



HAL
open science

Étude de l'élaboration en continu d'émulsions de bitume [i.e.bitume] à taille de gouttes maîtrisée à l'aide de mélangeurs statiques

Edward Julián Arenas Calderon

► **To cite this version:**

Edward Julián Arenas Calderon. Étude de l'élaboration en continu d'émulsions de bitume [i.e.bitume] à taille de gouttes maîtrisée à l'aide de mélangeurs statiques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0050 . tel-01750758

HAL Id: tel-01750758

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750758>

Submitted on 24 Jun 2019

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie RP2E

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de :
Docteur de L'université de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Edward Julián ARENAS CALDERON

Etude de l'Elaboration en Continu d'Emulsions de Bitime à Taille de Gouttes Maîtrisée à l'Aide de Mélangeurs Statiques

Soutenue publiquement le 18 juin 2014

Composition du jury :

Éric FAVRE
Dominique DELLA VALLE
Éric TYRODE

LRGP – Université de Lorraine
ONIRIS, Nantes
KTH Royal Institute of Technology

Président
Rapporteur
Rapporteur

Lionel CHOPLIN
Véronique SADTLER
Jean Pascal PLANCHE

LRGP – Université de Lorraine
LRGP– Université de Lorraine
Western Research Institute

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Examinateur

Frédéric DELFOSSE
Michel MAZE

EUROVIA Management
EUROVIA Management

Invité
Invité

A Lucy et à Roque

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une coopération entre la société Eurovia et le Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés (Equipe GEMICO) avec la collaboration de l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie.

Je souhaite exprimer ma plus grande gratitude au Professeur *Lionel Choplin* qui, depuis notre première rencontre à Bucaramanga (Colombie), m'a donné l'opportunité de construire mon projet professionnel. Il a non seulement dirigé mes travaux de recherche mais a également su me donner de bons conseils jusqu'au dernier jour de rédaction du présent manuscrit.

Mes co-encadrants *Véronique Sadtler* et *Philippe Marchal* m'ont apporté des éléments clés pour l'aboutissement de ce travail. Merci Véronique d'avoir toujours apporté un regard critique, merci Philippe pour ton optimisme. Un grand merci à vous deux pour votre amitié et votre soutien dans les moments difficiles.

Je remercie *Dominique Della Valle* (ONIRIS, Nantes) et à *Eric Tyrode* (KTH Royal Institute of Technology) d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également *Eric Favre* (LRGP-Université de Lorraine) qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Coté Eurovia, le soutien a été tout aussi précieux. Je commence par remercier *Frédéric Delfosse* de m'avoir intégré dans son équipe de travail. Merci d'avoir été plus qu'un encadrant industriel, un leader qui m'a permis de ne jamais perdre de vue les enjeux et l'importance de ce travail. Merci Fred aussi pour ton amitié et de m'avoir permis de connaître ta formidable famille. Je tiens à remercier Monsieur *Michel Mazé*, qui est à l'origine de ce projet et qui a eu la vision d'intégrer les mélangeurs statiques dans l'industrie des émulsions de bitume. Merci de m'avoir accueilli au sein du CRM en qualité de directeur de cet établissement et d'avoir continué à encadrer mon travail lorsque vous avez pris vos fonctions de directeur scientifique. Je remercie énormément *Emmanuel Chevalier*, sans qui ce travail n'aurait pas été réalisable, merci co-équipier d'avoir toujours donné le maximum et d'avoir vécu avec moi cette thèse au jour le jour, merci pour les innombrables idées que tu as pu apporter, toujours les unes meilleures que les autres, merci également de m'avoir tant appris pour la vie quotidienne. Je tiens également à remercier Monsieur *Ivan Drouadaine* et Monsieur *Michel Ducasse* qui en qualité de directeur du CRM et directeur de la recherche d'Eurovia respectivement, m'ont apporté tous les moyens techniques et financières m'ayant donné la liberté de réaliser mon travail dans les meilleures conditions possibles.

Un énorme merci à Laura Bonaventure qui a partagé de très près avec moi la tension qui représente la réalisation d'une thèse dans le milieu industriel, merci pour ton soutien, tes encouragements et ta bonne humeur.

Un grand merci à tous l'équipe technique de la section Technologie à Froid du CRM, composée de *Marie Laure Pierre*, *Remy Teixeira* et *Pierre Jean Mercier*, qui m'ont intégré et ont été toujours disponibles pour les conseils ou encore la réalisation des essais.

Au CRM, je remercie également *Hervé Raffegau* qui s'est montré toujours disponible quand j'ai eu besoin de faire réaliser chacune des pièces diverses et variées nécessaires à l'aménagement de mon pilote. Merci également Hervé pour tes innombrables conseils.

Je souhaite exprimer mes remerciements à *Quentin Branger* de m'avoir prêté main forte grâce à la réalisation des essais pendant son stage.

Au GEMICO je souhaite remercier *Hervé Simonaire* pour la mise au point des essais et *Josiane Moras* qui m'a facilité toutes les démarches diverses et variées de la vie en France. Merci Josiane d'avoir été présente quand j'ai été à la limite de devenir un sans-papiers, et d'avoir su éviter qu'une telle chose arrive.

Un énorme merci à tous les amis et collègues qui ont partagé avec moi ces trois années et m'ont offert leur soutien, leur amitié et ont été toujours à l'écoute et prêts à m'aider. Comment ne pas penser au CRM à *Romain Lafon*, *Pascal Rousseau*, *Sabine Largeaud*, *Stéphan Faucon-Dumont*, *Emanuelle Faucon-Dumont*, *Belem de Faria*, *Virginie Darailan*, *Fabienne Robin*, *Jean Michel Thomas*, *Georges Nankoo*, *Bertrand Pouteau*, *Kamal Berrada*, *Jacques-Antoine Decamps* et toute l'équipe du CRM, merci à toutes et à tous.

J'adresse un énorme merci à ma compagne *Laurie Rebillard* qui dans la vie quotidienne m'a donné le soutien dont j'avais besoin pour y croire, surtout ces jours où, en rentrant à la maison le soir, les choses n'allaient pas de la meilleure façon. Merci également pour ta compréhension quand la phase la plus dure de mon travail est survenue et que j'ai dû y consacrer 100% de mon temps. Je te suis également reconnaissant d'avoir participé à la phase expérimentale de ce travail pendant ton stage ingénieur.

Je souhaite finir en remerciant toute ma famille et à « *la Compañía* » en Colombie pour leur amour et leur confiance qui ont rendu ces années d'exil volontaire plus faciles à vivre. Merci pour votre soutien inconditionnel.

Table des matières

NOMENCLATURE	11
GLOSSAIRE DE TERMES ROUTIERS	13
INTRODUCTION	15
CHAPITRE 1	19
ETAT DE L'ART	19
1 LES EMULSIONS DE BITUME	19
1.1 DEFINITIONS	20
1.1.1 <i>Bitume</i>	20
1.1.2 <i>Les tensioactifs</i>	20
1.2 LES TYPES D'EMULSIONS DE BITUME ET LEURS APPLICATIONS	22
1.2.1 <i>Les émulsions de répandage</i>	22
1.2.2 <i>Les émulsions d'enrobage</i>	23
1.3 LA RHEOLOGIE DES EMULSIONS DE BITUME	24
2 PRINCIPES DE L'EMULSIFICATION	30
2.1 GENERATION DES GOUTTES EN REGIME LAMINAIRE	33
2.2 GENERATION DES GOUTTES EN REGIME TURBULENT	35
2.3 FORMULATION DE SYSTEMES TERNAIRES HUILE/EAU/TENSIOACTIF	39
2.3.1 <i>Quelques concepts de formulation</i>	39
2.3.1.1 Balance Hydrophile Lipophile (HLB)	40
2.3.1.2 Différence d'affinité du tensioactif (SAD)	40
2.3.1.3 Différence hydrophile lipophile (HLD)	41
2.3.2 <i>Cartes de formulation-composition et phénomènes d'inversion de phases</i>	42
2.3.2.1 Inversion transitionnelle de phases	43
2.3.2.2 Inversion catastrophique de phases	43
2.4 UTILISATION DE LA CARTE FORMULATION-COMPOSITION POUR L'ELABORATION D'EMULSIONS A FORTE TENEUR EN PHASE DISPERSEE (HIPR)	44
3 PROCEDES D'EMULSIFICATION	46
3.1 EMULSIFICATION EN MODE DISCONTINU	47
3.2 EMULSIFICATION EN MODE CONTINU	48
3.2.1 <i>Moulins colloïdaux</i>	48
3.2.2 <i>Les mélangeurs statiques</i>	51

3.2.2.1	Types de mélangeurs statiques	52
3.2.2.2	Applications des mélangeurs statiques	54
3.2.2.3	Perte de charge dans les mélangeurs statiques.....	55
3.2.2.4	Modèles de prédiction de la taille de goutte dans les mélangeurs statiques	62
3.2.2.5	Utilisation des mélangeurs statiques pour l'émulsification du bitume	66
4	CONCLUSIONS.....	68
	CHAPITRE 2.....	71
	MATERIELS ET METHODES.....	71
1	MATIERES PREMIERES.....	71
1.1	BITUME	71
1.2	PHASE AQUEUSE	72
2	METHODES.....	73
2.1	METHODE DE FABRICATION D'EMULSIONS EN DISCONTINU	73
2.2	METHODE D'OBTENTION DE LA CINETIQUE D'EMULSIFICATION.....	74
2.3	METHODES DE CARACTERISATION DES EMULSIONS DE BITUME	75
2.3.1	<i>Caractérisation de la granulométrie de l'émulsion</i>	<i>75</i>
2.3.2	<i>Caractérisation optique de l'émulsion</i>	<i>77</i>
2.3.3	<i>Méthodes générales.....</i>	<i>78</i>
2.4	METHODES DE CARACTERISATION DU BITUME	78
2.4.1	<i>Détermination de l'indice d'acide.....</i>	<i>78</i>
2.4.2	<i>Détermination de la viscosité du bitume</i>	<i>79</i>
	CHAPITRE 3.....	81
	PILOTE POUR LA FABRICATION EN CONTINU D'EMULSIONS DE BITUME	81
1	INTRODUCTION.....	81
2	CONSIDERATIONS GENERALES.....	81
2.1	CAHIER DES CHARGES	81
2.2	PRESENTATION GENERALE DU PROCEDE.....	83
3	CHOIX DE LA TECHNOLOGIE DE MELANGE ET DIMENSIONNEMENT.....	84
3.1	CHOIX DU MELANGEUR	84
3.2	DIMENSIONNEMENT DU MELANGEUR STATIQUE SMX	87
3.3	DESCRIPTION DU PILOTE.....	90
3.3.1	<i>Circuit de stockage et transport de bitume.....</i>	<i>93</i>
3.3.2	<i>Circuit de transport et stockage de phase aqueuse</i>	<i>94</i>

3.3.3	Zone de dilution.....	94
3.3.4	Circuit d'eau de dilution	96
3.3.5	Circuit de stockage et transport d'émulsion primaire.....	96
4	PILOTAGE ET AUTOMATISATION DU PILOTE	97
	CHAPITRE 4.....	99
	METHODOLOGIE POUR LA DETERMINATION EN LIGNE DE LA VISCOSITE.....	99
1	INTRODUCTION.....	99
	CHAPITRE 5.....	117
	EFFET DES PARAMETRES DE COMPOSITION, DE PROCEDE ET DE FORMULATION SUR L'EMULSIFICATION DE BITUME EN CONTINU A L'AIDE DE MELANGEURS STATIQUES SMX	117
1	INTRODUCTION.....	117
2	PARAMETRES A CONSIDERER POUR L'EMULSIFICATION A L'AIDE DES MELANGEURS STATIQUES	118
3	SELECTION DE LA CONFIGURATION DE MELANGEURS STATIQUES.....	120
4	EFFET DE LA CONCENTRATION EN BITUME ET EN TENSIOACTIF SUR L'EMULSIFICATION A L'AIDE DE MELANGEURS STATIQUES	121
4.1	METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	121
4.2	EFFET DE LA CONCENTRATION DU BITUME ET DU TENSIOACTIF SUR LA TAILLE DES GOUTTES 122	
4.3	EVOLUTION DE LA PERTE DE CHARGE ET DE LA VISCOSITE DE PROCEDE DE L'EMULSION AVEC LA CONCENTRATION EN BITUME ET EN TENSIOACTIF	125
5	EFFET DES PARAMETRES DE FORMULATION SUR L'EMULSIFICATION A L'AIDE DE MELANGEURS STATIQUES.....	130
5.1	METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	130
5.2	EFFET DE LA NATURE DU BITUME ET DE L'AJOUT D'ACIDE GRAS SUR LES PROPRIETES DU BITUME	131
5.3	EFFET DU TYPE DE BITUME SUR L'EMULSIFICATION	133
5.4	EFFET DE L'INDICE D'ACIDE DU BITUME PARAFFINIQUE SUR L'EMULSIFICATION	136
5.5	EFFET DE LA TEMPERATURE D'EMULSIFICATION	138
5.5.1	Effet de la température à $f_b = 0,90$	139
5.5.2	Effet de la température à $f_b = 0,80$	141
5.5.3	Effet de la température à $f_b = 0,69$	142
6	EFFETS COMBINES DE LA FRACTION DE BITUME ET DE LA TEMPERATURE. 143	
7	FABRICATION EMULSIONS DE LA GAMME CONVENTIONNELLE D'EUROVIA 144	

7.1	METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	145
7.2	COMPARAISON DES EMULSIONS PRODUITES AVEC LE MOULIN COLLOÏDAL ET LES MELANGEURS STATIQUES	146
CHAPITRE 6.....		149
ETUDE DU MECANISME DE L'EMULSIFICATION DU BITUME A FORTES TENEURS EN PHASE DISPERSEE		149
1	INTRODUCTION	149
2	SUIVI DE L'EMULSIFICATION EN MODE DISCONTINU	149
3	CONFRONTATION DU MECANISME AVEC CELUI DE L'EMULSIFICATION EN CONTINU A L'AIDE DE MELANGEURS STATIQUES	167
CHAPITRE 7.....		171
PERSPECTIVES INDUSTRIELLES		171
1	INTRODUCTION	171
2	CHOIX D'UNE CORRELATION POUR L'EXTRAPOLATION D'ECHELLE.....	172
3	OBTENTION DE NOUVEAUX PRODUITS POUR L'INDUSTRIE ROUTIERE.....	176
3.1	OBTENTION D'EMULSIONS POUR LE REPANDAGE.....	176
3.2	OBTENTION D'EMULSIONS POUR L'ENROBAGE	178
CONCLUSIONS GENERALES		181
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		185
ANNEXES.....		191
ANNEXE 1. FEUILLES DE SPECIFICATIONS DES POMPES INSTALLEES SUR LE PILOTE.....		192
ANNEXE 2. DIMENSIONNEMENT D'UN DISTRIBUTEUR DE FLUX « MANIFOLD ».....		196
ANNEXE 3. TABLEAU D'EQUIVALENCES DES FRACTIONS DE TENSIOACTIF ET COMPOSITION DES PHASES AQUEUSES.....		200
ANNEXE 4. EVOLUTION DU DIAMETRE MEDIAN A $1,45 \times 10^{-2}$ KG DE DS/KG DE BITUME.....		201
RESUME.....		202
ABSTRACT		203

Nomenclature

Lettres latines

A, B, k, γ	Constantes
Ca	Nombre capillaire
Ca_{crit}	Nombre capillaire critique
$C_1 \dots C_5$	Constantes
d	Diamètre de goutte [m]
d_{max}	diamètre maximale de goutte [m]
d_{32}	Diamètre moyen de Sauter [m]
d_{50}	Diamètre médian [m]
D	Diamètre du tube [m]
E_V	Energie volumique
f	Facteur de friction
f_{ms}	facteur de friction du mélangeur statique
F_f	Force exercée sur la goutte [N]
G	Gradient de vitesse [$m.s^{-1}$]
m	Indice de consistance [$Pa.s^n$]
n	Indice d'écoulement
N	Vitesse de rotation [rpm]
Ne	Nombre de Newton
P	Pression [Pa]
ΔP	Perte de charge [Pa]
Q	Débit [$m^3.s^{-1}$]
Re	Nombre de Reynolds
Re_{gen}	Nombre de Reynolds généralisé
Re_p	Nombre de Reynolds du pore
r	Rayon de goutte [m]

u	vitesse
u_s	Vitesse superficielle
Vi	Nombre de viscosité
We	Nombre de Webber
x	Vecteur position

Lettres grecques

α	paramètre d'écoulement
ϵ	énergie par unité de masse
ε	densité de puissance [$W.m^{-3}$]
η	Viscosité [Pa.s]
η_c	viscosité de la phase continue [Pa.s]
η_d	viscosité de la phase dispersée [Pa.s]
η_e	viscosité de l'émulsion [Pa.s]
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement [s^{-1}]
φ	fraction massique de phase dispersée
ϕ	fraction volumique de phase dispersée
ξ	Fraction de gouttes de petite taille dans l'émulsion bimodale
λ	Ratio entre grandes tailles de gouttes et petites tailles de gouttes dans l'émulsion bimodale
ρ_c	masse volumique de la phase continue [$kg.m^{-3}$]
τ	tortuosité du milieu poreux
σ	tension interfaciale [$N.m^{-1}$]
ψ	Fraction de vide d'un mélangeur ou une colonne à garnissage

Glossaire de termes routiers

Adhésivité :	en technique routière, aptitude au collage d'un liant sur un granulat
Agrégat :	amas résultant de l'agrégation de particules
Cohésivité :	capacité de résister à la fissuration dans la masse
Couche d'accrochage :	film de lia, généralement à base d'émulsion de bitume, répandu entre deux couches d'une chaussée pour assurer leur collage.
Couche de roulement :	couche supérieure de la chaussée, en contact direct avec le trafic.
Enduisage	Action de répandre, à dosage régulier et en alternance, une ou plusieurs couches de liant hydrocarboné et de granulats sur une chaussée.
Enrobage	action de mélanger le liant et le granulat pour obtenir un enrobé.
Enrobé :	mélange d'un liant hydrocarboné et de granulats minéraux, caractérisé en ce que le liant forme une pellicule fine autour des granulats.
Fluxant :	fluide ajouté à un autre pour réduire sa viscosité. Cette notion comprend les distillats relativement volatiles ("fluidifiants") employés dans la fabrication des bitumes fluidifiés, les huiles relativement non volatiles ("fluxants") employées dans la fabrication des bitumes fluxés, et les bitumes mous qui sont mélangés à des bitumes durs pour l'obtention de catégories de duretés intermédiaires.
Granulat :	matériau granulaire utilisé dans la construction. Les granulats peuvent être naturels, artificiels ou de recyclage.
Gravillon	Classe granulaire normalisée produite par les carrières (gravillon concassé) ou par les ballastières (gravillon roulé ou concassé), de type d/D ($d > 2,00$ mm et $D < 31,50$ mm).
Indice d'acide :	caractéristique d'un liant bitumineux permettant d'évaluer la quantité d'acides libres qu'il contient
Liant :	matériau assurant la cohésion d'un ensemble

Maniabilité : aptitude d'un béton de ciment à être mis en œuvre (soit par coulage, soit par compactage)

Pénétrabilité : indicateur de la consistance d'un bitume, caractérisée par la profondeur d'enfoncement d'une aiguille et mesurée dans des conditions normalisées

Introduction

Les émulsions bitumineuses sont des dispersions de fines gouttes de bitume stabilisées dans une phase continue aqueuse à l'aide d'un agent tensioactif. Ces émulsions sont utilisées dans différents secteurs industriels, mais leur principale application se trouve dans le domaine routier.

Dans l'industrie routière, l'offre de produits à base d'émulsion est aussi variée que les applications visées, lesquelles peuvent être divisées en deux grandes familles : les émulsions d'enrobage et les émulsions de répandage. Cette diversité tient au fait que, selon l'application ciblée une émulsion bitumineuse doit posséder des caractéristiques répondant à chacune des étapes de sa vie utile, à savoir : le transport, le stockage et la rupture au contact avec la matière minérale.

Actuellement, la société Eurovia dispose en France, pour la fabrication d'émulsions de bitume, d'une dizaine d'usines qui opèrent en continu et utilisent, dans leur totalité, des moulins colloïdaux pour l'émulsification. Cette technologie est largement répandue dans le domaine routier de par ses avantages comme un réglage relativement aisé des paramètres de fabrication et une cadence de production adaptée. Cependant, elle se caractérise également par de très hauts niveaux de consommation d'énergie, des contraintes de nuisance sonore et des coûts élevés de maintenance liés à l'existence de nombreuses parties mobiles.

Consciente de la nécessité de faire évoluer ses procédés vers des technologies cohérentes avec les principes du développement durable et de la rationalisation de l'énergie, depuis l'année 2004, la société Eurovia s'est lancée dans l'amélioration de son savoir-faire en matière des procédés d'émulsification.

