans la gamme de pression comprise entre 0,4 et 1,8 bar et entre 0,9 et 1,9 bar pour les dépôts de Klebosol/ Al_{13} et Klebosol/ CaCl_2 respectivement, on observe une chute de la perméabilité associée à une légère augmentation de la fraction volumique solide. Cette évolution est attribuée à la phase de compression de ces grains denses fragiles qui engendre une forte augmentation de la tortuosité des chemins de perméation insérés dans une matrice homogène de densité de matière élevée.

L'augmentation de la contrainte appliquée de 1,8 à 4,8 bars sur les dépôts de Klebosol/ CaCl_2 et Klebosol/ Al_{13} se traduit par une diminution de la perméabilité moins sévère que dans la gamme de pression inférieure (voir figure 9), associée à une densité de matière élevée qui continue d'augmenter avec la pression (Φ_f varie de 0,20 à 0,25 dans les dépôts de Klebosol/ CaCl_2 et de 0,25 à 0,35 dans les dépôts de Klebosol/ Al_{13}). Naturellement, la densification de ces dépôts est reliée à la fragilité du squelette de grains denses qui ne peut empêcher l'effondrement des agrégats consolidés dans la matrice homogène.

Pour une contrainte appliquée de 1,8 bar, l'organisation de la matrice des dépôts d'agrégats de silice Klebosol est caractérisée par une densité de matière et une tortuosité très élevées. Il semble donc que lorsque la pression augmente jusqu'à 4,8 bars, la disparition d'une partie des pores de taille de l'ordre de quelques diamètres de particule primaire résultant de l'effondrement de la matrice n'engendre plus d'augmentation de la tortuosité à l'intérieur des chemins de perméation. On suggère que dans ces conditions de forte consolidation, la perméabilité des dépôts devient peu sensible à la densification de la matrice homogène et converge vers un seuil minimal de perméabilité lorsque la contrainte augmente. Ce seuil minimal est nettement inférieur à celui caractérisé pour les dépôts de Ludox/ Al_{13} , il est relié à la fragilité du réseau de grains denses formé par ces agrégats, responsable de l'effondrement prononcé de l'ensemble des agrégats consolidés.

Par ailleurs, lorsque l'on compare les données obtenues pour l'ensemble de ces dépôts, on note que les dépôts d'agrégats de silice Klebosol présentent aux plus faibles contraintes

appliquées (0,4 et 0,9 bar) des valeurs de perméabilité moyenne du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les dépôts de Ludox/Al₁₃ les plus fortement comprimés (3,4 et 4,2 bars). Mais elles sont associées à une densité de matière moyenne nettement plus élevée dans les dépôts d'agrégats de silice Klebosol. Les points expérimentaux correspondant à ces dépôts sont signalés dans la figure 9 à l'intérieur de la zone grisée. k_a et Φ_f sont données dans le tableau 6.

Dépôts	Ludox/Al ₁₃		Klebosol/CaCl ₂	Klebosol/Al ₁₃	
ΔP (bar)	3,4	4,2	0,9	0,4	0,9
$k_a \cdot 10^2$	2,8	2,4	2,8	3,3	2,3
Φ_f	0,13	0,14	0,18	0,24	0,25

Tableau 6 : Fractions volumiques solides moyennes de dépôts de perméabilité adimensionnelle équivalente

Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer ce résultat :

- Aux plus faibles contraintes appliquées sur les dépôts d'agrégats de silice Klebosol, la restructuration des agrégats engendre la formation des premiers grains denses dans l'organisation des dépôts. Toutefois on suggère que la contrainte appliquée est encore trop faible pour comprimer ces grains et provoquer une forte augmentation de la tortuosité à l'intérieur des chemins de perméation formés dans le dépôt. En revanche, dans les dépôts de Ludox/Al₁₃ obtenus à 3,4 et 4,2 bars, la phase de compression des grains denses est achevée, entraînant la formation d'un squelette rigide. Il est envisageable que cette phase de compression soit à l'origine d'une augmentation substantielle de la tortuosité dans l'organisation de ces dépôts. Ainsi malgré une densité de matière nettement plus élevée, l'écoulement à travers les dépôts d'agrégats de silice Klebosol pourrait être facilité par la présence de chemins de perméation moins tortueux que dans le cas des dépôts de Ludox/Al₁₃.
- Les valeurs de densité de matière et perméabilité mesurées sur les dépôts d'agrégats de silice Klebosol doivent être considérées avec précaution en raison de la possibilité de conserver des macropores dans les dépôts formés en cellule de filtration. La présence éventuelle de macropores a été signalée dans la première partie de ce chapitre et pourrait être liée à un phénomène d'accrochage des agrégats aux parois de la cellule de filtration lors de la compression. La deuxième hypothèse évoquée suggère la conservation de zones peu comprimées dans les dépôts d'agrégats de silice Klebosol en raison d'un déficit de transmission de contrainte à l'ensemble des agrégats consolidés par un réseau de grains dense compressible. Sans pouvoir valider l'une et/ou l'autre de ces hypothèses, on suggère néanmoins que la présence de macropores modifierait considérablement le

comportement en perméabilité de ces dépôts en créant des chemins de perméation macroporeux.

Perméabilité des dépôts de Ludox/CaCl₂

Le comportement en perméabilité des dépôts de Ludox/CaCl₂ (●) est nettement différencié des autres systèmes étudiés. Ces dépôts sont en effet constitués par l'accumulation d'agrégats de taille équivalente à quelques particules individuelles. Les valeurs de perméabilité et de fraction volumique solide mesurées sur les dépôts formés à 0,8 et 2,4 bars sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les dépôts d'agrégats de silice Klebosol les plus fortement comprimés (voir figure 9). Toutefois l'organisation de ces dépôts ne résulte pas d'une restructuration des agrégats en réponse à une contrainte appliquée mais s'apparente plutôt à un empilement d'objets de taille particulière dont la densité de matière, quasiment maximale dès l'application d'une contrainte effective égale à 0,8 bar, limite considérablement la capacité de perméabilité de ces dépôts. Dans ce contexte, les résultats obtenus sur ces dépôts n'ont pu être comparés aux autres systèmes étudiés dans la mesure où ces agrégats présentent des propriétés de taille et de structure inadaptées à une étude de leur consolidation.

2.3 Modélisation du comportement en perméabilité de dépôts d'agrégats

Les expériences de filtration menées sur les dépôts d'agrégats ont révélé un lien phénoménologique très fort entre les tendances observées concernant l'évolution de la perméabilité dans les dépôts et les mécanismes de consolidation proposés pour chacun des systèmes examinés dans cette étude. Ces expériences ont alors montré que la perméabilité des dépôts dépend essentiellement de l'organisation de la matrice homogène (porosité et tortuosité) et qu'elle est ainsi contrôlée à une échelle de taille de l'ordre de grandeur de la particule individuelle.

Suivant ces résultats, il apparaît que le comportement en perméabilité de ces dépôts peut être décrit par une loi d'écoulement reliée d'une part à Φ et d'autre part à une échelle de taille caractéristique proche de la taille d'une particule individuelle, à l'image des modèles de perméabilité présentés précédemment dans cette étude. A partir de cette information, la modélisation du comportement en perméabilité de dépôts d'agrégats de Ludox/Al₁₃ a été étudiée sous la forme d'une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus pour les dépôts de Ludox/Al₁₃ et les tendances prévues par le modèle de perméabilité développé par Zick et Homsy (1982) dans l'hypothèse d'un gradient de fraction volumique dans ces dépôts. On précise que les dépôts d'agrégats de silice Klebosol n'ont pas fait l'objet de cette comparaison en raison des quelques incertitudes mises en évidence lors de cette étude concernant les résultats expérimentaux obtenus pour ces systèmes.

