# • Chapitre 3 : Matériel et Méthodes

# Contenu

1	Intr	oduction	. 66
2	Orig	gine de la boue résiduaire urbaine utilisée	. 67
	2.1.	Prélèvement des boues	. 67
	2.2.	Préparations des boues	. 68
	2.2.	1. Boues concentrées	. 68
	2.2.2	2. Boues diluées	. 70
	2.2.	3. Boues traitées thermiquement	. 70
3	Tec	hniques de caractérisation rhéologique	. 71
	3.1.	Rhéomètre rotatif conventionnel	. 71
	3.2. déshyc	Rhéomètre de poudres et description de la procédure de caractérisation des boues lratées à consistance granulaire	. 73
4	Car	actérisation des boues pâteuses/plastiques	. 75
	4.1. calcule	Description de la procédure expérimentale pour déterminer la surface réellement cisaillée er les caractéristiques rhéologiques intrinsèques-Article 1	et . 75
	4.2.	Résumé	. 90
5	Pro	cédure expérimentale pour caractériser les boues pâteuses à hautes températures	. 91
	5.1. rhéolog	Description de la procédure pour contrôler l'évaporation de l'eau lors des mesures giques à haute température-Article 2	. 91
	5.2.	Résumé	104
6	Con	clusion du chapitre	105
7	Réf	érences	106

## **Origine de la boue résiduaire urbaine utilisée** 2.1. Prélèvement des boues

La boue utilisée dans ces travaux est issue de la station d'épuration (STEP) d'Albi-Madeleine (mise en service en juillet 2010). La STEP d'Albi-Madeleine reçoit l'ensemble des eaux usées de 8 communes, y compris les matières de vidange, les graisses et les produits de curage. Les filières sont dimensionnées pour un débit de pointe hydraulique de 1800 m<sup>3</sup>/h.

Les effluents subissent tout d'abord un prétraitement : le dégrillage, le dessablage et le dégraissage. L'effluent prétraité entre ensuite dans les bassins d'aération prolongée pour un traitement biologique. Un traitement tertiaire physico-chimique permet ensuite d'éliminer le phosphore et l'azote. La clarification permet de séparer l'eau traitée de la biomasse, appelée «boues activées». L'eau épurée rejoint le Tarn, une partie de la boue décantée est réinjectée dans le bassin d'aération pour maintenir la population bactérienne nécessaire au traitement, et la partie en excès est extraite et dirigée vers la filière de traitement des boues. Les boues issues du bassin de clarification sont floculées (à l'aide d'un polymère) puis envoyées sur les tables d'égouttage, où la siccité augmente de 0,6 à 6 %. Ensuite, les boues sont dirigées vers le méthaniseur où elles sont codigérées avec les graisses en condition mésophile. La matière organique est dégradée à une température de 37-38°C en l'absence d'oxygène. La digestion permet de réduire la teneur en matières organiques est réduite de l'ordre de 30 % et génère la production de biogaz (majoritairement du méthane), qui sert principalement au maintien en température du digesteur. Les boues digérées sont ensuite à nouveau floculées (avec un second agent floculant) puis centrifugées.

Les boues sont prélevées en sortie de la centrifugeuse (Figure 1). Leur siccité est d'environ 20 % et leur teneur en matières organiques de 63 %.



Figure 1 : Photographie d'une boue déshydratée d'environ 20 % de siccité, prélevée en sortie de centrifugeuse.

La siccité est déterminée par séchage en étuve à 105°C d'une masse de boue humide  $m_t$  (masse totale) jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $m_s$  (masse de la phase solide), conformément à la norme NF EN 12880. La siccité est égale au rapport entre la masse de la phase solide  $m_s$  et la masse totale  $m_t$ :

$$Si = \frac{m_s}{m_t} \cdot 100$$
 Équation 1

La teneur en matières organiques MO est déterminée à partir d'un test de perte au feu. La masse en matières minérales  $m_{550}$  est obtenue en plaçant une masse en matières sèches  $m_s$  dans un four à 550°C pendant 2 h.  $m_{550}$  est la masse restante, pesée après refroidissement. La teneur en matières organiques s'exprime alors selon l'Equation 2 :

$$MO = \frac{m_o}{m_s} \cdot 100 = \frac{m_s - m_{550}}{m_s} \cdot 100$$
 Équation 2

#### 2.2. Préparations des boues

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux effets de la siccité et de la température sur les propriétés des boues étudiées. Pour étudier l'influence de ces paramètres, différents pré-traitements ont dû être appliqués aux boues. En particulier, pour disposer d'une plus large gamme de siccité, il a été décidé de mettre en œuvre des étapes de dilution ou de concentration. Dans cette partie, nous allons donc décrire les différents dispositifs et protocoles utilisés afin de préparer les échantillons de boues qui seront ensuite caractérisés.

#### 2.2.1. Boues concentrées

Une série d'échantillons de boues est préparée par centrifugation (Avanti J 30 i, Beckman Coulter, Indianapolis USA) au laboratoire (Figure 2). La vitesse maximale de rotation est de 30000 tr/min, ce qui correspond à une accélération de 110500 g. La capacité maximale de traitement peut atteindre 400 ml (soit 8 tubes de 50 ml). Le système de réfrigération permet de maintenir la température de la boue à une valeur imposée constante à 20°C.