Jusqu'à présent, les efforts ont porté sur le développement d'un procédé d'émulsification opérant en discontinu, et mettant à profit la fabrication d'émulsions à forte teneur en phase dispersée (High Internal Phase Ratio – HIPR). En effet, la forte viscosité des émulsions concentrées favorise le développement d'un champ important de contraintes, rendant possible la rupture des gouttes à moindre coût énergétique. Malgré l'efficacité de ce procédé, principalement pour l'obtention d'émulsions de très fines tailles de gouttes, l'opération en discontinu ne favorise pas son utilisation au niveau industriel.

Ce travail de thèse porte donc sur la fabrication en continu d'émulsions cationiques de bitume, de taille de gouttes maîtrisée, utilisant comme outil d'émulsification des mélangeurs statiques. L'utilisation de mélangeurs statiques s'est développée dans l'industrie chimique et la technique possède un haut niveau de maturité. Cependant, dans l'industrie routière son niveau d'utilisation est quasi nul et l'unique expérience, à notre connaissance, est le procédé développé par ESSO [1] opérant avec des mélangeurs statiques hélicoïdaux à hautes pressions et utilisant, comme voie d'émulsification, l'apport de hauts niveaux d'énergie en régime turbulent pour la création de l'interface.

La littérature montre que l'émulsification au sein de mélangeurs statiques peut avoir lieu en régime laminaire ou turbulent. Si les mécanismes d'obtention des gouttes sont décrits, ceux-ci ont été établis pour de faibles fractions de phase dispersée, ce qui rend difficile l'exploitation de ces phénomènes dans le cadre d'un procédé industrialisable. Il s'agit ici, par conséquent, d'étudier l'émulsification de bitume à des niveaux d'utilisation exploitables et cela pour des fractions de bitume supérieures à 65% en masse, ce qui correspond aux domaines des émulsions dites concentrées, voire très concentrées au-delà de 80 ou 90%. L'approche ici employée consiste à intégrer dans une même étude les paramètres de procédé, de formulation et de composition pour la maîtrise de la taille de gouttes de l'émulsion quand elles sont obtenues en continu et avec de fortes teneurs en bitume.

Le deuxième chapitre de ce document présente les matières premières employées, ainsi que les méthodes d'analyse et de contrôle des émulsions fabriquées dans ce travail.

Une partie importante de ce travail concerne la conception et la mise au point d'un pilote à échelle semi-industrielle opérant avec des mélangeurs statiques, pilote destiné à la réalisation de la phase expérimentale. Le troisième chapitre de ce document apporte les éléments clés pour le choix et dimensionnement des éléments de ce pilote, en particulier pour ce qui concerne les mélangeurs statiques.

Une méthodologie originale basée sur la rhéologie systémique, pour la mesure en ligne de la viscosité de procédé a été développée et est présentée dans le chapitre quatre. Cette méthodologie appelée Analogie de Poiseuille, permet l'évaluation du comportement rhéologique des émulsions de bitume lors de leur fabrication à de hautes températures et à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, et sans prélèvement.

Le chapitre 5 de ce document porte sur les résultats obtenus lors des essais d'émulsification à l'aide de mélangeurs statiques. Dans ce chapitre, les effets des paramètres de formulation et de composition comme la fraction massique de bitume, la température, la nature du bitume, etc, sur la taille de gouttes sont présentés. A l'issue de ce chapitre, il s'agira de voir comment, par un réglage des différents paramètres cités, des émulsions de très fines tailles de gouttes (diamètre médian $\leq 1 \mu\text{m}$) ainsi que des émulsions de la gamme conventionnelle d'Eurovia peuvent être obtenues.

Les phénomènes à l'origine de l'obtention des émulsions très concentrées en bitume constituent l'une des préoccupations majeures de ce travail. Présentée dans le chapitre 6, la description des processus mis en jeu a été réalisée en couplant un suivi de la morphologie de l'émulsion et la cinétique d'émulsification avec un suivi *in situ* de la viscosité. Cette étude de l'émulsification étant réalisée en mode discontinu, le lien entre les phénomènes observés et l'émulsification en continu au sein des mélangeurs statiques est décrit à la fin de ce sixième chapitre.

Enfin, un dernier chapitre contenant les perspectives industrielles est présenté. Ces perspectives se divisent en deux parties : une première partie portant sur l'extrapolation du procédé développé dans ce travail et une deuxième partie portant sur des voies possibles de valorisation, en termes d'applications, des émulsions de très fines tailles de gouttes.

Chapitre 1

Etat de l'art

1 Les émulsions de bitume

En termes basiques, une émulsion est un système hétérogène qui consiste en un ensemble de globules d'un liquide dispersés dans un autre. Ces deux liquides reçoivent le nom de phase dispersée et phase continue respectivement, l'une de ces phases est généralement aqueuse et l'autre organique. Il existe différents types d'émulsions : les émulsions simples « huile dans l'eau - H/E » (Figure 1a) si la phase huileuse constitue la phase dispersée, les émulsions simples de type « eau dans l'huile - E/H » (Figure 1b) si c'est la phase aqueuse qui se trouve dispersée et les émulsions multiples dans lesquelles les gouttes contiennent elles-mêmes des gouttelettes de l'autre phase. Dans cette dernière catégorie, existent les émulsions d'eau dispersée dans l'huile dispersée dans l'eau « e/H/E » (Figure 1c) et les émulsions d'huile dispersée dans l'eau dispersée dans l'huile « h/E/H » (Figure 1d).

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables où l'interface a été créée par l'apport d'énergie (mécanique ou physico-chimique). Pour rendre possible la génération de l'interface et lui conférer une certaine stabilité, l'utilisation d'un troisième composant, connu sous le nom de tensioactif, est requise. Une fois le tensioactif mis en place, le système est considéré comme métastable.

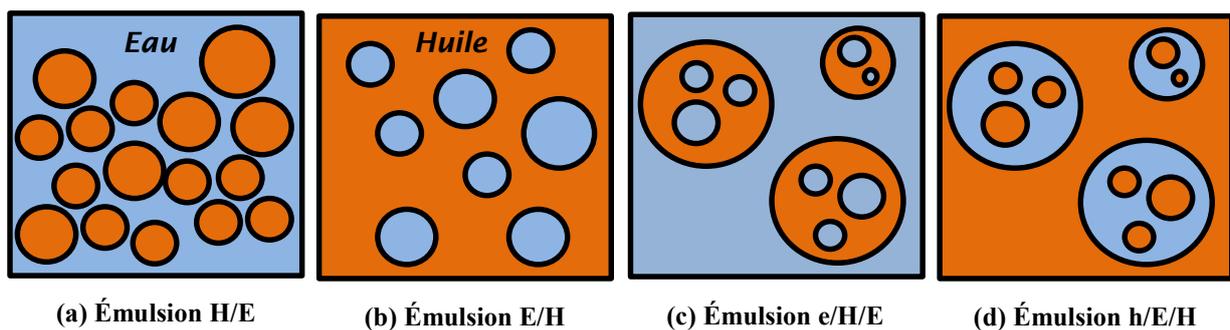


Figure 1. Les différentes morphologies possibles d'émulsions

Une *émulsion de bitume* est une émulsion de type huile dans eau, dans laquelle la phase dispersée est constituée de bitume ou d'un liant bitumineux et la phase continue est de l'eau.

Pour la stabilisation de l'interface, un tensioactif de type anionique ou cationique peut être employé, le plus souvent à des concentrations normalement inférieures à 1,5%.

1.1 Définitions

1.1.1 Bitume

Les *bitumes* sont des mélanges complexes d'hydrocarbures différant par leur masse, leur degré d'aromaticité ainsi que le nombre et la nature de leurs groupements polaires, obtenus essentiellement par distillation sous vide du pétrole. L'analyse élémentaire d'un bitume met en évidence des atomes de carbone (80 à 87%) et d'hydrogène (8 à 12%). En outre, des hétéroatomes tels que le soufre (1 à 9%), l'azote (0 à 1.5%) et l'oxygène (0.5 à 1.5 %) et des traces de métaux tels que le vanadium (10 à 2000 ppm) ou le nickel (20 à 200 ppm) sont présents. Ces éléments chimiques sont arrangés en molécules complexes différant par leur masse molaire qui varie typiquement entre 400 et 4000 g/mol.

Couramment, ces molécules sont divisées en familles chimiques (Méthode SARA*) et le bitume est considéré comme un continuum chimique avec une augmentation progressive de la masse molaire, du degré d'aromaticité et de la polarité, des saturés aux asphaltènes.

Dans l'industrie routière, il est courant d'employer des molécules pour modifier les propriétés du bitume à l'usage, telles que les huiles légères (fluxants) et les polymères. Dans ce cas, le terme liant bitumineux est employé pour désigner le bitume.

1.1.2 Les tensioactifs

Les agents de surface ou tensioactifs, se placent aux interfaces entre deux substances non miscibles. Ces composés amphiphiles sont composés d'une queue hydrocarbonée, laquelle est lipophile et d'une tête polaire hydrophile. Il existe trois classes de tensioactifs : anionique, cationique et non ionique.

Dans l'industrie routière, les tensioactifs anioniques couramment employés sont des acides gras ou alkyl sulfates ou sulfonates. Pour les rendre actives, ces molécules doivent être

* L'analyse SARA (de l'anglais : saturate, asphaltenes, resins and aromatics) est une méthode chromatographique permettant la séparation du bitume en différentes familles chimiques.

déprotonées par une base, telle que l'hydroxyde de sodium, pour donner lieu à une charge négative sur la tête [2], comme illustré sur la figure ci-dessous :

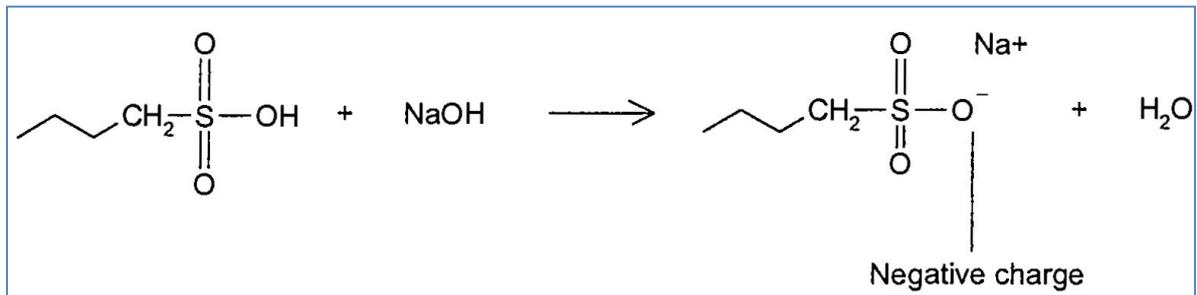


Figure 2. Activation d'un tensioactif de type alkyl sulfonate [2]

La famille de tensioactifs cationiques est constituée d'amines gras et de ses dérivés. Les molécules comprises dans cette famille vont des amines primaires, secondaires et tertiaires simples jusqu'à des composés un peu plus complexes comme les sels d'amines quaternaires, les amines ethoxylées, les amides et les imidazoles (Figure 3).

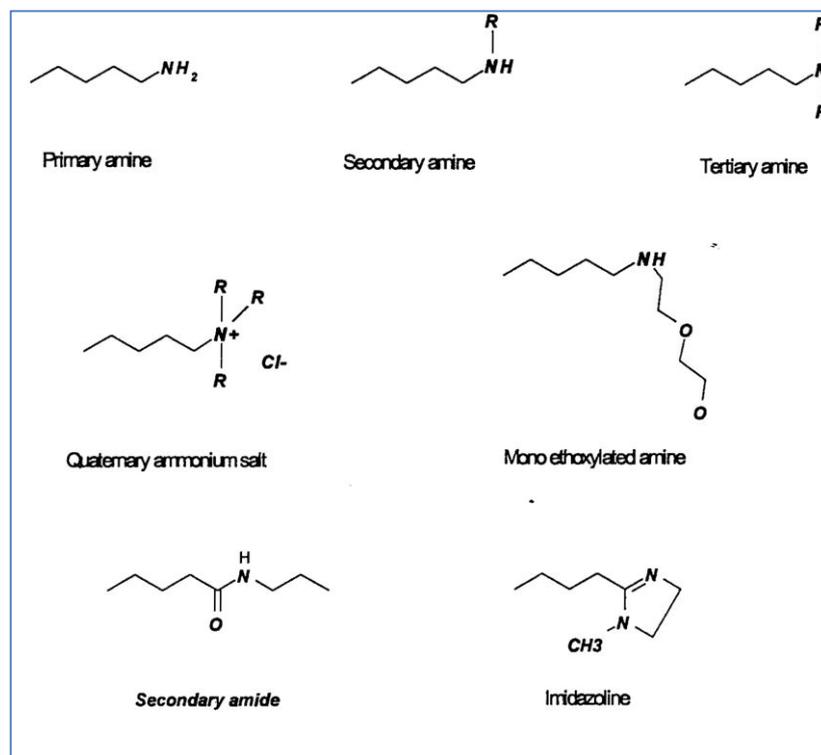


Figure 3. Structure générale de quelques amines employées dans l'industrie routière [2]

Pour activer les tensioactifs cationiques, les têtes doivent être protonées par un acide pour être chargées positivement (avec l'exception des amines quaternaires, lesquelles portent par défaut une charge positive). La figure ci-dessous illustre cette protonation :

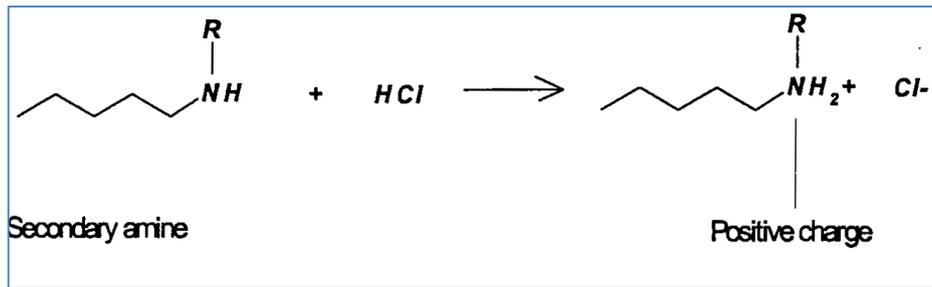


Figure 4. activation d'un tensioactif cationique [2]

Initialement de nature anionique, sauf quelques exceptions, la quasi-totalité des émulsions de bitume fabriquées actuellement en France sont de nature cationique. Ce type d'émulsions peut se rompre aussi bien sur des matériaux acides que basiques. *Il est important ici de souligner que les émulsions objet de cette étude seront des émulsions cationiques de bitume.*

1.2 Les types d'émulsions de bitume et leurs applications

Il existe différents types d'émulsions de bitume en fonction de l'application visée : construction, entretien ou rénovation de la chaussée. Cependant deux catégories principales peuvent être citées : les émulsions de répandage et les émulsions d'enrobage.

1.2.1 Les émulsions de répandage

Les émulsions de répandage présentent une cinétique de rupture rapide sur le support. Pour cela, ces émulsions contiennent une concentration massique en tensioactif relativement faible, de 0,1 à 0,3% pour une concentration de bitume supérieure à 65%. En conséquence, ces émulsions présentent des défauts lors d'un stockage prolongé à température ambiante. Le diamètre médian caractéristique de cette famille d'émulsions se trouve entre 4 et 8 μm , selon le moulin colloïdal employé pour l'émulsification et le liant bitumineux mis en émulsion. Deux applications principales sont définies pour ces émulsions :

- **Les couches d'accrochage**

La chaussée est composée de couches de matériaux liés. Chaque couche doit être performante, mais la structure dans son ensemble doit également l'être. Les conditions de liaisons aux interfaces de ces couches sont donc très importantes.

Les couches d'accrochage permettent de lier les couches entre elles pour éviter une déformation des matériaux ou le glissement d'une couche par rapport à une autre.

- ***Les enduits superficiels d'usure (ESU)***

Il s'agit d'une couche de roulement de faible épaisseur constituée de couches superposées de liants bitumineux et de gravillons. Les ESU peuvent servir à créer la couche de roulement d'une chaussée neuve, à régénérer les caractéristiques de surfaces d'une chaussée usée, ou encore à imperméabiliser une chaussée

1.2.2 Les émulsions d'enrobage

Les émulsions d'enrobage doivent permettre d'assurer l'enrobage des granulats mais aussi, en fonction du procédé de mise en œuvre, un temps de maniabilité durant lequel l'émulsion ne doit pas se rompre au contact du granulat. Pour ces raisons, la teneur en tensioactif pour ce type d'émulsion est comprise entre 0,4 et 1,5 %. Les applications principales sont décrites ci-dessous :

- ***Les matériaux bitumineux coulés à froid (MBCF)***

Les enrobés sont réalisés à partir de granulats et d'émulsion. Ils permettent d'enrober les granulats sans besoin de les sécher ni les chauffer. Leur principale application est la couche de surface, puisqu'ils apportent à la fois une imperméabilisation des supports et une bonne adhérence. Ils nécessitent l'utilisation d'une machine spécifique qui procède directement au mélange et à l'application sur la chaussée.

- ***Les « grave-émulsions » (GE)/Btons bitumineux à froid (BBF)***

Ces produits sont obtenus par dispersion d'une émulsion de bitume à rupture lente et contrôlée au sein d'une grave puis par malaxage à froid du mélange. Cette opération est réalisée dans une centrale d'enrobage.

Dans le cas des « grave-émulsions », la rupture de l'émulsion se fait au contact des agrégats et le bitume se fixe préférentiellement sur la fraction qui a la surface spécifique la plus élevée, c'est-à-dire les fines et les sables. Après compactage, le bitume forme un mastic plastique très riche en liant qui enchâsse les gros éléments ne pouvant pas être totalement enrobés et les scelle entre eux.

Les « grave-émulsions » sont utilisables dans toute la gamme des travaux routiers, de la construction neuve (assises et couches de liaison) jusqu'à l'entretien (reprofilages et réparations localisées), en passant par le renforcement des chaussées.

Pour les BBF, le recouvrement des enrobés doit être très complet et homogène

1.3 La rhéologie des émulsions de bitume

Dans l'industrie routière, l'émulsion de bitume est un produit intermédiaire permettant de véhiculer le bitume sur la structure en construction. Pour cette raison, les propriétés d'usage de l'émulsion doivent répondre à un cahier des charges fixé par l'application visée. Par exemple, dans les applications de répannage, l'émulsion doit posséder une viscosité permettant de faciliter son transport, mais cette viscosité doit également garantir un recouvrement uniforme de la surface, même en conditions de forte pente. Un excès de viscosité peut se traduire par des difficultés pour obtenir une répartition homogène de bitume sur la surface.

Les propriétés rhéologiques d'une émulsion bitumineuse sont gouvernées par trois paramètres principaux : la fraction de bitume, le diamètre moyen, la distribution de tailles de gouttes, sans compter dans certains cas la nature même du bitume [3]. Le formulateur cherche à moduler ces paramètres pour obtenir la viscosité adaptée à l'application souhaitée. Cependant, en l'état actuel de la technique dans l'industrie routière, le paramètre le plus accessible pour le fabricant est la fraction de bitume. Les autres paramètres sont reliés à la matière première et aux variables de procédé, lesquelles sont couramment imposées.

De manière générale, pour une émulsion caractérisée par une seule population de tailles de gouttes (émulsion monomodale), la viscosité augmente avec la teneur en bitume et, à des faibles concentrations, l'émulsion se comporte comme un fluide newtonien. Cependant, à partir d'une certaine limite (60 % en bitume), l'émulsion se comporte comme un fluide non-newtonien, exprimant typiquement un comportement de type viscoélastique à de très hautes concentrations (au-delà de 65% en masse de bitume) [4]. A ces niveaux de concentration, les émulsions bitumineuses se caractérisent même par un comportement à seuil de contrainte τ_0 [5][6].

La Figure 5 illustre ce comportement pour différentes fractions volumiques en bitume et différents diamètres médians de goutte. Dans le cas des émulsions possédant des fractions de bitume plus faibles, il n'est pas possible d'observer un impact du diamètre médian des gouttes. Cependant, à des fractions volumiques supérieures à 0,6 les émulsions caractérisées par de plus faibles diamètres médians possèdent des viscosités plus importantes dans toute la gamme de vitesses de cisaillement étudiée.