B.3 Modélisation du comportement en perméabilité des dépôts de silice Ludox/Al₁₃

3.1 Elaboration du modèle : couplage loi de perméabilité / loi de compression

On rappelle que la compression d'une dispersion agrégée de Ludox/Al₁₃ en cellule de filtration implique que le dépôt est soumis à un gradient de contrainte qui entraîne la formation d'un gradient de fraction volumique suivant son épaisseur. Le dépôt de filtration est alors considéré comme étant constitué par une superposition de couches d'agrégats dont la densité de matière uniforme Φ_i dépend de la valeur de la contrainte de consolidation P_i appliquée localement sur cette couche.

Pour déterminer la perméabilité adimensionnelle moyenne d'un dépôt de filtration, la démarche adoptée considère un système d'équations constitué d'une loi de perméabilité théorique (notée aussi loi de type $k_a-\Phi$) décrivant l'écoulement dans un matériau de densité de matière homogène et d'une loi de compression (notée aussi loi de type $P_i-\Phi$) permettant de déterminer la fraction volumique de chaque couche d'agrégats déposée en fonction de la contrainte locale appliquée. Ces deux lois sont couplées à travers une équation de bilan mécanique qui établit un équilibre entre la pression de consolidation P_i appliquée dans une couche d'épaisseur élémentaire du dépôt et la pression hydrostatique P_i appliquée sur cette même couche. Cette relation est présentée sous la forme suivante :

$$P_i + P_i = \Delta P_{\text{eff}} \quad (\text{V.11})$$

On considère alors que la pression de consolidation P_i , appelée aussi pression de solide, varie suivant l'épaisseur du dépôt de 0 dans la couche d'agrégats déposée à la surface du dépôt à ΔP_{eff} dans la couche d'agrégats déposée au niveau de la membrane.

A partir de cette équation d'équilibre, on considère pour un dépôt formé à une pression opératoire égale à ΔP_{eff} , que la pression de consolidation P_i varie dans l'épaisseur du dépôt de 0 à ΔP_{eff} suivant un pas de pression imposé de 0,01 bar. On précise que ce pas de pression a été choisi de manière arbitraire et qu'il n'a pas été réalisé d'étude de sensibilité sur ce paramètre. A chaque valeur de pression P_i correspond une valeur de densité de matière Φ_i obtenue par application de la loi compression $P_i-\Phi$. Cette loi a été déterminée expérimentalement par des mesures de fraction volumique solide Φ_{oe} suivant la contrainte appliquée sur les dépôts de Ludox/Al₁₃ formés en cellule d'œdométrie. La figure 10 présente la courbe de compression obtenue à partir des expériences réalisées dans une gamme de pression comprise entre 0,5 et 6 bars :

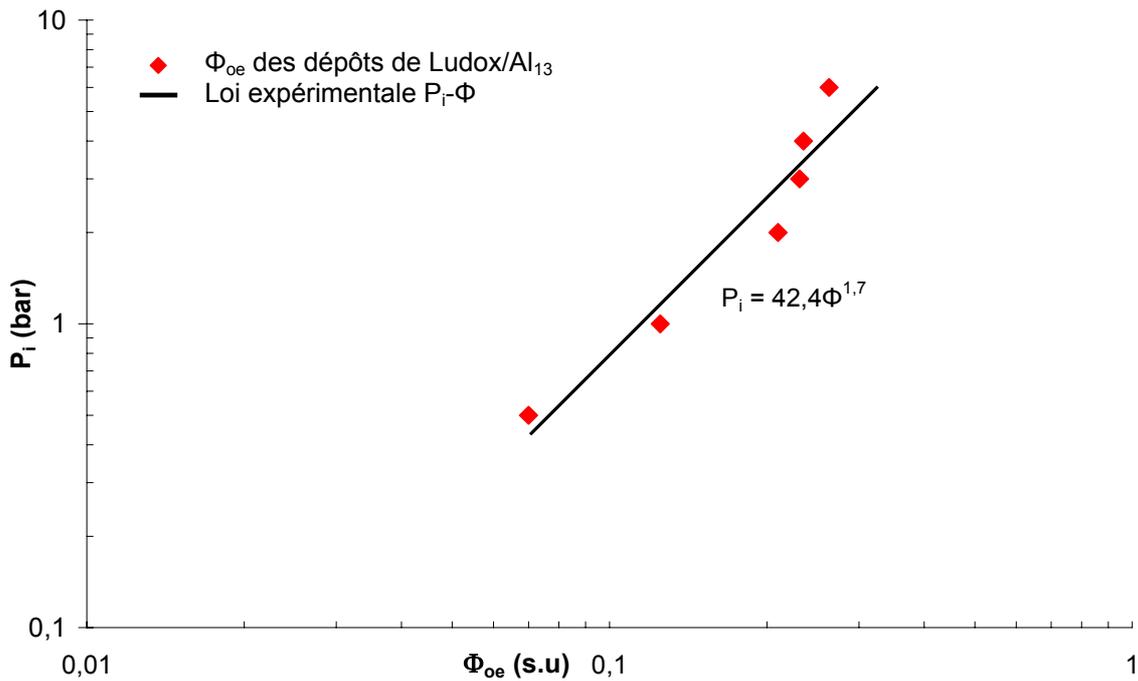


Figure 10 : Courbe de compression $P_i-\Phi$ des dépôts de Ludox/ Al_{13} formés en cellule d'œdométrie

Suivant les valeurs de fraction volumique solide Φ_{oe} mesurées sur ces dépôts, la loi de variation de P_i en fonction de Φ a été modélisée par la relation suivante :

$$P_i = 42,4.\Phi^{1,7} \quad (V.12)$$

On note que ces résultats ont été présentés dans le chapitre précédent où l'on avait considéré deux lois de variation $P_i-\Phi$ s'appliquant dans un domaine de contrainte compris entre 0,5 et 2 bars pour la première loi et entre 2 et 6 bars pour la seconde loi. Toutefois, étant donné le nombre limité de points dans chacun de ces domaines, on a choisi de n'appliquer qu'une seule loi, certes très approximative mais établie sur un plus grand nombre de points.

Dans une couche d'agrégats située à une hauteur relative z_i et d'épaisseur δz dans laquelle la fraction volumique solide est homogène, on peut définir une perméabilité locale $k(z_i)$ [Bacchin et al (2002)]. Par application de la loi de Darcy (équation V.5), on peut calculer la chute de pression hydrostatique δP_i ou l'augmentation de la pression de solide δP_i (équation V.11) dans cette tranche :

$$\delta P_i = -\delta P_i = \mu v \frac{\delta z}{k(z_i)} \Rightarrow \delta P_i.k(z_i) = \mu v \delta z \quad (V.13)$$

En intégrant cette équation différentielle sur toute l'épaisseur L du dépôt pour δz donc entre 0 et ΔP_{eff} pour δP_i , il vient :

$$\int_0^{\Delta P_{\text{eff}}} \delta P_i \cdot k(z_i) = \mu v \int_0^L \delta z = \mu v L \quad (\text{V.14})$$

D'après la loi de Darcy appliquée (à échelle macroscopique) à l'écoulement dans le dépôt, la perméabilité adimensionnelle apparente k_a est définie suivant l'expression :

$$k_a = \frac{\mu v L}{\Delta P_{\text{eff}}} \quad (\text{V.15})$$

En identifiant les équation (V.14) et (V.15), on obtient une expression de k_a :

$$k_a = \frac{1}{\Delta P_{\text{eff}}} \int_0^{\Delta P_{\text{eff}}} \delta P_i \cdot k(z_i) \quad (\text{V.16})$$

