
Agrégation et Agglomération

L'agrégation est le rassemblement d'un groupe de particules dispersées en solution qui peuvent par consolidation former un agglomérat.

Le processus d'agrégation dépend :

- du TRANSPORT - le transport des deux particules l'une vers l'autre, dû à la diffusion Brownienne ou au mouvement du fluide à une distance suffisamment grande pour qu'il n'existe pas d'interactions colloïdales

- de l'ATTACHEMENT - l'attachement est la conséquence des interactions colloïdales qui sont sensibles à une distance plus petite que la taille de la particule. Les particules ont donc besoin de se rapprocher pour que l'interaction soit significative. Après collision, les interactions entre les particules doivent être telles qu'il y ait la formation d'un contact permanent. Il existe aussi des forces de répulsion qui empêchent la formation de l'agglomérat.

La nature de l'interaction dépend de la nature de la surface de la particule et de la chimie de la solution. Les interactions colloïdales sont attractives (du type Van der Waals ou d'attraction hydrophobique) ou répulsives du type répulsion électrique.

L'effet des interactions colloïdales est souvent traduit par un facteur d'efficacité qui est le rapport entre la vitesse d'agrégation et la vitesse limite du transport. Si l'efficacité est égale à un, toutes les collisions donnent lieu à la formation d'un agrégat permanent parce que les forces d'adhésion des surfaces l'emportent sur celles de la répulsion. La présence de forces de répulsion diminue l'efficacité de collision, pouvant même empêcher l'agrégation. La force d'attraction de courte distance peut augmenter l'efficacité d'agrégation.

L'interaction entre les particules dépend de la chimie de la solution (pH, force ionique), laquelle peut être ajustée de façon à contrôler la valeur de l'efficacité de collision.

Dans le processus d'agrégation, la rencontre des particules se solde par une collision, dont nous supposerons dans la suite qu'elle est binaire.

2.1. Collision et agrégation : selon Smoluchowski

La plupart des modèles de la vitesse d'agrégation sont basés sur le travail de Smoluchowski (1917) qui en a conçu les bases fondamentales avec l'introduction des définitions des différents mécanismes de collision et la notion d'efficacité de collision [18].

La première définition d'agrégat considère un ensemble de particules dispersées (particules primaires) qui, après une période d'agrégation, forment des agrégats de différentes tailles et concentrations (concentrations en nombre de particules de taille i , N_i et en particules de taille j , N_j) [6].

Le nombre de collisions J_{ij} , par unité de temps et de volume de suspension est proportionnel au produit des deux concentrations des espèces qui entrent en collision i et j . Il est donné par l'Eq.2.1 où k_{ij} est la constante de vitesse de collision qui dépend de la taille des particules et de leur mécanisme de transport. Les collisions entre trois particules, même pour les solutions à concentration élevée, ne seront pas prises en compte [6].

$$J_{ij} = k_{ij}N_iN_j \quad (2.1)$$

Au moment de la collision, en raison des forces interparticulaires et des tailles relatives de particules, toutes les collisions ne conduisent pas à la formation d'un agrégat (efficacité de collision : $\alpha \neq 1$). S'il existe une forte répulsion entre les particules, l'efficacité de collision est nulle. Quand il existe des forces d'attraction entre les particules et que les forces de répulsion ne sont pas trop intenses, l'efficacité de collision est proche de 1 [6].

La vitesse de collision dépend plus du transport des particules que des interactions colloïdales parce que ces dernières ne sont actives que lorsque les particules sont presque en contact. Quand l'efficacité de collision est égale à 1, la vitesse d'agrégation est égale à la vitesse de collision [6].

L'analyse de la cinétique d'agrégation est plus facile quand l'étape de transport est séparée de l'étape de consolidation. Cette approximation n'est pas valide quand il existe des interactions hydrodynamiques ou visqueuses de grande distance susceptibles d'influencer les trajectoires des particules [6].

La variation en concentration d'agrégat de classe de taille k est donnée par l'Eq.2.2 avec k_{ij} et k_{ik} les constantes de vitesse de collision [6].

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i+j=k \\ i=1}}^{i=k-1} k_{ij}N_iN_j - N_k \sum_{i=1}^{\infty} k_{ik}N_i \quad (2.2)$$

Le premier terme représente la vitesse de formation de l'agrégat de classe de taille k par collision d'un couple d'agrégats i et j tel que $V_j+V_i=V_k$. Le facteur 1/2 est inclus pour compter seulement une fois chaque collision (i,j). Le deuxième terme correspond à la perte d'agrégats de classe de taille k par collision ou

agrégation avec d'autres agrégats. L'équation ne prend pas compte la brisure des agrégats et admet l'agrégation comme un processus irréversible [6].

Il existe deux types de mécanismes de transport : la diffusion Brownienne qui correspond à l'agrégation pericinétique, et le cisaillement dû à l'hydrodynamique du fluide porteur (laminaire ou turbulent) qui provoque l'agrégation orthocinétique [6]. Ces deux mécanismes sont compétitifs et comme nous le verrons plus loin si la diffusion Brownienne l'emporte pour les petites particules, c'est l'inverse pour les grosses particules.

Par la suite, il sera supposé que les particules sont sphériques, que l'efficacité de collision est égale à un et que les interactions hydrodynamiques entre particules sont négligeables [6].

2.2. Mécanismes de collision

2.2.1. Collision pericinétique

Le mouvement Brownien gouverne le mouvement des petites particules. Le mouvement des particules est composé d'une série de parcours indépendants et aléatoires, conséquences de la collision entre les particules du colloïde et les molécules de fluide autour de la particule [6].

Le coefficient de diffusion d'une particule isolée D_0 est constant pour un fluide non-liant. Celui-ci dépend du coefficient de friction ξ , de la constante de Boltzmann k_B et de la température absolue T , au travers de l'équation de Stokes-Einstein [6] :

$$D_0 = \frac{k_B T}{\xi} \quad (2.3)$$

Le coefficient de diffusion dans le cas particulier d'une particule sphérique dépend du rayon de la particule a_i et de la viscosité dynamique du fluide μ [6].