Les boues sont centrifugées pendant différentes durées (de 0 à 30 h) à la vitesse maximale de rotation à température ambiante, pour couvrir une plage de siccité allant de 20 à 44,2 %.



Figure 2 : Centrifugeuse Beckman Coulter Aventi J 30 i avec un échantillon concentré.

Pour certains essais, notamment ceux visant à contrôler l'évaporation, de plus grandes quantités de boues étaient nécessaires.Une cellule de compression d'une capacité d'un kilogramme de boue environ, a alors été utilisée (Figure 3). Cette cellule est insérée dans une presse hydraulique (Carver USA), permettant d'appliquer sur l'échantillon une pression maximale de 50 bars.

Les boues sont filtrées pendant 48 et 72 h, à une pression de 30 bars. La température du laboratoire, et donc de la boue, est maintenue à 20°C.



Figure 3 : Cellule de filtration/compression et exemple de gâteau obtenu après 48 h de pressage.

La centrifugation et la compression sont des techniques de déshydratation mécanique, qui permettent d'obtenir des boues pâteuses de plus en plus concentrées, mais elles ne permettent pas d'atteindre des siccités supérieures à la limite de plasticité (environ 43 % pour nos échantillons selon la limite d'Atterberg). Donc, afin d'obtenir une boue déshydratée à consistance granulaire (Figure 4), une masse de la boue centrifugée est étalée sur la paillasse

du laboratoire et laissée sécher à température ambiante pendant 4 à 8 h. La boue déshydratée est ensuite homogénéisée à la main.



Figure 4 : Boue résiduaire déshydratée à consistance granulaire.

### 2.2.2. Boues diluées

Une série de boues à faibles siccités est également préparée à partir de la boue initiale par addition d'eau déminéralisée. Pour ce faire, des échantillons de 50 g de la boue initiale sont introduits dans des flacons de 100 ml. La quantité d'eau déminéralisée à ajouter pour obtenir une siccité finale donnée est calculée à partir d'un simple bilan de matière.

Les échantillons obtenus sont ensuite doucement malaxés à l'aide d'une spatule afin d'obtenir un mélange homogène.

Les boues préparées par concentration et dilution sont stockées à 4°C pendant au moins 10 h pour assurer la reproductibilité des mesures.

Moyennant ces pré-traitements, l'impact de la concentration peut être étudiée sur une large plage de siccité, allant de 2 à 48 %, afin d'identifier la transition entre les régimes visqueux et frictionnel et donc de mieux comprendre le comportement des boues lors du processus de séchage.

## 2.2.3. Boues traitées thermiquement

Plusieurs auteurs ont montré que la solubilisation de la matière organique (de la phase solide à la phase liquide) à haute température modifiait de manière irréversible la structure de la boue et donc sa rhéologie [1–4]. La durée et la température du traitement thermique sont les facteurs dominants qui influencent le phénomène de la solubilisation et donc la valeur des paramètres rhéologiques. La solubilisation de la matière organique se stabilise en 30 à 60 minutes à des températures supérieures à 100°C [5,6] mais un traitement de quelques heures à quelques jours est nécessaire à des températures inférieures à 100°C [6–8]. Pour des

échantillons de boues résiduaires déshydratées ayant des siccités allant de 14 à 18 % et des teneurs en matière organique entre 54 et 70 % (de matières sèches), Zhang et al. [6] et Xue et al. [8] ont montré que la solubilisation de la matière organique augmente en fonction du temps mais tend vers un état stable après 24 h de traitement thermique pour des températures comprise entre 60 et 90°C.

Comme nous le montrons plus tard, les mesures à hautes températures seront limitées à 80°C. Ainsi, pour éviter le problème de solubilisation de la matière organique lors des tests rhéologiques à hautes températures, les échantillons sont prétraités thermiquement à 90°C pendant au moins 24 h avant les mesures. Donc, ces conditions pourraient permetre d'éviter/réduire l'impact due à la solubilisation de la température pendant les mesures rhéologiques à des températures inférieures à 80°C.

Le protocole est le suivant :

Une masse de 400 g de boue est introduite dans une boite en verre étanche. La boite est ensuite mise dans une étuve à 90°C pendant 24 h. Les boues traitées thermiquement sont laissées refroidir à température ambiante pour assurer la reproductibilité des mesures.

Le traitement thermique est mis en œuvre uniquement pour les essais en température réalisés avec les gâteaux de boues provenant de la cellule de filtration/compression.

Les différentes siccités et teneurs en matières organique sont déterminées avant et après le traitement thermique pour vérifier que ce traitement ne modifie pas ces deux paramètres.

#### 3 Techniques de caractérisation rhéologique

Le choix des techniques de caractérisation rhéologique s'est porté sur un rhéomètre rotatif conventionnel pour caractériser les boues de consistance pâteuse et un rhéomètre de poudres pour les boues déshydratées à consistance granulaire. Les deux principaux critères de choix ont été la disponibilité commerciale de ces techniques et leur large diffusion dans la plupart des laboratoires de recherche. Nous montrerons par la suite (paragraphes 4.1 et 5.1) comment adapter ces deux techniques pour réaliser les mesures avec précaution.

