



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. :/2019

Présenté et soutenu par :
MALFI Najran Yahya Hadi

Le : samedi 6 juillet 2019

Modélisation de la floculation du carbonate de calcium précipité (PCC) par bilan de population

Jury :

Dr.	LAIADI Djemoui	MCB	Université de Biskra	Président
Dr.	MERZOUGUI Abdelkrim	MCA	Université de Biskra	Examineur
Pr.	HASSEINE Abdelmalek	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2018 - 2019



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. :/2019

Présenté et soutenu par :
MALFI Najran Yahya Hadi

Le : samedi 6 juillet 2019

Modélisation de la floculation du carbonate de calcium précipité (PCC) par bilan de population

Jury :

Dr.	<i>LAIADI Djemoui</i>	MCB	Université de Biskra	Président
Dr.	<i>MERZOUGUI Abdelkrim</i>	MCA	Université de Biskra	Examineur
Pr.	<i>HASSEINE Abdelmalek</i>	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2018 - 2019

Dédicace

الى التي رأيت قلبها قبل عينيها

الى هجرتي التي لا تذبل

الى من الجهد تحب تقديمها... أمي المحببة حفظها الله

الى الذي تألمه الكلام في وصفه

الى قوتي ونبراسي الى مصدر فخري وامتزازي... أبي الغالي حفظه الله

الى النجوم والكواكب الذين قاسموني حنان الوالدين ... أخوتي وأخواتي

الى خلالي التي لاتفارقني..... أصدقائي الأعماء

الى وطني أرضا وسمعا

Remerciements

I would like to thank those that helped me to make this thesis possible. First of all, I would like to express my gratitude to my supervisors.

To Professor *HASSEINE Abdelmalek* for all the help, guidance and support during the realization of the research work and especially for encouraging me and believing in me since the day that I became one of his students.

To Professor *Maria Graça Rasteiro* from Coimbra University Portugal of the documentation provided to complete this work.

To the president of jury **Dr. LAIADI Djemoui** and the Examiner of jury **Dr. MERZOUGUI Abdelkrim**

To **Dr. Kamal ALMOSAR** for his advice and especially, for support

My acknowledgments go also to all doctors from the Chemical Engineering Department of mohammed khider University of biskra, especially to **Dr. BOUREMEL Cherifa** and to **Dr. SAKRI Adel** for all the help, comments and support.

I am also thankful to, **Dr. abdullah ALMTOAKEL, Eng. Mohammed ALTHAMTHAMI, Eng. Jamil HASAN** and to **Eng. Ali ALBADANI** for their assistance whenever necessary since the beginning of this work and for their comments that made valuable inputs to this work.

Then, I would like to acknowledge **Eng Abdulrahman MATTASH** and all my friends in Algeria

Finally, my sincere thank to my parents and my brothers for all their support and encouragement over the years

Resumé

Un modèle de bilan de population pour la floculation de particules de PCC avec des polyélectrolytes de poids moléculaire très élevé, de densité de charge moyenne et de degré de ramification différent est présenté. Le modèle prend en compte simultanément l'agrégation, la fragmentation et la restructuration des floes pour décrire la floculation de la PCC par le mécanisme de pontage. Le facteur d'efficacité maximale de collision, un paramètre lié au taux de fragmentation et une constante de temps pour la restructuration des floes ont été pris comme paramètres d'ajustement. Ces paramètres d'ajustement sont optimisés pour obtenir le meilleur ajustement entre les données expérimentales obtenues par LDS dans une étude précédente décrite dans la littérature et les résultats modélisés. Les paramètres optimisés ont été corrélés en fonction de la concentration en flocculant, la structure des floes et à la ramification du polymère. De plus, la fragmentation due à la dégradation du polymère a été introduite dans le modèle en diminuant, avec le temps, le facteur d'efficacité de collision maximal. Il a été montré que cet effet peut être négligé car l'amélioration des résultats est trop faible par rapport à la forte augmentation du temps de calcul nécessaire pour effectuer la simulation.

ملخص

تم تقديم نموذج ميزانية سكانية لجسيمات PCC مع تعدد الشوارد ذو وزن جزيئي مرتفع للغاية ومتوسط كثافة الشحنة ودرجة تفرع مختلفة. يأخذ النموذج في وقت واحد في الاعتبار التجميع والتجزئة وإعادة هيكلة التدفق لوصف تلبد PCC بواسطة آلية التجسير. تم أخذ عامل كفاءة التصادم الأقصى، ومعلمة معدل التفتت، والوقت الثابت لإعادة هيكلة الندف كمعلمات ضبط. تم تحسين معلمات الضبط هذه للحصول على أفضل ملاءمة بين البيانات التجريبية التي حصلت عليها LDS في دراسة سابقة والنتائج النموذجية. توضح الارتباطات التي تم الحصول عليها بوضوح تأثيرات تركيز الندف، وهيكل التفلوك وهيكل البوليمر على حركات التلبد وإعادة هيكلة التجلد، والتي تنعكس في معلمات النموذج. بالإضافة إلى ذلك، تم إدخال التفتت الناتج عن تحلل البوليمرات في النموذج من خلال تقليل عامل كفاءة التصادم الأقصى بمرور الوقت. لقد ثبت أن هذا التأثير يمكن إهماله لأن تحسين النتائج صغير جداً مقارنة بالزيادة الحادة في وقت اللازم الحساب

لإجراء المحاكاة

Summary

A population balance model for flocculation of PCC particles with very high molecular weight polyelectrolytes, average charge density and different degree of branching is presented. The model simultaneously considers aggregation, fragmentation and floc restructuring to describe the flocculation of PCC by the bridging mechanism. The maximum collision efficiency factor, a fragmentation rate parameter, and a time constant for floc restructuring were taken as adjustment parameters. These adjustment parameters are optimized to obtain the best fit between the experimental data obtained by LDS in a previous study described in the literature and the modeled results. The optimized parameters were correlated with flocculant concentration, floc structure, and branching of the polymer. In addition, fragmentation due to polymer degradation has been introduced into the model by decreasing, over time, the maximum collision efficiency factor. It has been shown that this effect can be neglected because the improvement of the results is too small compared to the sharp increase in the calculation time necessary to perform the simulation.

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAU

INTRODUCTION GÉNÉRALE1

Chapitre I : MODELES MATHEMATIQUES

I.1	ÉQUATION DE COAGULATION DE SMOLUCHOWSKI	4
I.2	MODIFICATION DE L'EQUATION DE COAGULATION DE SMOLUCHOWSKI	5
I.3	FREQUENCE DE COLLISION	7
I.3.1	Approche rectiligne	8
I.4	EFFICACITE DE LA COLLISION	10
I.4.1	Equations basées sur l'analyse de trajectoire d'Adler	11
I.4.2	Forces d'interaction	12
I.4.3	Adsorption de polymère	13
I.4.4	Épuisement des polymères en efficacité de collision	14
I.5	TAUX DE RUPTURE	16
I.5.1	Modèle de rupture exponentielle	16
I.5.2	Modèle de la loi de puissance	17
I.5.3	Épuisement des polymères lors de la rupture des granulats	18
I.6	FONCTION DE REPARTITION DES RUPTURES	19
I.6.1	Fonction de répartition des ruptures binaires	20
I.6.2	Fonction de répartition de la casse normale	21
I.7	AGREGAT DE RESTRUCTURATION	21
I.8	SOLUTION MODELE	23

Chapitre II : RESULTATS ET DISCUSSION

II.1 RESULTATS ET DISCUSSION.....25

CONCLUSIONS GÉNÉRALE29

NOTATION30

RÉFÉRENCES32

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Dynamique d'agrégation et de fracture pour un équilibre de population discrétisé, adapté de [20].	6
Figure I. 2 : la fréquence de collision, $\alpha_{i,j}$, a été estimée en utilisant $x = 0,1$, $y = 0,1$ et $\alpha_{\max} = 1$ [36].	12
Figure I. 3 : Cinétique de floculation par coagulation (est le paramètre de l'équation (I.27)).....	15
Figure I. 4 : Cinétique de floculation par floculation par pontage (en fonction du taux de cisaillement) [36].	15
Figure I. 5 : Variation de la constante de vitesse de fragmentation (S_i) en fonction de la taille de l'agrégat et de sa dimension fractale (rayon moyen des particules : 150 nm, vitesse de cisaillement : 100 s^{-1} , paramètre de vitesse de fragmentation, $B = 5 \mu m$) [30].	18
Figure II. 1 : Cinétique de floculation expérimentale et modélisée pour le type de flocculant et la concentration de flocculant E1++++	25
Figure II. 2 : Distribution de la taille des floccs à partir des résultats expérimentaux et modèles pour 8 mg de E1++++/ g de PCC.	27

LISTE DES TABLEAU

Tableau II. 1 : Les résultats des modélisés.....	28
--	----

***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les processus de séparation solide-liquide sont complexes et difficiles à contrôler. Cependant, il s'agit d'opérations fondamentales pour de nombreuses applications industrielles, telles que la récupération de minéraux, la gestion des résidus, l'extraction de pétrole, la production de papier et le traitement des eaux usées [1-5].

Dans le cas de l'exploitation minière et du traitement des minéraux, des étapes efficaces de récupération de l'eau sont nécessaires pour assurer la durabilité de l'industrie, étant donné l'extrême rareté de l'eau dans de nombreuses régions de pays comme le Chili, le Pérou, l'Australie et l'Afrique du Sud. Les « épaisseurs par gravité » constituent le matériel essentiel à cette fin, car ils permettent une récupération rapide de l'eau pour une utilisation en amont dans des applications à haut débit volumétrique.

Des solutions aqueuses de flocculants (polymères hydrosolubles à chaîne longue) sont ajoutées pour ponter les particules fines en gros agrégats à décantation rapide dans le but de produire une liqueur clarifiée évacuée à la périphérie de l'épaisseur (trop-plein) et un sédiment épais (sous-écoulement) à sa base.

Des processus d'agrégation similaires sont utilisés dans les navires de décantation utilisés dans d'autres industries, bien qu'ils recherchent rarement les mêmes vitesses de décantation élevées.