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi a_i \mu} \quad (2.4)$$

Le flux de diffusion J_d d'un ensemble de particules sphériques de même taille sans interaction entre elles est décrit selon la première et seconde loi de diffusion de Fick où n est la densité en nombre des particules [6].

$$J_d = -D_0 \nabla n \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla^2 n \quad (2.6)$$

En admettant qu'une particule i se dirige par diffusion vers une particule j dans un repère lié à celle-ci, et que celle-ci la capture, il y aura selon Smoluchowski la formation d'un gradient de concentration radiale vers la sphère j . Le flux de particules i entrant en contact avec la particule j , par unité de temps ou le nombre

de collisions $i-j$ par unité de volume et unité de temps est calculé par l'Eq.2.7 où D_{ij} est le coefficient de diffusion mutuel des particules égal à $D_{ij} = D_i + D_j$. N_i est la concentration en particules i et N_j la concentration de particules j dans la suspension. R_{ij} est le rayon de collision des particules i et j défini par l'addition des deux rayons de particules $R_{ij} = a_i + a_j$ [6].

$$J_{ij} = 4 \pi R_{ij} D_{ij} N_i N_j \quad (2.7)$$

D'après l'Eq.2.7 et celle du nombre de collisions (Eq. 2.1) la constante de vitesse de collision en régime péricinétique est la suivante [6] :

$$k_{bij} = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(a_i + a_j)^2}{a_i a_j} \quad (2.8)$$

La constante de vitesse de collision péricinétique pour des particules de tailles différentes sera plus élevée que pour des particules de même taille. Pour deux particules de taille égale, $a_i \approx a_j$, la constante de vitesse de collision est indépendante de la taille et égale à $k_{bij} = \frac{8k_B T}{3\mu}$: il y a une compensation entre l'augmentation du rayon de collision et la diminution du coefficient de diffusion [6]. Quand la taille des deux particules est trop différente, $a_j \ll a_i$, la constante de vitesse de collision est égale à $k_{bij} = \frac{2k_B T a_i}{3\mu a_j}$ et l'agglomération péricinétique augmente à a_j donné avec la taille a_i de la particule, cet effet est appelé « effet boule de neige ».

Le cas d'une suspension monodisperse sera traité dans l'Annexe 2.1.

La transition entre les régimes *Brownien* et laminaire est définie par une taille appelée échelle de Batchelor qui correspond à l'égalité des temps caractéristiques de la diffusion et du cisaillement laminaire. L'échelle de Batchelor se calcule par l'Eq.2.9 où ε est la puissance dissipée et D_{AB} le coefficient de diffusion de la particule dans le milieu [7].

$$l_B = \left(\frac{\nu D_{AB}^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.9)$$

Le régime *Brownien* est celui des particules de taille plus petite que la taille de Batchelor l_B (100 nm à 1 μ m). Dans ce régime, les particules entrent en collision grâce à la diffusion [7]. Au-delà, on passe dans un mécanisme orthocinétique.

2.2.2. Collision orthocinétique

Lorsque le processus d'agrégation péricinétique avance dans le temps, la probabilité de rencontre péricinétique entre agrégats de tailles différentes augmente avec la taille (cf. Figure 2.2) à taille constante de la seconde particule, alors que, pour les particules de même taille, elle reste constante. L'augmentation du rayon de collision est largement compensée par un coefficient de diffusion plus petit. Le transport des

particules induit par le mouvement du fluide augmente de manière importante la vitesse de collision entre les particules. Ce type d'agrégation s'appelle agrégation orthocinétique [6].

L'agrégation orthocinétique en milieu turbulent a été étudiée par Camp et Stein (1943). Ils ont supposé que les collisions entre les particules, compte tenu de leur taille, se produisent à l'intérieur de petits tourbillons isotropes correspondant à l'échelle de Kolmogoroff. À l'intérieur de ces tourbillons, le fluide subit un cisaillement laminaire uniforme [6].

Le régime turbulent est caractérisé par des tourbillons de différentes tailles. Les plus grands ont une taille similaire à la taille de la cuve ou de l'agitateur. L'énergie passe des tourbillons de grande taille vers des tourbillons de plus en plus petits, en cascade [6]. On passe ainsi des grands tourbillons (domaine énergétique de la turbulence) à des tourbillons de taille moyenne (domaine inertiel) et enfin à des petits tourbillons qui disparaissent par dissipation visqueuse (domaine visqueux).

Sur la Figure 2.1 est représenté un champ de cisaillement laminaire uniforme où la vitesse du fluide varie linéairement dans une direction perpendiculaire à la direction du flux. Les particules dans la partie supérieure du cylindre circulent de la gauche vers la droite et les particules dans la partie inférieure, de la droite vers la gauche. Les particules suivent les lignes de flux avant la collision. La fréquence de collision peut être calculée en supposant un flux de particules qui passe au travers d'un cylindre de rayon R_{ij} dont l'axe passe par le centre de la sphère fixe j . Après le choc, la position relative de la particule est différente [6].

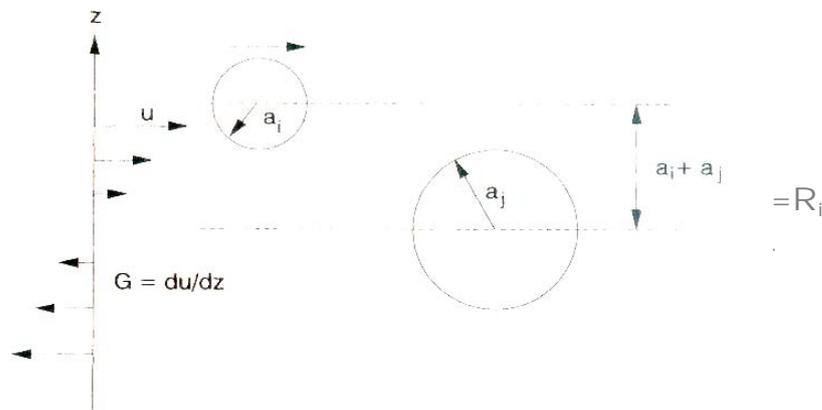


Figure 2.1 – Modèle de collision orthocinétique pour des sphères dans un champ de cisaillement uniforme [6].

Le flux total en direction de la particule de référence i , noté J_{ij} , est le double du flux dans la moitié du cylindre et le nombre total de collisions entre particules i et j par unité de volume et de temps est donc : [6]

$$J_{ij} = \frac{4}{3} N_i N_j G_c (a_i + a_j)^3 \quad (2.10)$$

La fréquence de collision des particules dépend de leur taille ainsi que du gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement G_c . La vitesse d'agrégation en régime orthocinétique augmente avec le cisaillement, c'est-à-dire avec la vitesse d'agitation de la suspension [6].

À partir de l'Eq.2.10 et de la définition générale de la vitesse d'agrégation, la constante de vitesse de collision orthocinétique entre deux particules i et j est donnée par l'Eq.2.11 [6].

$$k_{ij} = \frac{4}{3} G_c (a_i + a_j)^3 \quad (2.11)$$

La grande différence entre cette constante et la constante en régime péricinétique est la dépendance vis-à-vis de la taille des particules et vis-à-vis de l'énergie dissipée par la turbulence qui n'existe pas en régime péricinétique.

La constante de collision de deux particules de même taille est complètement indépendante de la taille des particules en régime péricinétique. En régime orthocinétique, la constante de collision est proportionnelle au cube du rayon de collision [6]. Aussi, le calcul de la concentration de particules en fonction du temps n'est plus possible analytiquement. Après les premiers instants d'agrégation k_{ij} dépendra de la taille des particules au cube [6]. Si la taille des particules est très différente, $a_i \gg a_j$, la constante de vitesse de collision est égale à $k_{ij} = \frac{4}{3} G_c (a_i)^3$.