#### 3.1. Rhéomètre rotatif conventionnel

Un rhéomètre à contrainte imposée (HAAKE RheoStress 600, Thermo Scientific, Allemagne), piloté par le logiciel RheoWin, a été utilisé (Figure 5, à gauche) pour caractériser les boues en dessous de la limite de plasticité (boues pâteuses et liquides). Ce rhéomètre permet la mesure des propriétés du produit en mode permanent ou en mode

dynamique, pour une plage de couple de  $M_{min}=0,1$  à  $M_{max}=200000 \ \mu$ Nm et une fréquence variant de 0,0001 à 100 Hz. La partie supérieure du rhéomètre dispose d'un capteur de force normale permettant de suivre l'évolution de la force normale sur une plage de détection  $F_n=0,02-30$  N. La température est contrôlée via un bain thermostaté alimenté en eau distillée et un système de chauffage électrique Peltier.



Figure 5 : Rhéomètre HAAKE Rheostress RS600 et un échantillon de boue mis en place dans une géométrie plan-plan.

Une géométrie plan-plan est utilisée (Figure 5, à droite). La surface est striée pour éviter le glissement. Le plan supérieur de rayon R est mobile tandis que le plan inférieur, de même rayon, est immobile. Deux rayons sont utilisés, R=10 mm et R=17,5 mm. Le matériau est cisaillé sur toute son épaisseur (h=2 mm).

La contrainte appliquée,  $\tau$ , s'exprime à partir du couple M sur la base de la relation suivante :

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3}$$
 Équation 3

Où R est le rayon des plans parallèles. Pour le même couple de cisaillement M, l'utilisation du petit rayon (R=10 mm) permet d'atteindre des contraintes de cisaillement plus importantes. Par exemple, pour un couple de cisaillement maximal  $M_{max}$ =200000 µNm et un rayon R=10 mm, la contrainte de cisaillement  $\tau_{max}$  vaut 127000 Pa. Par contre, pour le grand diamètre (R=17,5 mm), la contrainte de cisaillement développée par le rhéomètre est beaucoup moins importante  $\tau_{max}$ =24000 Pa. Donc, le petit diamètre sera utile pour les boues très résistantes au cisaillement, autrement dit pour les boues pâteuses les plus concentrées.

La déformation (correspondante à la contrainte appliquée) à la périphérie des plateaux  $\gamma$  se calcule à partir de l'angle de rotation  $\varphi$ :

$$\gamma = \frac{\phi R}{h}$$
Équation 4

Préalablement à tous les tests réalisés, les échantillons positionnés entre les plans parallèles sont soumis à un palier à déformation constante  $\gamma$ =0,3 % pendant 5 minutes, ce qui permet de mettre le matériau dans un état dit « de référence ». Ce précisaillement est systématiquement suivi d'un balayage en contraintes (mode dynamique) correspondant à une réponse en déformation de 0.3 % à 1000 % (Figure 6).



Figure 6 : Méthode de mesure rhéologique en mode dynamique.

Cependant, cette méthode n'est valide que lorsque les boues sont fluides. Lorsque les boues sont pâteuses, elles se fracturent pendant la mesure. Par conséquent, une procédure expérimentale a été développée spécifiquement pour pallier ce problème et accéder à des données rhéologiques intrinsèques.

# 3.2. Rhéomètre de poudres et description de la procédure de caractérisation des boues déshydratées à consistance granulaire

Un rhéomètre de poudres (FT4 Freeman technologie) a été utilisé (Figure 7, à gauche) pour caractériser les boues au-delà de la limite de plasticité (boues déshydratée à consistance granulaire) à température ambiante. La partie supérieure du rhéomètre est munie d'un dispositif qui permet d'appliquer une force normale de consolidation sur le produit sur une plage de 0 à 50 N et de tourner à une vitesse constante (à 18 ou 36°/min) grâce à un couple de cisaillement sur une plage de  $M_{min}=2$  à  $M_{max}=900000 \,\mu$ Nm. Le plan de cisaillement est équipé de palettes pour éviter le glissement et est connecté à la partie supérieure du rhéomètre grâce à un piston se déplaçant verticalement.

Les tests expérimentaux sont effectués en cisaillement quasi-statique. Les essais de cisaillement sont réalisés dans une cellule cylindrique en verre de diamètre=25 mm et de hauteur=10 mm (Figure 7, au milieu). Le choix de cette cellule s'est porté sur le fait qu'elle ne nécessite qu'un faible volume de boue d'environ 5 ml (Figure 7, à droite).



Figure 7 : Rhéomètre FT4 (à gauche), la cellule de cisaillement utilisée (milieu) et photographie de la cellule cylindrique remplie d'une boue déshydratée à consistance granulaire (à droite).