L'efficacité de la séparation, déterminée par la vitesse de sédimentation, la qualité de l'eau récupérée et les propriétés rhéologiques du sédiment obtenu peut être directement liée à la taille, la structure et la résistance de ces agrégats [6]. C'est pourquoi l'accent a été mis sur l'étude de l'agrégation d'un point de vue microscopique, c'est-à-dire l'examen direct des propriétés physiques des agrégats, rendue possible par les techniques de caractérisation modernes [7].

De nombreuses tentatives ont également été menées pour décrire les propriétés des agrégats et le processus d'agrégation au moyen de modèles analytiques. Une telle modélisation à un seul niveau unidimensionnel peut fournir des informations précieuses sur les facteurs qui influencent les performances d'agrégation [8]. Lorsqu'elles peuvent être incorporées dans la modélisation par dynamique des fluides computationnelle (CFD computational fluid dynamics), les prévisions combinées dans des modèles d'écoulement

tridimensionnels avec croissance et rupture globales peuvent devenir un outil puissant pour la conception d'unités à grande échelle et l'optimisation du fonctionnement, comme les processus de floculation. Dans les puits d'alimentation des épaisseurs [9-11].

Ces sorties sont maintenant utilisées pour générer aussi précisément que possible le modèle de substitution sur la totalité de l'espace de conception complet en utilisant le moins de points de simulation possibles. Une fois construit, le substitut peut être rapidement réutilisé pour une analyse de sensibilité ou sous contrôle [12]

Ces modèles sont basés sur des équations de bilan de population qui utilisent l'équation classique de la coagulation de Smoluchowski (1917), qui décrit le taux d'agrégation irréversible.

Cette équation est utile pour décrire des agrégats sphériques et conserver leur forme tout au long du processus. Cependant, de tels agrégats sont rarement observés dans la pratique. L'équation ne décrit pas les agrégats ayant une structure ouverte et irrégulière et modifiant également leur forme dans le temps.

C'est ce qui se passe lors de la floculation par pontage du polymère, les agrégats générés par le polymère de haut poids moléculaire étant facilement cassés ou densifiés. La réponse physicochimique est complexe car de nombreux phénomènes agissent simultanément, il est très difficile de les décrire mathématiquement. De ce fait, les modèles présentent un niveau élevé d'empirisme qui peut limiter leur applicabilité à des situations réelles.

Cependant, de nombreux chercheurs ont proposé des modifications qui ont conduit à la diversité des expressions mathématiques actuellement disponibles, dont certaines sont très sophistiquées mais ne peuvent être appliquées que dans un nombre limité de conditions. Pour cette raison, il est nécessaire que les chercheurs connaissent les principaux phénomènes et mécanismes d'agrégation impliqués dans les processus (coagulation, floculation de pontage, perméabilité et rupture de la structure globale, etc.), ainsi que les conditions critiques du système (régime de flux, taille des particules, concentration en solides).

Une telle compréhension est fondamentale pour faire une sélection appropriée des équations mathématiques et ensuite pour obtenir un modèle réussi qui puisse être résolu dans des délais raisonnables.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les principales expressions mathématiques développées pour décrire les divers phénomènes qui se produisent lors de l'agrégation de molécules dans le premier chapitre ont été illustrées. Soit pour le deuxième chapitre sera décrit description et conclusion du processus de respiration et étude utilisant le modèle dans l'équation de bilan de la population en utilisant les précipitations de carbonate de calcium et en tirant des données illustrant ou résumant l'équivalence de l'équilibre de la population.

CHAPITRE I
MODELES
MATHEMATIQUES

I.1 ÉQUATION DE COAGULATION DE SMOLUCHOWSKI

De nombreux phénomènes agissent simultanément lorsque l'agrégation de particules par pontage de polymère se produit :

- a) Les collisions entre particules, polymères et tous agrégats existants ;
- b) Adsorption du polymère sur la surface solide ;
- c) Réorientation des chaînes polymères adsorbées ;
- d) L'agrégation, que ce soit particule-particule, particule- agrégat ou agrégat - agrégat
- e) Agrégat de fragmentation;
- f) Dans certaines applications (en fonction du polymère et du mécanisme d'adsorption), re-agrégation d'agrégats brisés ;
- g) Restructuration des agrégats et consolidation.

Ces processus ne se produisent pas de manière isolée, mais se chevauchent et peuvent potentiellement interagir les uns avec les autres, ce qui rend difficile l'intégration de tous les aspects de l'agrégation dans un seul modèle. Cependant, de nombreux modèles mathématiques décrivant des processus spécifiques, tels que l'agrégation colloïdale/rupture, l'adsorption de polymère ou le réarrangement d'agrégats, ont ensuite été ajustés à des données expérimentales [13-16].

L'équation classique proposée par Smoluchowski décrit la vitesse à laquelle les agrégats contenant respectivement i et j particules se rejoignent pour former des agrégats à m particules, où $m = i + j$. Cette équation est donnée par :

$$\frac{dN_m}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m-1} \alpha_{i,m-i} \beta_{i,m-i} N_i N_{m-i} - N_m \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{i,m} \beta_{i,m} N_i \quad \text{I.1}$$

Lorsque $\alpha_{i,j}$, correspond à l'efficacité de collision entre les particules de taille i et j , $\beta_{i,j}$ est la fréquence de collision, et N_i est la concentration en nombre des agrégats contenant i des particules. Pour le développement de cette expression, Smoluchowski a formulé un certain nombre d'hypothèses de base, telles que :

- i) Toutes les collisions sont effectives ($\alpha_{i,j} = 1$),

- ii) Les particules ont la même taille et, comme les agrégats formés, ont une forme sphérique ;
 - iii) Les collisions se produisent entre deux particules, en raison du mouvement laminaire du fluide ;
- Et
- iv) L'agrégat de fragmentation est n'est pas prise en compte.

Bien que ce modèle soit utile pour décrire l'agrégation par coalescence, des tentatives ont été faites pour l'appliquer à des cas d'agrégation de particules dans différentes conditions d'écoulement. Plusieurs chercheurs ont donc proposé des modifications donnant une plus grande pertinence aux systèmes pratiques.

I.2 MODIFICATION DE L'ÉQUATION DE COAGULATION DE SMOLUCHOWSKI

Les équations de bilan de population peuvent être écrites sous forme continue [17] ou discrète [18]. La première suppose que la distribution de taille des agrégats est continue, générant une intégrale dont la solution analytique est très compliquée. Pour ces derniers, les agrégats sont regroupés en fonction de leur taille pour ensuite effectuer les équations. Cela génère un système d'équations différentielles ordinaires (ODE (Ordinary Differential Equations)) dans lequel le nombre d'équations nécessaires doit être choisi pour représenter la plage complète des tailles d'agrégats. La difficulté tient au fait que le système ODE devient très rigide, l'évolution dynamique de la concentration en nombre de petits agrégats étant très différente de celle de grappes plus grandes.

Pour cette raison, une discrétisation de la distribution de taille est d'abord effectuée, ce qui permet une réduction considérable du nombre d'équations et du temps de calcul. L'approche de discrétisation la plus classique est la distribution géométrique (i.e. $V_{i+1}=2V_i$), à partir duquel un modèle largement utilisé pour décrire le changement de concentration de particules a été proposé par Hounslow et al. [14] et modifié pour briser par Spicer et Pratsinis [19], donné par :

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_{i=1}^{m-1} 2^{j-i+1} \alpha_{i-1} \beta_{i-1} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \alpha_{i-1,j-1} \beta_{i-1,j-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-1} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^{max1} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j + \sum_{j=i}^{max2} \Gamma_{i,j} S_j N_j - S_i N_i \quad I.2$$

Lorsque N_i est la concentration en nombre d'agrégats contenant 2^{i-1} particules.

La figure I.1 montre un schéma permettant d'identifier la signification de chaque terme de l'expression précédente.

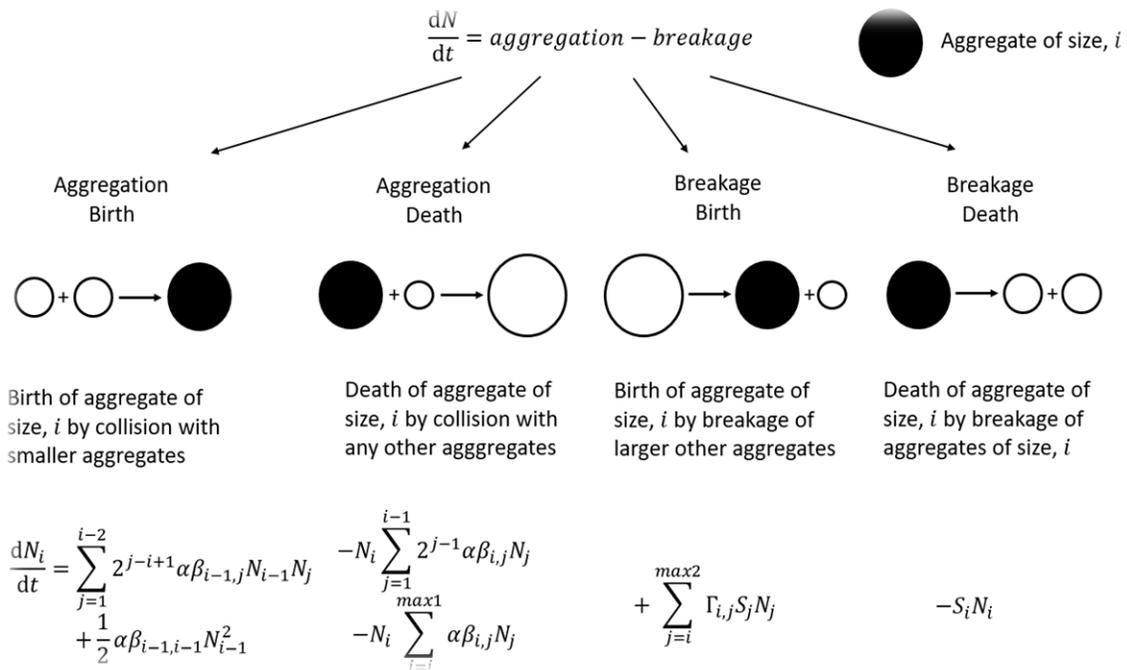


Figure I. 1 : Dynamique d'agrégation et de fracture pour un équilibre de population discrétisé, adapté de [20].