Les processus réels de floculation sont conduits dans des conditions de régime hydrodynamique turbulent. Le gradient moyen de vitesse de cisaillement \overline{G}_c peut être ainsi calculé à partir de la puissance dissipée par unité de masse de fluide ε , et de la viscosité cinématique du fluide ν [6].

$$\overline{G}_c = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (2.12)$$

Finalement ce gradient de cisaillement peut être introduit dans le calcul de la vitesse d'agrégation orthocinétique en remplaçant G_c [6].

$$J_{ij} = \frac{4}{3} N_i N_j \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} (a_i + a_j)^3 \quad (2.13)$$

Saffman et Turner (1956) ont étudié les collisions et la coalescence de gouttes liquides en atmosphère turbulente. Ils se sont intéressés aux lignes de fluide traversant une aire de collision supposée sphérique, centrée autour d'une goutte de référence. En utilisant l'expression de Taylor du gradient de vitesse de cisaillement moyen ($\overline{G}_c = \left(\frac{2\varepsilon}{15\nu} \right)^{\frac{1}{2}}$) ils ont obtenu l'Eq.2.14 pour la constante cinétique de collision.

$$k_{ij} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} (a_i + a_j)^3 \quad (2.14)$$

Le facteur n'est pas vraiment différent de celui de Camp et Stein (4/3) mais les bases de cette théorie sont différentes. Ce modèle est valable pour des gouttes qui suivent le mouvement du fluide et pour les agglomérats plus petits que les plus petits tourbillons de l'échelle de Kolmogoroff.

La taille limite en dessous de laquelle il n'y a pas de tourbillon s'appelle échelle de Kolmogoroff l_K et est calculée par l'Eq.2.15 [6,7].

$$l_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.15)$$

Pour des valeurs typiques de la vitesse moyenne de cisaillement ($\overline{G_c} \approx 50-100s^{-1}$) dans des dispersions aqueuses l'échelle de Kolmogoroff est de l'ordre de 10-100 μm [6].

2.2.3. Comparaison entre les vitesses

Le modèle d'agrégation orthocinétique, initialement prévu dans le cas d'un cisaillement laminaire peut être aussi acceptable pour des collisions turbulentes entre particules de taille plus petite que l'échelle de Kolmogoroff. Les différences entre les différentes constantes de vitesse d'agrégation dans le cas d'une agrégation entre une particule de 1 μm et une particule ayant une taille comprise entre 0,01-10 μm sont présentées sur la figure suivante, Figure 2.2.

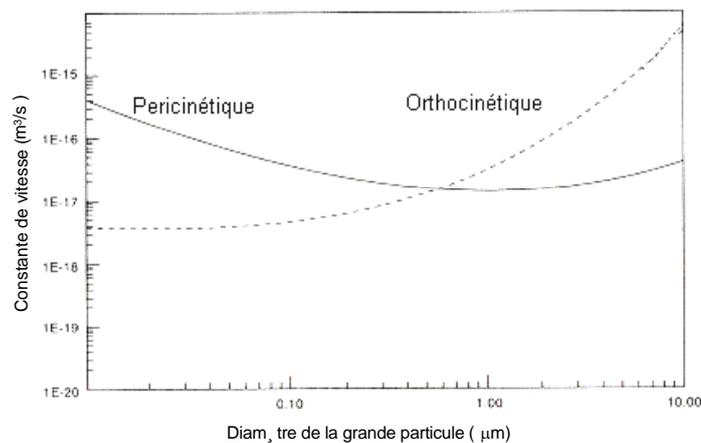


Figure 2.2 – Comparaison entre les constantes de vitesse de collision pour les différents mécanismes de transport pour une particule de référence de 1 μm [6].

Selon la Figure 2.2, l'agrégation pour des particules de petite taille ($<0,6 \mu m$) se fait selon un mécanisme péricinétique et pour des particules de taille supérieure selon un mécanisme orthocinétique. La constante de vitesse est minimale pour deux particules de même taille. Le point de croisement des courbes (0,6 μm) est fonction de la taille de la particule de référence, qui vaut ici 1 μm .

Les constantes de vitesse de collision seront affectées par la présence d'interactions colloïdales et hydrodynamiques, par l'importance relative des différents mécanismes et par la taille des particules.

2.3. Efficacités d'agrégation

Le traitement mathématique réalisé précédemment est basé sur l'hypothèse que toutes les collisions forment un agrégat. Expérimentalement, cette hypothèse n'est pas correcte. Il faut donc introduire une efficacité de collision ou d'agrégation ou fraction de collisions qui conduisent à la formation d'un agrégat stable.

L'efficacité de collision est difficile à calculer parce qu'elle diminue avec l'existence d'interactions répulsives entre les particules, avec les interactions de double couche électrique ou les interactions stériques.

Les interactions hydrodynamiques ou visqueuses retardent aussi le rapprochement des particules qui entrent en collision entre elles. Les collisions résultant de la diffusion sont affectées de différentes façons par cette interaction. Il est donc difficile d'avoir un traitement mathématique complet.

L'introduction de ces effets dans la vitesse de collision se traduit par l'efficacité de collision.

2.3.1. Efficacité d'agrégation péricinétique : rapport de stabilité de Fuchs

Smoluchowski a défini le rapprochement entre deux particules par diffusion Brownienne ou dans un écoulement sous cisaillement comme rectiligne. La collision est définie par le résultat de la diffusion d'une particule vers une particule de référence. Le flux de particules de rayon r_i qui traverse le rayon R située autour de la particule de référence immobile est donné par l'Eq.2.16 avec D_s égal au coefficient de diffusion d'une sphère ($D_s = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_i}$)[6].

$$J_B^0 = -4\pi R^2 D_s \frac{\partial N}{\partial R_i} \quad (2.16)$$

En 1934, Fuchs a étudié la collision de particules en mouvement brownien en présence de forces de répulsion de double couche et de forces d'attraction de Van der Waals. La vitesse d'agglomération de Fuchs est plus lente que celle de Smoluchowski.

Fuchs a défini un facteur de stabilité W qui est le rapport entre les fréquences de collision sans et avec les forces d'attraction et de répulsion.

$$W = \frac{J_B^0}{J_B} \quad (2.17)$$

Le ratio de stabilité W , par convention, est l'inverse de l'efficacité d'agrégation et est plus utilisé que celle-ci pour l'agrégation péricinétique. Il est défini par le rapport entre la vitesse d'agrégation contrôlée par la diffusion, sans l'influence des interactions colloïdales répulsives, et la vitesse d'agrégation quand ces interactions existent.