On choisit alors d'exprimer la perméabilité locale $k(z_i)$ en fonction de la fraction volumique solide locale Φ_i suivant la loi d'écoulement définie précédemment (voir équation (V.7)) :

$$k(z_i) = \frac{d_p^2}{18} \frac{K^*(\Phi_i)}{\Phi_i} = \frac{d_p^2}{18} \frac{K^*(P_i)}{\Phi_i(P_i)} \quad (\text{V.17})$$

k_a est alors obtenue en intégrant l'expression précédente sur l'épaisseur du dépôt, c'est-à-dire pour une pression de consolidation P_i comprise entre 0 et ΔP_{eff} :

$$k_a = \frac{1}{\Delta P_{\text{eff}}} \frac{d_p^2}{18} \int_0^{\Delta P_{\text{eff}}} \frac{K^*(P_i)}{\Phi_i(P_i)} \cdot \delta P_i \quad (\text{V.18})$$

On associe alors à la perméabilité apparente du dépôt, la valeur de sa fraction volumique solide moyenne Φ_f ; celle-ci est calculée en intégrant la variation de Φ_i sur l'épaisseur du dépôt, correspondant à la variation de la pression de consolidation P_i entre 0 et ΔP_{eff} :

$$\Phi_f = \frac{1}{\Delta P_{\text{eff}}} \int_0^{\Delta P_{\text{eff}}} \delta P_i \cdot \Phi_i(P_i) \quad (\text{V.19})$$

3.2 Comparaison des perméabilités expérimentales et modélisées

La figure 11 présente l'évolution de la perméabilité adimensionnelle des dépôts en fonction de leur fraction volumique solide moyenne déterminées expérimentalement (\blacktriangle) et calculées à partir du modèle (\blacklozenge). Pour chacune de ces mesures, on indique la valeur de la contrainte effective appliquée sur les dépôts.

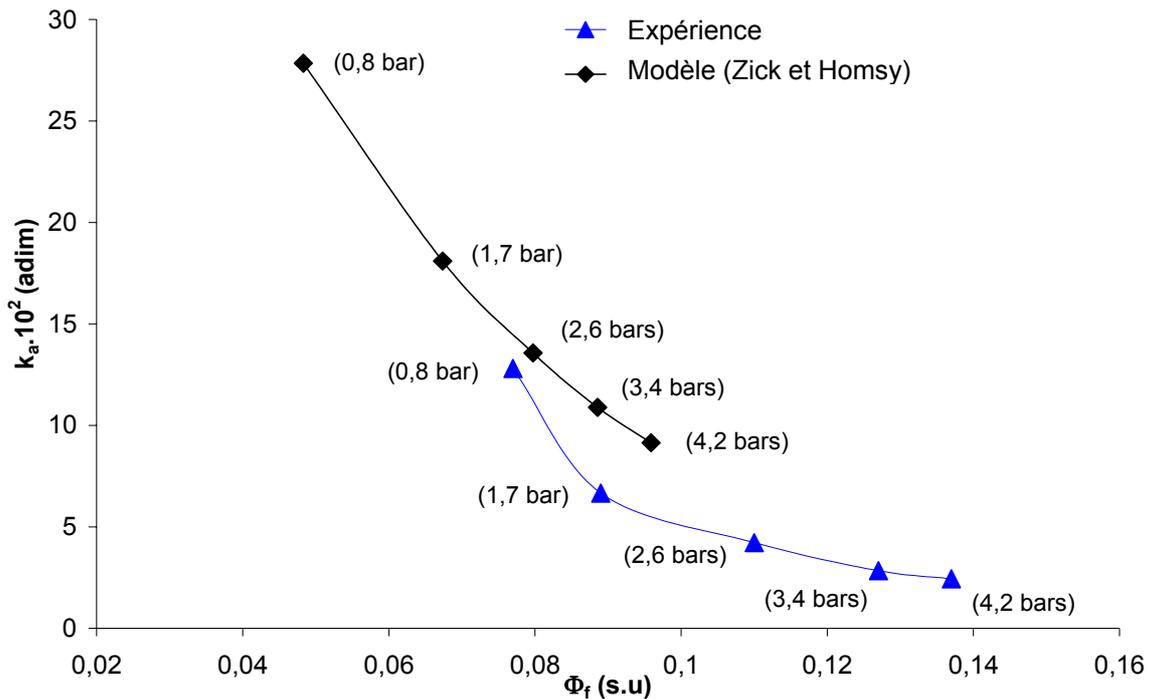


Figure 11 : Evolution de k_a en fonction de Φ_f : comparaison des résultats expérimentaux et modélisés

A pression effective équivalente, les perméabilités adimensionnelles calculées avec le modèle (\blacklozenge) présentent des valeurs supérieures aux valeurs de perméabilités expérimentales (\blacktriangle), d'un facteur compris entre 2,2 pour les plus faibles pressions et 3,8 pour les plus fortes pressions (voir tableau 7). Cet écart n'est pas négligeable mais il indique néanmoins que l'ordre de grandeur est similaire entre les perméabilités expérimentales et celles déduites du modèle.

ΔP_{eff}	$10^2 \cdot k_a$ (mod)	$10^2 \cdot k_a$ (exp)	$k_a(\text{mod}) / k_a(\text{exp})$
0,8	27,9	12,8	2,2
1,7	18,1	6,7	2,7
2,6	13,6	4,2	3,2
3,4	10,9	2,8	3,8
4,2	9,1	2,4	3,8

Tableau 7 : comparaison des perméabilités adimensionnelles théoriques et expérimentales

En outre, les valeurs de fraction volumique solide moyenne déterminées à partir du modèle sont du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement sur ces dépôts, d'un facteur compris entre 0,6 et 0,8 dans la gamme de contrainte appliquée (voir tableau 8). Il existe naturellement une certaine incertitude sur les valeurs de fraction volumique solide déterminées expérimentalement par analyse thermogravimétrique mais l'imprécision de ces mesures ne permet pas d'expliquer l'ampleur de l'écart entre les données expérimentales et modélisées.

ΔP_{eff}	$\Phi_f(\text{mod})$	$\Phi_f(\text{exp})$	$\Phi_f(\text{mod}) / \Phi_f(\text{exp})$
0,8	0,07	0,08	0,6
1,7	0,11	0,09	0,8
2,6	0,13	0,11	0,7
3,4	0,15	0,13	0,7
4,2	0,17	0,14	0,7

Tableau 8 : comparaison des valeurs de fraction volumique solide théoriques et expérimentales

En première approximation, l'utilisation d'une loi de perméabilité théorique considérant la perméation du liquide à travers le dépôt comme un écoulement autour d'une particule individuelle semble relativement pertinente pour décrire le comportement en perméabilité des dépôts de Ludox/ Al_{13} et confirme ainsi que l'ordre de grandeur de la perméabilité peut être corrélé à l'organisation de la matrice homogène formée à échelle de taille de quelques particules primaires. Toutefois, les écarts entre les valeurs de perméabilité et fraction volumique solide expérimentales et calculées restent conséquents (voir tableaux 7 et 8). Pour tenter d'expliquer ces écarts, il existe plusieurs hypothèses d'origine méthodologique et/ou physique qui se rapportent toutes à une surestimation des contraintes réellement appliquées en œdométrie :

- Pour ce qui concerne les aspects méthodologiques, l'énergie mécanique apportée à la dispersion d'agrégats comprimée en cellule d'œdométrie peut être partiellement dissipée par les joints toriques assurant l'étanchéité de la cellule de compression. Cette dissipation par frottement des joints entraînerait une surestimation de la contrainte de consolidation réellement appliquée sur les agrégats consolidés. On note que cette dissipation a été théoriquement prise en compte lors des expériences par un étalonnage du dispositif effectué avec de l'eau déminéralisée et un capteur de pression (voir chapitre II). Il est néanmoins possible que cet étalonnage ne soit pas suffisamment précis pour rendre compte avec exactitude de l'impact de la présence des joints torique sur la transmission de l'énergie mécanique dans la cellule de compression. Une deuxième explication d'origine méthodologique est liée à la présence de membranes localisées sur les parties supérieures

et inférieures de la cellule d'œdométrie. Il aurait été envisageable qu'un phénomène de colmatage de ces membranes par de petits agrégats ou quelques particules non déstabilisées ait pour conséquence d'accroître la résistance à l'écoulement de la membrane et engendrer ainsi une surestimation de la contrainte appliquée sur les agrégats. Toutefois, une comparaison de la résistance à l'écoulement mesurée sur ces membranes avant et après compression a été réalisée sur quelques essais et n'a pas montré d'évolution de cette résistance au cours de des expériences.