Les deux premiers termes à droite de l'équation I.2 décrivent la formation d'agrégats dans un intervalle i , générés par des collisions d'agrégats appartenant à des intervalles de taille plus petite. Les troisième et quatrième terme représentent la perte d'agrégats dans l'intervalle i , car ils sont respectés, générant un agrégat appartenant à une gamme de tailles plus étendue. Le cinquième terme représente le gain d'agrégats en intervalle i , résultant de la rupture d'agrégats

plus grands, tandis que le dernier terme correspond à la perte de l'intervalle i dû à la rupture, générant des agrégats plus petits. L'exposant $\max 1$ est le nombre maximal d'intervalles utilisés pour représenter le spectre complet de la taille des agrégats, mais $\max 2$ correspond au plus grand intervalle à partir duquel les agrégats de l'intervalle en cours sont générés. Il convient de noter que l'expression de Hounslow (équation I.2) contient deux paramètres supplémentaires à l'équation de Smoluchowski.

$\Gamma_{i,j}$ est la fonction de répartition de la casse pour les agrégats de l'intervalle j qui forment des espèces dans l'intervalle i , alors S_i que représente le taux de casse des agrégats dans l'intervalle i .

De nombreuses études ont cherché à comprendre et parvenir à une meilleure représentation des expressions fondamentales dans l'équation I.2 ($\alpha_{ij} \cdot \beta_{ij} \cdot S_{ij}$ et $\Gamma_{i,j}$) qui décrivent les principaux phénomènes physiques qui se produisent au cours de l'agrégation. Pour cela, on utilise des modèles analytiques et semi-empiriques dont les paramètres sont ajustés aux données expérimentales puis introduits dans l'équation de bilan de population. Cependant, il existe encore des possibilités d'améliorer la description du processus de floculation, et celles-ci sont examinées dans les sections suivantes.

I.3 FREQUENCE DE COLLISION

La fréquence de collision représente le nombre de collisions qui se produisent entre les particules et les agrégats, qu'elles aboutissent ou non à une agrégation. Cela peut être décrit de différentes manières, avec trois mécanismes distincts à l'origine des collisions : perikinétique (mouvement brownien), orthocinétique (condition de cisaillement) et sédimentation différentielle (agrégat de densité-taille). Il est important de noter que le mécanisme dominant dépend fondamentalement de la taille des particules et des agrégats. Les particules submicroniques seront principalement influencées par les effets de la température (équation I.3), tandis que les collisions pour les espèces plus grandes dépendront davantage des conditions de cisaillement (régime laminaire ou turbulent) et d'agrégat de densité [21] (équations I.4 et I.7). Récemment, Oyegbile et al. [22] ont résumé les principales contributions dans ce domaine à la compréhension du phénomène de turbulence et ont également proposé

une orientation possible pour les recherches futures. Dans le cas d'interactions hydrodynamiques, le gradient de vitesse induit favorise le processus d'agrégation, mais peut également être responsable de la casse de l'agrégat en raison d'une augmentation de la contrainte de cisaillement visqueux. Des progrès importants ont été réalisés dans la compréhension des aspects physico-chimiques de l'agrégation, mais la turbulence reste un phénomène mal compris, en dépit de son influence profonde sur de nombreux processus techniques.

Les chercheurs ont utilisé deux approches pour estimer les fréquences de collision à partir des trajectoires des particules et des agrégats. L'approche classique de la trajectoire *rectiligne* proposée par Smoluchowski suppose que les particules sont sphériques et suivent des trajectoires rectilignes, c'est-à-dire que le fluide n'a aucune influence sur les collisions. Cependant, lorsque les particules se rapprochent les unes des autres, le fluide s'échappe de l'espace entre les surfaces des particules. Cela provoque la rotation des particules les unes sur les autres et induit un mouvement *curviligne* qui réduit les risques de collision.

I.3.1 Approche rectiligne

Smoluchowski a développé l'expression analytique suivante pour déterminer la fréquence de collision des mouvements brownien :

$$\beta_{\text{perikinetique}} = \frac{2kT(R_i - R_j)^2}{3\mu R_i R_j} \quad \text{I.3}$$

Où k est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, μ est la viscosité dynamique du fluide et R_i correspond au rayon d'un agrégat appartenant à l'intervalle i .

La fréquence de collision pour l'agrégation orthocinétique dans la turbulence isotrope est estimée par Saffman et Turner [23] :

$$\beta_{\text{orthokinetique}} = 1.294G (R_i + R_j)^3 \quad \text{I.4}$$

Où G est le taux de cisaillement moyen. Bien que cette expression soit largement acceptée pour le régime turbulent, elle doit être utilisée avec prudence. Pedocchi et Piedra [24] se sont interrogés sur sa validité, étant donné que l'utilisation du gradient de vitesse entre la racine et le carré moyen peut produire une mauvaise estimation du taux de coagulation.

Une forme similaire de fréquence de collision est connue pour un flux de cisaillement laminaire, où la constante numérique (1.294) de l'équation 4 est remplacée par $4/3$ et G avec γ , la vitesse de cisaillement linéaire. Des expressions supplémentaires pour les régimes laminaires et turbulents peuvent être trouvées dans Meyer et Deglon [25].

Saffman et Turner [23] ont lié le taux de cisaillement moyen en écoulement turbulent, G , avec le taux de dissipation locale de l'énergie turbulente par unité de masse, ε , et la viscosité cinématique, ν :

$$G = (\varepsilon/\nu)^{1/2} \quad \text{I.5}$$

Cependant, elle peut également être traitée comme la puissance absorbée par unité de volume ($\Phi = P / V$), où $G = (\Phi / \mu)^{1/2}$. Pour les réservoirs à agitation, la consommation d'énergie peut être estimée comme suit :

$$p = N_p \rho_f N_I^3 D_I^5 \quad \text{I.6}$$

Lorsque ρ_f est la densité du fluide, N_I et D_I sont la vitesse de rotation et le diamètre de la roue et N_p est le nombre de puissance pour la configuration de réservoir particulière utilisée [26].

Camp et Stein [27] ont également incorporé la contribution de la sédimentation différentielle à la fréquence de collision :

$$\beta_{DS} = \pi (R_i + R_j)^2 \cdot |u_i - u_j| \quad \text{I.7}$$

Lorsque u_i correspond à la vitesse de sédimentation de la particule i , laquelle dans les systèmes dilués peut être déterminée par la loi de Stokes, donnée par :

$$u_i = \frac{2(\rho_p - \rho_l)gR^2}{9\mu} \quad \text{I.8}$$

Où ρ_p et ρ_l et correspondent aux particules et aux densités moyennes, respectivement. Johnson et al. [28] ont montré que cette équation est utile pour les sphères solides, mais qu'une forme modifiée devrait être utilisée pour les agrégats fractals (voir l'équation I.20). Dukhin et al. [29] ont décrit le rôle de la gravité sur les interactions paire de particules, y compris des simulations analytiques et des diagrammes de stabilité numériques pour les colloïdes.

La fréquence globale des collisions est donc la somme des contributions des trois mécanismes à l'origine du mouvement des particules et des agrégats : mouvement brownien, cisaillement et sédimentation différentielle :

$$\beta_{ij} = \frac{2kT(R_i - R_j)^2}{3\mu R_i R_j} + \pi (R_i + R_j)^2 \cdot |u_i - u_j| + 1.294G (R_i + R_j)^3 \quad \text{I.9}$$

I.4 EFFICACITE DE LA COLLISION

L'efficacité des collisions α , représente la probabilité que deux agrégats restent attachés lorsqu'ils entrent en collision, c'est-à-dire qu'elle correspond au rapport entre le nombre de collisions se terminant par une agrégation et le nombre total de collisions. Le calcul de sa valeur est complexe et au lieu de cela, il est souvent incorporé comme paramètre ajusté dans les modèles [20] ou simplement assigné comme valeur scalaire [33], mais dans ces cas, toutes les variables qui déterminent l'efficacité de la collision sont alors ignorées.

Alternativement, des modèles mathématiques déduits empiriquement pourraient être utilisés car ils incorporent certaines caractéristiques physiques, telles que la taille, les forces d'interaction ou l'adsorption de polymère.

Vous trouverez ci-dessous quatre cas différents d'adressage de ce paramètre. La première (section I.4.1) correspond à une équation empirique proposée par Kuster [34], utile pour la modélisation d'agrégats poreux. La section I.4.2 examine les forces d'interaction entre les surfaces, utiles lorsque les particules sont submicroniques. De plus, dans les sections I.4.3 et I.4.4, on introduit l'effet des polymères, ce qui est dans ce cas très important pour décrire les phénomènes d'agrégation par pontage polymère.

I.4.1 Equations basées sur l'analyse de trajectoire d'Adler

Comme exemple de modèles utilisant l'analyse de trajectoire, Kusters [37] a utilisé l'approche Adler [32, 35] pour modéliser la trajectoire d'un agrégat poreux, représenté par un noyau imperméable entouré d'une coque perméable (modèle noyau-coque).

La fonction semi-empirique résultant de cette analyse a estimé que l'efficacité des collisions est nettement inférieure lorsque le rapport de taille globale est $R_{ci}/R_{cj} \leq 0.1$.

En outre, le modèle noyau-coquille montre que cette tendance est nettement réduite pour les grandes structures moins perméables. Plus tard, Selomulya et al. [36] ont développé un modèle empirique analogue :

$$\alpha_{ij} = \left[\frac{\exp(-x(1-\frac{i}{j})^2)}{(i*j)^y} \right] \alpha_{max} \quad \text{I.10}$$

Où x et y sont montés les paramètres et α_{max} représente la limite supérieure de $\alpha_{i,j}$, qui se situe entre 0 et 1. La figure I.2 montre l'évolution de l'efficacité de la collision de l'équation I.10, estimée à l'aide de $x = 0,1$, $y = 0,1$ et $\alpha_{max} = 1$. On peut considérer qu'une valeur plus élevée de α est atteint de petits agrégats de taille comparable, conforme à la tendance proposée par le modèle de coquille-core.