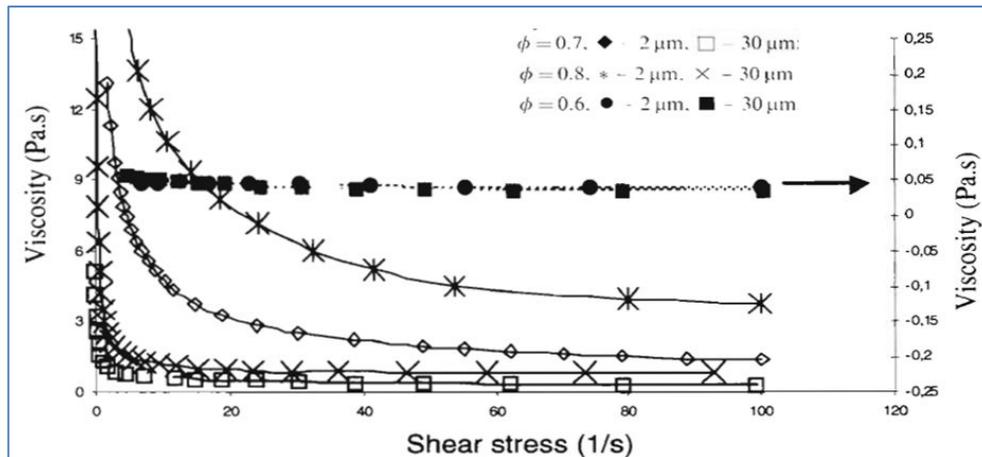


Figure 5. Viscosité (à 30°C) en fonction de la vitesse de cisaillement, pour émulsions de bitume ayant des différents diamètres médians à des différentes fractions volumiques [5]

Selon la nature du bitume mis en émulsion (variable de formulation), il est possible de former des émulsions multiples. Ces émulsions sont des systèmes à morphologie particulière où les gouttes de bitume contiennent une certaine quantité de phase continue (eau) (figure 6).

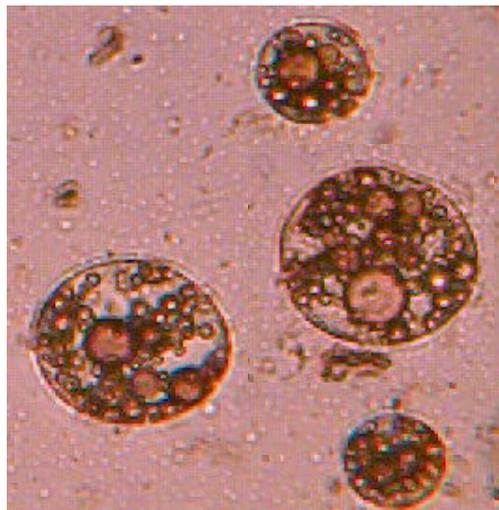


Figure 6. Emulsion multiple de bitume

De ce fait, la fraction volumique effective de bitume sera plus élevée que la fraction volumique vraie et la viscosité de l'émulsion sera plus élevée.

Dans le cas des émulsions dites monomodales, la modification du comportement rhéologique par la concentration et la distribution de taille de gouttes peut s'expliquer comme suit : quand la concentration d'une émulsion augmente, la distance entre les gouttes diminue, les interactions entre les gouttes augmentent, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité ; quand la taille des gouttes diminue, la surface d'échange augmente, multipliant

également les interactions hydrodynamiques entre les gouttes, ce qui résulte également en une augmentation de la viscosité de l'émulsion [7][5].

Comme dit précédemment, la distribution de taille de gouttes est un paramètre qui modifie en grande partie le comportement rhéologique de l'émulsion (Figure 7). Pour un niveau de sollicitation donné, les émulsions caractérisées par des distributions de tailles de gouttes étroites autour d'un diamètre médian donné possèdent des viscosités plus importantes dans toute la gamme de concentrations que celles des émulsions avec des distributions plus large de taille des gouttes autour du même diamètre médian.

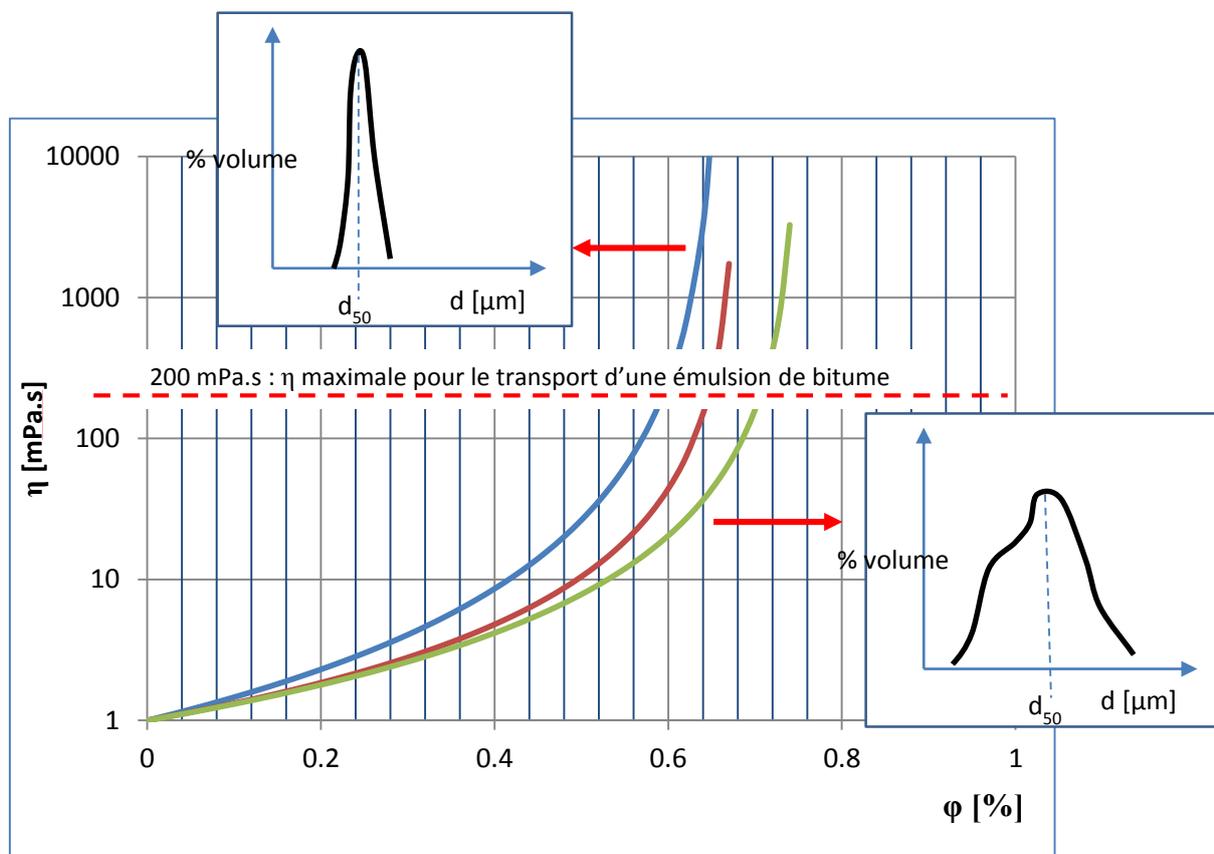


Figure 7. Impact de la distribution de taille de gouttes sur la viscosité d'une émulsion de bitume

L'élargissement de la distribution (« polydispersité ») représente donc a priori un avantage pour obtenir des émulsions plus fluides. Cependant, avec une seule population (émulsion monomodale) de gouttes, il est difficilement possible d'obtenir des émulsions possédant des viscosités acceptables du point de vue du transport au-delà de la fraction d'empilement maximale sans déformation (égale à 0.74). Pour le transport et application (répandage par des machines) des émulsions de bitume, la viscosité maximale conseillée est de 200 mPa.s.

Pour pallier cette difficulté, il convient d'utiliser des émulsions bimodales. La Figure 8 présente la distribution de taille de gouttes pour une émulsion bimodale de bitume, laquelle se caractérise par une nette différenciation entre deux populations de gouttes. Cette caractéristique confère aux émulsions bimodales la capacité de posséder des viscosités plus faibles relativement à une émulsion monomodale de distribution plus ou moins large et possédant la même fraction volumique.

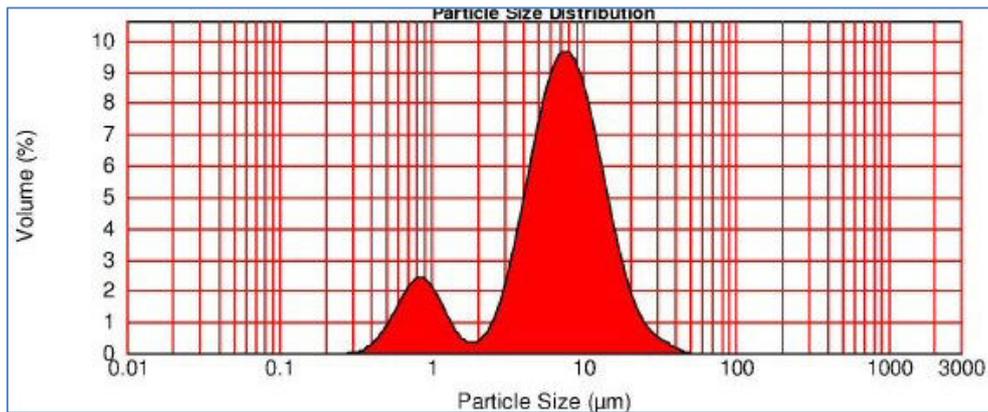


Figure 8. Emulsion bimodale de bitume [8]

Deux facteurs sont déterminants dans le comportement rhéologique des émulsions bimodales : la fraction de gouttelettes de petite taille (ξ) et le rapport entre la taille de gouttelettes de grande taille et la taille de gouttelettes de petite taille (λ). La Figure 9 illustre l'impact de ξ , pour une valeur donnée de λ (égale à 10).

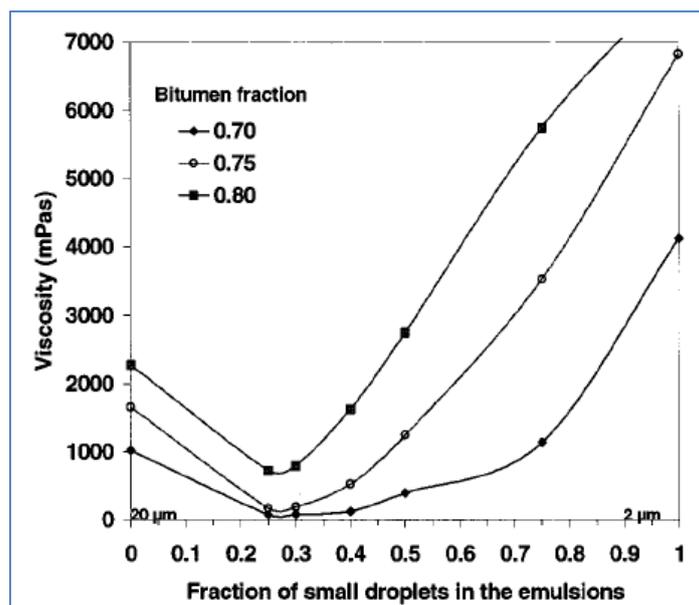


Figure 9. Viscosité à 20 s^{-1} et $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une émulsion bimodale de bitume en fonction de ξ , à λ égale à 10 [7]

Quand la valeur de ξ augmente, la viscosité de l'émulsion bimodale résultante diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale à des valeurs de ξ entre 0,2 et 0,3. Ensuite une augmentation de ξ à partir de cette valeur optimale entraîne une augmentation de la viscosité (Figure 9).

Pour illustrer l'impact de λ , la Figure 10 présente la viscosité de plusieurs émulsions bimodales. On remarque que plus la valeur de λ est importante, moins élevée sera la viscosité de l'émulsion. Ceci est aussi valable pour des émulsions bimodales dont la fraction volumique totale de bitume est supérieure à 70% [7].

Quand la fraction de bitume dans l'émulsion bimodale augmente, la viscosité augmente également. Cependant, quelle que soit la concentration considérée, la viscosité de l'émulsion bimodale est toujours moins importante que celle de l'émulsion monomodale correspondante. Par ailleurs, contrairement aux émulsions monomodales, à de fortes concentrations de bitume, les émulsions bimodales conservent un comportement Newtonien (Figure 11), sur la même plage de vitesse de déformation.

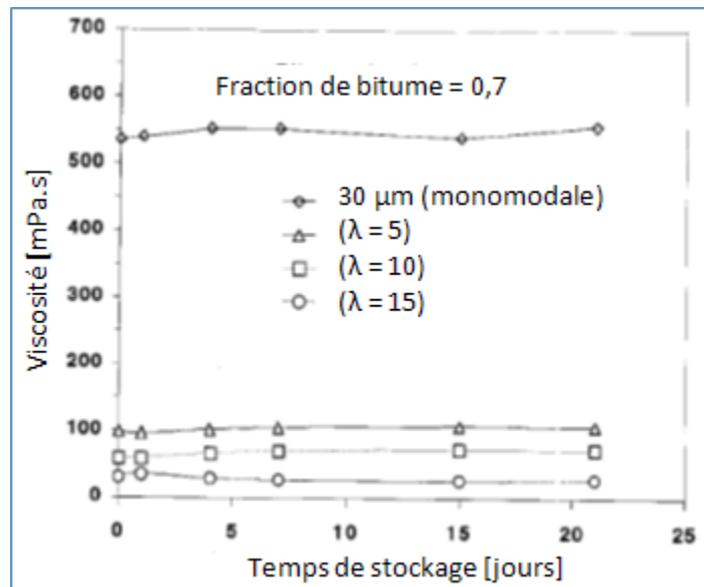


Figure 10. Viscosité d'une émulsion bimodale à 20 s^{-1} et 30°C pour différents valeurs de λ (entre 5 et 15) [7]

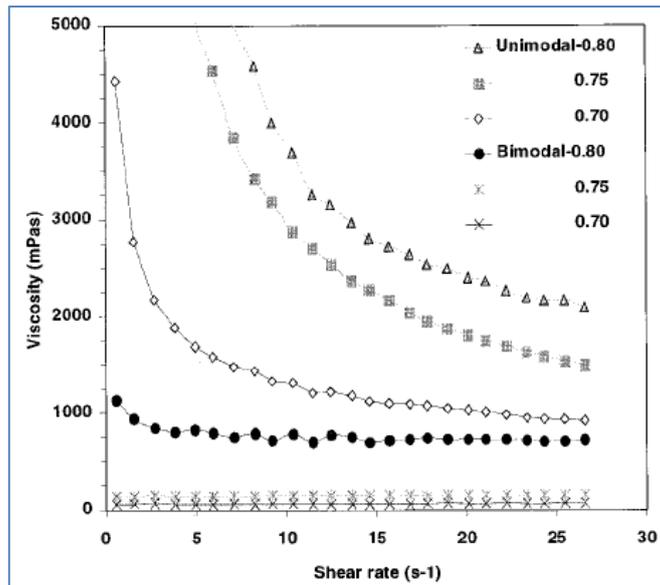


Figure 11. Comparaison des rhéogrammes à 30 °C d'émulsions bimodales et monomodales [7]

Le comportement des émulsions bimodales peut être expliqué de la façon suivante :

Dans les émulsions bimodales concentrées, les gouttelettes très fines se placent dans les espaces interstitiels (bord de Plateau) formés par les gouttelettes plus grosses (Figure 12). En conséquence, la phase continue est déplacée des bords de Plateau vers les films entre les grosses gouttes, les faisant grossir. Dans ces conditions, les interactions physicochimiques sont réduites (friction entre les gouttes), ce qui permet la diminution de la viscosité de l'émulsion, en comparaison avec une émulsion monomodale de même fraction volumique.

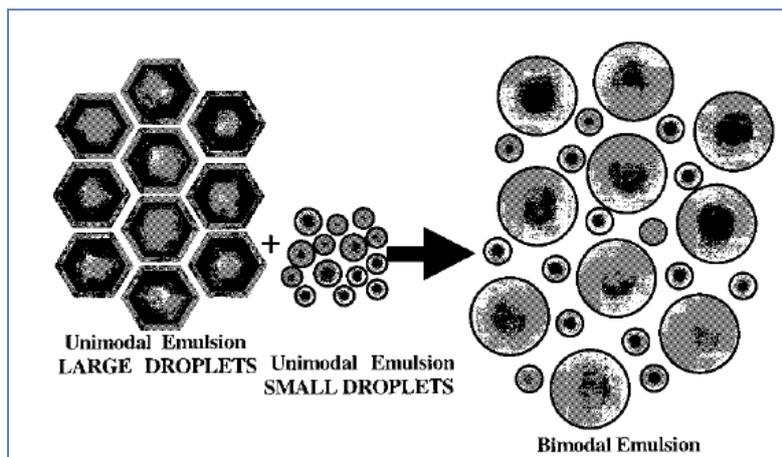


Figure 12. Représentation des émulsions bimodales [7]

2 Principes de l'émulsification

La génération d'une interface est un processus non spontané et nécessite l'ajout d'énergie pour avoir lieu. L'ajout d'énergie mécanique est la voie la plus employée pour mettre en émulsions deux liquides non miscibles. L'émulsification comporte deux étapes qui ont lieu sous agitation : la première est la déformation de l'interface et la deuxième est la rupture de pour engendrer des petites gouttelettes. L'énergie nécessaire à l'émulsification est donnée par l'équation de Young-Laplace (Pression capillaire) [9]

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{2}{R} \right)$$

Équation 1

Où :

Δp	différence de pression de Laplace [Pa]
σ	tension interfaciale [N.m ⁻¹]
R	rayon de goutte [m]

Cette équation représente la force qui s'oppose à la déformation de la phase dispersée. Alors, plus les gouttes sont petites, plus la force qui s'oppose à la déformation est importante. Par ailleurs, cette équation met en évidence le rôle du tensioactif dans l'émulsification. Il agit en abaissant la tension interfaciale, ce qui conduit à la diminution de la pression de Laplace pour une même taille de gouttes. La Figure 13 illustre le comportement de la tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif.

Le second rôle du tensioactif, est de stabiliser l'émulsion (inhibition de la coalescence) une fois formée, par induction de forces répulsives entre les interfaces [10] et aussi par effet de Gibbs-Marangoni. Le tensioactif doit se caractériser par une cinétique d'adsorption suffisamment rapide pour tapisser l'interface qui vient d'être créée.

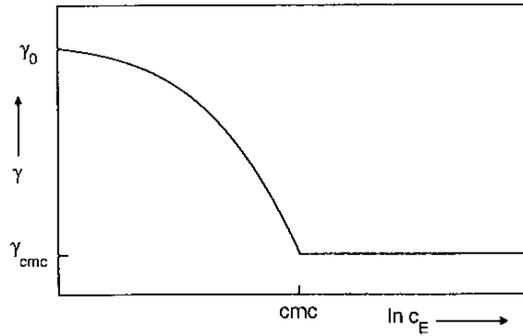


Figure 13. Illustration de la diminution de la tension interfacielle avec la concentration de tensioactif [10][†]

Trois étapes peuvent être considérées dans l'adsorption des molécules de tensioactif de la phase continue vers l'interface :

- Transport macroscopique (mélange, convection) et microscopique (diffusion) des molécules du tensioactif de la phase continue vers l'interface.
- Transfert de l'état solubilisé à l'état adsorbé des molécules de tensioactif ou d'une partie d'entre elles.
- Changement structural des molécules de tensioactif à l'interface, réorganisation et déploiement de structures plus complexes.

La première étape ne joue pas un rôle important dans le processus car l'émulsification se réalise sous agitation intime des phases, ce qui permet un transport rapide des molécules vers l'interface. Tandis que les deux autres étapes contrôlent la cinétique d'adsorption du tensioactif.

Stang et coll. [10] ont étudié l'effet de la cinétique d'adsorption des tensioactifs aux interfaces huile/eau, sur l'émulsification par agitation mécanique. Pour un système huile végétale/eau, il a été montré comment un tensioactif caractérisé par une cinétique d'adsorption plus rapide permet l'obtention de plus faibles tailles de gouttes Figure 14.