- Enfin, la surestimation de la contrainte réellement appliquée peut encore être reliée à l'existence de mécanismes physiques (déjà évoqués précédemment pour les expériences menées en cellule de filtration) tels que la formation d'arches macroporeuses au cours de la compression. La contrainte imposée dans la cellule d'œdométrie serait donc intégralement transmise à la dispersion d'agrégats mais dissipée de manière hétérogène.

V.C Conclusions

L'étude de la structure des dépôts d'agrégats de silice formés en cellule de filtration par diffusion de neutrons aux petits angles et microscopie électronique à transmission a permis de mettre en évidence des variations de restructuration dans l'épaisseur des dépôts que l'on peut attribuer à priori à l'existence d'un gradient de contrainte de consolidation. Cette hypothèse a été confirmée par les observations réalisées sur les dépôts de Ludox/ Al_{13} qui indiquent que dans la gamme de pression appliquée dans cette étude, le gradient de fraction volumique le plus important est obtenu pour le système le plus rigide, c'est-à-dire le système pour lequel la variation de fraction volumique dans les dépôts formés en cellule d'œdométrie est la plus conséquente (voir chapitre IV).

On souligne alors l'intérêt de la microscopie électronique à transmission en tant qu'outil d'investigations des propriétés de texture d'un matériau d'organisation hétérogène, en offrant notamment la possibilité d'estimer un profil de fraction volumique dans l'épaisseur du matériau par analyse des images obtenues. Une perspective intéressante pour l'étude des propriétés de texture de dépôts d'agrégats serait d'observer un échantillon présentant un réseau de grains denses afin de déterminer s'il est possible de caractériser un tel réseau par cette technique.

Par ailleurs, des écarts assez importants entre les valeurs de fraction volumique solide moyenne mesurées sur des dépôts théoriquement homogènes formés en cellules de filtration et d'œdométrie ont été mis en évidence, particulièrement dans le cas des dépôts de Klebosol/ Al_{13} . Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour expliquer ces écarts parmi lesquelles on retiendra des incertitudes de nature méthodologique liées à la détermination de la fraction volumique d'un dépôt par analyse thermogravimétrique et des incertitudes de nature physique liées à un accrochage des agrégats aux parois de la cellule de filtration. Ce phénomène d'accrochage pourrait être à l'origine de la formation d'arches (de macroporosités), ayant pour conséquence de limiter la consolidation des agrégats par comparaison avec leur consolidation en cellule d'œdométrie.

L'étude de la perméabilité des dépôts d'agrégats formés en cellule de filtration a permis de montrer que pour l'ensemble des systèmes étudiés, le comportement en perméabilité de ces dépôts apparaît essentiellement contrôlé par la formation du réseau de grains denses impliquant la création d'itinéraires préférentiels d'écoulement suivant un processus comparable à un processus de percolation. Toutefois, la comparaison des valeurs de perméabilité et de densité de matière moyennes obtenues pour les différents systèmes étudiés montre des comportements en perméabilité distincts suivant le caractère fragile ou rigide de l'agrégat consolidé.

Dans les systèmes rigides, la réorganisation des agrégats entraîne la formation d'un réseau de grains denses capable d'éviter un effondrement plus important de la structure du dépôt lorsque la contrainte appliquée augmente permettant de maintenir une meilleure perméabilité dans la matrice homogène. En revanche, lorsque le réseau de grains denses est formé à partir d'agrégats plus fragiles, il ne peut limiter l'effondrement de la matrice homogène. Cet effondrement entraîne une réduction immédiate de la perméabilité dès l'application d'une faible contrainte puis une stabilisation relative de cette perméabilité vers une valeur minimale avec l'augmentation de la contrainte appliquée.

L'ensemble de ces résultats met en exergue un fort lien phénoménologique entre les modèles physiques de consolidation proposés pour chacun de ces systèmes dans le chapitre précédent de cette étude et les tendances observées concernant l'évolution de la perméabilité des dépôts de filtration avec la pression. En outre, ces résultats soulignent l'influence cruciale du coagulant et plus précisément du mécanisme de déstabilisation mis en jeu lors de la formation des agrégats sur leur comportement en perméabilité. Ils suggèrent en effet la possibilité de contrôler via le mécanisme de déstabilisation les propriétés de perméabilité des dépôts de filtration en choisissant le coagulant qui permettra de former un réseau de grains denses rigide ou non suivant les contraintes imposées par le procédé de séparation solide / liquide.

Finalement, une première approche pour la modélisation de la perméabilité de ces dépôts a été envisagée sur des bases et hypothèses relativement simples. Cette approche, développée sur un seul des systèmes étudiés, a consisté à associer une loi de compression expérimentale décrivant l'évolution de la fraction volumique solide avec la contrainte de consolidation appliquée et une loi de perméabilité qui décrit l'évolution de la perméabilité en fonction de la fraction volumique solide pour un dépôt de structure homogène.

Si les tendances prévues par le modèle sont qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux, des écarts entre les valeurs de perméabilité expérimentales et calculées subsistent néanmoins. Ces écarts peuvent être attribués à des incertitudes liées à la méthodologie utilisée pour nos expériences (incertitudes sur la mesure de Φ_f et Φ_{oe} , dissipation de la contrainte de consolidation par frottements des joints toriques) ainsi qu'à l'existence de mécanismes physiques, non décrits par le modèle (par exemple la formation d'arches par accrochage des agrégats aux parois). Pour améliorer cette approche, la priorité consistera à limiter les incertitudes liées à la méthodologie afin d'établir une loi de compression plus représentative du comportement effectif du système. Concernant les mesures de fraction volumique solide, d'autres méthodes d'analyse comme la pycnométrie pourraient être testées. La détermination de la pression de consolidation pourrait être améliorée à l'aide de capteurs de pression insérés dans la cellule de compression. Enfin, il serait intéressant d'utiliser d'autres méthodes de compression, par exemple la centrifugation, afin d'élargir la gamme de contrainte de consolidation accessible à l'expérience.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Lors d'une opération de filtration de particules colloïdales, si le recours à une phase de pré-agrégation permet en général d'augmenter la vitesse d'écoulement du liquide et d'améliorer la qualité de son traitement, il arrive que les gains de productivité obtenus en couplant ces deux opérations soient inférieurs aux résultats espérés. Cet écart trouve principalement son origine dans le manque d'informations sur le(s) comportement(s) en consolidation d'agrégats suivant la contrainte appliquée en filtration. Les principales questions qui se sont posées dans cette étude sont les suivantes : La consolidation d'un agrégat implique-t-elle une réorganisation de sa structure ? À quelle(s) échelle(s) de taille ? Dépend-elle de la pression appliquée, de la nature des particules et/ou du coagulant ? A quelle(s) propriété(s) de l'agrégat peut-elle être reliée ? Quelle est son influence sur les propriétés de densité de matière et de perméabilité des dépôts de filtration ? Les investigations menées dans cette étude ont eu pour objectif d'apporter des réponses ou à défaut des éléments d'informations à l'ensemble de ces questions pour permettre d'orienter le choix d'un coagulant, des conditions opératoires de formation et de filtration des agrégats en fonction des contraintes imposées dans un procédé de filtration.