Les tests sont réalisés en essai de cisaillement (détaillé dans le chapitre bibliographique) qui consiste à appliquer sur l'échantillon une pre-consolidation. Cette étape est nécessaire pour préparer les échantillons de la même manière et, par conséquent, pour obtenir des résultats reproductibles. La pré-consolidation est ensuite supprimée et une consolidation, inférieure à la pré-consolidation, est appliquée. Ensuite l'échantillon est soumis à une vitesse constante de rotation. La contrainte de cisaillement qui permet de garder une vitesse constante, augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une contrainte de cisaillement maximale. Cette contrainte caractérise les conditions à l'origine de l'écoulement du matériau granulaire. La rotation est alors annulée, la consolidation est supprimée et l'échantillon est remplacé pour pouvoir continuer les mesures. Cette procédure est ensuite répétée à différentes consolidations en dessous de la pré-consolidation.

Les différents couples de contraintes de cisaillement maximale/contraintes de consolidation permet de constituer une courbe appelée 'lieu d'écoulement'. Cette courbe caractérise les interactions de frottement et les force de cohésion selon la loi de Coulomb.

#### **Chapitre 3 : Matériel et Méthodes**

#### 4 Caractérisation des boues pâteuses/plastiques

Les propriétés rhéologiques des boues sont requises pour la modélisation hydrodynamique des procédés de déshydratation mécanique et thermique mais leur mesure correcte est souvent difficile à des siccités très élevées. Jusqu'à présent, la plupart des études dans la littérature se sont principalement intéressées à des boues provenant des étapes situées en amont de la déshydratation mécanique, autrement dit à des boues à faibles et moyennes siccités (entre 4 et 16 %). Une attention limitée a été accordée aux boues fortement concentrées, principalement en raison des difficultés rencontrées lors des mesures rhéologiques comme la fracturation de l'échantillon lors des mesures.

L'apparition d'une fracture lors de la mesure réduit significativement la surface cisaillée. Puisque les caractéristiques rhéologiques sont calculées directement par le logiciel fourni avec le rhéomètre, à partir du couple brut, de l'angle de rotation et de la surface théoriquement cisaillée, l'impact de cette fracture doit être corrigé pour obtenir des mesures correctes. Une procédure expérimentale a donc été développée pour pallier ce problème et déterminer avec précision la surface réellement cisaillée. Les propriétés rhéologiques sont ensuite recalculées sur la base de cette surface.

4.1. Description de la procédure expérimentale pour déterminer la surface réellement cisaillée et calculer les caractéristiques rhéologiques intrinsèques-Article 1

Ce travail a fait l'objet d'une publication publiée dans la revue Water Research, sous la référence :

Mouzaoui, M., Baudez, J.C., Sauceau, M., Arlabosse, P. Experimental rheological procedure adapted to pasty dewatered sludge up to 45 % dry matter. Water Res. J., 2018, Vol. 133, 1-7. DOI : <u>10.1016/j.watres.2018.01.006</u>

Le document original est fourni ci-après. Les boues utilisées dans cette partie sont celles préparées par centrifugation.

# Experimental rheological procedure adapted to pasty dewatered sludge up to 45 % dry matter.

M. Mouzaoui<sup>1,2</sup>, J.C. Baudez<sup>1,3\*</sup>, M. Sauceau<sup>2</sup> and P. Arlabosse<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Irstea, UR TSCF, Domaine des Palaquins, F-03150 Montoldre, France.

<sup>2</sup>Université de Toulouse; Mines Albi; CNRS; Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, F-81013 Albi, France. <sup>3</sup>LIST Environmental Research and Innovation Department, 41 rue du Brill, L-4422 Belvaux, Luxembourg. <u>mohamed\_amine.mouzaoui@mines-albi.fr</u>

jean-christophe.baudez@list.lu

#### Abstract

Wastewater sludge are characterized by complex rheological properties, strongly dependent on solids concentration and temperature. These properties are required for process hydrodynamic modelling but their correct measurement is often challenging at high solids concentrations. This is especially true to model the hydrodynamic of dewatered sludge during drying process where solids content (TS) increases with residence time. Indeed, until now, the literature mostly focused on the rheological characterization of sludge at low and moderate TS (between 4 and 8%). Limited attention was paid to pasty and highly concentrated sludge mainly because of the difficulties to carry out the measurements. Results repro- ducibility appeared to be poor and thus may not be always fully representative of the effective material properties. This work demonstrates that reproducible results can be obtained by controlling cracks and fractures which always take place in classical rotational rheometry. In that purpose, a well-controlled experimental procedure has been developed, allowing the exact determination of the surface effec- tively sheared. This surface is calculated by scattering a classical stress sweep with measurements at a reference strain value. The implementation of this procedure allows the correct determination of solid-like characteristics from 20 to 45% TS but also shows that pasty and highly concentrated sludge highlight normal forces caused by dilatancy. Moreover the surface correction appears to be independent of TS in the studied range.

Keywords: Rheology, Pasty sludge, Restructuration, Viscoelasticity, Dilatancy, Fracture.