[†] CMC : concentration micellaire critique

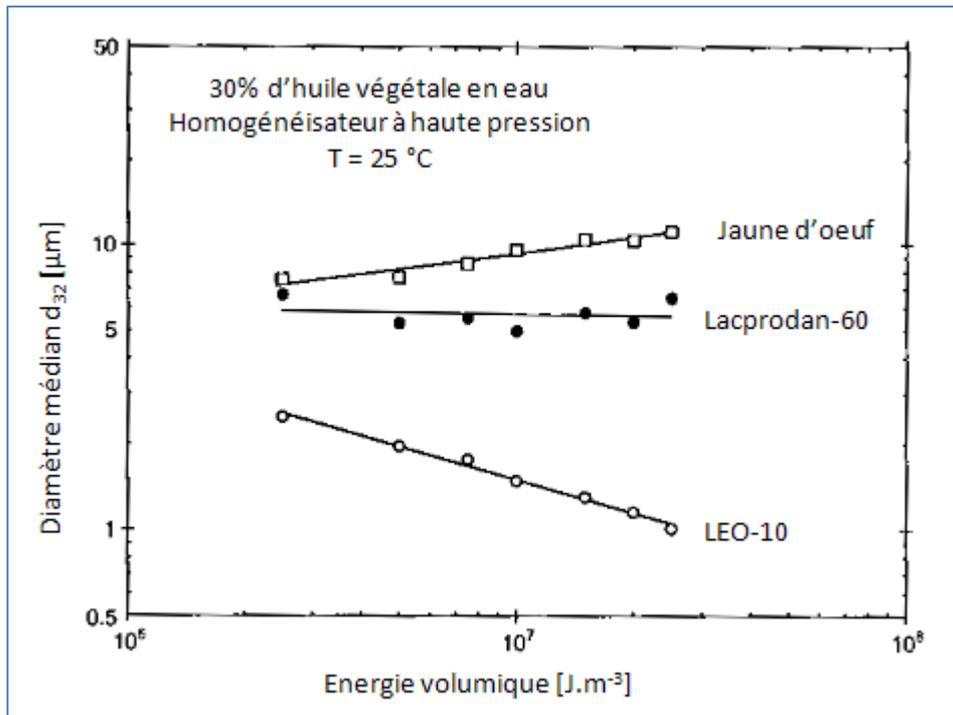


Figure 14. Diamètre moyen des gouttes en fonction de l'énergie volumique pour trois tensioactifs [10]

Pour un tensioactif dit d'adsorption rapide (dodecyl alcool-10-glycol éther, LEO-10), la coalescence suivie de la rupture de goutte est inhibée. Ce qui veut dire que la taille de goutte immédiatement après la rupture est identique à la taille en sortie du dispositif d'émulsification. Par contre, pour un tensioactif dont la cinétique d'adsorption est lente, la taille de goutte de l'émulsion résultante est fortement impactée par la coalescence, comme dans le cas de la protéine lactoprodan-60 et le jaune d'œuf.

En termes généraux, si la coalescence est correctement inhibée par l'action du tensioactif, la taille de gouttes diminue quand l'apport d'énergie augmente. Cependant, si la nouvelle interface n'est pas rapidement stabilisée, la coalescence peut être favorisée avec l'augmentation de l'apport d'énergie, car la probabilité des collisions augmente quand un nombre plus important de gouttes est créé. La coalescence est alors le phénomène contrôlant le processus d'émulsification.

La génération de gouttelettes par rupture des gouttes mères peut être réalisée en régime laminaire par action des contraintes de cisaillement ou bien en régime turbulent où les forces inertielles qui génèrent des différences de pression sont prédominantes.

2.1 Génération des gouttes en régime laminaire

La contrainte exercée sur une goutte dans un champ de forces en régime laminaire est égale à $\eta_c G$, où G est le gradient de vitesse et η_c la viscosité de la phase continue. Comme explicité précédemment, cette contrainte est contrebalancée par la pression de Laplace, et le rapport des deux forces est appelé nombre Capillaire :

$$Ca = \frac{\eta_c Gr}{\sigma}$$

Équation 2

Où :

η_c	viscosité de la phase continue [Pa.s]
G	gradient de vitesse [m.s^{-1}]
r	rayon de la goutte [m]
σ	tension interfaciale [N.m^{-1}]

Une goutte finira par se rompre si le nombre capillaire correspondant dépasse une valeur critique Ca_c . Ce dernier dépend du type d'écoulement et du rapport de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue η_d/η_c . L'existence d'un nombre capillaire critique implique un rayon critique ou un diamètre maximal (d_{max}) au-delà duquel la gouttelette se brise.

Selon les conditions, la rupture des gouttes présente des allures différentes (Figure 15).

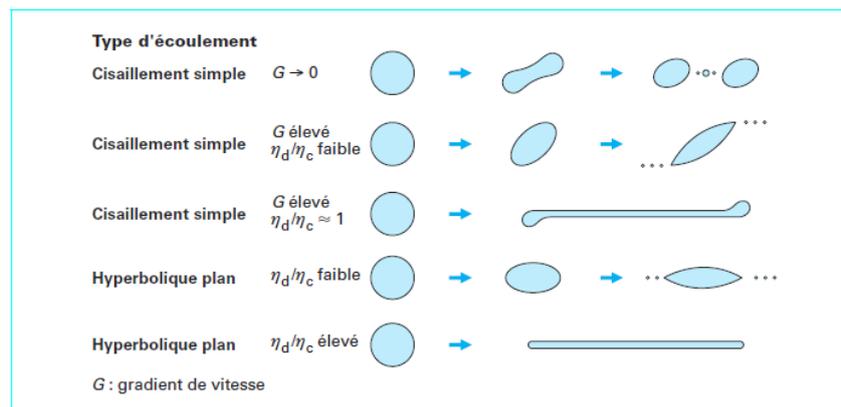


Figure 15. Éclatement des gouttes [11]

En régime laminaire, l'écoulement peut être de plusieurs types. Les plus courants (et plus largement étudiés) dans le domaine de l'émulsification sont l'écoulement en cisaillement

simple et l'écoulement élongationnel. L'écoulement local au voisinage d'une goutte peut être décrit comme un écoulement en deux dimensions [12] :

$$u = \frac{1}{2}G \begin{bmatrix} 1 + \alpha & 1 - \alpha & 0 \\ -1 + \alpha & -1 - \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} z$$

Équation 3

Où :

u	Vecteur vitesse [m.s ⁻¹]
z	vecteur position (utilisant comme repère le centre de masse de la goutte)
G	gradient de vitesse [m.s ⁻¹]
α	paramètre d'écoulement

Le paramètre d'écoulement α prend les valeurs de 0 et 1 dans les cas d'écoulements de types cisaillement simple et élongationnel (hyperbolique plan) respectivement. La Figure 16 (a) illustre le comportement du nombre capillaire critique en fonction du rapport des viscosités pour différents types d'écoulement.

La rupture des gouttes en écoulement de type cisaillement simple (gradient de vitesse dans la direction normale à celle de l'écoulement et donc égale à la vitesse de cisaillement) a été largement étudiée et est illustrée sur la Figure 16 (b). La définition du nombre capillaire montre que pour de faibles viscosités de la phase continue, la déformation de petites gouttelettes demande un gradient de vitesse extrêmement élevé. Il est également montré que la rupture de la goutte n'est pas possible quand le rapport des viscosités est très important. La valeur limite du rapport de viscosité (η_d/η_c) est souvent fixée à 4.

En écoulement élongationnel (gradient de vitesse dans la direction de l'écoulement), aucune rotation n'est induite, et même des gouttes très visqueuses peuvent être formées et brisées si le gradient est appliqué assez longtemps. Comme montré sur la Figure 16 (a), dans une large gamme de rapports de viscosité, le nombre capillaire critique en écoulement extensionnel est bien plus faible qu'en écoulement de cisaillement. Cela montre que l'écoulement élongationnel est plus efficace pour la rupture des gouttes, en particulier pour des rapports de viscosité élevés [13]

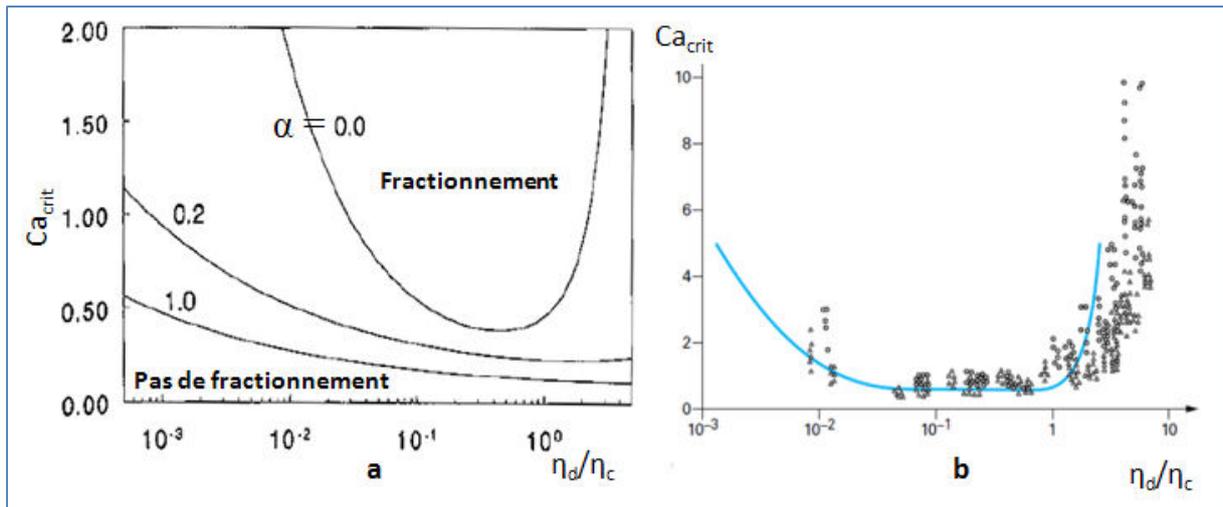


Figure 16 Nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité : (a) pour différents types d'écoulement α (b) en cisaillement simple [11]

La rupture de gouttes en régime laminaire a été testée dans des dispositifs de type moulin colloïdal. Les diamètres des gouttelettes obtenues ont été déterminés et employés pour calculer le Ca_c . Les résultats sont montrés sur la Figure 16 et présentent un bon accord avec la courbe théorique.

2.2 Génération des gouttes en régime turbulent

En régime turbulent, la vitesse locale d'écoulement u varie de façon chaotique. Les déviations sont caractérisées par :

$$\Delta u = \sqrt{(u - u_{moy})^2}$$

Équation 4

Avec :

Δu vitesse du tourbillon [$m \cdot s^{-1}$]

u vitesse

u_{moy} vitesse moyenne

La turbulence est considérée isotrope si Δu est la même dans toutes les directions, ce qui est plus ou moins le cas pour des nombres de Reynolds [‡] élevés et quand la distance caractéristique considérée est petite [14].

En régime turbulent, les grands tourbillons, dont la taille x_e est, par exemple, de l'ordre de grandeur du diamètre du tube, possèdent une vitesse Δu plutôt faible ; ils transfèrent donc leur énergie cinétique aux tourbillons plus petits, jusqu'aux tourbillons de très faibles tailles (Δu élevées et de taille x_0) où l'énergie cinétique est dissipée en chaleur. Il existe donc un spectre de tourbillons de différentes tailles. La dimension des plus petits tourbillons est appelée *échelle de Kolmogorov* et les gouttes de diamètres inférieurs à ces tourbillons sont généralement très peu déformées :

$$x_0 = \eta_c^{3/4} \rho_c^{-1/2} \varepsilon^{-1/4}$$

Équation 5

Où :

x_0	taille de petit tourbillon [m]
η_c	viscosité de la phase continue [Pa.s]
ρ_c	masse volumique de la phase continue [kg.m ⁻³]
ε	densité de puissance [W.m ⁻³]

Les tourbillons un peu plus grands sont appelés des porteurs d'énergie et sont les principaux responsables de la rupture de la goutte, ils se caractérisent par :

$$\Delta u(x) = C x^{1/3} \varepsilon^{1/3} \rho_c^{-1/3}$$

Équation 6

Où :

[‡] Définition : le nombre de Reynolds est le rapport entre les forces de d'inertie et les forces viscosité ; $Re = \frac{\rho u D}{\eta}$

Δu	vitesse du tourbillon [m.s ⁻¹]
x	taille de tourbillon [m]
ε	densité de puissance [W.m ⁻³]
ρ_c	masse volumique de la phase continue [kg.m ⁻³]

En régime turbulent, les forces inertielles mais aussi les forces visqueuses peuvent participer au processus de rupture d'une gouttelette. La participation de l'un ou l'autre des mécanismes va dépendre du nombre de Reynolds de goutte ($Re_g = \frac{\rho_c G d^2}{\eta_c}$). Si ce nombre est supérieur à 1, les forces inertielles sont responsables de la rupture. En revanche si Re_g est inférieur à 1, les forces de cisaillement entrent en jeu.

Dans le domaine des fortes valeurs du nombre de Reynolds de goutte, les tourbillons créent des fluctuations de pression de l'ordre de $\rho \left((\Delta u(x))^2 \right)$. Si ces dernières sont supérieures à la pression de Laplace (équation 1), dans le voisinage d'une goutte de même taille que les tourbillons, elles peuvent engendrer la rupture de la goutte. Le nombre de Weber de la goutte est donné par :

$$We_g = \frac{\rho_c \Delta u^2 d}{\sigma}$$

Équation 7

Où

We_g	nombre de Weber associé à la goutte
Δu	vitesse de goutte [m.s ⁻¹]
d	diamètre de goutte [m]
σ	tension interfaciale [N.m ⁻¹]
ρ_c	masse volumique de la phase continue [kg.m ⁻³]

En combinant les équations 6 et 7, il est possible d'obtenir le diamètre maximal des gouttes d_{max} dans le champ turbulent :

$$d_{max} = x_{max} = C \varepsilon^{-2/5} \sigma^{3/5} \rho_c^{-1/5}$$

Équation 8

Malgré le fait que le champ de turbulences soit rarement homogène, cette équation permet de prédire correctement la taille des plus grosses gouttes. Les conditions à remplir pour l'application de cette équation sont : nombre de Reynolds élevé, $x_{max} > x_0$ et nombre de Reynolds de la goutte $Re_g > 5$.

L'équation 6 prédit qu'un changement dans la viscosité de la phase continue n'affecte pas la taille de gouttes. Ceci est approximativement vérifié, mais il existe quelques exceptions, dans lesquelles une dépendance est observée, et où la taille moyenne des gouttes peut diminuer avec l'augmentation de la viscosité de la phase continue. Il est possible alors que les fluctuations de pression ne soient pas toujours la seule cause de la rupture des gouttes. Pour une goutte placée entre deux tourbillons de tailles très supérieures à sa propre taille, les forces de cisaillement peuvent agir et être suffisantes pour promouvoir la rupture de la goutte ; il semble que le type d'écoulement est similaire à l'écoulement hyperbolique plan [9]. Dans ce cas, le nombre de Reynolds de goutte Re_g est inférieur à 1 (domaine de dissipation visqueuse). Si celui-ci est le mécanisme de la rupture, l'équation résultante est :

$$d_{max} = C\sigma\varepsilon^{-1/2}\eta_c^{-1/2}$$

Équation 9

Quand un polymère est ajouté à la phase continue, cela provoque une augmentation de la viscosité, mais aussi une diminution de la turbulence ; en particulier, une disparition des petits tourbillons a lieu. Alors, une taille moyenne de gouttes plus importante est obtenue ainsi qu'une distribution plus étroite.

Concernant l'effet de la viscosité de la phase dispersée (η_d), Walstra [9] a montré expérimentalement, avec des émulsions d'huile de paraffine dans l'eau, que le diamètre moyen (d_{43}) était proportionnel à $\eta_d^{0,37}$, à densité de puissance (ε) constante. Il apparaît alors utile de comparer le temps de vie d'un tourbillon et le temps de déformation. Le temps de vie d'un tourbillon est donné par l'équation :

$$\theta(x) = Cx^{2/3}\varepsilon^{-1/3}\rho^{1/3}$$

Équation 10

Walstra [9] propose une équation pour le temps de déformation :

$$\theta_{d\acute{e}f} \approx \frac{\eta_d}{C \varepsilon^{2/3} d^{2/3} \rho^{1/3} - \frac{4\sigma}{d}}$$

Équation 11

Alors pour une viscosité de phase dispersée (η_d) faible, le temps de déformation de la goutte est plus petit que le temps de vie des tourbillons de la taille de goutte, ce qui implique que les fluctuations de pression doivent être suffisantes pour que les gouttes soient cassées par ces tourbillons. Ce n'est plus le cas quand η_d est plus élevée, où les gouttelettes résultantes sont donc en moyenne plus grosses et leur distribution plus étendue.

2.3 Formulation de systèmes ternaires Huile/Eau/Tensioactif

Quand le processus d'émulsification a lieu à des concentrations importantes, les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. De ce fait, l'analyse des variables de formulation et de composition devient une étape nécessaire pour la compréhension de l'émulsification.

2.3.1 Quelques concepts de formulation

La formulation physico-chimique des émulsions concerne la nature des composants de l'émulsion, alors que les quantités relatives de ces composants sont les variables de composition. Les principales variables de formulation sont celles qui caractérisent les trois composants (cas d'un système huile/eau/tensioactif) et leurs interactions à l'interface : la longueur de la chaîne alkyle du surfactant, ainsi que le groupement hydrophile, la salinité de la phase aqueuse (type d'électrolyte et concentration), le type d'huile (structure, volume molaire et polarité), la présence d'alcools (type et concentration), ainsi que la température et la pression. Pour la bonne maîtrise du processus d'émulsification, il est fondamental de connaître l'impact de ces variables sur les interactions entre le tensioactif, la phase aqueuse et la phase huileuse. Plusieurs modèles ont été développés pour estimer de façon qualitative ou quantitative la formulation physico-chimique à utiliser en fonction des émulsions à préparer.

Bancroft [15] lors de ses observations sur les interactions entre les composants d'une émulsion, a proposé une règle de caractère empirique qui a constitué le point de départ pour l'analyse de la formulation des émulsions. Cette règle postule qu'un surfactant soluble dans la phase aqueuse produit une émulsion de type huile dans eau (H/E), tandis qu'un surfactant soluble dans la phase huileuse produit une émulsion de type eau dans huile (E/H).

2.3.1.1 Balance Hydrophile Lipophile (HLB)

Griffin [16] a proposé la notion balance hydrophile lipophile HLB (de l'anglais Hydrophilic Lipophilic Balance) comme une mesure quantitative de l'affinité relative du surfactant pour chacune des phases. La HLB consiste en une échelle de 0 à 20 au sein de laquelle les tensioactifs possédant un caractère hydrophile plus important posséderont des valeurs de HLB plus élevées. Pour un tensioactif non ionique, la HLB se calcule selon l'équation :

$$HLB = \frac{100 \text{ Masse molaire de la tête hydrophile}}{5 \text{ Masse molaire totale}}$$

Équation 12

Le HLB ne tient pas compte de l'environnement physico-chimique du système, pour cette raison elle constitue un paramètre souvent approximatif. Cependant, de par son extrême simplicité, elle demeure une méthode très employée principalement comme méthode de classification des tensioactifs d'une même famille.

2.3.1.2 Différence d'affinité du tensioactif (SAD) [17]

Les études dans le domaine de la récupération assistée du pétrole ont conduit à l'établissement d'un concept de formulation appelé formulation optimale. Pour cette formulation, la tension superficielle est minimale, les phénomènes responsables du piégeage du pétrole dans les milieux poreux du réservoir sont supprimés et le mélange brut-eau se déplace avec un comportement qui ressemble à celui d'un fluide monophasique.

A la formulation optimale, il existe un équilibre des interactions entre le surfactant, l'huile et l'eau ($R=1$), qui correspond à une situation physico-chimique clairement définie par une parité des potentiels chimiques. La SAD (« surfactant affinity difference ») est donc la différence entre le potentiel chimique standard du surfactant dans la phase eau et celui du surfactant dans la phase huile; la valeur de SAD est une mesure de la déviation de la formulation par rapport à la formulation dite optimale. Ainsi, le point optimal est à $SAD=0$, si l'émulsion est de type H/E alors la $SAD<0$, et si l'émulsion est de type E/H, $SAD>0$.

2.3.1.3 Différence hydrophile lipophile (HLD)

Dans la formulation dite optimale, les systèmes se caractérisent par une SAD de référence, laquelle est souvent égale zéro, particulièrement dans le cas des tensioactifs ioniques. Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, cette différence est différente de zéro. Salager [18] a introduit un concept de formulation généralisée, qui représente la déviation de la SAD du système par rapport à la SAD de référence. Ce concept est la « Différence Hydrophile-Lipophile » ou HLD :

$$HLD = \frac{SAD - SAD_{Ref}}{RT} = \ln\left(\frac{K_p}{K_{p,ref}}\right)$$

Équation 13

Où :

SAD	Différence d'affinité du tensioactif [$J \text{ mol}^{-1}$]
SAD_{Ref}	SAD à la formulation optimale
R	Constante de gaz idéal [$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
T	Température du système [K]
K_p	Coefficient de partition du tensioactif entre la phase aqueuse et la phase huileuse
$K_{p,ref}$	Coefficient de partition du tensioactif entre la phase aqueuse et la phase huileuse à la formulation optimale.