La première phase de ces travaux a été consacrée à l'étude du comportement en consolidation de dispersions agrégées de silice. Les investigations ont été menées via la caractérisation en diffusion de neutrons aux petits angles des propriétés de structure de dépôts formés en cellule d'œdométrie. L'analyse des spectres obtenus a montré que l'application d'une contrainte entraîne une déformation de la structure interne des agrégats. En comparant sur l'ensemble des systèmes étudiés, l'évolution de cette déformation suivant la pression, on a alors mis en évidence l'existence d'un mécanisme de restructuration général. Ce mécanisme est caractérisé par un effondrement total d'une fraction des agrégats qui en se connectant forment un squelette dense tandis que la fraction restante des agrégats se densifie à un degré moindre et forme une matrice homogène dispersée à l'intérieur des espaces répartis autour du squelette. La porosité conservée dans le dépôt est alors exclusivement localisée dans la structure de la matrice homogène sous forme de pores dont la taille n'excède pas quelques diamètres de particules primaires.

Une des principales conséquences liées à ce processus de restructuration est que la résistance mécanique à la déformation de l'ensemble des structures agrégées dans le dépôt apparaît contrôlée par le squelette de grains denses ; son aptitude à limiter voire bloquer l'effondrement dépend alors de la nature des forces de liaisons interparticulaires dans l'agrégat. A

partir des expériences de compression, on a ainsi pu distinguer différents types de systèmes dont le comportement en consolidation apparaît déterminé par la solidité du squelette.

En outre, des mesures de fraction volumique solide réalisées sur les dépôts d'agrégats consolidés ont permis d'identifier une loi phénoménologique reliant la contrainte appliquée à la fraction volumique solide moyenne du dépôt suivant une loi puissance qui décrit le comportement en compression des différents systèmes étudiés, la nature des interactions particulières étant reflétée dans la valeur de l'exposant. On souligne ici l'intérêt de cette approche en tant qu'outil d'investigations dans la mesure où sa mise en œuvre est relativement aisée, s'appuyant uniquement sur des mesures macroscopiques de densité de matière. Par ailleurs, ces résultats expérimentaux ont été corrélés de manière satisfaisante aux résultats obtenus à partir du modèle local développé par Botet et al (2004) qui décrit les modes de réarrangement d'une dispersion d'agrégats en fonction de la nature des liaisons interparticulaires.

La mise en évidence de la dépendance de la consolidation d'une dispersion d'agrégats à la nature des liaisons formées entre les particules suggère la possibilité de contrôler sa restructuration via un contrôle des conditions opératoires de coagulation. A cet égard, on insiste sur la nécessaire prise en compte à la fois de la nature du coagulant, mais aussi des propriétés de surface de la dispersion colloïdale, pour maîtriser les interactions particules / coagulant dont dépendent les propriétés mécaniques de l'agrégat formé.

La seconde phase de ces travaux a été consacrée à l'étude de l'évolution de la structure, de la densité de matière et de la perméabilité de dépôts d'agrégats de silice formés en cellule de filtration et soumis à un gradient de pression. Une première analyse des propriétés de structure par diffusion de neutrons aux petits angles a suggéré une restructuration hétérogène des agrégats les plus rigides dans l'épaisseur des dépôts, attribuée à priori à l'existence d'un gradient de contrainte de consolidation. Cette hypothèse a été vérifiée par analyse des images obtenues en microscopie électronique à transmission sur le système pour lequel on a identifié un gradient de fraction volumique important. On note cependant qu'il n'a pas été possible d'utiliser cette technique sur l'ensemble des systèmes examinés dans cette étude, ce qui aurait permis d'obtenir une comparaison plus précise de leur organisation. En particulier, pour les agrégats les plus fragiles ayant montré dans les dépôts formés en cellule d'œdométrie un effondrement important de leur structure dès l'application d'une faible contrainte, il aurait été intéressant de vérifier l'absence d'un gradient de fraction volumique en réponse au gradient de contrainte appliquée.

L'évolution de la perméabilité des dépôts en fonction de leur fraction volumique solide moyenne et suivant la pression a montré pour l'ensemble des systèmes étudiés que l'écoulement apparaît essentiellement contrôlé par la formation du squelette. L'établissement du réseau de grains denses engendre en effet la création d'itinéraires préférentiels dans la matrice homogène suivant un processus analogue à un processus de « percolation ». En accord avec les scénarii de consolidation proposés pour les différents systèmes examinés, on a pu distinguer le comportement en perméabilité de dépôts en fonction de la capacité du squelette à limiter l'effondrement de la matrice homogène.

Toutefois, à partir des scénarii proposés, il apparaît peu évident de pouvoir réduire la résistance au drainage en essayant, en parallèle, d'augmenter la fraction volumique solide du dépôt. A partir des agrégats examinés dans cette étude, on ne pourrait donc répondre favorablement aux contraintes imposées dans les procédés d'épuration des boues qui nécessitent la conservation d'une vitesse de filtration élevée dans des dépôts de densité de matière la plus importante possible. En revanche, si les objectifs de la séparation solide / liquide concernent soit la limitation de résistance hydraulique à l'écoulement, soit l'augmentation de la fraction volumique solide, ces travaux montrent qu'une voie est possible en choisissant le coagulant qui permettra ou non d'établir un réseau rigide de grains denses. La question suivante est alors de savoir comment choisir un coagulant pour une dispersion donnée sachant qu'on attend de lui qu'il permette de former un réseau de grains denses rigide ou fragile. Les expériences de compression réalisées en œdométrie sont encore sans doute incomplètes (la gamme de contrainte accessible est limitée) et leur fiabilité devrait être améliorée mais elles constituent un moyen pertinent de tester et comparer les comportements de différents coagulants à l'échelle du laboratoire.

A partir des expériences de filtration, on a pu montrer que l'échelle de taille caractéristique de l'écoulement est d'un ordre de grandeur équivalent à la taille des particules primaires. Une première approche pour la modélisation de la perméabilité de ces dépôts a alors été envisagée en associant un modèle reliant la perméabilité d'un dépôt d'objets de taille particulière à sa fraction volumique et une équation phénoménologique liant la fraction volumique à la pression imposée. Les tendances prévues par le modèle ont montré un accord qualitatif avec les résultats expérimentaux mais n'ont pas permis de valider complètement cette approche en raison notamment des incertitudes d'origines méthodologiques et/ou physiques susceptibles d'entraîner une surestimation de la contrainte réellement appliquée dans la cellule de compression. Une optimisation de la méthodologie doit donc être envisagée pour poursuivre cette étude sur la base d'une amélioration des mesures de pression de consolidation et de fraction volumique solide. En outre, le recours à d'autres techniques de compression pourrait permettre d'élargir la gamme de contrainte accessible à l'expérience.