#### 1. Introduction

Daily human activities generate a large quantity of wastewater. Before being discharged, these effluents have to be treated to minimize health risk and negative impact on the receiving environment. Treatments are carried out in wastewater treatment plant (WWTP) which inevitably generates a hazardous by-product to be eliminated, sludge. In the mid-2000s, the

EU production was around 10 Mt of dry sludge [9] and still increases with the combination of stricter regulation and population growth. Sludge management is a real challenge for municipalities around the world.

Because of landfilling banning and global opposition to land application, the main route for sludge valorisation is currently energy recovery from incineration, pyrolysis or gasification. After the mechanical dewatering step total solid content (TS) is usually ranging from 20 to 30 % [10] but these TS contents are too low for energy valorisation. Indeed, 30-45 % of TS content must be achieved for a specific incineration, 60-90 % of solid content is required for co-incineration with municipal solid wastes, while more than 85 % is expected for pyrolysis and gasification [9,11,12]. Thus thermal drying is required to reach these solid concentration levels [10–16].

However, thermal drying is highly energy-consuming [11,13,17–19] and, because of the difficulties to control the residence time in most agitated dryers, final TS content is often higher than what it is requested for the further thermal valorisation. Thus, process control to not overcome a given solid concentration threshold would save energy and money. This could be done by adjusting the residence time and so by controlling the flow rate which is intimately linked to sludge hydrodynamics and to sludge rheological properties.

Until now the literature mostly focused on the characterization of the rheological behavior of sludges at low (TS<4 %) and moderate (4<TS<17 %) solid concentration [1,3,20–35]. Limited attention was paid on pasty and highly concentrated sludge mainly because of the difficulties to carry out relevant measurements [35–42]. Indeed, as the TS content increases, dominating interactions move from a lubricated regime (indirect contacts) to a frictional regime (direct contact), leading to dilatancy [43–47] and fractures [38,39,48].

First, dilatancy is a common characteristic of granular pastes and concentrated colloidal suspensions. Discovered by Reynolds [49] and detailed by Van Damme et al. [44], dilatancy is described as follows: 'disordered dense packing of hard grains cannot undergo a shear without simultaneously expanding in the direction perpendicular to the shear plane'. In other words, the hard and compact particles are so close to each other that they have to push their neighbours to initiate their motion [43,45], hence the interest of measuring the normal force simultaneously with tangential shear stress.

Second, edge effects taking the form of cracks and fractures occur when highly concentrated sludge is sheared. As a direct consequence, the effective sample contact area decreases [50]

#### **Chapitre 3 : Matériel et Méthodes**

leading to underestimated or unrealistic rheological properties: for example, no reliable steady-state data could be obtained with a highly concentrated tricalcium silicate paste due to fractures [51]. More generally, a comparison between cone partitioned plate (CPP) and parallel plates (PP) geometries on viscous polymers showed that results are only identical below a critical strain [52]. Above this critical strain, CPP and PP geometries did not provide the same results because of fractures occurring with PP geometry. Fractures did not occur with CCP because such geometry allows a uniform shear [53] but it can only be used with materials free of solids.

To avoid these perturbing effects (fractures), research done on highly concentrated sludge [38] only focused on a low deformation range (strain<30 %). For larger deformation, the experimental results were poorly reproducible because of the very likely occurrence of fracture. Thus, (large strain) flow curve determination of a highly concentrated sludge is still an unsolved challenge. But, as flow rates are usually low in dryers [36,54], shear rates are low as well and solid-like properties can be considered as dominant in this range of velocities [55]. In consequence, the evolution of rheological properties during drying could be reasonably assumed to be similar to solid-like properties which can be accurately determined with adapted precautions.

In this work, a specific procedure has been developed to systematically take into account edge effects and to allow the investigation of viscoelastic solid-like properties of pasty sludge by using a simple geometry, compatible with any commercial rotational rheometer.

# 2. Material and methods 2.1. Material

Dewatered anaerobically digested sludge was sampled at the outlet of the centrifuge step at the WWTP from Albi city (France). Its initial TS content was 20 % and samples of different TS content ranging from 8 to 45 % have been prepared by lab centrifugation (at 30 000 rpm or 108800 g) for duration from 30 minutes to 24 hours at room temperature or by dilution (with addition of deionised water).

Volatile solid content of total solids (VS) has been determined for several samples to check that centrifuge did not alter sludge composition (Table 1).

Table 1 – Measurement of TS and VS content after centrifugation.

Centrifugation time (h)	0	0.5	1.5	24
TS content (wt. %)	20.6	29.7	34.3	44.2

Chapitre	3:	Matériel	et Méthodes

VS content (wt. % TS)	63.3	63.4	63.6	63.3

Sludge was then stored at 4 °C for at least 24 h to ensure full homogenization.

Biological stability over time of samples was checked after sampling. It was found that sludge can be considered biologically stable for a period of 10 days as rheological characteristics did not evolve during this period of time (Fig. 1). Thus, samples were only considered for 10 days, to ensure reproducible measurements.



Fig. 1 – Biological stability of digested sludge at TS=20 %. The rheological properties remain almost constant for 10 days after sampling.