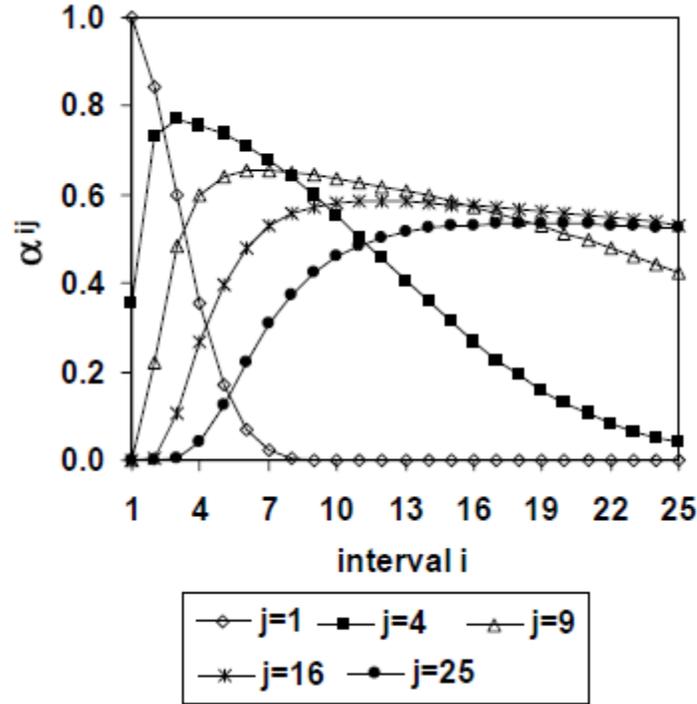


Figure I. 2 : la fréquence de collision, $\alpha_{i, j}$, a été estimée en utilisant $x = 0,1, y = 0,1$ et $\alpha_{\max} = 1$ [36].

I.4.2 Forces d'interaction

La chimie des surfaces et son influence sur l'adsorption des polymères revêtent une grande importance, notamment en ce qui concerne le comportement des particules sub-micron. Par conséquent, l'incorporation d'effets de force d'interaction sur α implique une description plus précise du processus et permet potentiellement une analyse directe de l'impact de variables telles que le pH de la solution et la force ionique.

La relation entre l'énergie totale d'interaction et d'efficacité de collision, $\alpha_{i, j}$, peut être obtenu par le rapport de stabilité Fuchs [37], qui correspond à l'inverse de $\alpha_{i, j}$ et est défini par :

$$w_{ij} = R_{Ci} + R_{Cj} \int_{LR_{Ci}+R_{Cj}}^{\infty} \frac{\exp(v_T/kT)}{s^2} dS \tag{I.11}$$

Où V_T correspond à l'énergie d'interaction de deux particules et S est la distance de séparation de leurs centres. L'énergie totale d'interaction est une fonction des forces agissant entre les surfaces et comprend la force de van der Waals, électrostatique, répulsion à courte portée par hydratation, attraction hydrophobe, forces stériques ou pontage en raison de polymère adsorbé, etc. à longue portée. La nature et l'ampleur de l'énergie totale d'interaction dépend des caractéristiques du milieu (pH, contenu ionique, etc.), de la chimie de surface du système solide-solvant-polymère et le type de flocculant utilisé. On trouvera une description détaillée des forces de surface dans le travail de Israelachvili [38].

Somasundaran et Runkana [30] ont appliqué une théorie modifiée du DLVO, incluant les effets des couches de polymère adsorbé sur la force de van der Waals attractive, l'attraction de pontage et la répulsion stérique, pour ensuite analyser la floculation d'hématite à différentes concentrations d'acide polyacrylique (PAA). Des approches similaires ont été développées par Ahmad et al. [39], Atmuri et al. [40] et Liang et al. [41].

I.4.3 Adsorption de polymère

Selon la théorie des ponts interparticulaires [42], la formation d'un pont nécessite qu'une molécule de polymère adsorbée sur une particule interagisse avec une surface nue sur une seconde particule. L'efficacité de la collision est alors proportionnelle au produit de la surface recouverte de polymère adsorbé sur la première particule et de la fraction non recouverte de la seconde :

$$\alpha = \theta(1 - \theta) \quad \text{I.12}$$

Où θ est le degré de la surface couverte. Swerin et al. [43] ont proposé trois modèles pour déterminer l'efficacité de la collision, en fonction du flocculant utilisé et du mécanisme de floculation. Par exemple, lorsque la floculation est réalisée par pontage de polymère, l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée affecte l'efficacité de la collision. Ainsi, l'expression résultante inclut une extension qui améliore la description de l'efficacité des collisions, donnée par :

$$\alpha = 2\theta (1 - \theta) + a (1 - \exp(-b\theta)) \quad \text{I.13}$$

Où a et b sont des constantes qui peuvent être déterminées expérimentalement.

I.4.4 Épuisement des polymères en efficacité de collision

Lorsque les taux d'agrégation et de rupture sont égaux, un état stable est établi dans lequel la taille de l'agrégat ne change pas (Figure I.3). Ce phénomène décrit très bien les processus de coagulation utilisant des sels solubles ; cependant, dans le cas d'une floculation par pontage de polymères avec des polymères de haut poids moléculaire, la taille des agrégats atteint un maximum et commence à diminuer progressivement jusqu'à se stabiliser, souvent à une valeur beaucoup plus basse (Figure I.4). Heath et Koh [44] ont indiqué que ce phénomène pourrait être provoqué par ce qu'ils ont appelé la "dégradation" du polymère, bien que cela inclue tous les processus qui conduisent en réalité à la désactivation du polymère adsorbé en surface pour le pontage, par exemple la reconformation des queues de polymère sur la surface de la même particule. Une telle dégradation aurait deux effets :

- i) l'efficacité de la collision diminuerait avec le temps et
- ii) l'impact sur le taux de fragmentation des agrégats (équation I.20), décrite plus en détail à la section I.5.3).

La diminution de la fréquence des collisions peut être modélisée par décroissance exponentielle :

$$\alpha = C e^{-t/D} \quad \text{I.14}$$

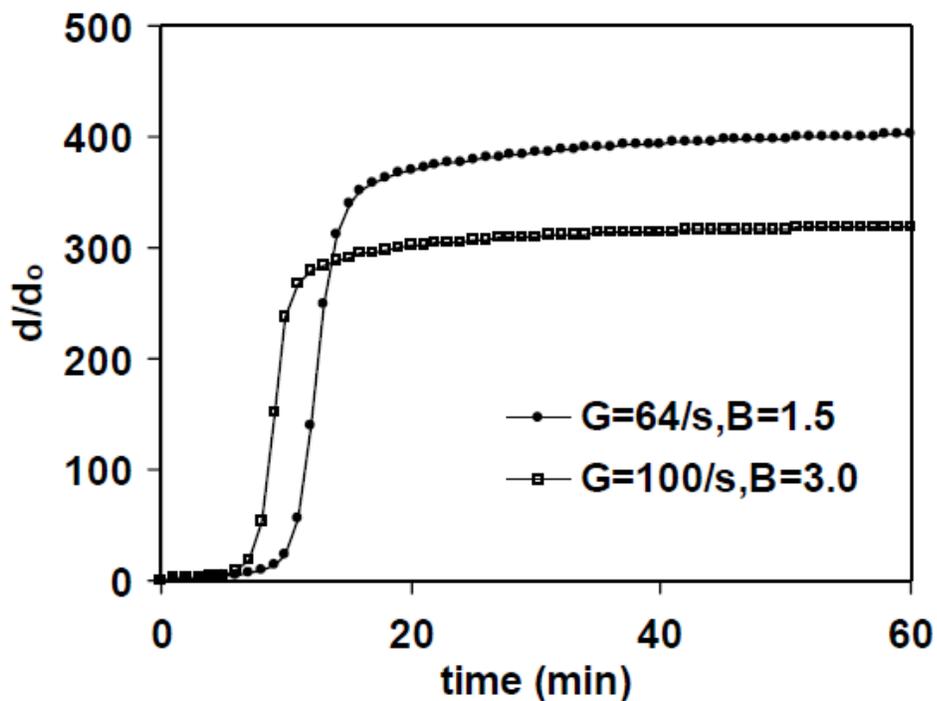


Figure I. 3 : Cinétique de floculation par coagulation (est le paramètre de l'équation (I.27))

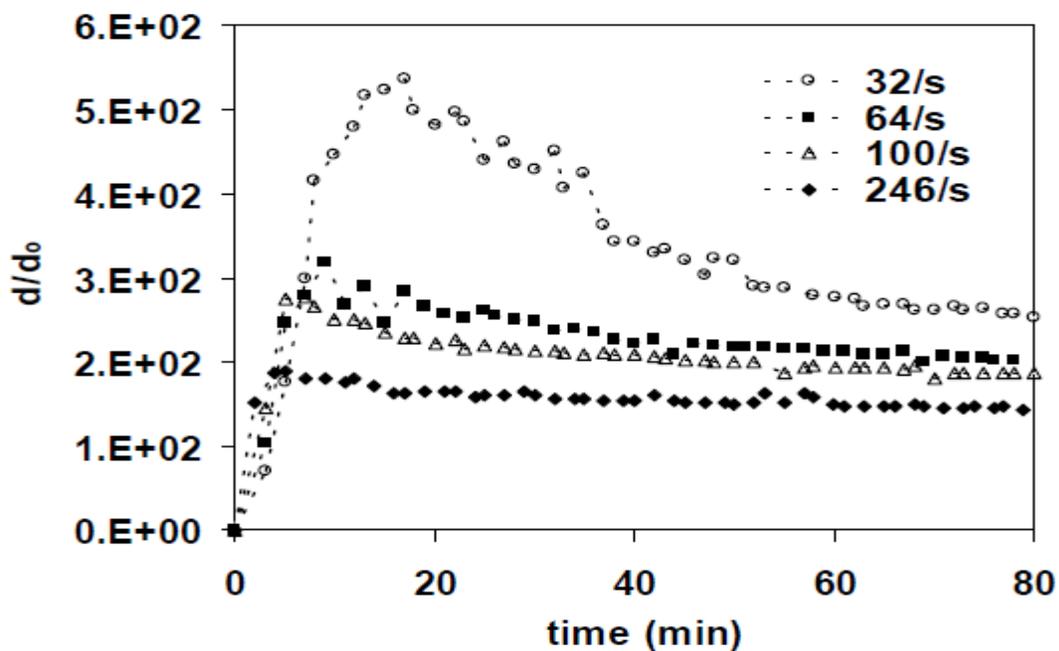


Figure I. 4 : Cinétique de floculation par floculation par pontage (en fonction du taux de cisaillement) [36].