Les perspectives envisagées dans cette étude concernent essentiellement l'extension de la démarche adoptée dans ces travaux à la caractérisation des comportements en consolidation et perméabilité d'autres types de systèmes agrégés. On pense par exemple à des agrégats formés à partir de mécanismes de déstabilisation différents, et notamment par ajustement du pH au point isoélectrique de la dispersion colloïdale, lorsque les propriétés de surface des particules et en particulier le degré d'hydratation de ces surfaces permet ce type de déstabilisation. Des études menées sur des systèmes agrégés par cette méthode [Velamakanni et al (1990)] ont souvent mis en évidence la rigidité de ces agrégats. Il serait alors particulièrement intéressant de déterminer s'il est possible de former en filtration des dépôts de forte densité de matière tout en conservant une perméabilité importante. En outre, les outils d'investigations développés dans cette étude pourraient être appliqués à des systèmes réels dans des domaines variés tels que le traitement d'eau ou la fabrication de matériaux céramiques. Dans le premier cas, la détermination de courbes de compression de systèmes floculés pourrait permettre de sélectionner le ou les floculants adapté(s) à la formation d'agrégats rigides et orienter ainsi plus facilement les conditions de fonctionnement de procédés de potabilisation ou d'épuration. Dans le deuxième cas, des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles et de microscopie électronique à transmission pourraient mettre évidence la présence de défauts dans la structure, défauts susceptibles de dégrader les propriétés thermiques et/ou mécaniques de ces matériaux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Allen L.H., Matijevic E., Stability of colloidal silica I: Effect of simple electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, **31**, (1969), 287-296

Antelmi D., Cabane B., Meireles M., Aimar P., Cake collapse in pressure filtration, *Langmuir*, **17**, (2001), 7137-7144

Bacchin P., Meireles M., Aimar P., Modelling of filtration : from the polarised layer to deposit formation and compaction, *Desalination*, **145**, (2002), 139-146

Botet R., Cabane B., Scaling behaviors of colloidal aggregates under uniform pressure, *Physical Review E*, **70**, (2004), 031403, 1-11

Buscall R., White L.R., The consolidation of concentrated suspensions – part 1: The theory of sedimentation, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, (1987), 873-891

Camp T.R., Stein P.C., Velocity gradient and internal work in fluid motion, *J. Boston. Soc. Civ. Eng.*, **30** (1943), 219-238

Carman P.C., Fluid flow through a granular bed, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, London, **15**, (1937), 150-156

Chang J., Lesieur P., Cabane B., Structural and thermodynamic properties of charged silica suspensions, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, (1995), 15993-16001

Channell G.M., Miller K.T., Zukoski C.F., Effects of microstructure on the compressive yield stress, *AIChE Journal*, **46**, (2000), 72-78

Clariant, Klebosol, the colloidal silica, brochure technique des dispersions de Klebosol (1999)

Colic M., Granks, G.V., Lange F.F., Effect on counterion size on short range repulsive forces at high ionic strengths, *Langmuir*, **13**, (1997) 3129-3135

Daoud M., Williams. C., La juste argile, Les Editions de Physique, (1995)

Darcy H., Les fontaines publiques de la ville de Dijon, Victor Dalmont, Paris, (1856)

Depasse J., Watillon A., The stability of amorphous colloidal silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, **33** (1970), 430-438

Derjaguin B.V., Landau L.D., Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physicochim. URSS*, **14**, (1941), 733-762

Dullien F.A.L., Porous Media : Fluid Transport and Pore Structure, (1979), Academic Press, California, USA

Elimelech M., Gregory J., Particle deposition & aggregation – measurement, modelling and simulation, Butterworth-Heinemann, (1995), Oxford

Elsass F., Beaumont A., Changes in layer organization of Na- and Ca-exchange smectite materials during solvent exchange for embedment in resin, *The Canadian Mineralogist*, **36**, (1998), 1475-1483

Fisher M.E., Burford R.J., Theory of critical-point scattering and correlations : I. The ising model, *Phys. Rev.*, **156**, (1967), 583-622

Grahame D.C., The electrical double layer and the theory of the electrocapillarity, *Chem. Rev.*, **41**, (1947), 441-501

Green D.L., Lin J.S, Lam Y.F., Size, volume fraction and nucleation of stöber silica nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **266**, (2003), 346-358

Green M.D., Boger D.V., Yielding of suspensions in compression, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, (1997), 4984-4992

Gregory J., Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, **42**, (1973), 448-456

Guinier A., Fournet G., Small angle scattering of X-rays, Wiley, (1955), New York

Hayter J.B., Concentrated colloidal dispersions viewed as one-component macrofluids, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, **76**, (1983), 7-17

Ilekti P., Protection des surfaces de silice avec un polymère adsorbé, Thèse de Chimie-Physique, (2000), Université Paris VI

Iler R.K., The chemistry of silica : Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry, Wiley, (1979), New-York

Jullien R., Botet R., Aggregates and fractal aggregates, World scientific, Singapore (1987)

Jullien R., Comment on diffusion-limited aggregation in two-dimensions, *Phys. Letters*, **55**, (1985), 1697

Kalalla M., Sanchez C., Cabane C., Structures of inorganic polymers in sol-gel processes based on titanium oxide, *Phys. Rev. E*, **48**, (1993), 3692-3704

Kim S., Cho S.H., Park H., Reduction of cake layer by re-aggregation in coagulation-crossflow microfiltration process, *Water Science and Technology*, **2**, (2002), 329-336

Kozeny J., Über Kapillare Leitung des Wassers in Boden, *Sitzungber Akad. Wiss. Wien.*, **136**, (1927), 271-306

Lange F.F., Powder processing science and technology for increased reliability, *Journal of American Ceramic Society*, **72**, (1989), 3-15

Lartiges B., Bottero J.Y., Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum : an ^{27}Al solid state NMR investigation, *Langmuir*, **13**, (1997), 147-152

Lartiges B., Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium. Thèse de Géosciences, matières premières (1994), INPL, Nancy

Luna-Xavier J.L., Guyot A., Bourgeat-Lami E., Synthesis and characterization of silica/poly nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator, *Journal of Colloid and Interface Science*, **250**, (2002), 82-92

Meakin P., Wasserman Z.R., Some universality properties associated with the cluster-cluster aggregation model, *Phys. Letters A*, **103**, (1984), 337-341

- Miller K.T., Melant R., Zukoski C.F.**, Comparison of the compressive yield response of aggregated suspensions : pressure filtration, centrifugation and osmotic consolidation, *Journal of American Ceramic Society*, **79**, (1996), 2545-2556
- Nagata S.**, Mixing principles and applications, Kondansha, (1975), Tokyo
- Ramsay J.D.F.**, Surface and pore structure characterisation by neutron scattering techniques, *Advances in Colloid and Interface Science*, **76-77**, (1998), 13-37
- Smoluchowski M.**, Versuch einer mathematischen theorie des koagulationkinetic kolloider lösungen, *Z. Phys. Chem.*, **92** (1917), 129-168
- Stöber W., Fink A., Bohn E.**, Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**, (1968), 62-69
- Tang P., Raper J.A.**, Modelling the settling behaviour of fractal aggregates – A review, *Powder Technology*, **123**, (2002), 114-125
- Tiller F.M., Hsyung H.B.**, Role of porosity in filtration : XII. Filtration with sedimentation, *AIChE Journal*, **41**, (1995), 1153-1163
- Veerapaneni S.A., Wiesner M.R.**, Hydrodynamics of fractal aggregates with radially varying permeability, *Journal of Colloid and Interface Science*, **177**, (1996), 45-47
- Velamakanni B.V., Chang J.C., Lange F.F.**, New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces, *Langmuir*, **6**, (1990), 1323-1325
- Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G.**, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, (1948), Amsterdam
- Waite T.D., Schäfer A., Fane A.G.**, Colloidal fouling of ultrafiltration membranes : Impact of aggregate structure and size, *Journal of Colloid and Interface Science*, **212**, (1999), 264–274
- Wiesner M.R., Clark M.M., Malevialle J.**, Membrane filtration of coagulated suspensions, *Journal of Environmental Engineering*, **115**, (1989), 20-40

Zick A.A., Homsy G.M., Stokes flow through periodic arrays of spheres, *Journal of Fluid Mechanics*, **115**, (1982), 13-26