L'existence d'interactions répulsives diminue la vitesse d'agrégation péricinétique. Le rapport de stabilité considérant les interactions d'attraction de type Van der Waals et les interactions de répulsion du type double couche électrique peut être calculé en examinant le problème comme la diffusion sous un champ de forces avec une barrière d'énergie qui entrave le rapprochement des particules. W sera ainsi calculé par l'Eq.2.18 où ϕ_T est l'interaction totale pour une distance d entre particules. La distance adimensionnelle u_a est une fonction de d et de la taille de particule : pour des particules sphériques de différents rayons a_i et a_j ,

$$u_a = \frac{2d}{a_i + a_j}.$$

$$W = 2 \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{\phi_T}{k_B T}\right)}{(u_a + 2)^2} du_a \quad (2.18)$$

Ces contributions sont aussi considérées inclus dans l'approximation simple de Reerink et Overbeek (1954) où κ est le paramètre de Debye-Hückel et ϕ_{max} est la hauteur de la barrière d'énergie.

$$W \approx \frac{1}{\kappa(a_i + a_j)} \exp\left(\frac{\phi_{max}}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

La vitesse d'agrégation est largement fonction des variations en concentration d'électrolyte et du potentiel de surface des particules. Suivant la théorie de Reerink et Overbeek (1954), les variations de W en fonction de la concentration en sel d'électrolyte symétrique z-z, suivent l'Eq.2.20 avec c_i en mol.dm⁻³ et a_i le rayon de la particule en m.

$$\frac{d \log W}{d \log c_i} = -2,06 \times 10^9 \frac{a_i \gamma^2}{z^2} \quad (2.20)$$

La variable γ est une fonction adimensionnelle du potentiel de surface des particules où ψ_δ est le potentiel de Stern et e la charge électrique.

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_\delta}{4k_B T}\right) \quad (2.21)$$

Selon la Figure 2.3 représentant le rapport de Fuchs en fonction de la concentration c en électrolyte, il existe une concentration critique CCC, pour laquelle W et α seront égaux à 1. À cette concentration, la barrière d'énergie potentielle disparaît et l'agrégation est seulement limitée par le transport et par la fréquence de collision.

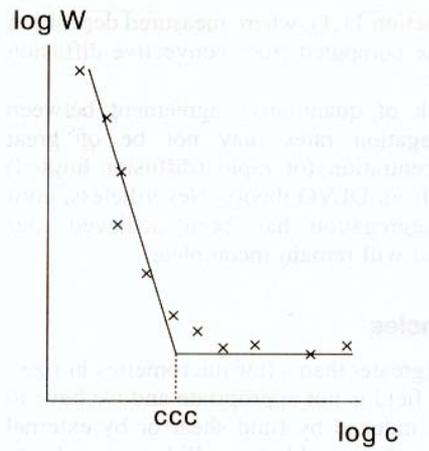


Figure 2.3 – Effet de l'augmentation de concentration c de sel sur le rapport de stabilité W [6].

Pour une concentration supérieure à la concentration critique, il y a attraction entre les particules mais pas à une distance suffisante pour augmenter le rayon de collision et la fréquence de collision entre les particules. La concentration en sel critique pour les agrégations rapides peut être calculé par la théorie DLVO [6].

Les mouvements Browniens et les interactions attractives entre particules permettent l'agrégation de particules proches. La modélisation complète de ce sujet inclut les trajectoires des particules, l'hydrodynamique et les interactions colloïdales [6].

2.3.2. Efficacité d'agrégation orthocinétique

La collision de particules non-browniennes, de taille supérieure à quelques micromètres, ne permet pas d'utiliser le ratio de stabilité de Fuchs qui ne considère que le champ de force de diffusion. Aussi il faudra considérer le mouvement des particules induit par le cisaillement du fluide ou par les forces de gravité [6].

Le passage de la barrière d'énergie par ces particules est le résultat des mouvements relatifs. Il est possible d'avoir l'agrégation d'un colloïde stable par application d'un cisaillement élevé. Le cas de l'agrégation par cisaillement ne peut pas être discuté sans parler des interactions hydrodynamiques [6].

2.3.2.1. Interactions hydrodynamiques

Les hypothèses de Smoluchowski pour la cinétique d'agrégation ne tiennent pas compte des effets de la viscosité du milieu sur la collision des particules. Clairement, les effets de viscosité ont une influence sur la vitesse d'agrégation : quand deux particules s'approchent, il est de plus en plus difficile de drainer le liquide entre elles ce qui ralentit le processus d'agrégation [6].

Examinons comment introduire les interactions hydrodynamiques pour le cas de l'agrégation pericinétique pour laquelle cela est plus aisé.

L'expression de la fréquence de collision de Smoluchowski tient compte de la diffusion Brownienne ainsi que du potentiel électrostatique d'interaction, Eq.2.22, où ϕ_T est le potentiel total d'interaction à la distance R.

$$J_c = -4\pi R^2 \left(D_s \frac{\partial N}{\partial R} + \frac{N}{6\pi\mu r_i} \frac{\partial \phi_T}{\partial R} \right) \quad (2.22)$$

Le ratio de Fuchs a l'expression suivante :

$$W = (a_i + a_j) \int_{a_i+a_j}^{\infty} \frac{\exp(\phi_A/kT)}{(r_i)^2} dr \quad (2.23)$$

Honig et al (1971) ont proposé l'Eq.2.24, où $D(u_a)$ et $D(\infty)$ sont les coefficients de diffusion pour les particules séparées par une distance adimensionnelle $u_a (=d/a)$. $\beta(u_a)$ est un facteur fonction du rapport du coefficient de diffusion à une distance de séparation u_a et du coefficient de diffusion pour une particule isolée ($u_a \rightarrow \infty$) [6].

$$\frac{D(u_a)}{D(\infty)} \approx \frac{1}{\beta(u_a)} \quad (2.24)$$

Le facteur $\beta(u_a)$ augmente quand la distance entre les particules diminue. Donc, en absence d'autres interactions, quand les particules sont en contact il n'y a pas d'agrégation. Le contact entre les particules est le résultat de la neutralisation entre les forces d'attraction de Van der Waals et la résistance hydrodynamique [6].

Spielman en 1970 a introduit le facteur β dans l'expression de Fuchs de façon à avoir un rapport modifié tenant compte de la diffusion, des interactions physicochimiques entre les particules ainsi que de la résistance hydrodynamique. Le rapport modifié sera calculé par l'Eq.2.25 avec l'introduction du facteur correctif $\beta(u_a)$ (Honig et al, 1971) où ϕ_A est l'énergie d'interaction de Van der Waals [6,19].

$$W_{lim} = 2 \int_0^{\infty} \beta(u_a) \frac{\exp(\phi_A/k_B T)}{(u_a + 2)^2} du_a \quad (2.25)$$

Jusqu'à présent, on a considéré les particules comme ayant des trajectoires rectilignes. Dans le cas de l'agrégation sous cisaillement, les particules peuvent aussi avoir des trajectoires curvilignes. La prise en compte des interactions hydrodynamiques est alors plus difficile.

Van de Ven et Mason (1977) ont défini par simulation numérique l'efficacité de capture α (pour l'agrégat orthocinétique) qui traduit le rapport entre la fréquence de collision de deux particules considérant les trajectoires curvilignes et celle pour les trajectoires rectilignes. Les résultats de Van de Ven et Mason peuvent être représentés par une expression empirique simple, Eq.2.26 où $f(\lambda/a_0)$ est une fonction de la

longueur d'onde de dispersion λ (tient compte des potentiels retardés) et de la taille de particule a_0 . C_A est égal à $C_A = \frac{A_H}{36 \pi \mu G_c a_0^3}$ où A_H est la constante d'Hamaker [6].

$$\alpha_0 = f(\lambda/a_0) C_A^{0.18} \quad (2.26)$$

D'après ces mêmes auteurs l'efficacité d'agrégation diminue quand la taille de particule a_0 et la vitesse de cisaillement augmentent [6].