Où C est l'efficacité de la collision initiale et D est un paramètre qui décrit le taux d'efficacité de décroissance dans le temps. L'équation I.25 devrait idéalement être écrite en termes de nombreuses autres variables, telles que le taux de cisaillement, la fraction de solides, la taille des particules, les caractéristiques du flocculant, etc. Cependant, elle est jugée utile pour sa simplicité mathématique.

Selomulya et al. [36] ont montré que les agrégats sont compactés, modifiant leur structure au cours du processus d'agrégation. Ils ont inclus l'évolution de la dimension fractale avec le temps dans le modèle, qui est présenté à la section I.7.

I.5 TAUX DE RUPTURE

Les modèles de rupture sont généralement adaptés aux données de distribution de taille pour obtenir les paramètres du taux de rupture, car aucune théorie ne permet de le prédire par le biais de principes de base. Par conséquent, la manière acceptée de décrire le taux de rupture est d'utiliser une fonction de loi de puissance exponentielle (équation I.15) ou de puissance (équation I.17) de la masse totale. Cependant, pour la floculation par pontage, l'affaiblissement des agrégats résultant de la dégradation ou de la désactivation du polymère aurait un impact significatif sur leur taux de rupture (équation I.19).

I.5.1 Modèle de rupture exponentielle

Le taux de casse global (S_i) peut être déterminé avec la fonction semi-empirique utilisée par Kusters [34] :

$$S_i = \left(\frac{4}{15\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon}{v}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{bi}}{\varepsilon}\right) \quad \text{I.15}$$

Où ε_{bi} est le taux critique de dissipation d'énergie qui cause la rupture, et sa valeur peut être estimée par [45]

$$\varepsilon_{bi} = \frac{B}{R_{ci}} \quad \text{I.16}$$

Où B est un paramètre d'ajustement qui représente la force critique nécessaire à la rupture des agrégats. La magnitude du paramètre B peut être manipulée pour permettre un nombre plus ou moins grand de ruptures dans une plage de taille i , pour un taux de cisaillement particulier, et ainsi déterminer l'intervalle de fragmentation. Dans lequel $G = \left(\frac{\varepsilon}{v}\right)^{1/2}$. De plus, l'énergie nécessaire pour casser un agrégat diminue lorsque sa taille est plus grande.

I.5.2 Modèle de la loi de puissance

Le modèle empirique de la loi de puissance a été proposé par Pandya et Spielman [46]:

$$S_i = P_1 G R_{c,i}^{P_1} \quad \text{I.17}$$

Où P_1 et P_2 sont des paramètres ajustés.

Le taux de rupture (S_i) augmente avec le taux de cisaillement et la taille globale. Comme on sait que la dimension fractale peut influencer sur le taux de rupture (Figure I.5 [30]), une dimension fractale plus élevée entraînant des taux de rupture plus bas, cette dépendance devrait être incluse dans les modèles futurs.

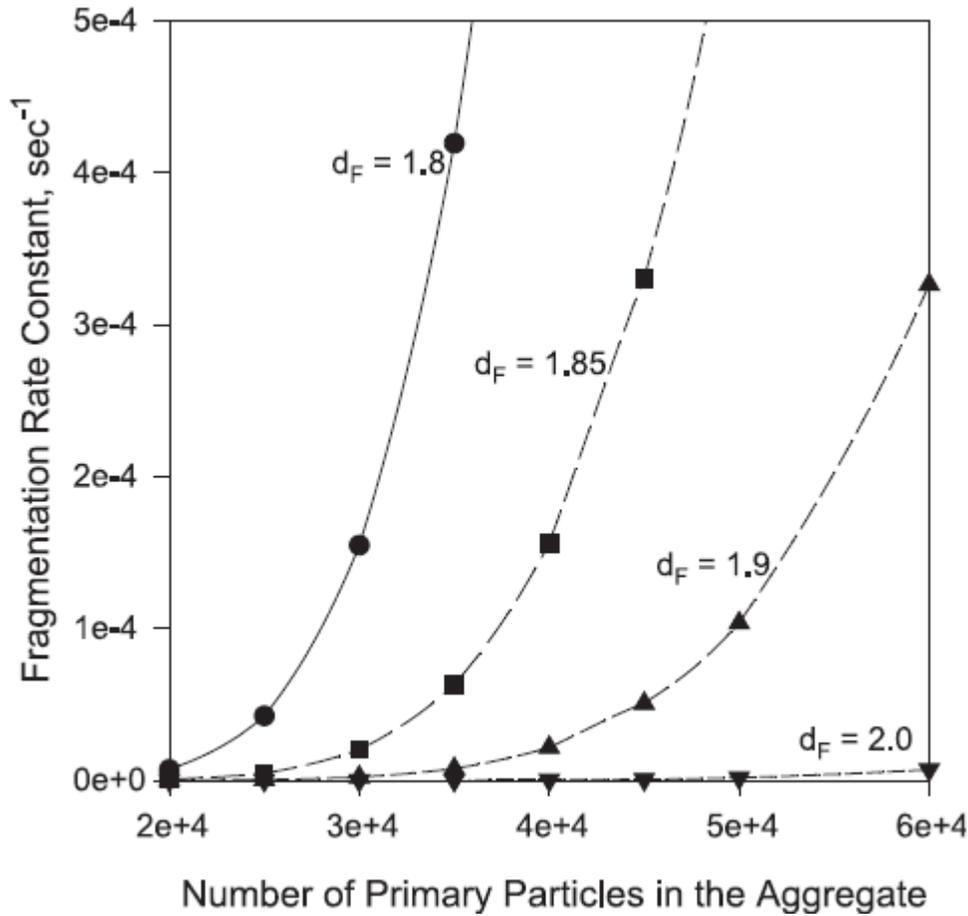


Figure I. 5 : Variation de la constante de vitesse de fragmentation (S_i) en fonction de la taille de l'agrégat et de sa dimension fractale (rayon moyen des particules : 150 nm, vitesse de cisaillement : 100 s⁻¹, paramètre de vitesse de fragmentation, $B = 5 \mu\text{m}$) [30].

I.5.3 Épuisement des polymères lors de la rupture des granulats

Comme mentionné précédemment, Heath et al. [8] ont estimé que l'épuisement des polymères dans le fluide était l'une des principales causes de la diminution de la taille des agrégats au fil du temps. Il est capturé dans le cadre de leur description générale de l'irréversibilité à la rupture pour la floculation par pontage de polymères dans les systèmes minéraux, donnée par :

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha_1 \varepsilon^{a_2} \mu \phi M \left[1 - \Theta \left(\frac{\phi_{eff}}{\phi} \right)^{1/3} \right] \quad \text{I.18}$$

Où Θ est appelé le degré de dégradation du flocculant, a_1 et a_2 sont les paramètres ajustés, ε est le taux de dissipation d'énergie par unité de masse, μ est la viscosité de la suspension, φ est la fraction volumétrique de solides et est la fraction efficace fraction volumétrique incluant la porosité de l'agrégat. La dégradation (ou la désactivation) du polymère flocculant est incorporée dans le modèle avec une efficacité de collision décroissante (décrite précédemment) ou un taux d'échec plus élevé via un agrégat inférieur. Cette dernière approche est montrée ici, le taux de casse étant fonction des surfaces solides recouvertes de flocculant :

$$S_i = \frac{a_3 \varepsilon^{a_2} \mu d_{agg,i}}{\theta_f} \quad \text{I.19}$$

Où a_3 est un paramètre ajusté, d_{agg} est le diamètre de l'agrégat et θ_f est la surface des solides recouverte de flocculant (masse / surface) (équation I.20). La valeur de θ_f est obtenue en mesurant le dosage de flocculant et la surface des particules, cette dernière au moyen de techniques telles que la diffraction laser, pour donner :

$$\theta_f = \frac{m_f}{A_s} M(1 - \Theta) \quad \text{I.20}$$

Où m_f est la masse de flocculant, A_s est la surface du solide, et M est l'index de mélange, qui, pour l'écoulement turbulent pipe peut-être définie comme :

$$M = 1 - e^{-a_4 \sqrt{\frac{fL}{D}}} \quad \text{I.21}$$

Où a_4 est un paramètre équipé, f est le coefficient de frottement du tuyau

($f = 0.0791/Re^{1/4}$), L est la longueur du tuyau [m], et D est le diamètre du tuyau [m].

I.6 FONCTION DE REPARTITION DES RUPTURES

En plus de connaître le taux de fragmentation des agrégats, il est nécessaire d'établir la distribution en taille acquise par les fragments d'agrégats. Pour cela, une fonction de

répartition de la rupture est utilisée ($\Gamma_{i,j}$), qui décrit la distribution des fragments dans l'intervalle résultant d'agrégat de rupture n dans l'intervalle j .

Il existe de nombreuses formes mathématiques pour représenter cette fonction [47], qui peuvent utiliser :

- Les distributions binaires, où les agrégats se divisent en deux fragments de taille égale ;
- Distributions ternaires, dans lesquelles elles sont divisées en trois fragments ; où
- Les distributions de bris normales, où les fragments sont normalement distribués dans des gammes de tailles plus petites.

Spicer et Pratsinis [19] ont affirmé que l'application d'une distribution quelconque préserve la forme de la distribution granulométrique finale, bien que les expériences de Flesch et al. [48] ont montré que l'utilisation d'une distribution de rupture normale (équation I.23) pourrait améliorer la prédiction des distributions de taille à l'état d'équilibre. Cependant, la fonction de rupture la plus utilisée correspond à la distribution binaire, où un agrégat se divise en deux parties de masse égale. Bien que ce ne soit pas la description la plus réaliste, elle est la plus facile à mettre en œuvre et n'inclut pas de paramètres ajustables. L'érosion de petits fragments a également été suggérée comme un mécanisme permettant de réduire la taille des agrégats [49], mais ce mécanisme est moins populaire et n'est pas bien étayé par les données expérimentales.