NOMENCLATURE

Nomenclature

A	amplitude diffusée	-
A_H	constante de Hamacker	J
b	longueur de diffusion	m
C	concentration en matière solide dans la dispersion initiale	g/g
C^*	produit de C et ρ_{disp}	$kg.m^{-3}$
CCC	concentration critique de coagulation	$mol.l^{-1}$
C_j	coefficient de pondération	-
d	diamètre de la pale d'agitation	m
d_f	dimension fractale d'un agrégat	-
D_i	coefficient de diffusion d'une particule i	$m^2.s^{-1}$
d_n	diamètre moyen d'une particule (moyenne en nombre)	m
d_p	diamètre d'une particule primaire	m
d_z	diamètre de giration moyen d'une particule (moyenne en z)	m
E	champ électrique	$V.m^{-1}$
E_0	énergie nécessaire pour comprimer le ressort	$kg.m^2.s^{-2}$
E_d	énergie nécessaire pour détruire le ressort	$kg.m^2.s^{-2}$
G	taux de cisaillement	s^{-1}
g	constante d'accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
H	épaisseur du dépôt	m
$I(Q)$	intensité diffusée suivant le vecteur d'onde Q	-
$I(Q)_p$	intensité diffusée par une dispersion de particules	-
J	flux de perméation	$m.s^{-1}$
J_{ij}	nombre de collisions entre deux particules i et j	$m^3.s^{-1}$
k	perméabilité moyenne du dépôt	m^2
$K(\Phi)$	fonction de correction de la loi de Stokes	-
$K^*(\Phi)$	coefficient hydrodynamique	-
$K_0(\Phi)$	coefficient lié au modèle de Zick et Homsy	-
k_a	perméabilité moyenne adimensionnelle	-
k_B	constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
k_{ij}	constante de second ordre reliée à la fréquence de collision	$m^3.s^{-1}$
k_r	constante de raideur du ressort	$kg.s^{-2}$
k_{zi}	perméabilité moyenne adimensionnelle du dépôt à la hauteur z_i	-
L	hauteur du dépôt	m
l	longueur du ressort à l'équilibre	m
l_0	longueur minimale du ressort	m
l_{max}	longueur maximale du ressort	m
m	masse	kg
m_{liq}	masse de liquide	kg
m_{part}	masse de particule	kg
n	indice de réfraction	-
N	nombre de particules	-

N_p	nombre de puissance	-
N_r	fréquence de rotation	s^{-1}
n	nombre de pas de pression	-
n_i	concentration d'une particule i en solution	-
P	pression	Pa
$P(Q)$	facteur de forme	-
$P(r)$	fonction de corrélation des distances entre paires	-
P_d	puissance dissipée	$kg.m^2.s^{-3}$
Pe	nombre de Peclet	-
P_H	pression hydrostatique du liquide à l'interface dépôt/solution	Pa
P_i	contrainte de consolidation locale	Pa
P_l	pression hydrostatique locale	Pa
P_y	seuil de contrainte	Pa
P_z	pression hydrostatique du liquide à une épaisseur z dans le dépôt	Pa
Q	vecteur d'onde	m^{-1}
r	distance entre deux diffuseurs	m
r_p	rayon d'une particule primaire	m
r_j	rayon d'une particule j	m
R_d	résistance à l'écoulement du dépôt	m^{-1}
Re	nombre de Reynolds	-
R_m	résistance à l'écoulement de la membrane propre	m^{-1}
R_{m^*}	résistance à l'écoulement de la membrane bloquée	m^{-1}
R_t	résistance totale à l'écoulement	m^{-1}
S	surface de la membrane	m^2
$S(Q)$	facteur de structure	-
$S(Q)_{min}$	intensité minimale diffusée	-
t	temps	s
T	température	K
u	vitesse d'écoulement	$m.s^{-1}$
v_0	vitesse de chute d'une particule seule	$m.s^{-1}$
v_i	vitesse de chute d'une particule i dans un liquide	$m.s^{-1}$
v_p	vitesse d'une particule	$m.s^{-1}$
V_p	volume de perméat	m^3
V	volume du liquide	m^3
z	épaisseur (profondeur) dans le dépôt	m
z_i	hauteur relative du dépôt	-
Z_v	valence	-

$\bar{\alpha}$	résistance spécifique moyenne du dépôt	m.kg^{-1}
α_z	résistance spécifique du dépôt à l'épaisseur z	m.kg^{-1}
$\Delta\delta$	différence de phase	-
ϵ	permittivité du milieu	F.m^{-1}
ϵ_a	porosité de l'agrégat	-
κ	paramètre de Debye-Hückel	m^{-1}
λ	longueur d'onde	m
μ	viscosité dynamique du liquide	Pa.s
μ_E	mobilité électrophorétique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$
Θ	angle de diffusion	deg
$\rho(r)$	densité de longueur de diffusion suivant r	-
ρ_{disp}	masse volumique d'une dispersion	kg.m^{-3}
ρ_{liq}	masse volumique d'un liquide	kg.m^{-3}
ρ_{part}	masse volumique d'une particule	kg.m^{-3}
Φ_0	fraction volumique solide initiale en particules	-
Φ_f	fraction volumique solide moyenne d'un dépôt de filtration	-
Φ_{oe}	fraction volumique solide moyenne d'un dépôt d'œdométrie	-
Φ_{PY}	fraction volumique solide déduite du modèle Percus-Yevik	-
Φ_i	fraction volumique solide locale à une épaisseur z_i	-
ΔP	gradient de pression	Pa
ΔP_{eff}	pression effective appliquée sur le dépôt	Pa
ΔP_{m^*}	pertes de charge liées à la membrane	Pa
ψ_d	potentiel électrique des contre-ions hydratés dans le plan externe de helmoltz	V
ψ_o	potentiel électrique des charges dans le plan de surface	V
ψ_β	potentiel électrique des contre-ions adsorbés dans le plan interne de helmoltz	V
ζ	potentiel zêta	V

dt/dV	inverse du flux de perméation	s.m^{-3}
---------	-------------------------------	-------------------

ANNEXES

Annexe 1 : définition du potentiel zêta

Pour comprendre les phénomènes mis en jeu par les interactions électrostatiques en surface d'une particule, on considère l'interface d'une particule solide chargée dans un liquide. Tenant compte du fait que le solution dans son ensemble est électriquement neutre, il existe donc dans le voisinage immédiat de la particule chargée une atmosphère ionique qui résulte de l'effet combiné de la distribution préférentielle de contre-ions (ions de charge opposée à celle de la particule) dans cette zone (appelée double couche électrique) ainsi que de l'agitation thermique des particules. Les co-ions (ions ayant une charge de même signe que la surface) sont légèrement éloignés dans la double couche. Il résulte de cette distribution particulière de l'atmosphère ionique un gradient de potentiel agissant à l'interface de la particule solide. Le schéma du modèle dit de « triple couche » est présenté dans la figure 1. Ce modèle proposé par Grahame (1947) permet de rendre compte de cette distribution de potentiels électriques autour d'une particule chargée.