L'augmentation de la taille des agglomérats surtout pour une vitesse de cisaillement élevée correspond à une diminution de la valeur de α_0 . Cependant la vitesse de collision est plus grande pour des particules de grande taille de telle façon que la vitesse d'agrégation n'est pas considérablement affectée.

Une petite particule qui tourne autour d'une particule plus grosse peut maintenir son mouvement sans entrer en collision. Par exemple pour deux particules de 1 et 10 μm la distance minimale entre particules est de 1,4 μm (Van de Ven et Mason, 1981). Cette distance est beaucoup plus grande que le rayon d'action des forces d'attraction de Van der Waals ; par conséquent, il n'y a pas d'agrégation. Cette conclusion est différente si les agrégats poreux sont soumis à un mouvement Brownien. La résistance hydrodynamique de tels agrégats est plus faible car les surfaces des particules qui se rapprochent sont perméables au liquide.

La présence d'une interaction répulsive de double couche électrique peut influencer les résultats de Van de Ven et Mason (1977) car, en fonction des conditions, les particules peuvent être stables. De plus, une suspension peut être stable dans un intervalle de vitesses de cisaillement et s'agréger à une vitesse plus petite ou plus importante en dehors de cet intervalle.

La prévision du comportement pour des systèmes réels est limitée par le manque d'informations détaillées sur certaines interactions colloïdales et sur les paramètres comme le potentiel zeta, la constante

d'Hamaker, les composés adsorbés, etc. De petites différences sur les paramètres peuvent avoir des conséquences très importantes sur les calculs réalisés [6].

2.4. La forme des agrégats dans le calcul de l'efficacité d'agrégation

L'agrégation de particules solides peut donner des agrégats de différentes formes. L'agrégation de deux sphères de taille égale forme un agrégat avec la forme d'un haltère. Mais après la collision avec une troisième particule ou avec un autre agrégat, le nombre de formes possibles augmente. Dans un processus d'agrégation réel, les agrégats peuvent avoir une centaine ou des milliers de particules primaires ce qui rend impossible la description de la structure de l'agrégat. Dans les années 1980, l'introduction de la simulation avec programmation par ordinateur a permis de mieux étudier ces formes d'agrégats [6].

2.4.1. Agrégats de structure fractale

Selon Meakin (1988), les agrégats seront considérés comme des objets de structure fractale si pour un échantillon comprenant un grand nombre d'agrégats, la masse des agrégats en fonction de la taille est une droite dans un repère log-log. Par exemple pour un objet régulier la pente est égale à 3. Pour le cas d'un agrégat, la pente de la droite est la dimension fractale D_f et peut être une valeur considérablement inférieure à 3 [20].

La définition classique de la dimension fractale est déduite de la relation entre la masse de l'agrégat M , et sa taille L : plus un agrégat aura une structure ouverte, plus sa dimension fractale sera petite [20].

$$M \propto L^{D_f} \quad (2.27)$$

La taille L d'un agrégat dans les études fondamentales correspond au rayon de giration et au diamètre maximum de l'agrégat pour un agrégat irrégulier. La définition de L n'a pas de conséquence sur la définition de M . La structure autosimilaire est l'existence d'un continuum de niveaux d'agglomération à partir de la structure de plus grande échelle jusqu'aux particules primaires individuelles, Figure 2.4.

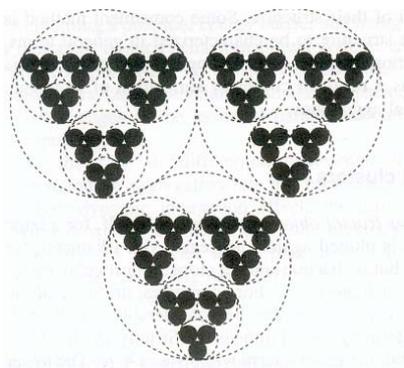


Figure 2.4 – Représentation schématique d'agrégats avec structure autosimilaire [6].

La modélisation sur ordinateur de l'agrégation a donné des perspectives nouvelles à l'étude de ces processus. Les premières études étaient basées sur l'ajout aléatoire de particules primaires aux agrégats en croissance. Les dernières simulations de l'agrégation avec contrôle de la diffusion (pericinétique) ont donné naissance à l'obtention d'agrégats de structure dense, $D_f \geq 2,5$.

Dans la plupart des cas, un modèle ne considérant que l'addition d'une seule particule ne représente pas le phénomène observé car pour la plupart des processus d'agrégation, la croissance est le résultat de plusieurs collisions d'agrégats. Dans ce cas, les simulations et études expérimentales d'agrégation pericinétique montrent des structures ouvertes avec une structure fractale de 1,8 [6].

Sur la Figure 2.5, il est possible de voir la différence entre les agrégats construits par collision particule-agrégat et par collision agrégat-agrégat. Dans le premier cas, la particule est entrée en contact avec l'agrégat avant de rencontrer une particule primaire et établir une liaison avec celle-ci. Par contre le contact agrégat-agrégat forme immédiatement une liaison, donnant une structure plus ouverte dans le second cas.

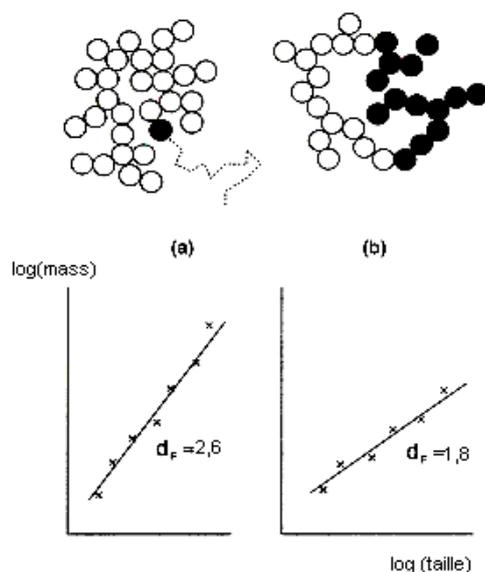


Figure 2.5 – Formation d'agrégats fractals par a) collision d'une particule primaire et un agrégat et par b) collision de deux agrégats [6].

L'existence de forces de répulsion entre les particules diminue l'efficacité de collision : l'agrégation est alors limitée par le collage. Les agrégats moins compacts sont formés par limitation diffusionnelle. Ils ont une structure avec un D_F égal à 1,8 pour le cas de collision agrégat-agrégat. Quand l'efficacité de collision est faible, les particules ont besoin d'avoir plusieurs collisions avant d'être collées. Ce processus augmente l'opportunité d'exploiter différentes configurations et d'avoir plus d'interpénétration entre les deux agrégats [6].