#### 2.2. Rheological measurements

Rheological measurements were performed with stress-controlled RS600 instrument (HAAKE) piloted by RheoWin software at ambient temperature. Serrated (to avoid wall slip) parallel plate geometries (radius 10 and 17.5 mm) were used with a gap set at 2 mm. Only dynamic mode was used in this work.

For parallel plates, shear stress and shear strain are calculated from the geometric parameters (plates radius and gap) and raw measurements (torque and rotational angle) as follows [56]:

$$\tau_{i} = \frac{2 \cdot M_{i}}{\pi \cdot R(0)^{3}}$$
 Equation 1

$$\gamma_i = \frac{\phi_i \cdot R(0)}{h}$$
 Equation 2

Where  $\tau_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $M_i$ ,  $\phi_i$ , R(0) and h represent the shear stress [Pa], the shear strain [%], the torque [N.m], the rotational angle [rad], the radius of the plates [m] and the gap between the plates [m], respectively. Stress and strain ratio allows the calculation of the complex modulus,  $G_i^*$ :

$$G_i^* = \frac{\tau_i}{\gamma_i} = \frac{2 \cdot h \cdot M_i}{\pi \cdot \phi_i \cdot R(0)^4}$$
 Equation 3

The loss (or viscous) modulus  $G''_i$  and the storage (or elastic) modulus  $G'_i$  are then derived from  $G^*_i$ .  $G''_i$  represents the viscous dissipation or loss of energy, while  $G'_i$  characterizes the energy stored or how well structured the material is.

For different solid concentrations, a stress sweep consisting in successive steps of constant dynamic stress  $\tau_i$  (corresponding to a torque M<sub>i</sub>) of increasing intensity (10 points per decade) has been applied to the sample. A pause is marked between each step. Only one constant dynamic stress at 1 Hz is applied by step. Each constant dynamic stress was preceded (during the pause) by a reference test allowing the correction of edge effects (Fig. 2). Despite the stress-controlled mode, it has been decided to carry out this reference test by applying a constant dynamic rotational angle  $\phi_{ref}$  in the linear viscoelastic range (LVE), where, by definition, stress and strain are proportional (the elastic modulus being constant). But, because edge effects induce a decrease of the effective shear surface, applying a constant reference torque would have driven to an uncontrolled increase of the stress and so of the strain, potentially out of the LVE range. So, by applying this constant dynamic rotational angle, edge effects drive to a decrease of the corresponding stress ensuring to remain in the LVE range. An initial dynamic rotational angle of 0.6 mrad (corresponding to a reference strain  $\gamma_{ref}$  of 0.3 % without edge effects) has been found to be in the LVE range with the 10 mm plate. Only one constant dynamic rotational angle (0.6 mrad) at 1 Hz is applied by reference test.



Experimental time

Fig. 2 – Experimental procedure allowing to recalculate the effective really sheared radius.

This reference rotational angle  $\phi_{ref}$  has also been considered to evaluate the restructuration kinetics of sludge by applying a constant dynamic strain over time and measuring the evolution of rheological characteristics (1 measurement every 10 seconds). Because a strain of 0.3 % is found to be in the LVE range, the number of measurement applied does not matter.

This step will help at defining the appropriate time of rest needed to neglect restructuration effects during the experimental procedure which allows recalculating the effective really sheared radius.

Tests have been made in triplicate to evaluate the reproducibility.

Normal force was recorded in parallel with shear characteristics.

## 3. Results and discussion

#### 3.1. Restructuration

When submitted to a constant strain in the linear viscoelastic regime, the loss tangent slowly but continuously decreases (Fig. 3), indicating a restructuration is occurring and the material is becoming more and more solid [57].



Fig. 3 – Evolution of loss tangent as function of time under a constant strain for sludge at TS=20 %.

To ensure restructuration effects will not impact results during measurements (stress sweep measurements scattered with the reference rotational angle), it has been decided to apply a preliminary constant dynamic strain plateau at 0.3 % (the reference strain  $\gamma_{ref}$ ) for 300 s. Beyond this time, restructuration only evolved by 2 % in 20 minutes, which is considered as negligible regarding the signal intensity.

#### **3.2. Stress sweep measurements**

As the stress increases, a fracture appears on the edges above a critical strain and progressively spreads to the whole volume (Fig. 4). Because rheological characteristics are calculated by the rheometer software from raw torque and rotational angle on the basis of a full sheared surface, the impact of this fracture has to be corrected.



Fig 4 – Visualization of the edge fracture sheared between parallel plates during stress sweep experiment (at TS=20 %).

This correction implies to exactly know for each level of stress (or torque) the real surface which is effectively sheared (Fig. 5). This can be done by considering the complex modulus G\* in the LVE range, which is by definition constant, assuming the inner-structure of sludge has not been impacted by the applied shear. To ensure this assumption remains valid during our experiments, the largest strain (to be corrected) has been limited to 200 %, corresponding to a rotational angle of 400 mrad with the 10 mm plate.



Fig. 5 – Picture of the surface really sheared (S= $\pi$ . R(i)<sup>2</sup>) between parallel plates at the end of the stress sweep (3000 % of strain). R(0) is the initial radius.