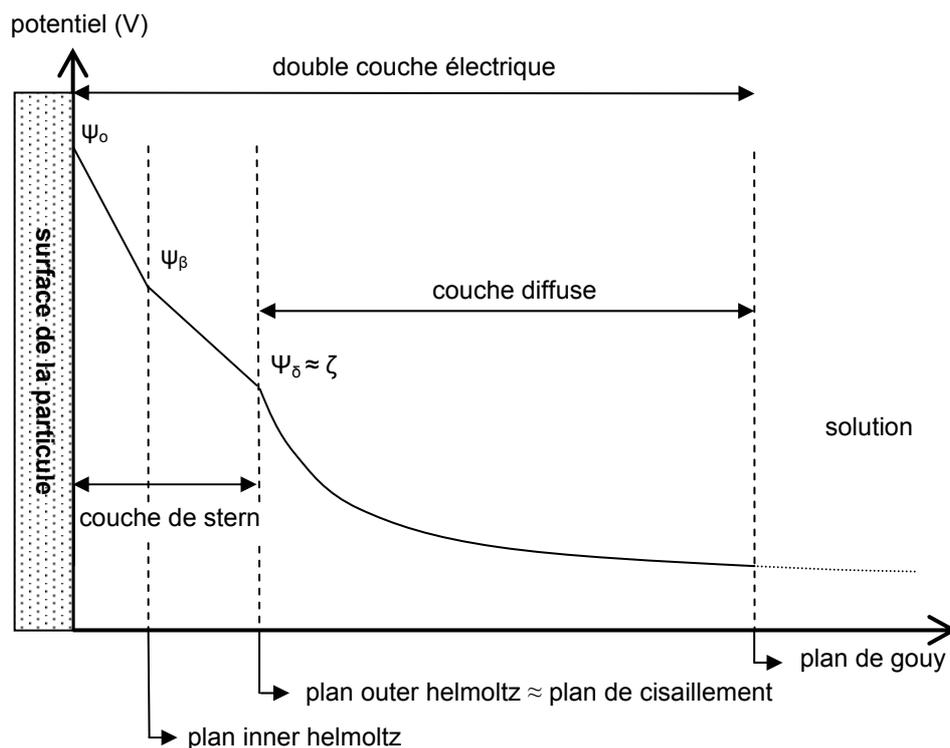


Figure 1 : Schéma du modèle de triple couche de Stern-Graham

Le modèle suppose l'existence de 3 plans (plus le plan de Gouy) :

- le plan de surface où sont localisées les charges superficielles de potentiel électrique ψ_0 ;
- le plan interne de helmoltz où sont localisés les contre-ions adsorbés mais non hydratés, de potentiel électrique ψ_β ;
- le plan externe de helmoltz ou plan de stern correspond au plan des contre-ions hydratés, de potentiel électrique ψ_d . Au-delà de ce plan, s'étend la couche diffuse ;
- le plan de Gouy signale la distance à partir de laquelle la distribution des ions devient uniforme. Le potentiel électrique de la solution devient nul.

Le potentiel zêta est défini comme le potentiel électrique correspondant au travail nécessaire pour amener une charge depuis le sein de la solution (où le potentiel est nul) jusqu'au plan de cisaillement. Le plan de cisaillement est peu éloigné du plan externe de helmoltz de telle sorte que l'on peut considérer en première approximation que $\zeta \approx \psi_d$.

L'addition d'un coagulant, dont la charge est de signe opposée à la charge de surface, dans la solution contribue à comprimer la double couche électrique des particules et ainsi réduire les forces répulsives électrostatiques. Les particules peuvent alors se rapprocher et s'accrocher les unes aux autres sous l'effet prédominant des forces attractives à courte portée de Van der Waals. La déstabilisation des particules est donc corrélée à la diminution du potentiel électrique à l'intérieur de la double couche électrique, en d'autres termes à la diminution du potentiel zêta.

Annexe 2 : corrélation potentiel zêta - mobilité électrophorétique

Expérimentalement, la mesure du potentiel zêta est obtenue indirectement par la mesure de la mobilité électrophorétique μ_E ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) de particules chargées soumises à l'application d'un champ électrique. Ces mesures ont été réalisées avec un zêta-sizer 4 (Malvern). L'instrument utilise un laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) à effet Doppler pour éclairer les particules en mouvement. L'analyse des franges d'interférences générées par les deux faisceaux laser dans la cellule de mesure permet de remonter à la vitesse électrophorétique des particules μ_E ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) qui correspond au rapport de la vitesse v_p ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) de la particule sur la valeur du champ électrique E ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$) :

$$\mu_E = \frac{v_p}{E} \quad (\text{a.1})$$

La valeur du potentiel zêta est ensuite reliée à la mobilité électrophorétique par les équations de Hückel ou Smoluchowski. Ces équations relient μ_E et ζ de manière linéaire, et ne sont valables que lorsque la mobilité électrophorétique est relativement faible. La valeur absolue du potentiel zêta ne doit alors pas dépasser 35 à 40 mV. La forme générale de ces équations est présentée ici :

$$\mu_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta}{3\mu} \cdot f_1(\kappa r_p) \quad (\text{a.2})$$

ε ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$) et μ ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) sont les valeurs locales de permittivité et de viscosité du milieu. κr_p est le produit du rayon de la particule r_p (m) et du paramètre de Debye-Hückel κ (m^{-1}). Ce paramètre détermine l'étendue de la charge du contre-ion dans la couche diffuse. Le rapport $1/\kappa$ correspond à l'épaisseur de la couche diffuse.

$f_1(\kappa r_p)$ est la fonction de Henry ; cette fonction est une constante qui varie suivant la valeur de κr_p . Si κr_p est très inférieur à 1, cela signifie que l'épaisseur de la couche diffuse est grande devant la taille de la particule. Dans ce cas, la valeur de la fonction de Henry est proche de 1 et l'équation reliant le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique est définie par la loi de Hückel :

$$\mu_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta}{3\mu} \quad (\text{a.3})$$

En revanche, si κr_p est très supérieur à 1, cela signifie que l'épaisseur de la couche diffuse est petite devant la taille de la particule. Dans ce cas, la valeur de la fonction de Henry est proche

de 1,5 et l'équation reliant le potentiel zéta et la mobilité électrophorétique est définie par loi de Smoluchowski :

$$\mu_E = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{\mu} \quad (\text{a.4})$$

C'est cette dernière équation qui est utilisée par défaut dans le zéta-sizer. Elle est adaptée à la mesure du potentiel zéta de particules agrégées car sous l'effet du coagulant, l'épaisseur de la double-couche des particules est généralement très réduite.

LISTE DES TRAVAUX

Liste des travaux

Publication dans des revues à comité de lecture :

"From colloidal dispersions to colloidal pastes through solid / liquid separation processes."

Madeline J.B., Meireles M., Persello J., Martin C., Botet R., Schweins R., and Cabane B.
IUPAC, Pure and Applied Chemistry, **77**(8), (2005), 1369-1394

Communications avec actes :

"Understanding how and why aggregates can undergo restructuring upon filtration."

Madeline J.B., Meireles M., Cabane B. - *NAMS 2003, Jackson Hole (Etats-Unis), 17-21 Mai 2003*
Communication orale

"Which floc properties better run a membrane filtration operation ?"

Madeline J.B., Meireles M., Cabane B. *WFC9, La Nouvelle-Orléans (Etats-Unis), 18-24 Avril 2004*
Communication orale

Communications sans actes :

"Understanding aggregates restructuring mechanisms upon filtration"

Madeline J.B. *4th NYM – Toulouse (France), 5-7 Juillet 2002*
Communication orale

"Mécanismes de restructuration d'agrégats de particules colloïdales en ultrafiltration frontale"

Madeline J.B., Meireles M. *SFGP 2003, Saint-Nazaire (France), 9-11 Septembre 2003*
Poster Jeunes Chercheurs

"Agrégats de silice colloïdale: mécanismes de déstabilisation et propriétés de filtration"

"Analyse texturale de dépôts d'agrégats par diffusion de neutrons aux petits angles"

"Consolidation de dépôts d'agrégats de silice par œdométrie"

Madeline J.B., M. Meireles, B. Cabane. *Journées d'Etudes de l'A.C.I. « Transport d'eau dans des agrégats colloïdaux », Boussens (France), 8-9 Décembre 2003*
Communications orales

"Couplage coagulation-filtration : mécanismes de restructuration des agrégats et propriétés de filtration du dépôt"

Madeline J.B. *Journée rencontre LGC / LGPSD - Albi Carmaux (France) - 5 Février 2004*

Communication orale