I.6.1 Fonction de répartition des ruptures binaires [50]

La fonction de rupture binaire est facile à mettre en œuvre, ne nécessite aucun paramètre de réglage supplémentaire et prédit néanmoins correctement les tailles des agrégats. Il est simplement défini par :

$$\Gamma_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \quad \text{For } j = i + 1 \text{ and } \Gamma_{i,j} = 0 \text{ for } j \neq i + 1 \quad \text{I.22}$$

Où $\max_2 = i + 1$ (d'après l'équation 1.2), qui est appliqué à l'équation $V_i = 2^{i-1} V_0$,

$V_j = 2^i V_0$, et V_0 est le volume de la particule primaire.

I.6.2 Fonction de répartition de la casse normale [51]

Lorsque des fragments distribués normalement sont pris en compte, la fonction de répartition des ruptures est donnée par :

$$\Gamma_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \int_{b_{i-1}}^{b_i} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_f} \exp\left(-\frac{(v-v_{fa})^2}{2\sigma_f^2}\right) dv \cdot \mathbf{max2} = \mathbf{max1} \quad \text{I.23}$$

Où v_{fa} est le volume moyen de la distribution de rupture, $\sigma_f = \frac{v_f}{\lambda}$ is La déviation standard, v_f est le volume de l'agrégat sujet à la rupture, et λ est une variable que lorsqu'elle diminue, la distribution de rupture est élargie.

La fragmentation des agrégats a peu attiré l'attention par rapport à l'agrégation, bien qu'il soit important d'obtenir des connaissances fondamentales sur :

- i) la taille et le nombre de fragments filles,
- ii) si la rupture est due à un cisaillement de fluide ou à des effets de collision,
- iii) la relation entre le cisaillement et la rupture, et
- iv) la rupture en fonction de la taille de l'agrégat.

I.7 AGREGAT DE RESTRUCTURATION

Comme mentionné précédemment, la formation de grappes dans les processus d'agrégation conduit à des structures auto-similaires, de sorte que la dimension fractale apparaît comme un indicateur direct de la structure de l'agrégat [52].

Pour cette raison, Thomas et al. [53] ont déclaré que la connaissance de la dimension fractale rend les modèles de floculation plus applicables aux systèmes réels. Bushell et al. [54] ont décrit les principales techniques expérimentales utilisées pour déterminer la dimension fractale des agrégats de particules, la microscopie et la diffusion de la lumière étant les plus fréquemment appliquées.

De nombreux chercheurs ont donc inclus une dimension fractale dans les modèles de floculation d'agrégats poreux, l'hypothèse générale étant que la structure reste constante tout au long du processus. Cependant, il a été observé expérimentalement que la structure des agrégats n'est pas constante et que le compactage se produit au fur et à mesure que la floculation progresse. Ce phénomène a été observé à la fois dans les régimes laminaires [55] et turbulent [19, 36, 56].

L'évolution de d_f peut être exprimé en fonction des paramètres suivants :

$$\frac{dd_f}{dt} = \text{function} \left(\frac{\text{Taille de agrégate .taille de particule .teux de agrégate}}{\text{fragmentation .tordre.forces d'interaction.facteurs supplémentaires}} \right)$$

Selomulya et al. [39] ont utilisé l'expression empirique suivante :

$$\frac{d d_f}{dt} = \left[c_1 \left(\frac{d}{d_0} \right)^{c_2} + c_3 AB \right] (d_{f,max} - d_f) \tag{I.24}$$

Où d et d_0 correspondent respectivement au diamètre total et particules, c_1 et c_3 sont des paramètres ajustés et d_{max} est la valeur maximale de d_f obtenue pour un processus particulier. Le coefficient AB est utilisé pour représenter l'effet combiné de la formation et la rupture des agrégats, mettant en évidence l'impact de ces deux mécanismes sur le compactage.

$$|AB| = \sum_1^{i \max} | \text{terme } i \text{ d'agrégation} | \times \sum_1^{i \max} | \text{terme } i \text{ de fragmentation} |$$

Où

$$| \text{terme } i \text{ d'agrégation} | = \text{abs} \left(\begin{aligned} & \left(\sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \alpha_{i-1,j} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \alpha_{i-1,j} \beta_{i-1,j} N_{i-1}^2 \right) \\ & - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-1} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^{\max 1} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j \end{aligned} \right)$$

$$|\text{terme } i \text{ d'agrégation}| = \text{abs} \left[\sum_{j=i}^{\max 2} \Gamma_{i,j} S_j N_j - S_i N_i \right]$$

Bonanomi et al. [57] ont proposé un modèle alternatif simpliste pour décrire la restructuration des agrégats lors de la floculation à travers la relation empirique suivante :

$$\frac{dd_f}{dt} = \gamma(d_{f,max} - d_f) \quad \text{I.25}$$

Où γ est une constante de temps et $d_{f,max}$ est la valeur maximale de la dimension fractale

I.8 SOLUTION MODELE

La modélisation de l'agrégation à l'aide d'équations de bilan de population comporte deux étapes. La première consiste à identifier les principaux phénomènes et mécanismes d'agrégation, en fonction des conditions physiques du système (concentration en solides, répartition granulométrique, type de flocculant, hydrodynamique) et, par conséquent, à faire une sélection adéquate de modèles mathématiques décrivant le processus. La deuxième étape consiste à estimer les paramètres du modèle, ce qui est obtenu avec une minimisation conventionnelle de la somme des carrés, dans ce cas entre les diamètres moyens agrégés modélisés et expérimentaux:

$$\min \psi = \sum_{t=0}^{t=t_{max}} (d[4.5]_{exp} - d[4.3]_{model})^2 \quad \text{I.26}$$

Où $d[4,3]$ correspond au diamètre volumétrique moyen et peut être utilisé pour représenter des procédés de séparation gravitationnelle solide-liquide:

$$d[4.3] = \frac{\sum m_i d_i}{M} = \frac{\left(\frac{\pi \rho_p}{6}\right) \sum n_i d_i^3 d_i}{\left(\frac{\pi \rho_p}{6}\right) \sum n_i d_i^3} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{I.27}$$

N_i correspond à la concentration en nombre d'agrégats contenant 2^{i-1} particules (# / cm³) dans l'intervalle i obtenu à partir du PBE (équation 2) et peut être calculé comme suit :

$$d_i = (2^{(i-1)/df}) d_0 \quad \text{I.28}$$

Habituellement, le nombre maximal des intervalles de taille a été 30, revêtement granulat contenant 1 à 229 particules [31]. L'intégration de l'équation I.2 nécessite différentes entrées (par exemple la taille des particules primaires, vitesse de cisaillement du système, la concentration en nombre de particules primaires, la dimension fractale agrégées au début et à la fin du processus, entre autres), mais ceux-ci seront dépendent les équations choisies pour décrire le processus de floculation.

CHAPITRE II
RESULTATS ET
DISCUSSION

II.1 RESULTATS ET DISCUSSION

Les données expérimentales utilisées dans cette étude se réfèrent à des études de floculation de PCC induites par des C-PAMs de poids moléculaire très élevé et de densité de charge moyenn [58].

Une nouvelle émulsion de C-PAM développée et fournie par aqua + tech a été utilisée dans cette étude :

Alpine-Floc TM E1++++ à structure très ramifiée. La technique de spectroscopie par diffraction laser (LDS) a été utilisée pour surveiller le processus de floculation donnant, à chaque temps de floculation, et la distribution de la taille des floccs volumétriques. La stratégie utilisée pour surveiller le processus de floculation et les résultats de la floculation est bien décrite et discutée dans une étude précédente (Antunes et al., 2008). De plus, le volume solide total a été calculé pour chaque temps de floculation afin de garantir que la masse ne soit pas perdue pendant la simulation. Les calculs s'arrêtent si la perte de volume est supérieure à 1%.

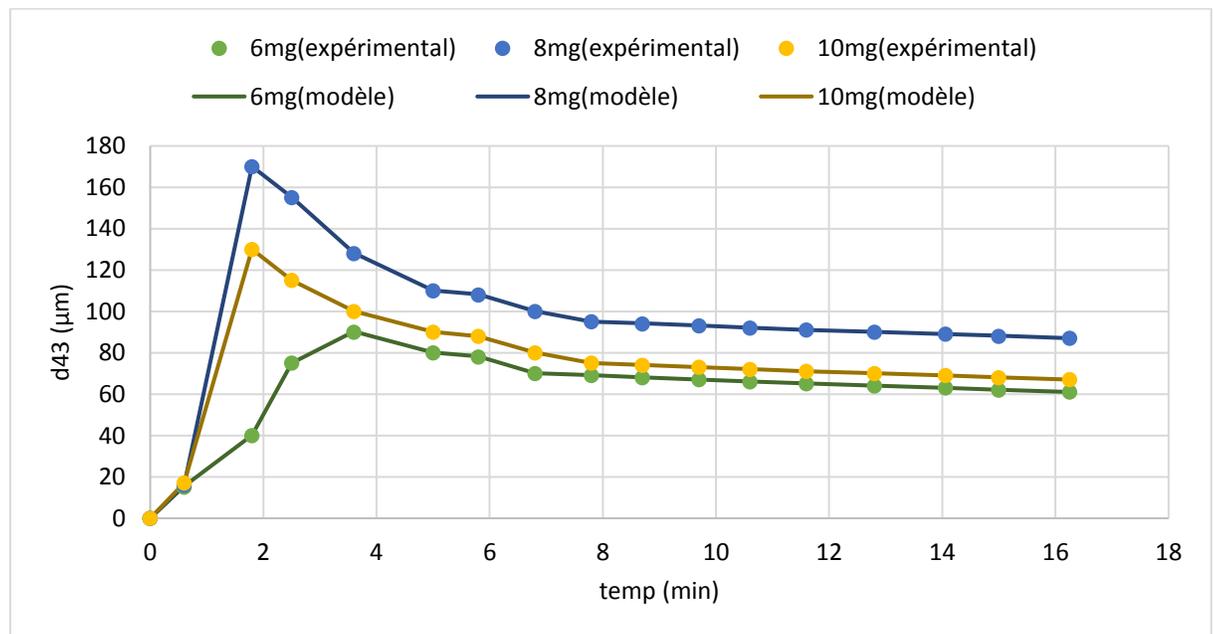


Figure II. 1 : Cinétique de floculation expérimentale et modélisée pour le type de flocculant et la concentration de flocculant E1++++

Pour l'expérience présentée à la figure II.1, le modèle de bilan de population proposé a été appliqué. Les résultats du modèle sont les valeurs des paramètres d'ajustement optimisés, l'évolution de la taille moyenne des floccs et, pour chaque temps de floculation, la distribution de la taille du nombre de floccs. Le temps de simulation pour le modèle avec trois paramètres d'ajustement est en moyenne de 12 h.