La valeur HLD peut être déterminée pour les systèmes contenant des tensioactifs ioniques (Équation 14) ou non ioniques (Équation 15)[19]. Une valeur négative correspond à une émulsion de type H/E, et une valeur positive à une émulsion E/H.

$$HLD = \ln(S) - kACN + f(A) + \sigma - a_T(T - T_0)$$

Équation 14

$$HLD = \alpha - EON + bS - kACN + f(A) + c_T(T - T_0)$$

Équation 15

Où :

S	salinité de la phase aqueuse comme pourcentage massique de NaCl
-----	---

ACN	nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane
$f(A)$	fonction du type d'alcool et de sa concentration massique
α, σ	paramètres caractéristiques de la structure du tensioactif
EON	nombre de groupes oxyde d'éthylène des tensioactifs non ioniques éthoxylés
$T - T_0$	différence de température par rapport à la température de référence ($T_0 = 25$ °C) [K]
b, k, a_T et c_T	constantes empiriques qui dépendent de la nature du système [K^{-1}]

2.3.2 Cartes de formulation-composition et phénomènes d'inversion de phases

Un diagramme bidimensionnel permet de représenter les variables de formulation et de composition et ainsi de déterminer la morphologie d'un système ternaire composé de deux phases non miscibles et un tensioactif. Ce diagramme est connu sous le nom de carte formulation-composition, dont l'ordonnée exprime la formulation généralisée (HLD) et l'abscisse la fraction volumique en eau (Figure 17) [17].

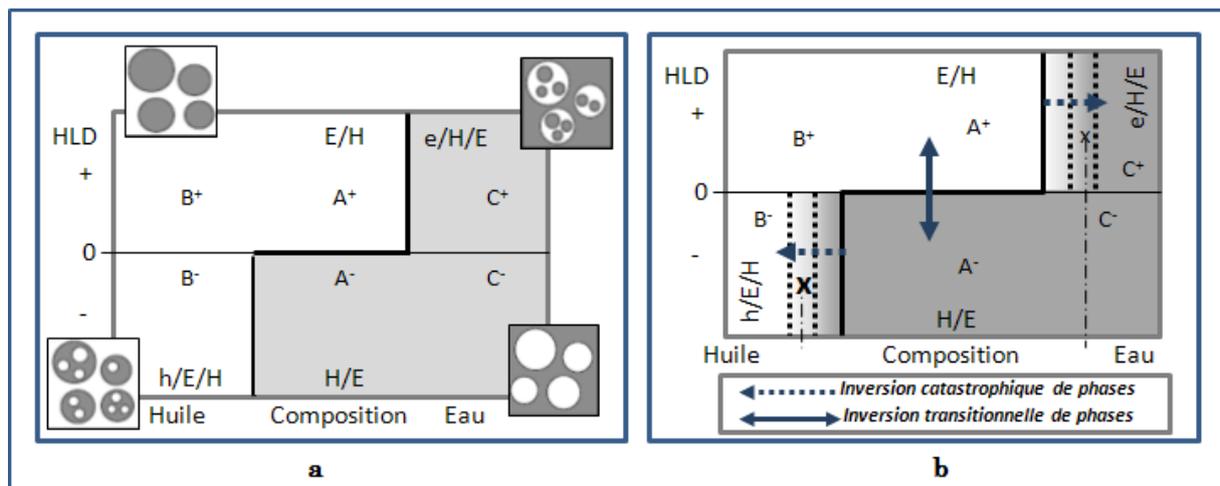


Figure 17. Cartes de formulation-composition, morphologies (a) et ses possibles évolutions (b)

La ligne en gras sur la Figure 17 (a) représente la frontière d'inversion standard qui sépare les régions dans lesquelles des émulsions de type H/E ou E/H sont obtenues comme résultat de l'agitation d'un système huile-eau-tensioactif pré-équilibré.

Dans ce schéma, les coordonnées formulation-composition se trouvant dans les régions B⁺, A⁺ et les régions A⁻, C⁻ donnent lieu à des émulsions de type eau dans l'huile et huile dans eau respectivement. Les systèmes se trouvant dans les régions C⁺ et B⁻ correspondent à des émulsions de morphologie multiple, e/H/E et h/E/H respectivement. Les différentes zones

sont délimitées par une ligne appelée *ligne d'inversion*, qui comporte une branche horizontale et deux branches verticales.

2.3.2.1 *Inversion transitionnelle de phases*

L'inversion transitionnelle de phases est illustrée sur la Figure 17 (b), comme le franchissement de la branche horizontale de la ligne d'inversion. Ce phénomène est alors contrôlé par la formulation et est produit par le changement de l'affinité du tensioactif pour les phases en présence. Ceci peut résulter d'un changement du nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des tensioactifs non ioniques, de la salinité pour les tensioactifs ioniques ou encore de la température pour les non ioniques. Ce dernier changement a été étudié par Shinoda et Arai [20] « température d'inversion de phase (PIT) ».

Miñana Perez et Coll. [21] ont utilisé l'inversion transitionnelle (via un changement de température) pour l'obtention d'émulsions de très fines tailles de gouttes. Ils ont trouvé que la fabrication d'émulsions par cette méthode requiert la formation d'une microémulsion à partir de laquelle de très fines gouttes se forment par nucléation, suivie d'un changement rapide de la formulation pour placer l'émulsion formée dans une zone de forte stabilité (loin de la ligne d'inversion).

Les travaux de Fernandez et Coll. [22] et Solans et Coll. [23] montrent que, dans le cas de la méthode d'émulsification par inversion de phase transitionnelle, la taille de gouttes est dépendante de la structure de la phase intermédiaire formée aux alentours de la ligne d'inversion (microémulsion bi-continue ou lamellaire), et également qu'il existe une concentration critique de tensioactif au-delà de laquelle il est possible d'obtenir une mini-émulsion.

2.3.2.2 *Inversion catastrophique de phases*

L'inversion catastrophique de phases correspond au franchissement des branches verticales de la ligne d'inversion, comme illustré sur la Figure 17 (b).

Deux voies sont envisageables pour déclencher un phénomène de cette nature. La première est l'ajout continu d'une phase dans une autre. Cette voie a été largement étudiée par Zambrano et coll [24] et Tyrode et coll. [25], [26], dans la direction C^+ vers A^+ . Dans ces

travaux, il a été montré que des facteurs comme l'agitation mécanique lors du processus d'émulsification ou la vitesse d'ajout d'une des phases peuvent décaler la frontière d'inversion et favoriser ou non le passage par une émulsion de morphologie multiple.

L'autre voie par laquelle une inversion catastrophique peut être déclenchée, est par l'ajout d'énergie (agitation) dans un système de morphologie anormale (une émulsion où la phase continue n'est pas en accord avec la règle de Bancroft), à formulation et composition constante. Quand une émulsion anormale est soumise à une agitation constante, la phase extérieure migre progressivement vers l'intérieur de la phase dispersée. La fraction volumique apparente de la phase dispersée augmente progressivement jusqu'à une fraction critique à partir de laquelle l'inversion est déclenchée [27], [28], [29].

2.4 Utilisation de la carte formulation-composition pour l'élaboration d'émulsions à forte teneur en phase dispersée (HIPR)

Plusieurs stratégies sont envisageables :

La première est illustrée sur la Figure 17 (b) : il s'agit de l'inversion de phases à partir d'un système dit anormal à formulation et composition constante. L'inversion est alors engendrée par le déplacement de la ligne d'inversion par rapport au point décrivant le système (point x sur la Figure 17 (b)). Le point représentatif de l'émulsion, initialement dans la région anormale (B^- ou C^+) se retrouve finalement situé dans la région normale (A^- ou A^+). Cette stratégie a lieu sous agitation constante et le mécanisme (inversion catastrophique de phases) est modulé par les variables de formulation, de procédé et la composition du système.

La seconde stratégie est illustrée sur la Figure 18. Elle a normalement lieu dans des procédés de type semi-continu et consiste en un ajout progressif de la phase dispersée, impliquant un changement de la concentration et de la formulation, sans jamais franchir la ligne d'inversion catastrophique. Une fois toute la phase dispersée ajoutée, le système est maintenu sous agitation à haute concentration et ensuite dilué pour le placer dans une zone de plus forte stabilité (loin de la ligne d'inversion).

La taille de gouttes obtenue lors d'une émulsification de type HIPR est le produit de l'historique du processus d'émulsification. En d'autres termes, dans le premier type de stratégies, la taille de gouttes obtenue est une combinaison « inversion catastrophique – temps

d'agitation à forte teneur en phase dispersée », tandis que, dans le deuxième type de protocole, la taille de goutte est le produit de l'agitation d'une émulsion à forte teneur en phase dispersée.

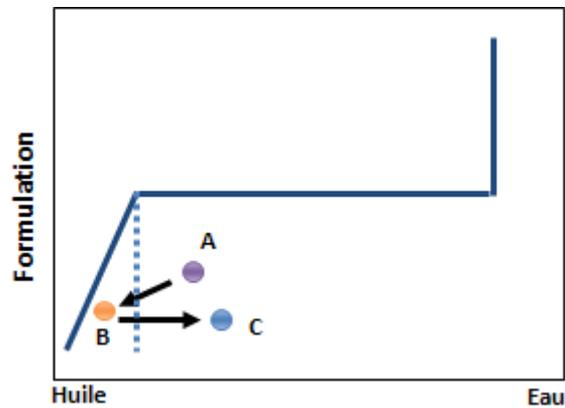


Figure 18. Protocole de fabrication d'une HIPR sans inversion de phases

L'émulsification en mode HIPR en mode discontinu est particulièrement intéressante car il est possible d'obtenir de cette façon de très fines tailles de gouttes.

Jansen et coll. [30] ont étudié la rupture des gouttes dans des systèmes possédant des concentrations en phase dispersée de l'ordre de 70% : sous cisaillement simple, c'est la viscosité du milieu et non celle de la phase continue qui gouverne la rupture de la goutte. Ils suggèrent qu'une augmentation de la viscosité du milieu augmente l'efficacité du processus *via* l'augmentation du champ de contraintes auquel une goutte peut être soumise.

Dans le domaine de l'émulsification du bitume, cette voie a également été explorée. Leal et coll. [31] ont breveté un procédé opérant en discontinu, qui consiste en la mise en contact des deux phases en une seule fois à des teneurs en bitume de l'ordre de 90% en masse et à une température non supérieure à 90 °C. Une émulsion primaire de type E/H est formée et suite à une inversion catastrophique, l'émulsion de type H/E est obtenue. Selon ce procédé, l'émulsion formée très riche en bitume, est soumise à une agitation en régime laminaire. De très fines tailles de gouttes sont obtenues grâce à la forte viscosité et au caractère viscoélastique de l'émulsion [32] [33].

La société Eurovia a utilisé ce procédé dans un projet qui a abouti à la construction d'une usine possédant une capacité de 3 tonnes. Cependant, l'exploitation industrielle a été abandonnée à cause des faibles cadences de production liées à l'opération en discontinu et aux

besoins de refroidissement du bitume (la température de livraison et stockage du bitume est de l'ordre de 160 °C).

3 Procédés d'émulsification

Définitions des diamètres employés :

- Diamètre médian (d_{50}) : il est défini comme le diamètre correspondant à la valeur 50% de la fréquence cumulée en nombre, masse ou volume.
- Diamètre moyen en surface ou diamètre de Sauter (d_{32}) : c'est le diamètre d'une sphère qui a le même rapport volume/surface que la particule étudiée.
- Diamètre maximal (d_{max}) : il correspond au plus grand diamètre qui peut être obtenu lors de la rupture des gouttes mères. En termes pratiques, il peut être défini comme le diamètre à la valeur 90 % (d_{90}) de la fréquence cumulée.

Les procédés d'émulsification peuvent être classés selon le mode d'apport d'énergie (mécanique, sonore, ...), selon le mécanisme d'émulsification mis en jeu ou encore selon le mode opératoire (discontinu, continu). C'est ce dernier que nous avons choisi d'utiliser ici (Tableau 1).

Tableau 1 Classification des différents procédés d'émulsification [34].

Procédé	
Continu	Discontinu
Homogénéisateur haute pression	Cuves agitées <ul style="list-style-type: none"> • turbines • hélices • disques disperseurs
Systèmes rotor stator : <ul style="list-style-type: none"> • tête de mélange en ligne • échangeur à surface raclée • malaxeur/freezers 	
Jets disperseurs (ultrasonication) <ul style="list-style-type: none"> • à couteau vibrant • à magnéto-striction 	Systèmes rotor/stator <ul style="list-style-type: none"> • simple effet (type ultra turrax) • agitateurs planétaires double effet • cutteurs
Membrane microporeuse	
Moulins colloïdaux	
Mélangeurs statiques	

3.1 Emulsification en mode discontinu

La cuve agitée est l'outil le plus couramment employé pour la fabrication d'émulsions en mode discontinu. Il s'agit de réservoirs munis de chicanes, dans lesquels plonge un mobile d'agitation capable de créer le cisaillement.

Etant donné que l'outil d'agitation génère un cisaillement localisé, une bonne circulation (macro-mélange) dans la cuve est nécessaire, pour promouvoir la rupture des gouttes aux voisinages de la zone de cisaillement et minimiser la coalescence. Pour cela, deux alternatives sont envisageables : soit le mobile d'agitation – mélange est en mesure de garantir à la fois un cisaillement adéquat et un bon pompage, soit plusieurs mobiles d'agitation complémentaires doivent être associés.

Les mobiles le plus souvent utilisés sont des mobiles comme la turbine Rushton ou la turbine à pales inclinées (Figure 19). Ce type de dispositifs est largement adopté pour la fabrication d'émulsions à faible concentration en phase dispersée et opèrent en régime turbulent. La taille de gouttelettes obtenue s'exprime à l'aide du diamètre de Sauter et est proportionnelle au taux de dissipation de puissance par unité de volume ε , exprimé en $W.m^{-3}$:

$$d_{32} \sim \varepsilon^{-0,4}$$

Équation 16



Figure 19 Mobiles d'agitation

La taille moyenne de gouttes décroît en fonction de la durée d'agitation, comme montré sur la Figure 20. Dans les premiers temps de l'émulsification, le diamètre diminue très rapidement puis atteint une valeur limite qui résulte de l'équilibre entre les processus de rupture et de coalescence. Au-delà de ce point, des ajouts d'énergie ne contribuent pas à l'affinage de l'émulsion.

Comme mentionné dans la section précédente, la plupart des procédés impliquant l'inversion de phases ou les émulsions type HIPR fonctionnent en mode discontinu. Dans ces procédés, les mobiles d'agitation restent toujours les turbines Rushton, les hélices marines ou les rubans hélicoïdaux.

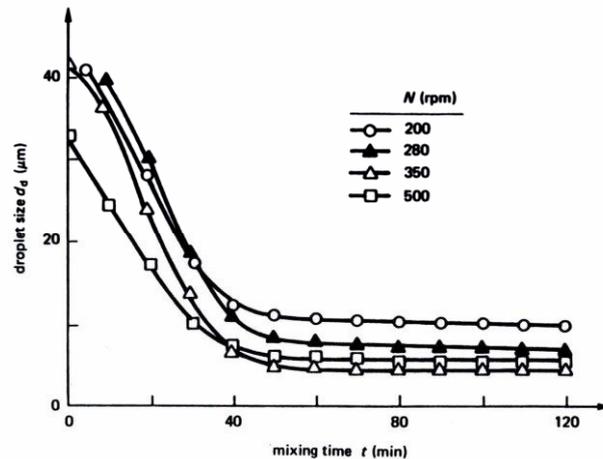


Figure 20 Evolution du diamètre médian avec le temps dans une cuve agitée source [35]

3.2 Emulsification en mode continu

Les procédés d'émulsification en continu sont amplement employés à échelle industrielle grâce aux cadences de production qu'ils peuvent assurer, tout en permettant une bonne maîtrise du produit obtenu *via* un contrôle des variables de procédé. Deux types de dispositifs sont abordés dans cette section, les moulins colloïdaux et les mélangeurs statiques, pour l'émulsification du bitume.

3.2.1 Moulins colloïdaux

Dans le cas des émulsions de bitume, la totalité de la production industrielle est réalisée à l'aide de moulins colloïdaux (Figure 21 et Figure 22).

L'émulsification dans ces dispositifs a lieu principalement en régime turbulent et la taille de goutte résultante peut être expliquée par des relations empiriques issues principalement de la théorie de Kolmogorov.

Comme mentionné précédemment, la taille des gouttes est la propriété clé dans les émulsions de bitume, car elle conditionne les propriétés d'usage. Pour cette raison, la performance des outils d'émulsification est évaluée en termes de la taille des gouttes produites.

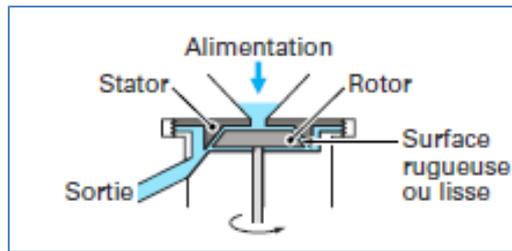


Figure 21. Principe d'opération d'un moulin colloïdale [36]

Parmi les paramètres qui impactent la taille des gouttes d'une émulsion de bitume obtenue avec un moulin colloïdal, on peut citer : la vitesse du rotor, la viscosité du bitume, la teneur en phase dispersée, le débit d'émulsion et la géométrie même du moulin colloïdal.

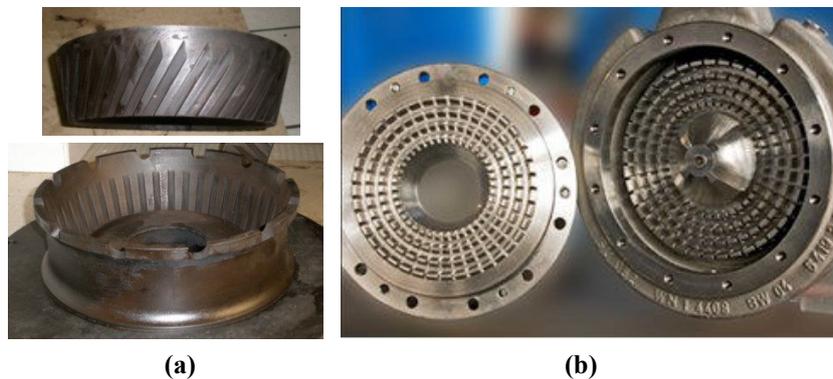


Figure 22 exemples de moulins colloïdaux industriels: (a) moulin bitumill et (b) moulin supraton

Dans un moulin colloïdal, une forte diminution de la taille de goutte est observée avec l'augmentation de la vitesse de rotation du rotor. Ce résultat est bien évidemment expliqué par l'augmentation de l'énergie mise en jeu pour l'émulsification.

Il a été également observé que la taille des gouttes augmentait avec l'augmentation de la fraction de phase dispersée. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en régime turbulent, l'augmentation de la teneur en phase dispersée peut augmenter la fréquence des collisions entre les gouttes, ce qui favorise le phénomène de coalescence.

Gingras et coll. [37] ont développé un modèle pour prédire la taille de gouttes quand l'émulsification du bitume est réalisée à l'aide d'un moulin Silverson :

$$d_{32} = k \left(\frac{N^3}{Q} \right)^{-0.55} \varphi^{4.13} \left(\frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{-0.53}$$

Équation 17

Où :

d_{32}	diamètre moyen de Sauter [μm]
k	constante
N	vitesse de rotation du rotor [s^{-1}]
Q	débit [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
φ	fraction massique en bitume [%]
η_d	Viscosité de la phase dispersée [Pa.s]
η_c	Viscosité de la phase continue [Pa.s]

Les estimations obtenues avec ces modèles ne correspondent pas toujours à la réalité. La non prise en compte des paramètres de formulation, comme par exemple la nature du bitume, rend ces corrélations peu généralisées et en conséquence les résultats obtenus à niveau industriel peuvent diverger grandement. La Figure 23 montre les performances d'un moulin colloïdal Bitumill à échelle industrielle, en termes du diamètre médian en fonction de l'énergie fournie.