Les agrégats formés par agrégation balistique, après collision entre agrégats et particules avec trajectoires linéaires, forme des agrégats très compacts où D_F sera égal à 3. Pour les collisions balistiques, agrégat-agrégat D_F est égal à 1,8 (Tence et al, 1986) [6].

Torres et al [6, 21] ont simulé l'agrégation dans un fluide visqueux par collision entre agrégat-agrégat en régime turbulent (domaine visqueux). Les agrégats formés sont similaires aux agrégats formés par diffusion Brownienne, avec une D_F égale à 1,8. Les agrégations particule-agrégat forment des structures plus compactes en fonction de la nature de l'écoulement avec une D_F inférieure à 2,9 [6].

L'hypothèse que les contacts entre particules après collision soient permanents signifie que les agrégats n'ont pas de restructuration. En réalité, il y a la possibilité de modifier la structure de façon à donner un

agrégat plus compact avec une dimension fractale plus élevée, par exemple dans le cas de la silice. L'agitation permet ainsi d'obtenir des agrégats plus compacts grâce à la déformation et au réarrangement [6].

Les agrégats avec structure fractale ont une masse volumique décroissante avec l'augmentation de la taille. La masse volumique différentielle ρ_E d'un agrégat dans un liquide est calculée par l'Eq.2.28 où ρ_S , ρ_L , et ρ_F sont respectivement les masses volumiques des particules de solide, de liquide et de l'agrégat (floc) et ϕ_{sf} est la fraction volumique du solide dans le floc [6].

$$\rho_E = \rho_F - \rho_L = \phi_{sf}(\rho_S - \rho_L) \quad (2.28)$$

ρ_E peut aussi être exprimée en fonction du diamètre du floc a , égale à deux fois le rayon de giration :

$$\rho_E = Ba^{-y} \quad (2.29)$$

B et y sont des constantes [6]. L'exposant y est défini à partir de la dimension fractale suivant :

$$D_F = 3 - y \quad (2.30)$$

2.4.2. Les vitesses de collision d'agrégats de structure fractale

Les théories de Smoluchowski qui décrivent la cinétique d'agrégation sont basées sur l'hypothèse que les particules qui entrent en collision sont sphériques, ce qui est vrai dans le cas de gouttelettes qui coalescent, mais des particules primaires sphériques peuvent aussi donner des agrégats irréguliers et par conséquent le calcul de la vitesse de collision ne sera plus exact.

L'agrégation pericinétique conduit à une augmentation du rayon a_i et donc à un coefficient de diffusion des agrégats plus faible. Ces deux effets s'opposent (voir Eq.2.8) et conduisent à une constante de vitesse de collision qui peut devenir indépendante de la taille des agrégats. Pour des agrégats de structure fractale, le rayon hydrodynamique (qui détermine le coefficient de traînée et par conséquent le coefficient de diffusion) est plus petit que le rayon de capture extérieur qui correspond à l'extension physique de l'agrégat. Pour les grands niveaux d'agrégation, le ratio entre ces deux rayons est égal à 0,6 [26]. Cela signifie que les collisions en régime Brownien seront plus fréquentes que la valeur calculée précédemment. Par contre, pour des agrégats de taille supérieure à quelques micromètres, l'agrégation pericinétique est négligeable et les collisions induites par le cisaillement seront prépondérantes [6].

L'agrégation orthocinétique dépend surtout du rayon effectif de capture et donc aussi de la dimension fractale (Wiesner, 1992). La constante de vitesse de collision (Eq.2.32) pour les collisions orthocinétiques entre deux particules fractales i et j où a_i est le rayon d'un agrégat (Eq.2.31), i est le nombre de particules primaires de rayon a_0 et D_F la dimension fractale [6].

$$a_i = a_0 i^{\frac{1}{D_F}} \quad (2.31)$$

$$k_{bij} = \left(\frac{4G_c a_0^3}{3} \right) \left(i^{\frac{1}{D_f}} + j^{\frac{1}{D_f}} \right)^3 \quad (2.32)$$

La coalescence entre deux sphères avec $D_f = 3$ conduit à une lente augmentation de la taille de l'agrégat. Pour des valeurs de D_f faibles, la taille de l'agrégat et la vitesse d'agrégation augmentent plus vite (Jiang et Logan, 1991) [6].

Les conséquences de la structure fractale sur l'évolution de la distribution de taille des agrégats ont été discutées par Wiesner (1992). Une conséquence évidente de la structure fractale des agrégats est que le volume effectif de floc n'est pas conservé lors d'une agrégation : il y aura donc une augmentation du volume du floc et de la fréquence de collision.

2.4.3. L'efficacité d'agrégation pour les agrégats poreux

Les agrégats de nature fractale diminuent les conséquences des interactions hydrodynamiques sur l'agrégat formé entre particules de tailles différentes. Torres et al [21] ont calculé les valeurs des ratios de stabilité pour des agrégats sous cisaillement ; elles sont à peu près égales à 1.

La collision de particules est le résultat du régime hydrodynamique du fluide, mais l'efficacité de collision dépend surtout des forces entre les particules, telles les interactions de London et Van der Waals et les interactions répulsives de double couche.

La morphologie des agrégats dépend des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques. Un agrégat poreux composé d' i particules est caractérisé par sa dimension fractale D_f . Gmachowski a établi une relation (Eq.2.33) entre le rayon de l'agglomérat sphérique a_i (sphère englobant les agrégats contenant i particules primaires de rayon a_0) et i . Il y apparaît S_f , facteur de structure, qui est une fonction de la dimension fractale (Eq.2.34) [22].

$$a_i = a_0 \left(\frac{i}{S_f} \right)^{\frac{1}{D_f}} \quad (2.33)$$

$$S_f = 0,42 D_f - 0,22 \quad (2.34)$$

Comme les agrégats n'ont pas une structure uniforme leur masse volumique locale $\rho_E(r)$ (Eq.2.35) dépend de la distance au centre de l'agrégat [23].

$$\rho_E(r) = \frac{S_f}{3} D_f \left(\frac{r}{a_0} \right)^{D_f-3} \quad (2.35)$$

La masse volumique moyenne de l'agrégat est donnée par l'Eq.2.36.

$$\overline{\rho_E} = S_f \left(\frac{a_i}{a_0} \right)^{D_f-3} \quad (2.36)$$

L'efficacité de collision selon Kusters [23, 24] et Torres [21] tient compte des collisions entre agrégats poreux de taille équivalente.