Sur la figure II.1, la cinétique expérimentale de floculation est comparée à la cinétique modélisée de floculation pour les trois flocculants et pour chaque flocculant, trois concentrations ont été étudiées. La dose intermédiaire de flocculant correspond à la floculation maximale trouvée par la technique LDS (Antunes et al., 2008).

Pour cette dose optimale de flocculant, le taux de floculation est plus rapide et les floccs produits sont plus gros.

Le modèle sélectionné, utilisant le paramètre d'ajustement, est capable de simuler les mêmes tendances de floculation observées de manière expérimentale, c'est-à-dire que la taille des floccs atteint rapidement un maximum puis commence à diminuer du fait de la restructuration des floccs. Par conséquent, ces résultats ont démontré que pour ces systèmes de floculation, les informations sur la structure des floccs ne peuvent être négligées. Les distributions de taille de nombre obtenues directement à partir du modèle ont été converties en distributions de taille de volume (Eq. (I.27)), car la technique LDS donne la distribution de taille basée sur le volume.

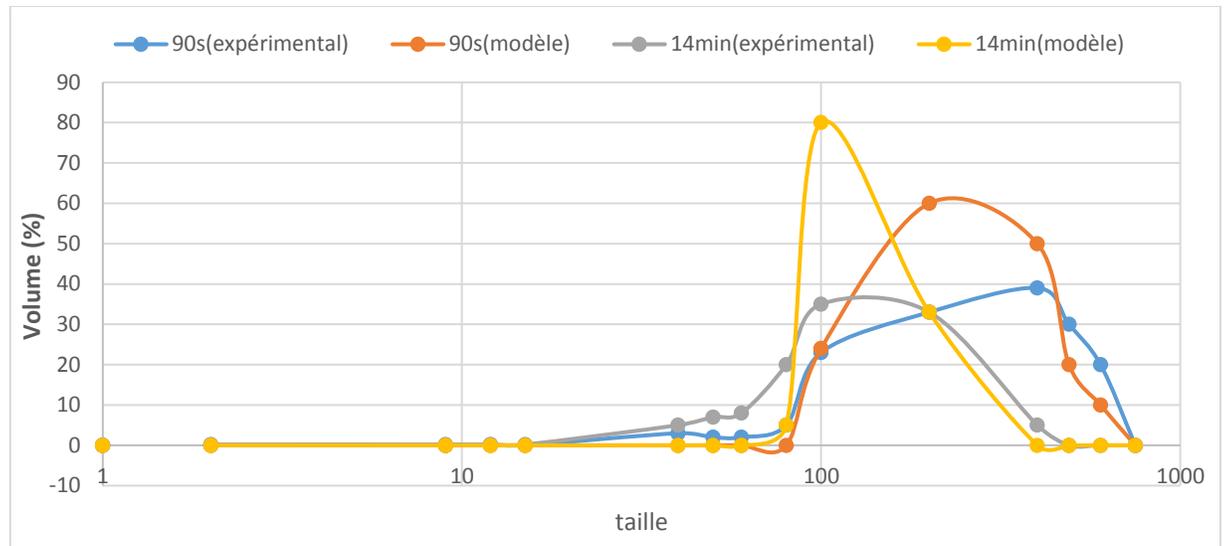


Figure II. 2 : Distribution de la taille des floes à partir des résultats expérimentaux et modèles pour 8 mg de E1++++/ g de PCC.

Sur la figure II.2, certains exemples de distributions de tailles de floes obtenues à partir du modèle, pour le floeculant E1++++, sont représentés pendant 90 s et 14 min de temps de floculation et sont comparés aux données expérimentales respectives. Les résultats modélisés montrent que la distribution granulométrique modélisée apparaît pour le même intervalle de taille que les distributions expérimentales, les mêmes tendances étant observées, c'est-à-dire que la taille des floes diminue pendant la floculation après avoir atteint une taille maximale dans la courbe cinétique (de 90 s à 14 min).

En raison de la restructuration des floes. Néanmoins, certains écarts sont clairs entre les distributions modélisées et expérimentales, principalement en raison de la nature plus large de la distribution granulométrique expérimentale. Cela doit être dû aux limites de la méthodologie numérique, notamment en ce qui concerne le nombre et la largeur des classes de taille sélectionnées, dictées par les limites de calcul.

Cela peut également être associé à l'incertitude des valeurs expérimentales qui augmentent avec la concentration de polymère, en raison de limitations d'équipement, principalement en raison de problèmes d'adhérence.

Tableau II. 1 : Les résultats des modélisés

Dosage de flocculant (mg/g)		α_{max}	β	γ	GoF ^a (%)
E1++++	6	0.535	30.2	0.406	94
	8	0.443	32.1	0.395	94
	10	0.322	26.1	0.281	95

Qualité de l'ajustement (GoF^a "Goodness of fit")

Les paramètres d'ajustement optimisés à l'origine des résultats modélisés des figures II.1,2. sont résumés dans le tableau II.1. Afin de quantifier le degré d'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux, « Qualité de l'ajustement » a été calculé (Biggs et Lant, 2002) à partir de l'équation ci-dessous.

$$GoF = \frac{d[4.3]_{expt} - st_{erreur}}{d[4.3]_{expt}} \quad II.1$$

En éq. (II.1), st_{erreur} est l'erreur type calculée à partir de l'équation. (II.2) où n est le nombre de points mesurés. En éq. (II.2), l'erreur est divisée par n - 3 qui correspond au nombre de degrés de liberté lors de l'ajustement de trois paramètres de modèle

$$st_{erreur} = \sqrt{\frac{\sum_{t=0}^{t=t_{final}} (d(4.3)_{exp} - d(4.3)_{modél})^2}{n-1}} \quad II.2$$

Lorsque la « qualité de l'ajustement » est calculée de cette manière, on considère normalement que pour les valeurs supérieures à 90%, le modèle offre une bonne approximation. Puisque dans notre cas toutes les valeurs du « qualité de l'ajustement » obtenues sont supérieures à 90%, il est confirmé que le modèle proposé peut être utilisé pour prédire la floculation de tels systèmes de floculation où le pontage est le mécanisme principal.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

La floculation de carbonate de calcium précipité avec des C-PAM de poids moléculaire très élevé et de densité de charge moyenne a été décrite avec succès à l'aide d'un modèle de bilan de population proposé par Hounslow et al. (1988) et Spicer et Pratsinis (1996) où, en outre, la restructuration des floccs a été prise en compte. Il a été démontré que pour le système de floculation présenté dans ce travail, où le pontage est le mécanisme dominant, les informations sur la structure des floccs ne peuvent être négligées. Les paramètres d'ajustement sont bien corrélés avec l'effet de la concentration en flocculant et du degré de ramification du polymère sur la cinétique de floculation et sur les caractéristiques des floccs (taille et structure).

La possibilité d'utiliser un modèle à quatre paramètres, tenant compte de la diminution de l'efficacité des collisions dans le temps, a été abandonnée car seules des améliorations mineures de l'ajustement ont été obtenues alors que le temps de calcul a considérablement augmenté.

Le modèle proposé permet non seulement de prédire à l'avance les caractéristiques des floccs (taille et structure) et la cinétique de floculation pour un processus donné, mais également de choisir les conditions de fonctionnement et le flocculant à l'origine d'agrégats aux propriétés données et, partant, une performance donnée. Dans le cas du processus de fabrication du papier, cette caractéristique du modèle est d'une grande importance pour définir les conditions qui permettront un équilibre adéquat entre rétention, drainage et formation, qui dépendent de la taille et de la structure des floccs.

Pour les travaux futurs, il sera intéressant de développer plus avant le modèle afin de prendre également en compte, de manière quantitative, l'influence de la concentration en polymère et de la structure du polymère car ce sont les principaux paramètres affectant les performances de la floculation.

NOTATION

NOTATION

N_i	la concentration en nombre d'agrégats contenant 2^{i-1} particules $\#/cm^3$.
$d [4,3]$	volume moyen taille, μm
D	paramètre d'ajustement pour da / dt
D_i	diamètre caractéristique de la classe i , cm
G	taux de cisaillement moyen, s^{-1}
K_c	constante =1
K_b	Constante de Boltzmann, J / K
n	nombre de points mesurés
N	nombre de particules primaires dans un agrégat
N_i	concentration en nombre de flocs contenant 2^{i-1} particules, $\# / cm^3$
r_0	rayon de particule primaire, cm
R_c	rayon de capture effectif, cm
R_g	rayon de giration, nm
St_{erreur}	erreur standard
S_i	taux de fragmentation des flocs dans le $i^{\text{ème}}$ intervalle, s^{-1}
t	temps, s
T	température absolue, K
V_i	volume de flocc dans le $i^{\text{ème}}$ intervalle
V_0	volume de la particule primaire, cm^3
x, y	ajustement paramètres pour $\alpha_{i,j}$

Lettres Grecques

$\alpha_{i,j}$	L'efficacité de collision entre les agrégats de la $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ intervalles
α_{max}	Efficacité maximale de collision
$\beta_{i,j}$	Fréquence de collision entre les agrégats de la $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ intervalles, cm^3 / s
γ	Paramètre d'adaptation pour dd_F / dt
$\Gamma_{i,j}$	Fonction de répartition des ruptures
ϵ	Taux de dissipation d'énergie moyen, m^2 / s^3
ϵ_{bi}	Taux de dissipation d'énergie critique, m^2 / s^3

NOTATION

μ	Viscosité du fluide, Pa s
ν	viscosité cinématique du fluide, m^2 / s
φ	la fraction volumétrique de solides