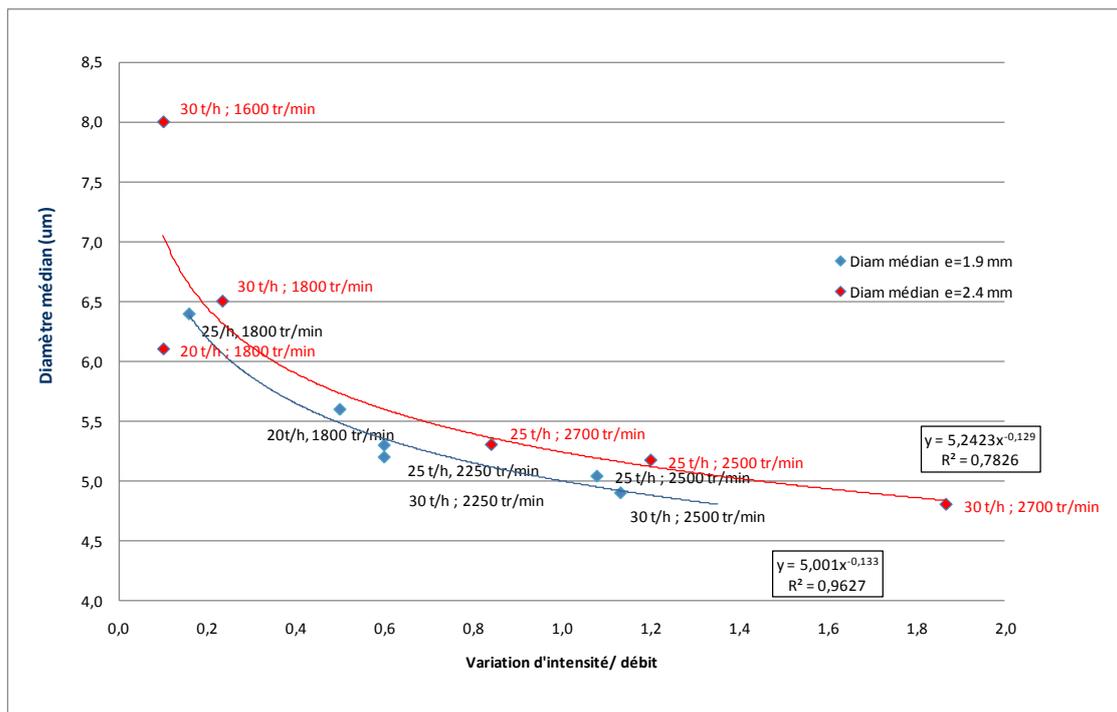


Figure 23. Performances d'un moulin Bitumill. L'abscisse représente en réalité l'énergie fournie par unité de masse (les lignes sont données à titre purement indicatif)

3.2.2 Les mélangeurs statiques

Depuis les années 1970, l'utilisation de mélangeurs statiques est devenue courante dans de nombreuses opérations unitaires et réactions chimiques et il est possible actuellement de trouver jusqu'à 30 modèles de mélangeurs statiques.

Un mélangeur statique consiste en une série d'éléments, non moteurs, placés à l'intérieur d'une conduite qui peut être une colonne, un tuyau ou un réacteur, selon l'application visée. L'objectif de ces éléments de mélange est de redistribuer le fluide dans la direction transversale à l'écoulement principal. L'efficacité de cette redistribution est fonction de la conception du mélangeur et du nombre d'unités employées [38].

Les mélangeurs statiques sont, généralement, des dispositifs à basse consommation énergétique et à faible coût de maintenance grâce à l'absence de parties mobiles. Dans les applications de mélange, ils offrent une bonne homogénéisation avec un temps de résidence minimal. Ils constituent également un bon dispositif pour la dispersion en régimes laminaire et turbulent, d'un gaz dans un liquide ou de deux liquides non miscibles. Certains des avantages des mélangeurs statiques par rapport à la cuve agitée sont présentés dans le Tableau 2 [38]

Tableau 2. Avantages des mélangeurs statiques vis à vis de la cuve agitée [38]

Mélangeur statique	Cuve agitée
Technologie compacte	Besoin des grandes surfaces pour leur installation
Faible coût d'équipement	Grand coût d'équipement
Puissance uniquement fournie lors du pompage	Forte consommation énergétique
Pas de parties mobiles	Agitateur
Faibles temps de résidence	Longs temps de résidence
Approche écoulement piston	Distribution de temps de résidence exponentiel
Bon mélange à faibles taux de cisaillement	Les forts taux de cisaillement locaux peuvent endommager le fluide
Facilité de nettoyage et d'échange de la cartouche de mélangeurs	De très grandes cuves à nettoyer
Conversion rapide des produits	L'évolution de la conversion peut générer des déchets associés à la non réaction de produits

L'efficacité des mélangeurs statiques pour le mélange de fluides miscibles, pour la dispersion de fluides non miscibles ou pour favoriser le transfert de chaleur est due à leur capacité à

exécuter un mélange radial et à générer un contact intime entre les fluides de telle sorte que la diffusion ou la convection soient plus rapides. Dans les écoulements en régime laminaire, les mélangeurs statiques divisent et redistribuent les lignes de flux de façon séquentielle en utilisant uniquement l'énergie apportée par le fluide en mouvement. Dans l'écoulement en régime turbulent, les mélangeurs statiques favorisent la turbulence et engendrent un mélange radial intense, même à proximité de la paroi. Dans les deux cas, ils peuvent améliorer de façon importante le transfert de chaleur et de matière.

3.2.2.1 Types de mélangeurs statiques

Le marché des mélangeurs statiques comporte un large spectre de modèles. Une liste non exhaustive de mélangeurs statiques, selon le fabricant, est présentée ci-après.

Sulzer

- **SMX** (Figure 24a): le mélangeur SMX est constitué d'un réseau de barres entrecroisées et inclinées à 45° par rapport à la direction de l'écoulement. Ces barres divisent rapidement en un grand nombre de couches les produits à mélanger. Ils sont répartis immédiatement et transversalement loin de la paroi, éliminant ainsi les problèmes de passages préférentiels. Les unités de mélange adjacentes sont placées de façon à former un angle de 90° l'une par rapport à l'autre pour favoriser davantage le contact entre les fluides. La direction transversale de l'écoulement change ainsi d'un élément à l'autre. Le nombre de barres disposées sur la section transversale est de 8.
- **SMX Plus** (Figure 24b): le SMX Plus est une modification géométrique du traditionnel SMX. Ce mélangeur utilise 6 barres au lieu de 8. Cette réduction du nombre de barres permet une augmentation de l'aire transversale réduisant de 50% la perte de charge, sans impacter fortement la qualité de mélange [39].
- **SMV** (Figure 24c): le SMV consiste en un empilement de feuilles de tôle ondulée selon des angles de 30° et 40° formant ainsi des canaux de mélange. Les éléments adjacents forment un angle de 90° entre eux pour changer la direction de l'écoulement.
- **KMV** (Figure 24d): consiste en des chicane accrochées tout au long de la paroi du tube. Ces chicane sont espacées d'environ 2,5 cm les unes par rapport aux autres.

- **CompaX** (Figure 24e) : développé pour le mélange de fluides de faible viscosité, ce dispositif est formé principalement d'éléments structurés en forme de lames plates, pliées ou courbées, et dont l'objectif est de faire obstacle à l'écoulement pour engendrer le mélange. Les lames ou les bordures des lames peuvent être pliées pour donner lieu à un mélange secondaire qui augmente l'efficacité de l'opération [40].

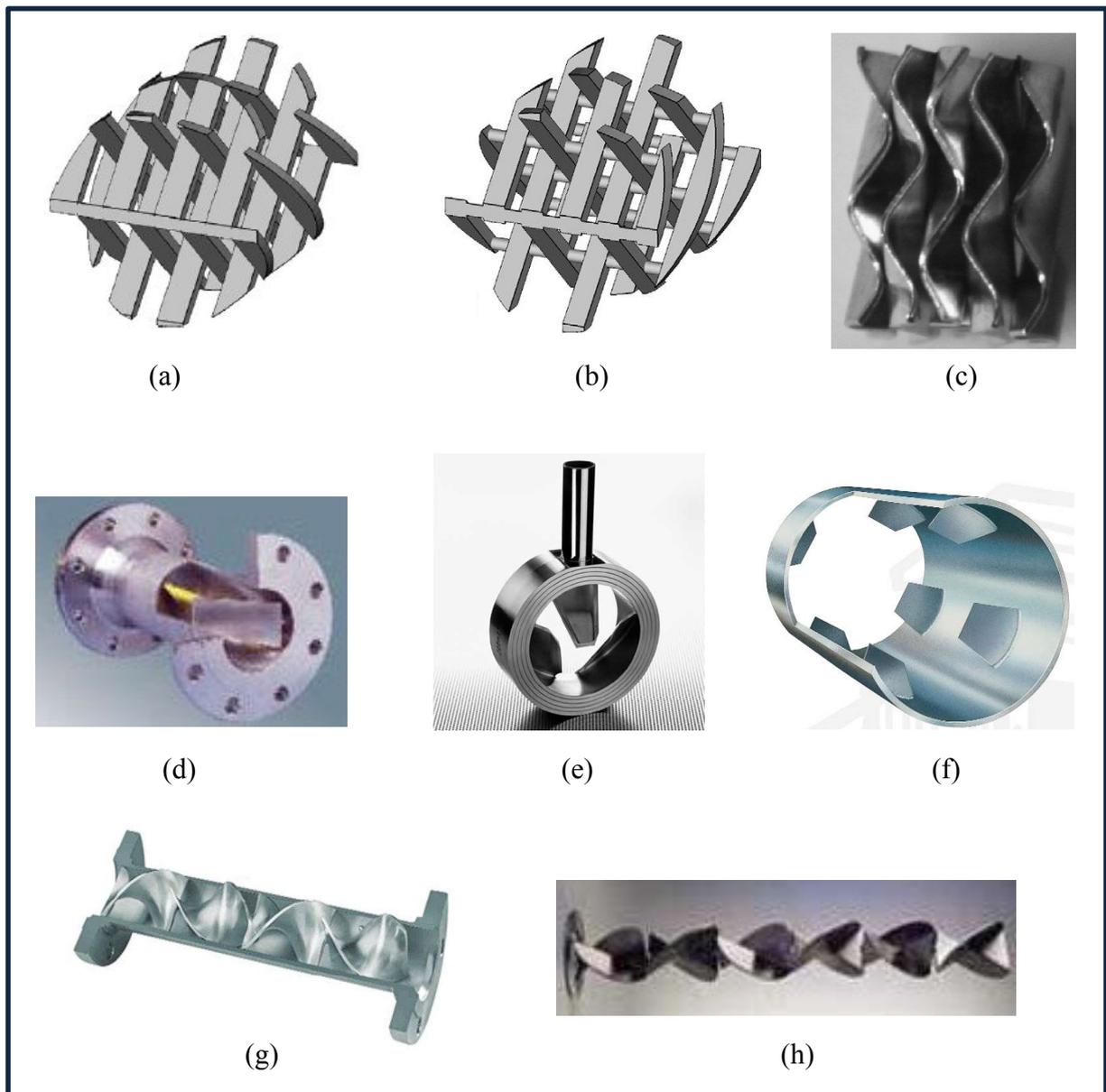


Figure 24. . Quelques mélangeurs statiques : (a) Sulzer SMX, (b) Sulzer SMX plus, (c) Sulzer SMV, (d) Sulzer KMV, (e) Sulzer CompaX, (f) Kenics HEV, (g) Kenics KM, (h) Lightnin Série 45

Kenics (Chemineer)

- **KM** (Figure 24g) : le KM consiste en des lames tordues formant des éléments hélicoïdaux, qui dirigent radialement l'écoulement vers la paroi et le centre du tuyau. Une inversion de la vitesse et une division du débit sont produits par l'alternance droite-gauche des éléments de mélange, ce qui augmente l'efficacité du mélange.
- **HEV** (Figure 24f) : Ce mélangeur, réservé exclusivement au mélange en régime turbulent, est un ensemble de pales qui émergent de la paroi du tube de façon symétrique.

Lightnin

- **Séries 45** (Figure 24h) : le mélangeur série 45 consiste en des lames formant un angle de 45° qui divisent le fluide en quatre portions. Les éléments adjacents sont placés à 90° les uns par rapport aux autres.

3.2.2.2 Applications des mélangeurs statiques

Thakur et coll [38] ont réalisé un balayage complet des applications des mélangeurs statiques et ont proposé une division de ces applications en quatre groupes, schématisés sur la Figure 25.

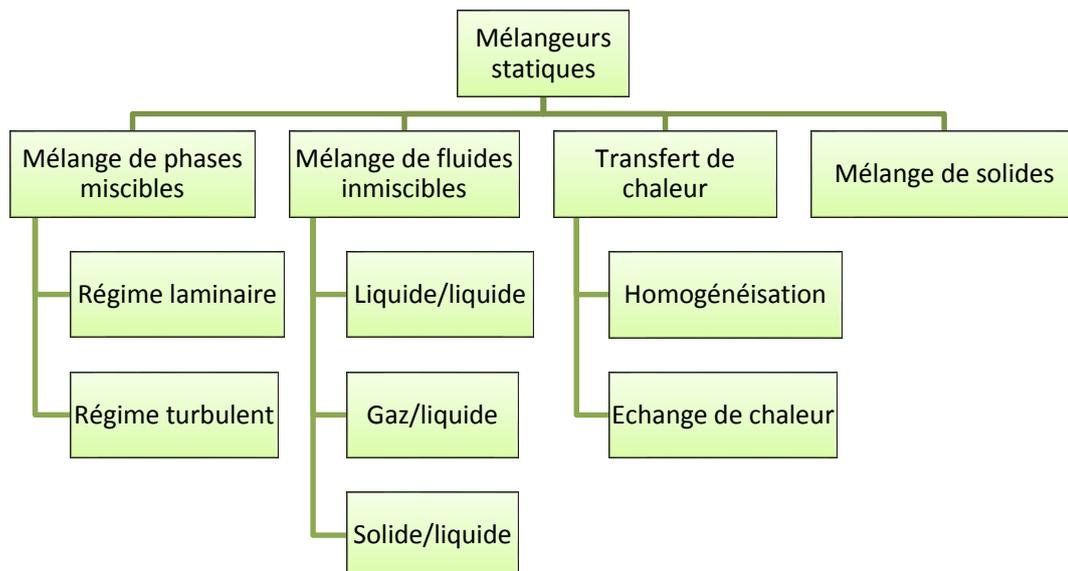


Figure 25. Classification des opérations unitaires utilisant des mélangeurs statiques [41]

- Groupe 1 : **Mélange de fluides miscibles**, ce groupe concerne essentiellement le mélange en régime turbulent et laminaire ainsi que les réactions en phase homogène.
- Groupe 2 : Ce groupe comprend les opérations de **génération d'interface** entre phases non miscibles, comme la production de dispersions, ainsi que les réactions en phase hétérogène couplées avec des procédés de séparation, comme par exemple l'absorption réactive.
- Groupe 3 : Ce groupe comprend le **transfert de chaleur et l'homogénéisation thermique**. Ces opérations peuvent inclure les échangeurs de chaleur dans lesquels interviennent des fluides visqueux en régime laminaire, telles que les solutions de polymère. Les mélangeurs statiques peuvent également être employés pour l'échange de chaleur en régime turbulent, ce qui permet la réduction de la taille des échangeurs de chaleur. Ce groupe comprend aussi les applications des mélangeurs statiques dans des réactions fortement exothermiques.
- Groupe 4 : ils sont utilisés pour les opérations de **mélange de solides**.

3.2.2.3 Perte de charge dans les mélangeurs statiques

L'approche la plus largement employée pour estimer la perte de charge dans un mélangeur statique, consiste à établir des corrélations entre le facteur de friction (f) ou le nombre de Newton (Ne) et le nombre de Reynolds (Re).

Les définitions de ces nombres adimensionnels peuvent varier selon les dimensions caractéristiques employées pour les définir. Par exemple, pour l'écoulement d'un fluide à travers un tube vide, ayant comme dimensions caractéristiques le diamètre D et la longueur L , le nombre de Newton permet de calculer la perte de charge. Il peut s'exprimer de la façon suivante (équation de Darcy) :

$$Ne = 2f = \frac{\Delta P D}{\rho u_s^2 L}$$

Équation 18

Où:

Ne	nombre de Newton
f	facteur de friction
ΔP	perte de charge [Pa]

D	diamètre du tube [m]
u_s	vitesse superficielle [$m.s^{-1}$]
L	longueur [m]
ρ	masse volumique [$kg.m^{-3}$]

La vitesse superficielle u_s est définie comme la vitesse d'un fluide qui traverse un tuyau vide de diamètre D .

Le nombre de Reynolds est le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses dans le fluide. Pour un tube vide, il peut s'exprimer comme suit :

$$Re = \frac{\rho u_s D}{\eta}$$

Équation 19

Shah et Kale [42] [43] ont présenté une corrélation empirique entre le facteur de friction et un nombre de Reynolds appelé généralisé (Re_{gen}) pour des fluides newtoniens. Ils définissent le facteur de friction et le nombre de Reynolds en termes de la vitesse interstitielle (rapport entre la vitesse superficielle et la fraction de vide du mélangeur statique). Leur corrélation a été développée pour des mélangeurs Kenics et Sulzer (sans en spécifier le type).

Pour le calcul de la perte de charge de fluides obéissant au modèle de la loi de puissance (fluides non newtoniens), ils ont défini le facteur de friction et le nombre de Reynolds de la façon suivante :

$$f_{ms} = \frac{\Delta P D \psi^2}{2L v_s^2 \rho}$$

Équation 20

$$Re_{gen} = \frac{D^n u^{2-n} \rho}{m 8^{n-1} \psi^{2-n}}$$

Équation 21

Où :

f_{ms}	Facteur de friction pour les mélangeurs statiques proposé par Shah et Kale [42]
Re_{gen}	Nombre de Reynolds généralisé
ψ	Fraction de vide du mélangeur statique

Ce facteur de friction est une fonction du nombre de Reynolds généralisé :

$$f_{ms} = \frac{A}{Re_{gen}} + \frac{B}{(Re_{gen})^i}$$

Équation 22

Les facteurs A , B et i sont des fonctions de l'indice d'écoulement (n). Le Tableau 3 montre ces fonctions pour plusieurs types de mélangeurs statiques.

Ce modèle montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux de perte de charge dans le cas de fluides exprimant un comportement essentiellement visqueux.

Tableau 3. Facteurs A , B et i pour le facteur de friction de Shah et Kale [42]

Type de mélangeur	A	B	i
Kenics	$64,06n$	$\frac{3,68 n^4}{n+1}$	$\frac{1,36 n}{n+3}$
Sulzer	$350n$	$\frac{10,26 n}{n+1}$	$\frac{2,32 n}{n+3}$
Komax	$176,5n$	$\frac{7,56 n}{n+1}$	$\frac{1,72 n}{n+1}$

Par ailleurs, Li et collaborateurs [44] ont étudié l'hydrodynamique et le transfert de chaleur dans les mélangeurs statiques de type SMX. Pour le calcul de la perte de charge, ils ont utilisé le facteur de friction défini en fonction du diamètre du tube contenant le mélangeur statique (D) et la vitesse interstitielle (u_s/ψ) (Équation 20).

Dans un premier temps, ces travaux ont été réalisés en régimes laminaire et transitoire et plus tard, ils ont été étendus au régime turbulent [45], pour obtenir les équations suivantes :

- Régime laminaire ($Re_{sm} < 15$) :

$$\frac{f_{sm}}{2} = \frac{184}{Re_{sm}}$$

Équation 23

- Régime transitoire ($15 < Re_{sm} < 1000$):

$$\frac{f_{sm}}{2} = \frac{110}{Re_{sm}^{0,8}} + 0,4$$

Équation 24

- Régime turbulent ($Re_{sm} > 1000$)

$$\frac{f_{sm}}{2} = \frac{6}{Re_{sm}^{0,25}}$$

Équation 25

Etant donné que les auteurs ont proposé ce modèle pour les fluides newtoniens et non newtoniens, la définition d'un nombre de Reynolds caractéristique a été nécessaire, notamment pour les fluides dont la viscosité varie avec la vitesse de cisaillement. Le nombre de Reynolds employé est basé sur une viscosité effective, obtenue par l'intermédiaire d'une vitesse de cisaillement caractéristique. La vitesse de cisaillement pour évaluer la viscosité est la valeur à la paroi, dans un tube vide parcouru par la même vitesse superficielle. Ce nombre de Reynolds, pour les mélangeurs statiques Re_{sm} est donc :

$$Re_{sm} = \frac{\rho v_s D}{\psi \eta_w (\dot{\gamma}_w)}$$

Équation 26

Les équations présentées jusqu'ici sont basées sur la définition du facteur de friction de Darcy pour décrire la perte de charge au sein d'un mélangeur statique. Cependant, d'autres modèles ont été employés pour aboutir également à une relation entre le facteur de friction ou nombre de Newton et le nombre de Reynolds.

Morançais et coll [46] ont proposé un modèle, basé sur les paramètres structurels des mélangeurs statiques, pour décrire la perte de charge dans des mélangeurs de type SMX. Le mélangeur statique est représenté comme un milieu poreux avec un modèle capillaire, lequel permet d'obtenir une expression du gradient de pression en fonction de la vitesse du fluide et des paramètres structuraux du milieu. Ces paramètres structuraux sont le diamètre du pore (d_p), la tortuosité (ζ), la surface spécifique dynamique (a_{vd}) et la porosité (ψ). Le modèle a été testé avec des fluides newtoniens, en régimes laminaire et turbulent.