Le calcul de l'efficacité de collision α_{ij}^K selon Kusters [23] entre deux agrégats poreux (agrégation orthocinétique) commence par le calcul de la perméabilité κ_i selon Happel (1959) de la plus grosse particule ($i \geq j$) par l'Eq.2.37 où \bar{C} est un coefficient avec une valeur moyenne de 0,5 pour la plupart des tailles d'agrégats, $\bar{\phi}$ est la masse volumique moyenne d'un agrégat et a_0 la taille de la particule élémentaire [25].

$$\kappa_i = \frac{3 - \frac{9}{2}\bar{\phi}^{-\frac{1}{3}} + \frac{9}{2}\bar{\phi}^{-\frac{5}{3}} - 3\bar{\phi}^{-2}}{9\bar{\phi}\left(3 + 2\bar{\phi}^{-\frac{5}{3}}\right)\bar{C}} 2a_0^2 \quad (2.37)$$

Ensuite, il faut calculer le rapport d'écrantage de Debye de la plus grosse particule ou la taille adimensionnelle de l'agrégat [23, 26].

$$\xi_i = \frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}} \quad (2.38)$$

L'efficacité de collision d'agrégats poreux selon le modèle de Kusters est [23,24,25] :

$$\text{Si } \frac{a_j}{a_i} > 0,1 : \alpha_{ij}^K(\xi_i) = 1 - \tanh 0,1 \cdot \xi_i^{1,35} \quad (2.39)$$

$$\text{Si } \frac{a_j}{a_i} < 0,1 : \alpha_{ij}^K(\xi_i) = 1 - \tanh 0,18 \cdot \xi_i^{0,4} \quad (2.40)$$

Le modèle de Kusters [23] considère la structure fractale des agrégats, mais ne tient pas compte des interactions physico-chimiques. Le modèle de Higashitani et Van de Ven et Mason (1977), présenté dans une section précédente (Eq.2.26) [27], calcule l'efficacité de capture α_0 en considérant les interactions attractives et hydrodynamiques entre les agrégats dans le cas d'agrégats compacts. Pour tenir compte des avantages de chaque méthode Kusters, Wijers et Thoene (1997) retiennent pour l'efficacité du système, la valeur la plus élevée entre α_{ij}^K et α_0 [24].

Veerapaneni et Wiesner (1996) ont proposé de prendre en compte la perméabilité des agrégats poreux dans le calcul de la constante d'efficacité. Les expressions suivantes des constantes de vitesse de collision, respectivement en régime Brownien et en régime turbulent sous cisaillement, sont les Eqs. 2.41 et 2.42.

$$k_{bij} = \frac{2k_B T}{3\mu} \left(\frac{1}{\Omega a_i} + \frac{1}{\Omega a_j} \right) (a_i + a_j) \quad (2.41)$$

$$k_{cij} = \frac{G_c}{6} \left(\sqrt{\eta_{ci}} a_i + \sqrt{\eta_{cj}} a_j \right)^3 \quad (2.42)$$

Les constantes Ω et η_c sont respectivement le coefficient de traînée et l'efficacité de collection du fluide. Le coefficient de traînée représente le frottement exercé par le fluide sur l'agrégat et l'efficacité de collection du fluide reflète la capacité du fluide à traverser l'agrégat [26]. Vanni (2000) a calculé ces valeurs en

résolvant les équations de Stokes et de Brinkman et en tenant compte de la structure non-homogène des agrégats. Les résultats obtenus pour une dimension fractale $D_f > 2$ sont donnés par les équations 2.43 et 2.44 [28] où a_i est le rayon de l'agrégat et κ_i sa perméabilité [26].

$$\Omega = \frac{\frac{2a_i^2}{\kappa_i} \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)} \right]}{\frac{2a_i^2}{\kappa_i} + 3 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)} \right]} \quad (2.43) \quad \text{et} \quad \eta_c = \frac{9 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)} \right]}{\frac{2a_i^2}{\kappa_i} + 3 \left[1 - \frac{\tanh\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)}{\left(\frac{a_i}{\sqrt{\kappa_i}}\right)} \right]} \quad (2.44)$$

2.5. Forces entraînant la brisure des agrégats

L'hypothèse que les agrégats se forment de manière irréversible n'est pas valide dans les processus réels se produisant souvent sous agitation, sauf si une forte consolidation sous forme d'agglomérat par cristallisation a eu lieu. Dans ce cas, les processus de brisure ne peuvent pas être ignorés. En réalité les agrégats (ou floes) ont une taille limite d_{max} , qui dépend du cisaillement et de la dissipation d'énergie. Ceci a été montré par (Mühle et Domasch, 1991) où C_1 et n_b sont constants [6].

$$d_{max} = C_1 \varepsilon^{-n_b} \quad (2.45)$$

L'exposant dépend de la taille du floe comparée à la micro-échelle turbulente ; par exemple, pour les floes de grande taille par rapport à la micro-échelle, l'exposant sera 0,4 et pour les floes de plus petite taille, la dépendance vis-à-vis de la puissance dissipée n'est pas trop importante : $n \approx 0,3$. Ces valeurs dépendent aussi du système étudié. Ces auteurs indiquent que la taille limite du floe dans un écoulement turbulent est du même ordre de grandeur que l'échelle de Kolmogoroff [6].

Torres et al (1991) [21] ont défini un critère sur la taille limite (Eq.2.46) pour modéliser la brisure des grands floes en cisaillement simple, tenant compte du bilan entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces de répulsion hydrodynamiques entre les deux particules. Dans l'Eq.2.46 r_{Hi} et r_{Hj} sont les rayons hydrodynamiques adimensionnels (par le rayon de la particule primaire) des deux agrégats en collision et δ_p , la distance qui sépare les particules (quelques dixièmes de nanomètres) caractérisée par une valeur minimale d'énergie. Même en considérant le cisaillement laminaire, il n'est pas simple de prévoir la taille maximale d'agrégat [6,21].

$$r_{Hi} + r_{Hj} = \left(\frac{A_H}{18\pi\mu G a \delta_p^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

Le paramètre δ_p est difficile à mesurer et par conséquent sera un paramètre d'ajustement du modèle. Il est normalement égal ou inférieur à 1 nm. Cette équation a été déterminée pour le cas d'un cisaillement simple. Cependant elle est basée sur des hypothèses proches des conditions réelles [6].

Torres et al. (Eq.2.46) supposent que la collision entre deux agrégats conduit à un agrégat si l'addition des deux rayons hydrodynamiques n'est pas supérieure à une certaine valeur. Pour les gros agrégats, la force de cisaillement qui peut les séparer doit être supérieure aux forces de liaison. Ceci est équivalent au calcul des tailles des agrégats sous conditions de cisaillement pour lesquelles l'efficacité de collision est nulle. Cette approximation a été utilisée par Brakalov (1987) [29] dans des conditions turbulentes. Les prévisions de ce modèle sont en accord avec les mesures des agrégats d'hydroxydes métalliques [6].

Les observations expérimentales de Glasgow et Liu (1991) [30] montrent que la brisure des floccs est un phénomène complexe avec une fragmentation à grande échelle, mais en parallèle se produit aussi une érosion continue de la surface qui donne naissance à de petits fragments [6].

Jusqu'à présent, les progrès sur l'étude de la brisure ne sont pas satisfaisants parce qu'il est difficile d'étudier expérimentalement ce phénomène. Cela vient du fait qu'il n'y a pas non plus de réelle définition de la cohésion d'un agrégat [6].