RÉFÉRENCES

RÉFÉRENCES

- [1] M.G. Rasteiro, F.A.P. Garcia, P. Ferreira, A. Blanco, C. Negro, E. Antunes, the use of LDS as a tool to evaluate flocculation mechanisms, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 1323-1332.
- [2] R.I. Jeldres, P.G. Toledo, F. Concha, A.D. Stickland, S.P. Usher, P.J. Scales, Impact of seawater salts on the viscoelastic behavior of flocculated mineral suspensions, *Colloids Surf. A*, 461 (2014) 295-302.
- [3] C.S. Lee, J. Robinson, M.F. Chong, A review on application of flocculants in wastewater treatment, *Process. Saf. Environ.* 92 (2014) 489-508.
- [4] G. Quezada, R.I. Jeldres, C. Goñi, P. Toledo, A. Stickland, P. Scales, Viscoelastic behaviour of flocculated silica sediments in concentrated monovalent chloride salt solutions, *Miner. Eng.* 110 (2017) 131-138.
- [5] C. Goñi, R.I. Jeldres, P.G. Toledo, A.D. Stickland, P.J. Scales, A non-linear viscoelastic model for sediments flocculated in the presence of seawater salts, *Colloids Surf. A*, 482 (2015) 500-506.
- [6] J. Gregory, Monitoring particle aggregation processes, *Adv. Colloid. Interfac. Sci.* 147-148 (2009) 109-123.
- [7] L. Liang, Y. Peng Y, Tan J, Xie G. A review of the modern characterization techniques for flocs in mineral processing. *Mineral Eng.* 84 (2015) 130-144.
- [8] A.R. Heath, P.A. Bahri, P.D. Fawell, J.B. Farrow, Polymer flocculation of calcite: population balance model, *AIChE J.* 52 (2006) 1641-1653.
- [9] T.V. Nguyen, J.B. Farrow, J. Smith, P.D. Fawell, Design and development of a novel thickener feedwell using computational fluid dynamics, *J. S. Afr. I. Min. Metall.* 112 (2012) 939-948.
- [10] M.E. Gheshlaghi, A.S. Goharrizi, A.A. Shahrivar, Simulation of a semi-industrial pilot plant thickener using CFD approach, *Int. J. Min. Sci. Technol.*, 23 (2013) 63-68.
- [11] M. Tanguay, P. Fawell, S. Adkins, Modelling the impact of two different flocculants on the performance of a thickener feedwell, *Appl. Math. Model.* 38 (2014) 4262-4276.

RÉFÉRENCES

- [12] D.W. Stephens, P.D. Fawell, Surrogate based sensitivity analysis of process equipment, *Appl.Math. Model.* 35 (2011) 1676-1687.
- [13] M. Smoluchowski, Versuch einer mathematischen theorie der koagulations-kinetic kolloider losungen, *Z. Phys. Chem.* 92 (1917) 129-142.
- [14] M.J. Hounslow, R.L. Ryall, V.R. Marshall, A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation. *AIChE J.* 34 (1988) 1821-1832.
- [15] A. Thill, S. Moustier, J. Aziz, M.R. Wiesner, J.Y. Bottero. Floccs restructuring during aggregation: experimental evidence and numerical simulation, *J. Colloid Interf. Sci.* 243 (2001) 171-182.
- [16] C. Coufort, D. Bouyer, A. Liné, B. Haut, Modelling of flocculation using a population balance equation, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 1264-1273.
- [17] D. Ramkrishna, The status of population balances, *Rev. Chem. Eng.* 3 (1985) 49-95.
- [18] L.A. Austin, Review: Introduction to the mathematical description of grinding as a rate process, *Powder Technol.* 5 (1971) 1-17.
- [19] P.T. Spicer, S.E. Pratsinis, Coagulation and fragmentation: universal steady-state particle-size distribution, *AIChE J.* 42 (1996) 1612-1620.
- [20] C.A. Biggs, P.A. Lant, Modelling activated sludge flocculation using population balances, *Powder Technol.* 124 (2002) 201-211.
- [21] M. Han, D.F. Lawler, The (relative) insignificance of G in flocculation, *A.W.W.A.* 84 (1992) 79- 91.
- [22] B. Oyegbile, P. Ay, S. Narra, Flocculation kinetics and hydrodynamic interactions in natural and engineered flow systems: a review, *E.E.R.* 21 (2016) 1-14.
- [23] P.G. Saffman, J.S. Turner, On the collision of drops in turbulent clouds, *J. Fluid. Mech.* 1 (1956) 16-30.
- [24] F. Pedocchi, I. Piedra-Cueva, Camp and Stein's velocity gradient formalization, *J. Environ. Eng.* 131 (2005) 1369-1376.
- [25] C.J. Meyer, D.A. Deglon, Particle collision modeling - A review, *Mineral. Eng.* 24 (2011) 719- 730.
- [26] J.N. Tilton, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th ed., R.H. Perry and D.W. Green, Eds., McGraw-Hill, New York, (1997) 634-636.

RÉFÉRENCES

- [27] T. Camp, P. Stein, Velocity gradients and internal work in fluid motion, *J. Boston. Soc. Civ. Eng.* 30 (1943) 219-237.
- [28] C.P. Johnson, X. Li, B.E. Logan, Settling velocities of fractal aggregates, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1911-1918.
- [29] A.S. Dukhin, S.S. Dukhin, P.J. Goetz, Gravity as a factor of aggregative stability and coagulation, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 134-135 (2007) 35-71.
- [30] P. Somasundaran, V. Runkana, Modeling flocculation of colloidal mineral suspensions using population balances. *Int. J. Miner. Process.* 72 (2003) 33-55.
- [31] R.I. Jeldres, F. Concha, P.G. Toledo, Population balance modelling of particle flocculation with attention to aggregate restructuring and permeability, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 224 (2015) 62-71.
- [32] P.M. Adler, Interaction of unequal spheres, I. Hydrodynamic interaction: colloidal forces, *J. Colloid Interf. Sci.* 84 (1981) 461-474.
- [33] J. Zhang, X. Li, Modeling particle-size distribution dynamics in a flocculation system. *AIChE J.* 49 (2003) 1870-1882.
- [34] K.A. Kusters, The influence of turbulence on aggregation of small particles in agitated vessels. *Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, Netherlands*, 1991.
- [35] P.M. Adler, Streamlines in and around porous particles. *J. Colloid Interf. Sci.* 81 (1981b) 531- 535.
- [36] C. Selomulya, G. Bushell, R. Amal, T.D. Waite, Understanding the role of restructuring in flocculation: The application of a population balance model. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 327-338.
- [37] N. Fuchs, Ueber die stabilitat und aufladung der aerosole. *Z. Phys.* 89 (1934) 736-743.
- [38] J.N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, 3rd ed., London: Elsevier, 2011.
- [39] A. Ahmad, M. Chong, S. Bhatia, Population balance model (PBM) for flocculation process: Simulation and experimental studies of palm oil mill effluent (POME) pretreatment. *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 86-100.

RÉFÉRENCES

- [40] A.K. Atmuri, M.A. Henson, S.R. Bhatia, A population balance equation model to predict regimes of controlled nanoparticle aggregation. *Colloids Surf. A* 436 (2013) 325-332.
- [41] L. Liang, Y.P.Z. Wang, Prediction of aggregation behavior of submicron-sized particles of praseodymium-doped zirconium silicate in aqueous suspension by population balance model. *Particuology* 25 (2016) 83-92.
- [42] T.W. Healy, V.K. La Mer, The energetics of flocculation and redispersion by polymers. *J. Colloid Sci.* 19 (1964) 323-332.
- [43] A. Swerin, L. Ödberg, L. Wagberg, An extended model for the estimation of flocculation efficiency factors in multicomponent flocculant systems. *Colloids Surf A* 113 (1996) 25-38.
- [44] A.R. Heath, P.T.L. Koh, Combined population balance and CFD modelling of particle aggregation by polymeric flocculant. *Third International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, Melbourne, Australia*, (2003) 339-334.
- [45] A.A. Potanin, On the computer simulation of the deformation and breakup of colloidal aggregates in shear flow. *J. Colloid Interf. Sci.* 157 (1993) 399-410.
- [46] J.D. Pandya, L.A. Spielman, Flocc breakage in agitated suspensions: effect of agitation rate. *Chem. Eng. Sci.* 38 (1983) 1983-1992.
- [47] B. Han, S. Akeprathumchai, S.R. Wickramasinghe, Flocculation of biological cells: experiment vs theory. *AIChE J.* 49 (2003) 1687-1701.
- [48] J.C. Flesch, P.T. Spicer, S.E. Pratsinis, Laminar and turbulent shear-induced flocculation of fractal aggregates. *AIChE J.* 45 (1999) 1114-1124.
- [49] L.A. Glasgow, X. Liu, Response of aggregate structure to hydrodynamic stress. *AIChE J.* 37 (1991) 1411-1414.
- [50] W. Chen, R.R. Fisher, J.C. Berg, Simulation of particle size distribution in an aggregation/breakup process. *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 3003-3006.
- [51] C. Coualoglou, L. Tavlarides, Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chem. Eng. Sci.* 32 (1977) 1289-1297.
- [52] D.W. Shaefer, J.E. Martin, P. Wiltzius, D.S. Cannell, Fractal geometry of colloidal aggregates. *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2371-2374.

RÉFÉRENCES

- [53] D.N. Thomas, S.J. Judd, N. Fawcett, Flocculation modelling: a review. *Water Res.* 33 (1999) 1579-1592.
- [54] G.C. Bushell, Y.D. Yan, D. Woodfield, J. Raper, R. Amal, On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 95 (2002) 1-50.
- [55] R.C. Sonntag, W.B. Russel, Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses: I. Shear experiments. *J. Colloid Interf. Sci.* 113 (1987) 399-413.
- [56] C. Selomulya, R. Amal, G. Bushell, T.D. Waite, Evidence of shear rate dependence on restructuring and breakup of latex aggregates. *J. Colloid Interf. Sci.* 236 (2001) 67-77.
- [57] E. Bonanomi, J. Sefcik, M. Morari, M. Morbidelli, Analysis and control of a turbulent coagulator. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6112-6124.
- [58] **M.G Rasteiro**, Modelling PCC flocculation by bridging mechanism using population balances: Effect of polymer characteristics on flocculation. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 3798–3807