Thus, the effective radius can be recalculated with the following procedure. First, the reference strain  $\gamma_{ref}$  is given by equation 4:

$$\gamma_{\text{ref}} = \frac{\phi_{\text{ref}} \cdot R(0)}{h}$$
Equation 4

R(0) is the initial radius of sample (m), which is equal to the plate one, and  $\phi_{ref}$  is the constant reference rotational angle (0.6mrad).

Taking into account progressive edge effects, applying  $\phi_{ref}$  drives to a shear stress equal to:

$$\tau_{\text{ref}}(i) = \frac{2 \cdot M_{\text{ref}}(i)}{\pi \cdot R(i)^3}$$
 Equation 5

At the beginning, before the fracture has appeared, the measured torque is equal to  $M_{ref}(0)$  and the complex modulus  $G_{ref}^*(0)$  in this reference state (corresponding to R(0)) is thus:

$$G_{ref}^{*}(0) = \frac{\tau_{ref}(0)}{\gamma_{ref}} = \frac{2 \cdot h \cdot M_{ref}(0)}{\pi \cdot \phi_{ref} \cdot R(0)^4}$$
Equation 6

Where R(i) corresponds to the effectively sheared radius and  $M_{ref}(i)$  the effective torque when the reference rotational angle is applied.

Complex modulus at the reference rotational angle is then defined by the following equation:

$$G_{ref}^{*}(i) = \frac{\tau_{ref}(i)}{\gamma_{ref}} = \frac{2 \cdot h \cdot M_{ref}(i)}{\pi \cdot \phi_{ref} \cdot R(i)^4}$$
Equation 7

Assuming the inner-sludge structure is not impacted at these low levels of deformation, the complex modulus can be considered constant at the reference state before and after the fracture. Then it comes:

$$G_{ref}^*(i) = G_{ref}^*(0)$$
 Equation 8

Where  $G_{ref}^{*}(0)$  represents the initial (before the fracture) complex modulus at R(i) = R(0).

Combining Equation 7 and Equation 8, it comes:

$$\frac{M_{ref}(i)}{R(i)^4} = \frac{M_{ref}(0)}{R(0)^4}$$
Equation 9

And so:

$$R(i) = R(0) \cdot \sqrt[4]{\frac{M_{ref}(i)}{M_{ref}(0)}}$$
Equation 10

Then the radius really sheared obtained from each reference state allows correcting the stress (and the corresponding strain) as shown on fig. 6.



Fig. 6 – How the corrected radius from each reference rotational state is used to correct the rheological parameters.

Table 2 – Example of raw data at some reference states. Initial radius is R(0)=10mm.

Applied measurements	$M\left(\mu Nm\right)$	φ (mrad)	δ (°)
Initial Ref. rotational angle (0)	285	0.6	8.5
Ref. rotational angle (i-1)	249	0.6	8.5
Constant stress $\tau_{i-1}$	6297	42	18.3
Ref. rotational angle (i)	217	0.6	8.5
Constant stress $\tau_i$	9468	154	31.0

The table 2 shows an example of raw data obtained with a 10 mm plate. Using equation 10, the radius really sheared can be calculated at the reference state (i) as follows:

$$R(i) = 10 \cdot \sqrt[4]{\frac{217}{285}} = 9.34 \text{ mm}$$
 Equation 11

Then, stress and strain can be corrected using this radius R(i).

$$\tau_{i} = \frac{2 \cdot M_{i}}{\pi \cdot R(i)^{3}} = \frac{2 \cdot 9468 \cdot 10^{-6}}{\pi \cdot (9.34 \cdot 10^{-3})^{3}} = 7400 \text{ Pa}$$
 Equation 12

$$\gamma_{i} = \frac{\phi_{i} \cdot R(i)}{h} = \frac{154 \cdot 10^{-3} \cdot 9.34}{2} = 72 \%$$
 Equation 13

Finally, these intrinsic stress and strain allow calculating the corrected complex modulus:

$$G_i^* = \frac{\tau_i}{\gamma_i} = \frac{7400}{0.72} = 10280 \text{ Pa}$$
 Equation 14

Then, from the corrected complex modulus  $G^*$  and the loss angle  $\delta$  (table 2), which is not impacted by the surface correction, the effective value of the loss modulus G' and the storage modulus G' can be determined as follow [58]:

$$G'_{i} = G_{i}^{*} \cdot \cos \delta_{i} = 10280 \cdot \cos(31^{\circ}) = 8840 Pa$$
 Equation 15  
 $G''_{i} = G_{i}^{*} \cdot \sin \delta_{i} = 10280 \cdot \sin(31^{\circ}) = 5300 Pa$  Equation 16

The evolution of the surface really sheared  $S(i) = \pi \cdot R(i)^2$  as function of strain during measurements evidenced two regions separated by a critical strain  $\gamma_c$  (Fig. 7) above which the surface really sheared is no more equal to the initial one indicating that fractures occur. It first starts to decrease slightly as the strain increases, then, a strong decrease is observed.



Fig. 7 – Evolution of the surface ratio during obtained by the experimental procedure for the sludge at TS=20 %.  $(S(0) = \pi \cdot R(0)^2$  is the initial surface).