Un milieu de porosité ψ est modélisé par un paquet de pores cylindriques identiques de diamètre d_p et longueur L . Soit H la masse du lit, sa tortuosité et son diamètre de pore sont définis par :

$$\zeta = \frac{L}{H} \quad d_p = \frac{4\psi}{a_{vd}(1-\psi)}$$

Équation 27

Où a_{vd} est l'aire superficielle spécifique dynamique définie comme le ratio entre l'aire superficielle mouillée vraiment exposée au fluide et le volume du solide.

La vitesse moyenne dans le pore est :

$$U_{pore} = \frac{v_s \zeta}{\psi}$$

Équation 28

La perte de charge pour des écoulements comprenant les régimes laminaire et turbulent peut être considérée comme l'addition de deux termes :

- Le premier, proportionnel à la vitesse d'écoulement, est dû à la résistance visqueuse aux parois du pore.
- Le deuxième, proportionnel au carré de la vitesse d'écoulement, est dû à la résistance inertielle et correspond à la perte d'énergie cinétique lors des changements de direction.

A partir de ces considérations, les auteurs proposent le modèle suivant :

$$f_p = \frac{16}{Re_p} + 0,194$$

Équation 29

Avec le facteur de friction et le nombre de Reynolds définis de la façon suivante :

$$f_p = \frac{\Delta P}{Lu_s^2} \frac{\psi^2 d_p}{2\rho \zeta^3} \quad Re_p = \frac{\rho u_s \zeta d_p}{\psi \eta}$$

Équation 30

Les résultats, obtenus à l'aide de tests effectués avec des solutions de glycérol, montrent que dans les mélangeurs statiques de type SMX la tortuosité est indépendante du diamètre du mélangeur. Pour chaque mélangeur, le diamètre hydraulique a été calculé et comparé au diamètre de pore. Pour les mélangeurs testés, ces deux paramètres sont très proches, ce qui a permis aux auteurs de conclure que le modèle du milieu poreux représente bien la géométrie des mélangeurs statiques de type SMX.

Les auteurs ont observé une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues à l'aide du modèle proposé. D'ailleurs, pour leur modèle, ils ont défini les valeurs du nombre de Reynolds délimitant chaque régime :

- Régime laminaire : $Re_p < 4,3$
- Régime turbulent : $Re_p > 1570$

Pour le régime laminaire, il est courant de décrire la perte de charge dans les mélangeurs statiques à l'aide du produit $Ne * Re = Kp$. Cette constante est analogue à la constante de puissance des agitateurs mécaniques. La perte de charge se calcule alors :

$$\Delta P_{lam} = Kp \left(\frac{\eta u}{D} \right) \frac{L}{D} = Kp \eta \frac{4QL}{\pi D^4}$$

Équation 31

Rauline et coll. [47], à l'aide de simulations 3D en régime laminaire, ont utilisé le calcul des constantes Kp pour comparer les performances de différents types de mélangeurs statiques. Ces résultats sont très proches de ceux proposés par les fabricants et publiés en 2003 par Bayer et coll. [48]. Dans le régime laminaire, le nombre de Newton diminue linéairement avec l'augmentation du nombre de Reynolds, ce qui permet d'établir des valeurs de Kp . Le Tableau 4 montre les valeurs de $ReNe$ pour les mélangeurs statiques de la gamme Sulzer et celles calculées par Rauline et coll [47].

Tableau 4. Constants Kp pour la gamme de mélangeurs statiques de Sulzer

Type de Mélangeur	$ReNe$	$ReNe$ [15]
SMX	1200	1120
SMXL	250	
Hélicoïdale	220	255
SMV	1430	
SMF	180	

Il est possible trouver dans la littérature d'autres corrélations utilisant divers paramètres caractéristiques du mélangeur. Une liste non exhaustive de corrélations, complétant celles déjà exposées, est présentée dans le Tableau 5.

Tableau 5. Corrélations pour estimer la perte de charge dans des mélangeurs statiques

Auteurs	Modèle	Nombre de Reynolds	Facteur de friction	Nomenclature du tableau
Bohnet et coll. [49] (Mélangeurs SMX)	<ul style="list-style-type: none"> Laminaire $Re < 20$ $4f = \frac{1893}{Re}$ Transitoire $20 < Re < 1350$ $4f = \frac{1740}{Re} + 7,68$ Turbulent $Re > 1350$ $4f = \frac{72,7}{Re^{0,25}}$ 	$Re = \frac{\rho u_s D}{\eta}$	$2f = \frac{\Delta P D}{\rho u_s^2 L}$	<p>D diamètre du tube vide</p> <p>L longueur totale du mélangeur</p> <p>u_s vitesse superficielle</p> <p>η Viscosité du fluide traversant le mélangeur</p>
Yang et coll. [50] (Mélangeurs SMX)	$\frac{f}{2} = 8,55 Re^{-1,61}$	$Re = \frac{\rho u_s D}{\eta}$	$2f = \frac{\Delta P D}{\rho u_s^2 L}$	<p>M débit massique par unité de surface [kg/m²s]</p> <p>D_e diamètre équivalent du garnissage [m]</p>
Baumann et coll. [51] (Mélangeurs SMX)	<ul style="list-style-type: none"> Laminaire $Re_M < 5$ Transitoire $5 < Re_M < 2000$ Turbulent $Re_M > 2000$ $Ne_M = \frac{78,7}{Re_M} + \frac{2,08}{Re_M^{1/3}} + 0,773$ 	$Re_M = \frac{u_s D_h \rho}{\psi \mu}$	$Ne_M = \frac{\Delta P \psi^2 D_h}{\rho u_s^2 L}$	<p>ψ fractions de vides</p> <p>N Nombre d'unités de mélange</p> <p>L_e Longueur d'une unité de mélange [m]</p>
Rao et coll [52] (Mélangeurs SMX)	$\Delta P = K N L_e \left[\frac{G^2 (1 - \psi)}{\rho D_e \psi^3} \right] \left[\frac{150 (1 - \psi)}{Re_c} + 1,75 \right]$	$Re_c = \frac{M D_e}{\eta}$	$2f = \frac{\Delta P D}{\rho u_s^2 L}$	<p>K Facteur géométrique</p>

3.2.2.4 Modèles de prédiction de la taille de goutte dans les mélangeurs statiques

Les études de la génération d'une dispersion de produits non miscibles à l'aide de mélangeurs statiques peuvent être divisées en deux groupes : le premier comprend la rupture d'une goutte isolée et la dispersion s'ajuste aux théories du nombre capillaire critique et de Kolmogorov, discutées précédemment. Le deuxième concerne les émulsions où la fraction de phase dispersée ne peut pas être négligée donc, des paramètres comme la viscosité de l'émulsion ou encore la fraction de phase dispersée même, doivent être pris en compte pour décrire la rupture de la goutte.

Dans le cas des mélangeurs de type SMX, des études menées en simulation numérique montrent que la rupture d'une goutte en régime laminaire a lieu sous un écoulement principalement élongationnel (Rauline et coll. [47]). Liu et coll. [53] ont étudié la rupture en régime laminaire d'une goutte en différents endroits au sein d'un mélangeur statique (bords d'attaque et points de croisement des barres). Ils ont montré que la collision des gouttes avec les points d'intersection des barres des éléments du mélangeur est le phénomène qui favorise le plus la rupture de la goutte. Le calcul du nombre capillaire à cet emplacement confirme l'écoulement fortement élongationnel sous lequel a lieu la rupture de la goutte.

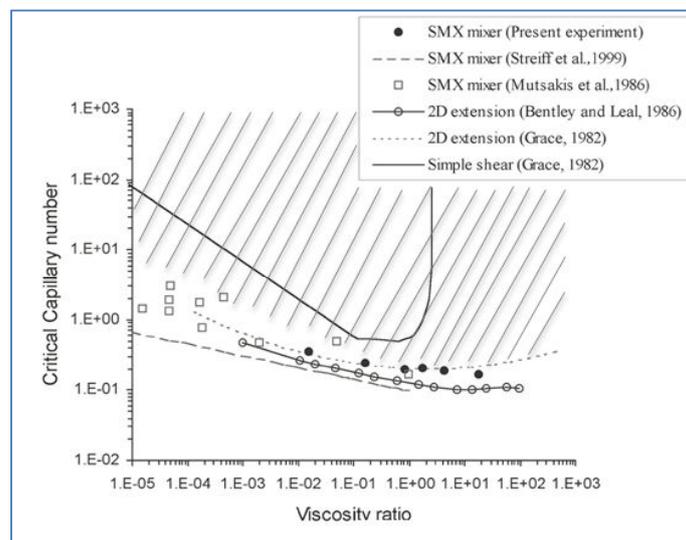


Figure 26. Diagramme de Grace pour un mélangeur statique de type SMX (adapté de la référence [53])[§]

[§] La zone hachurée représente la zone où la rupture de gouttes est possible, en écoulement élongationnel

La Figure 26 illustre clairement l'avantage des mélangeurs statiques (SMX en particulier), par rapport à un écoulement de cisaillement simple, la zone de rupture des gouttes est étendue à des rapports de viscosité largement supérieurs à 4 à des nombres capillaires critiques plus faibles d'au moins un ordre de grandeur.

Streiff et coll. (1997) ont développé une corrélation pour prédire le diamètre maximal en régime laminaire pour des rapports de viscosité (η_d/η_c) inférieurs à 1 (Figure 26). Le nombre capillaire critique (Ca_{crit}) dans un mélangeur statique de type SMX a été relié à ce rapport par l'équation suivante :

$$Ca_{crit} = 0.1 \left(\frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^{-1/6}$$

Équation 32

Le diamètre maximal peut alors être estimé à partir de la définition du nombre capillaire critique :

$$d_{max} = Ca_{crit} \frac{2\sigma}{\dot{\gamma}\eta_c}$$

Équation 33

Pour l'émulsification à des fractions de l'ordre de 30 %, Fradette et coll. [54], ont réalisé une étude pour analyser la performance des mélangeurs statiques de type SMX, lors de la dispersion de fluides Newtoniens dans des phases continues de type Newtonien et non-Newtonien. Ces travaux ont montré comment la mesure de l'énergie dissipée (perte de charge) peut être utile pour décrire le comportement de la taille de goutte lors de la dispersion (Figure 27), car le terme d'énergie capture, entre autres, l'effet de la concentration, le ratio de viscosité des fluides, le débit, etc. Concernant l'efficacité des mélangeurs de type SMX, il a été montré qu'ils offrent des vitesses de cisaillement très convenables pour la rupture des gouttes sans être impactés par le ratio de viscosité.

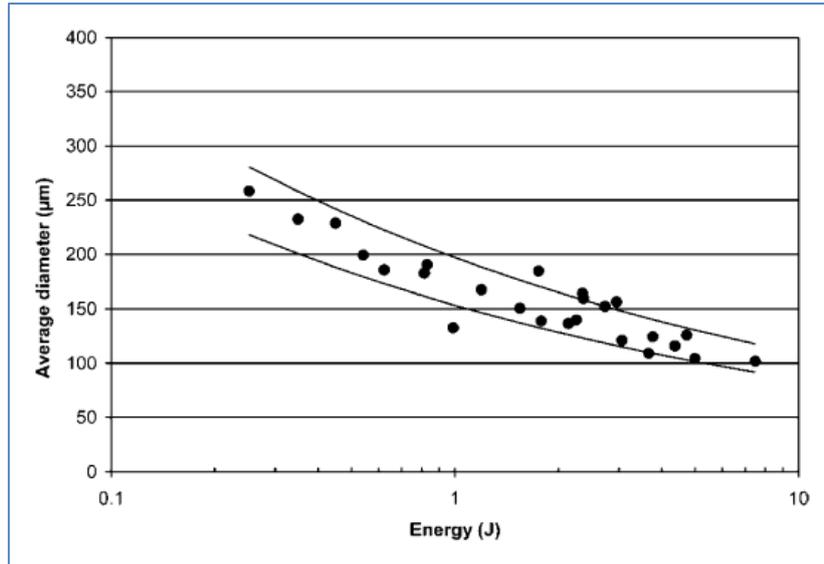


Figure 27. Variation du diamètre médian avec l'énergie fournie [54]

Considérant l'écoulement dans un mélangeur statique comme l'écoulement à travers un milieu poreux (Morançais et coll., [46]), caractérisé par un diamètre de pore (d_p) et une vitesse de pore (u_p), Das et Coll [55] ont modélisé la dispersion à l'aide d'un mélangeur statique. Pour un écoulement laminaire complètement développé dans un tube de diamètre d_p , la vitesse de cisaillement peut s'écrire comme suit :

$$\dot{\gamma} = \frac{4u_p}{d_p}$$

Équation 34

La définition du nombre capillaire est basée sur le critère de la rupture d'une seule goutte dans une phase continue. Cependant, comme généralement la concentration en phase dispersée est nettement plus importante, la viscosité de l'émulsion (η_e) doit être considérée pour calculer la taille maximale de goutte. Das et coll. [55] considèrent seulement l'impact de la teneur en phase dispersée sur la viscosité de l'émulsion, négligeant l'impact de la distribution de tailles de gouttes. A partir de la définition du nombre capillaire, ils proposent le modèle suivant pour déterminer le diamètre maximal de goutte :

$$d_{max} = \frac{2\sigma d_p Ca_{crit}}{\eta_e u_p}$$

Équation 35

L'Équation 35 peut s'écrire sous forme adimensionnelle :

$$\frac{d_{max}}{d_p} = \frac{2Ca_{crit}}{Vi_p}$$

Équation 36

Où Vi_p est définie comme le nombre de viscosité du pore ($=\eta_e u_p / \sigma$).

Pour le régime turbulent complètement développé, et considérant le nombre de viscosité négligeable, Legrand et coll. [56] relie la taille de gouttes au nombre de Weber du pore :

$$\frac{d_{32}}{d_p} = 0.82We_p^{-3/5}$$

Équation 37

Généralement, dans un mélangeur statique, le régime turbulent n'est pas complètement développé et les opérations de dispersion liquide/liquide ont lieu dans un écoulement en régime transitionnel. Dans ce cas, la dissipation d'énergie est plus complexe et le facteur de friction est une fonction du nombre de Reynolds. Dans le cas de mélangeurs statiques de type SMX, Legrand et coll. [56], négligeant l'impact de la viscosité de la phase dispersée, proposent l'équation suivante :

$$\frac{d_{32}}{d_p} = 0.14We_p^{-3/5} Re_p^{2/5}$$

Équation 38

Malgré que le nombre de viscosité ne soit pas toujours négligeable, Berkman et Calabrese [57] et Legrand et Coll. [56] ont trouvé un bon accord avec leurs données expérimentales. Ceci est dû principalement au fait que les concentrations de phase dispersée employées dans leurs travaux restent assez faibles (<30 %) pour favoriser les interactions entre les gouttes de la phase dispersée. Cependant, quand la fraction en phase dispersée devient plus importante, une forte déviation des valeurs expérimentales avec les valeurs estimées est observée. Dans ces conditions, la description de la taille de goutte à l'aide de paramètres globaux comme l'énergie volumique (perte de charge), la puissance spécifique, etc, est plus convenable.

D'autres modèles existent dans la littérature, lesquels peuvent inclure l'impact de la teneur en phase dispersée ou encore le temps de séjour dans le mélangeur, pour divers modèles de

mélangeurs ou d'autres conditions opératoires. Une sélection d'équations en régime turbulent, qui viennent compléter les équations déjà citées, est présentée dans le Tableau 6 :

Tableau 6. Corrélations pour la dispersion avec des mélangeurs statiques

Auteurs	Type	Régime	D réf.**	Corrélation
Berkman et Calabrese [57]	Kenics	Turbulent	D	$\frac{d_{32}}{D} = 0.49We^{-3/5} \left(1 + 1.38Vi \left[\frac{d_{32}}{D} \right]^{1/3} \right)^{3/5}$ <p>Avec $vi = 0$:</p> $\frac{d_{32}}{D} = 0.49We^{-3/5}$
Rama Rao et coll. [52]	SMX	Laminaire	D	$\frac{d_{43}}{D} = k \left[1.5\phi \left(1 + \left(\frac{\eta_d}{\eta_c} \right) \right) \right]^{1/2}$
Streiff et Coll. [58]	SMV, SMX	Turbulent		$d_{50} = 0.6 \left(1 + k\phi \left(\frac{(1 + BVi)We_{crit}}{2} \right)^{0.6} \left(\frac{\sigma}{\rho_c} \right)^{0.6} \left(\frac{\rho_c}{\rho_D} \right)^{0.1} \varepsilon^{0.4} \right)$
Theron et Coll. [59]	SMX	Turbulent	D	$\frac{d_{32}}{D} = 0.15We_{crit}^{-0.6} Re_c^{0.1} n_e^{-0.2}$
Baumann et Coll. [51]	SMX	Laminaire et turbulent	Dh	$\frac{d_{50}}{D_h} = 1.7We^{-0.6} Ne^{-0.4} \left(\frac{L_e}{D} \right)^{-0.18}$

3.2.2.5 Utilisation des mélangeurs statiques pour l'émulsification du bitume

Les expériences de fabrication à échelle industrielle d'émulsions de bitume à l'aide de mélangeurs statiques sont très ponctuelles et cette technologie ne fait pas l'objet, à l'heure actuelle, d'une utilisation dans l'industrie routière.

En France, la société SMEP a exploité une unité de production d'émulsions avec des mélangeurs statiques, utilisant le procédé développé par ESSO [1]. Ce procédé utilise les

** D réf. : diamètre de référence

mélangeurs statiques Kenics et est illustré sur la Figure 28. Il comprend trois étapes : une étape de pré mélange, une étape de dispersion et une étape de dilution/refroidissement.

L'étape de prémélange consiste à mettre en contact la phase aqueuse et le bitume ; cette étape peut être réalisée en une seule fois ou de façon progressive, comme montré sur la Figure 28. Le mélange ainsi obtenu passe à travers une deuxième chaîne de mélangeurs de diamètre plus petit où la dispersion a lieu. Dans cette étape, des pertes de charge de l'ordre de 30 bars sont atteintes et l'émulsification a lieu à des teneurs en bitume oscillant entre 80 et 85%. Après cette étape de dispersion, l'émulsion est soumise à l'étape de dilution et refroidissement dans des mélangeurs statiques de diamètre plus large.

Ce procédé a été conçu avec l'objectif d'obtenir des émulsions caractérisées par des diamètres médians 8 et 5 μm , avec des polydispersités faibles.

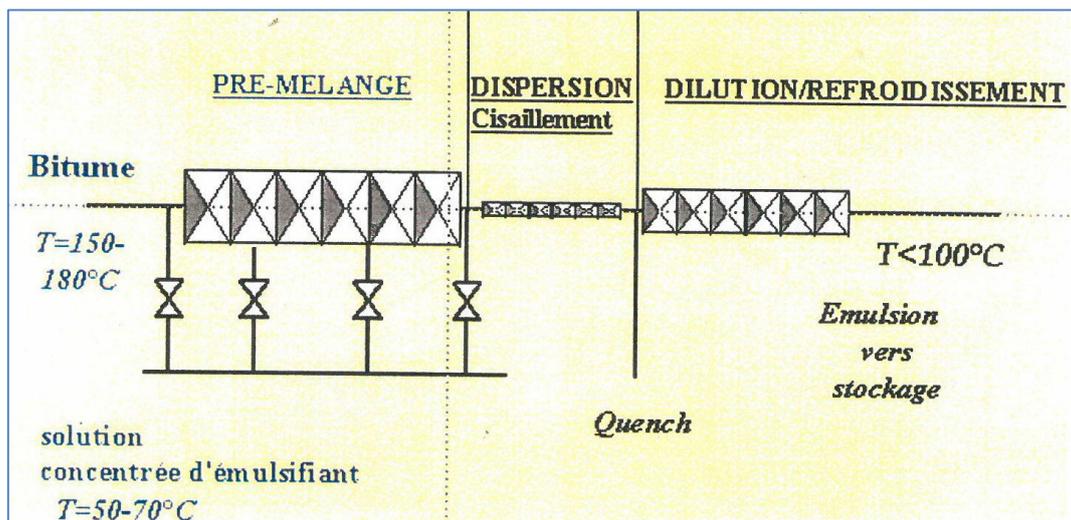


Figure 28. Procédé SMEP pour la fabrication d'émulsion avec mélangeurs hélicoïdaux

Plus récemment, Gingras et coll. [60] ont étudié l'émulsification du bitume à une échelle pilote de laboratoire à l'aide de mélangeurs statiques à des températures inférieures 90 °C et à des fractions massiques de bitume de l'ordre de 0,90. Aux conditions employées, la taille des gouttes varie avec la puissance volumique selon l'équation suivante :

$$d_{50} = k\varepsilon^{-0.28}$$

Équation 39

Où:

d_{50}	diamètre médian [m]
k	constante de proportionnalité
ε	puissance volumique [$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$]
x_b	fraction massique de bitume

4 Conclusions

Les émulsions de bitume sont un clair exemple du génie des produits où les propriétés d'usage (liées à l'application visée) conditionnent la formulation de l'émulsion et le procédé à mettre en œuvre.