La cohésion d'un agrégat dépend des forces attractives entre les particules et du nombre de contacts entre les particules. Ce dernier dépend de la masse volumique de l'agrégat qui détermine le nombre de coordination des particules. À cause de la nature fractale des agrégats, une augmentation de la taille signifie une diminution en masse volumique et un nombre réduit de contacts particule-particule par unité de volume de l'agrégat [6].

La force de brisure ou de désagrégation augmente avec la taille jusqu'à une taille limite. Le même nombre de particules primaires dans un agrégat plus compact et plus petit conduit à des agrégats plus résistants au cisaillement que dans le cas d'un agrégat de masse volumique inférieure [6].

L'inclusion de la brisure des agrégats dans la modélisation des processus d'agrégation nécessite normalement la définition d'une taille limite dans des conditions spécifiques. Les agrégats avec une taille supérieure à celle-ci sont supposés se briser en deux agrégats ou plus. La forme de ces agrégats influence fortement la distribution des tailles [6].

2.6. Modèle d'agglomération par consolidation

Supposons qu'il y ait une collision entre deux particules de tailles L_i et $L_j \leq L_i$ qui donne lieu à un agrégat labile intermédiaire. Après la collision, l'intermédiaire peut, soit se briser, soit se consolider de façon irréversible en un agglomérat (Figure 2.6).

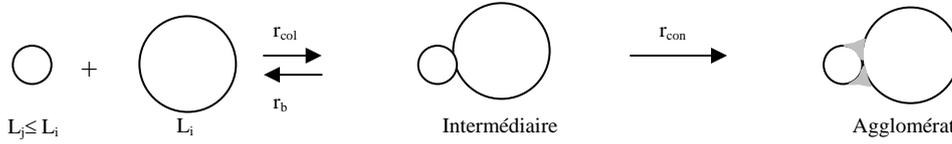


Figure 2.6 – Représentation schématique du processus d'agglomération de deux particules.

La probabilité de consolidation est dépendante de la taille des deux particules, de la force de cohésion mais aussi de la force hydrodynamique exercée sur l'agrégat en consolidation. Cette agglomération binaire a été décrite par un modèle de croissance et un modèle de cisaillement hydrodynamique (Mumtaz, 1997) [31].

Le modèle de "croissance" inclut le transport des ions par diffusion du soluté depuis le sein de la solution vers le point de contact entre les particules et la consolidation. La réduction de la sursaturation pendant le temps de synthèse est due à la croissance cristalline et à la formation des ponts cristallins entre les particules. Le modèle hydrodynamique est basé sur la force de cisaillement qui agit sur le pont créé entre les deux particules.

L'intermédiaire instable ne s'accumule pas : la vitesse de collision est donc égale à la somme des vitesses de brisure et de consolidation, Eq.2.47 [32].

$$r_{col} = r_b + r_{con} \quad (2.47)$$

Les vitesses de consolidation et de brisure sont proportionnelles à la concentration de l'intermédiaire C_{int} [32].

$$r_{con} = k_{con} C_{int} \quad (2.48)$$

$$r_b = k_b C_{int} \quad (2.49)$$

L'expression de la vitesse d'agglomération globale est donnée par l'Eq.2.50 où η est l'efficacité d'agglomération, qui est définie par les constantes de vitesse de brisure et de consolidation ou par leurs inverses, les temps caractéristiques de cristallisation t_{cr} et de brisure t_b (Eq.2.51) [33].

$$r_a = r_{con} = \eta r_{col} \quad (2.50)$$

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{k_b}{k_{con}}} = \frac{1}{1 + \frac{t_{cr}}{t_b}} \quad (2.51)$$

Le temps de consolidation correspond à un temps de cristallisation car le processus de cristallisation correspond au processus de construction du pont entre les deux particules agrégées comme cela a été décrit par David et al [33].

En admettant que la consolidation se passe entre deux particules sphériques et que le pont a une géométrie cylindrique, le temps de cristallisation sera le rapport entre la masse du pont cristallin et le débit massique de soluté de la solution vers le pont F_M ; Eq.2.52 où ρ_c est la masse volumique du cristal et V_p le volume du pont [24,34,35].

$$t_{cr} = \frac{\rho_c V_p}{F_M} \quad (2.52)$$

Le débit massique est dépendant de la vitesse de croissance cristalline G [34] comprise entre 10^{-11} et 10^{-6} m.s⁻¹ et de s la surface externe du pont, Eq.2.53 [24,34,35].

$$F_M = \rho_c s G \quad (2.53)$$

L'expression finale du temps de cristallisation, Eq.2.54 est définie en fonction des tailles des particules-mères, de la vitesse de croissance et d'une fonction de Marchal $f_M(L_j, L_i)$ pour tenir compte du facteur géométrique de formes des particules. Ce facteur varie très peu en fonction des valeurs de L_i et L_j et peut être considéré égal à une valeur constante comprise entre 10,5 et 12 [33]. La taille L_j est la taille de la plus petite des deux particules.

$$t_{cr} = \frac{L_j f_M(L_j, L_j)}{G} \quad (2.54)$$

L'efficacité d'agglomération est par conséquent (Eq.2.55) [36] qui fait intervenir la constante de vitesse de croissance G_0 , la sursaturation σ , et l'ordre de croissance cristalline k_g (vitesse de croissance cristalline $G = G_0 \sigma^{k_g}$). Les valeurs G_0 et k_g , peuvent être obtenues expérimentalement ou trouvées dans la littérature en fonction du produit étudié [37].

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{L_j f_M(L_j, L_j)}{G t_b}} \quad (2.55)$$

Le temps caractéristique de brisure est défini par l'Eq.2.56 où σ^* est la dureté apparente du solide, L_c une taille représentative du contact entre particules (Figure 2.7), ε la puissance dissipée et X un paramètre ayant la dimension d'une taille [34].

$$t_b = \frac{\sigma^* L_c}{X \varepsilon \rho_{susp}} \quad (2.56)$$

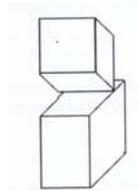


Figure 2.7 – Ligne de contact entre deux agrégats [35].

L'efficacité d'agglomération globale a été récemment donnée par Liew et al. [35] Eq.2.57 où A_l est une constante donnée par l'Eq.2.58 [34,35].

$$\eta_{jij} = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon \rho_{susp} L_j X}{A_l G}} \quad (2.57)$$

$$A_i = \frac{\sigma^* L_c}{f_M} \quad (2.58)$$

La nomenclature utilisée par la suite sera k le régime de collision entre deux particules et k' le régime auquel l'agrégat résultant sera exposé. Si les particules élémentaires et l'agrégat sont dans le même régime, les valeurs de k et k' sont donc identiques. k et k' peuvent prendre des valeurs b (régime Brownien) ou l (régime de cisaillement laminaire).

La collision d'une particule relevant du régime *Brownien* avec une autre relevant du régime laminaire forme un agrégat intermédiaire en régime laminaire, $k'=l$, où la particule la plus petite est protégée par la liaison à la plus grande [32].