Evolutions of elastic and viscous moduli as a function of the strain with and without the surface correction are displayed in Fig. 8. The global shape of G' and G'' does not change but the corrected values differ from the uncorrected ones up to 40 % (Table 3 and Fig. 8).

Table 3 - Evolution between corrected and uncorrected data (corrected/uncorrected) at different strains.

γ (%)	S(i)/S(0)	$\tau_i/\tau_i$	$\mathbf{G}_{\mathbf{i}}^{*}/\mathbf{G}_{\mathbf{i}}^{*}$
3	0.99	1.01	1.02
15	0.94	1.10	1.13
150	0.84	1.30	1.42



Fig. 8 – Evolution of storage ( $\circ$ ) and loss ( $\Delta$ ) moduli during rheological measurements with (- - ) and without (—) surface correction for the sludge at TS=20 %.

Corrected data showed that G' starts to become strain-dependent above 0.5 % before sharply decreasing above 10-15 % while G' remains almost strain-independent in this range. Then, at higher strain, moduli decrease together until a crossover point at around 160 %.

Normal force measurement and corrected surface allow the calculation of the normal stress defined by  $\sigma$ =Fn/S [Pa] which clearly highlights specific regions (Fig. 9) with 3 distinct zones: a decrease below the critical strain  $\gamma_c$ , then a sudden increase before an abrupt fall at  $\gamma_f$  corresponding to the decrease of G<sup>''</sup>. The sudden jump is typical of dilatancy in granular media [51].



Fig. 9 – Evolution of the normal stress during rheological measurements with (- -) and without (-) surface correction for the sludge at TS=20 %.

The onset of dilatancy corresponds closely to the critical strain. Indeed, particles cannot move independently from each other and they need to push their neighbors. It results in a movement

in the direction perpendicular to the shear plane [44] leading to an increase of the normal stress.

Then, normal stress abruptly decreases in parallel with G'', above  $\gamma_f$ . Thus it can be assumed that the decrease of the normal stress results from viscous-like dissipation which takes place in the material: the structure dissipates its internal energy through fractures.

Finally, at higher strain, moduli decrease together until a crossover point at a strain around 160 %, marking the transition from a viscoelastic solid characteristic to a viscoelastic liquid property [35]. Beyond the crossover point, G'' becomes higher than G' as the strain increases, reflecting the now essentially viscous nature of the medium as noticed by Mansoutre et al. [51].

#### 3.3. TS content impact on surface correction

Fracture intensity depends on TS (Fig. 10). As long as TS is low (14 % in our case), when measuring tools are moved away, the surface profile looks like a cone reflecting that the surface was fully sheared (no fracture). Then, for TS higher than 14 %, the surface profile displays concentric circles and a plane surface in the centre, reflecting the existence of fracture.



Fig. 10 – Surface profile of sludge between parallel plates at the end of experiments.

Interestingly, as soon as fracture is occurring, whatever the TS (ranging from 14 to 45 %), the surface correction curves are superimposed (Fig. 11), indicating the same phenomena – but probably at different intensities – occurs [55].



Fig. 11 –The evolution of the surface ratio during the experimental procedure of correction of sludge is similar for all the tested concentrations (14 < TS < 44 %) (S(0): the initial surface).

The existence of a single curve for the surface-correction means that, in this range of TS, a single surface-correction curve could be sufficient to obtain intrinsic characteristics for any other TS.

This procedure allows to accurately determine the rheological viscoelastic solid-like characteristics of highly dewatered sludge. The door is thus open to define how these (correctly measured) parameters evolve with solid concentration and temperature as it is the case in dryers.

The evolution of these parameters will allow the definition of a kinetic function regarding temperature and concentration changes during drying process. Thus, knowing the rheological properties of sludge at the inlet and its kinetics, the residence time can be evaluated and adapted to control the final solid concentration which will correspond, for a single sludge, to a given elastic modulus.

#### 4. Conclusion

Literature has shown that rheological measurements of pasty sludge are limited to low strains and may require complex configurations (which are not accessible for any commercial rheometer) because of uncontrolled effects such as cracks and fractures.

This work demonstrates how cracks and fractures in rotational rheometry can be successfully controlled in order to obtain intrinsic rheological parameters, using a simple geometry, compatible with any commercial rotational rheometer. The experimental procedure is based on a sheared surface correction. This correction is determined in real time by scattering a classical stress sweep with measurements at a reference strain value. It is also shown that the

88

#### **Chapitre 3 : Matériel et Méthodes**

surface correction is independent of the total solids content (TS) in the studied range (14-45%), resulting in a single correction curve. Moreover, the implementation of this procedure showed that pasty and highly concentrated sludges present similarities with granular material (dilatancy or jamming).

The overall results of this research pave the road of a more complete modelling of the hydrodynamic behavior of sludge during drying processes. Indeed, the knowledge of the sludge rheological properties on a wide range of TS allows a better understanding of the flow evolution all along the dryer. This will drive to a better control of the residence time and thus the final solid content.

Future works will be however needed to better understand and potentially to model the transition from lubrificated to frictional regimes, and how the frictional contribution can impact the rheological parameters.