L'étude de la littérature montre que l'obtention des émulsions et en particulier les émulsions de bitume n'est pas une tâche facile, car le processus d'émulsification met en œuvre un grand nombre de paramètres.

Les nombreuses études sur l'émulsification montrent qu'il est possible d'aborder cette problématique de plusieurs façons. Une approche purement énergétique où seul le régime d'écoulement déterminera le mécanisme de l'émulsification ou bien une approche intégrant la formulation physico-chimique où la nature des composants et ses affinités s'ajoutent aux effets mécaniques et déterminent le mécanisme d'émulsification, le type et les caractéristiques de l'émulsion résultante.

Dans la première approche, les mécanismes d'émulsification ont été établis à partir de modèles soumettant une goutte à des écoulements bien définis. La deuxième approche, quant à elle, aborde les cas où la concentration de phase dispersée devient conséquente, et où il n'est plus possible de négliger les interactions entre les gouttes. L'émulsification dépend des paramètres de procédé (liés à l'énergie d'agitation), des paramètres de formulation physico-chimie et de la composition (concentration).

L'état de l'art a permis de montrer que l'émulsification à hautes teneurs en phase dispersée (HIPR) est une stratégie adaptée pour la maîtrise de la taille de gouttes, en particulier pour l'obtention de diamètres médians relativement faibles. L'intérêt de cette voie d'émulsification en mode discontinu restreint cependant l'intérêt industriel du procédé. Les principales études

sur l'émulsification du bitume ont été réalisés à 90 °C, température bien inférieure à la température de livraison du bitume, d'où une difficulté supplémentaire pour l'extrapolation à l'échelle industrielle.

Un procédé continu d'émulsification utilisant les mélangeurs statiques apparaît être une alternative intéressante pour l'obtention d'émulsions de bitume. De par les conditions d'écoulement proches d'un écoulement piston, quel que soit le régime, laminaire ou turbulent, les conditions de macromélange efficaces et les excellentes capacités de dispersion et de rupture de gouttes grâce à une combinaison de déformations de cisaillement et d'élongation, et de par l'absence d'organes mobiles, les mélangeurs statiques disposent de tous les atouts pour mettre en émulsion de façon contrôlée et extrapolable des produits complexes tels que le bitume, à des niveaux de concentration en phase dispersée élevés.

C'est ce que nous nous proposons de montrer dans la suite de ce manuscrit

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation des matières premières, des méthodologies et des techniques utilisées pour la réalisation de la phase expérimentale de ce travail.

1 Matières premières

La variation de la nature des matières premières, due principalement à la variation de l'origine du bitume, est une problématique à laquelle l'industrie de fabrication d'émulsions bitumineuses pour la route est confrontée. Il a donc été décidé de réaliser la phase expérimentale avec du bitume et des tensioactifs commerciaux, évitant ainsi l'ensemble des problèmes liés à l'extrapolation des études quand elles sont réalisées avec des fluides et des composés modèles.

1.1 Bitume

L'un des problèmes principaux auquel le formulateur est confronté est la nature des matières premières qui impacte les caractéristiques du produit final. La composition des bitumes est variable suivant les gisements. Il ne s'agit pas dans ce travail de préparer des émulsions avec les différents bitumes possibles, mais d'étudier les plus représentatifs.

Deux principaux types de bitume ont été employés, le bitume Nynas degré 70/100 et le Bitume Total 70/100. Ce choix a été motivé par le fait que le premier est le bitume considéré comme une référence de par sa facilité à être mis en émulsion, et le deuxième est le bitume émulsionnable le plus répandu dans l'industrie routière.

Les bitumes sont caractérisés par leur consistance, laquelle est définie par leur pénétrabilité (NF EN 1246) et leur point de ramollissement (NF EN 1427) et par leur viscosité (dynamique) déterminée selon la norme NF EN 13302.

Le Tableau 7 et la Figure 29 présentent les propriétés des deux bitumes employés. Il est possible de voir qu'ils possèdent des propriétés physiques très proches. Leur différence

principale est liée à la nature chimique de leurs composants. Le bitume Nynas est de caractère principalement naphthénique alors que le bitume Total est un bitume essentiellement paraffinique.

Tableau 7. Propriétés des bitumes sélectionnés

Type de bitume	N° d'échantillon	Pénétrabilité [1/10 mm]	Point de ramollissement [°C]
Total 70/100	1101301	86	45,6
Nynas 70/100	1048301	75	46.7

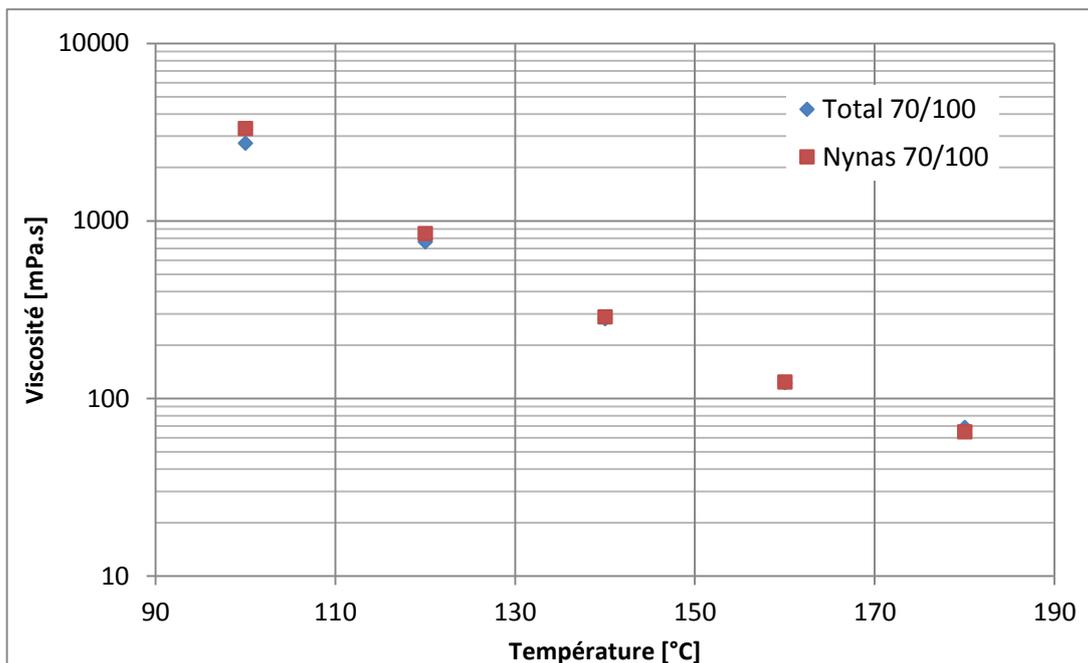


Figure 29. Viscosité des bitumes sélectionnés en fonction de la température, selon NF EN 13302

1.2 Phase aqueuse

La phase aqueuse est un mélange constitué par du tensioactif, de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Les concentrations respectives de chacune des phases peuvent varier selon la formulation à réaliser. Cependant, la démarche de préparation de la phase aqueuse reste inchangée et se divise en trois étapes :

- Chauffage de l'eau et du tensioactif (pesé préalablement)
- Mélange du tensioactif et de l'eau à une température d'environ 50°C

- Ajustement du pH de la phase aqueuse par ajout d'acide chlorhydrique (concentré à 37% en volume). Le pH doit être ajusté à une valeur de 2 pour la fabrication d'émulsions cationiques.

Un tensioactif cationique commercial a été employé dans ce travail de thèse : le Dinoram S (CAS 61791-55-7) fourni par la société CECA France S.A, lequel correspond à une diamine de n-suif propylène

2 Méthodes

2.1 Méthode de fabrication d'émulsions en discontinu

Pour la fabrication d'émulsions en discontinu, le dispositif de la Figure 30 a été employé.



Figure 30. Mélangeur discontinu pour la fabrication d'émulsions concentrées de bitume

Ce mélangeur est composé de deux éléments de mélange de type ailettes marines et d'un troisième mélangeur périphérique. Cette configuration est adaptée à la fabrication des émulsions fortement concentrées en phase dispersée ; elle permet un mélange homogène grâce à la circulation fournie par le mélangeur périphérique. Cette circulation vers le centre de la cuve de mélange permet à toute la masse à émulsionner d'être en contact avec les mobiles permettant la rupture des gouttes.

Le mode opératoire pour la fabrication d'émulsions en mode discontinu comporte les étapes suivantes :

- Chauffage et stabilisation de la température du bitume : environ 500 g de bitume sont ajoutés dans la cuve et maintenus sous agitation douce garantissant une bonne circulation. La température habituelle d'émulsification est de 90°C, il est important de ne pas dépasser cette consigne afin de limiter l'évaporation de la phase aqueuse.
- Ajout de la quantité nécessaire de phase aqueuse : cette étape marque le démarrage de l'émulsification, la quantité de phase aqueuse ajoutée est de 10% en masse relativement à la totalité de l'émulsion.
- Augmentation de la vitesse d'agitation : après l'ajout de la phase aqueuse, la vitesse d'agitation est fixée à 550 rpm, et est maintenue constante durant toute la durée de l'émulsification qui varie entre 10 et 20 min selon les besoins de l'essai.

2.2 Méthode d'obtention de la cinétique d'émulsification

L'établissement des cinétiques d'émulsification a été réalisé par le suivi de la viscosité des systèmes eau/bitume/tensioactif au cours du processus de mélange. Le suivi rhéologique *in situ* du processus d'émulsification a été rendu possible grâce à l'utilisation d'un rhéomètre à vitesse contrôlée (AR 2000), configuré en rhéo-réacteur [61]. L'outil d'agitation est un ruban hélicoïdal qui permet à la fois de réaliser l'émulsification et d'obtenir des informations sur les propriétés rhéologiques de l'émulsion pendant son élaboration (Figure 31).



Figure 31. Rhéomètre AR2000 (TA instruments) équipé d'une cellule de pression

L'utilisation d'un outil de mesure non standard implique l'étalonnage de l'ensemble cuve/mobile afin de permettre la détermination de fonctions matérielles caractéristiques du milieu considéré (comme par exemple la viscosité du milieu présent dans la cuve) à partir des données instrumentales couple(C)/ vitesse de déplacement angulaire (N). Il s'agit pour cela de déterminer deux facteurs géométriques K_τ et $K_\dot{\gamma}$ reliant respectivement le couple C à la contrainte de cisaillement τ , et la vitesse de déplacement angulaire N à la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ sous la forme suivante :

$$\tau = K_\tau C \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = K_\dot{\gamma} N$$

Équation 40

La méthode d'étalonnage employée s'inscrit dans le cadre plus général de la rhéologie systémique, ou rhéologie de procédé introduite par Choplin et Marchal [62], et s'applique à toute une gamme de systèmes cuves/agitateurs de proximité tels ceux équipant les réacteurs. A travers l'Équation 40, ces réacteurs sont susceptibles de fournir des informations rhéologiques et jouent ainsi le rôle de rhéo-réacteurs [63]. Plus de détails sur cette méthode seront apportées dans le chapitre 4.

2.3 Méthodes de caractérisation des émulsions de bitume

2.3.1 Caractérisation de la granulométrie de l'émulsion

La formulation d'une émulsion peut permettre de lui conférer les propriétés recherchées pour son application. Cependant, à formule constante, on peut constater d'importantes variations de ces propriétés en fonction de la distribution des tailles de gouttes et de leur diamètre médian.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern muni d'un banc optique Mastersizer 2000 et d'un module voie liquide Hydro 2000G (Malvern Royaume-Uni) (Figure 32). Cet appareil permet de travailler en voie liquide sur une large gamme de tailles de particules allant de 0,02 à 2000 micromètres. L'appareil est constitué d'un montage de Fourier inverse (Figure 33). Le principe de ce type d'appareil repose sur la déviation de la lumière provoquée par des gouttes éclairées par un laser. Or, les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules, au contraire, dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges. Ainsi les angles de déviation permettent de déterminer avec précision la taille des particules. Cette mesure n'est possible que lorsque les

particules se trouvent en faible concentration, ce qui nécessite souvent une dilution de l'échantillon.

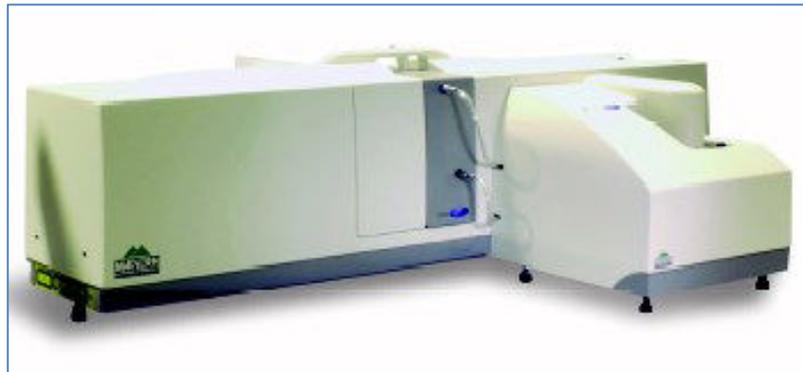


Figure 32. Granulomètre Malvern Mastersizer 200 équipé d'échantillonneur Hydro 2000G

L'analyse est réalisée grâce à deux rayons de longueurs d'ondes différentes provenant de deux sources distinctes : un laser à gaz hélium-néon qui émet dans le rouge à la longueur d'onde de 633 nm polarisée en vertical, et une diode photoluminescente qui émet dans le bleu à la longueur d'onde de 466 nm. L'association de ces deux lumières assure une meilleure résolution submicrométrique et une meilleure sensibilité.

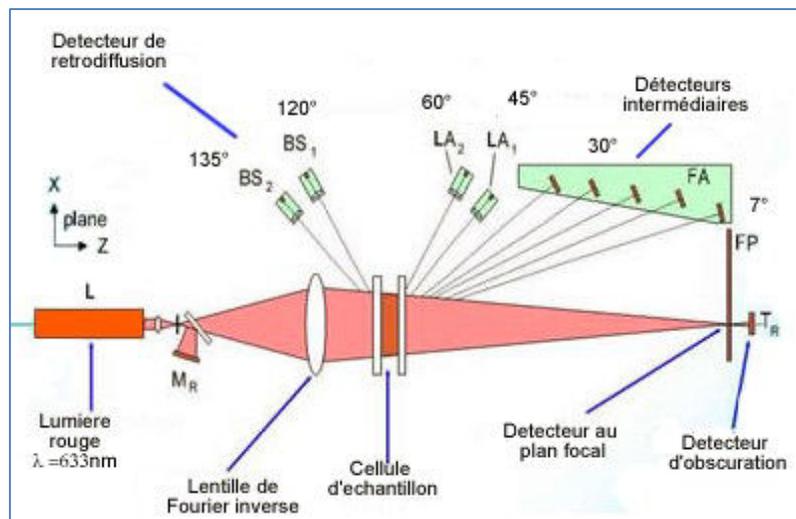


Figure 33. Synoptique du mécanisme du Malvern

La théorie mathématique interprétant la lumière diffusée par l'échantillon est modélisée par des sphères par la théorie de Mie, issue des équations de Maxwell. La théorie de Fraunhofer, simplification de la théorie de Mie, est limitée à l'interprétation de la lumière diffractée. Elle analyse les particules comme des disques plats et complètement opaques à la lumière, alors que la théorie de Mie nécessite de connaître les propriétés optiques des particules et du milieu.

La répartition des diamètres des particules est représentée par un histogramme donnant la distribution des diamètres en fonction de la fraction volumique de phase dispersée, ce qui permet de calculer la distribution en nombre. Le Malvern Mastersizer permet de caractériser la dispersion par les diamètres $d(V; 0,1)$, $d(V; 0,5)$ et $d(V; 0,9)$ et d_{32} qui correspondent respectivement à la taille maximale des particules pour 10 %, 50 %, et 90 % du volume de phase dispersée de l'échantillon, et au diamètre de Sauter (noté d_{32}), qui est le diamètre moyen en surface.

2.3.2 Caractérisation optique de l'émulsion

La microscopie optique constitue une technique simple et rapide pour visualiser la taille des gouttes d'une émulsion et identifier le caractère simple ou multiple d'une émulsion. Le microscope utilisé est un Olympus BX 51 (Olympus Europe) équipé d'une caméra vidéo Pixelink, modèle PL-A662 et d'un adaptateur U-TVO .35 XC

Le microscope comporte 3 objectifs (10X, 20X et 100X) avec lesquels il est possible d'atteindre une résolution numérique de $0,27 \mu\text{m}$ pour l'objectif 100X. Les images prises par la caméra sont traitées avec le logiciel Linksys 32 (Linkam Scientific Instruments, Royaume-Uni) qui permet de réaliser la capture digitale de vidéos, de prendre des clichés microscopiques et de calculer la taille des objets observés.

Les observations au microscope ont été effectuées entre une lame et lamelle. Un dispositif de filtre et de lumière polarisée a permis d'améliorer la qualité des observations.

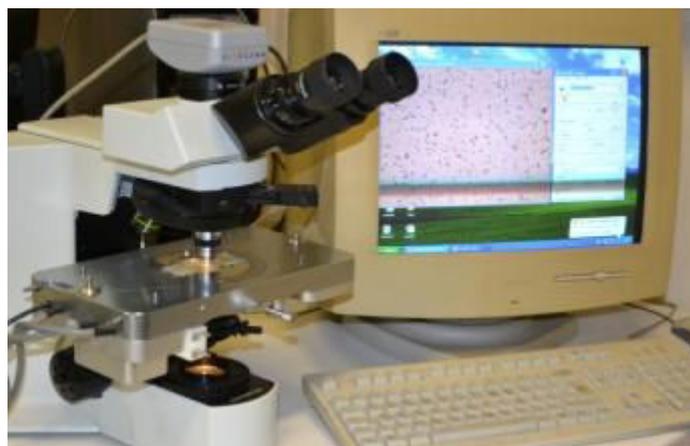


Figure 34. Microscope Olympus et son système d'acquisition

2.3.3 Méthodes générales

Afin de caractériser les émulsions fabriquées, des tests de contrôle sont définis selon des normes ou des méthodes d'essai internes.

- **Détermination du résidu sur tamis des émulsions de bitume - NF EN 1429**

Essai de tamisage permettant de déterminer la quantité de grosses particules de liant présentes dans une émulsion de bitume.

Une masse connue d'émulsion est filtrée à travers deux tamis, l'un ayant une ouverture de mailles de 500 μm , l'autre de 160 μm . La quantité de liant retenue sur chacun de ces tamis est pesée après lavage et séchage.

- **Détermination de la teneur en eau d'une émulsion à l'aide d'un dessiccateur halogène - MEI (Méthode d'Essai Interne)**

Une balance dessiccatrice est utilisée pour sécher un échantillon d'émulsion d'environ 6g à 110°C. Le pourcentage de phase aqueuse dans l'émulsion est ainsi déterminé.

- **Détermination du pH - NF EN 12850**

Le pH conditionne l'équilibre du tensioactif entre la phase aqueuse et la phase carbonée au sein de l'émulsion. Pour le mesurer, un pH mètre et une électrode sont étalonnés en utilisant des solutions tampons étalons. Le pH de l'échantillon est ensuite déterminé.

2.4 Méthodes de caractérisation du bitume

2.4.1 Détermination de l'indice d'acide

Selon la Norme Française T66-066 [64], l'indice d'acide correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour la neutralisation des acides libres contenues dans un gramme de bitume.

Dans la méthode, le bitume est mis en solution dans un mélange de chlorobenzène et d'alcool éthylique. L'acidité carboxylique est dosée par une solution de potasse alcoolique. Le dosage est suivi par potentiométrie, à l'aide d'un banc de titration Mettler Toledo T50 (Figure 35).



Figure 35. Banc de titration Mettler Toledo T50

2.4.2 Détermination de la viscosité du bitume

Pour la détermination du comportement rhéologique du bitume le rhéomètre à contrainte imposée AR2000 (Figure 36) a été employé. La géométrie utilisée a été de type cône/plan de 60 mm avec un angle de 2°.



Figure 36. Rhéomètre AR2000 (TA instruments)

Chapitre 3

Pilote pour la fabrication en continu d'émulsions de bitume

1 Introduction

Tout au long de ce travail de thèse, la problématique de l'obtention d'émulsions de bitume *via* des mélangeurs statiques est abordée selon deux axes directeurs : le premier est le développement d'un procédé continu opérant avec des mélangeurs statiques et le deuxième est la détermination des paramètres opératoires et de formulation permettant l'obtention de plusieurs familles d'émulsions.

Pour la génération de connaissances autour de ces deux axes, la construction d'un pilote s'est avéré indispensable et a constitué l'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse.

Le pilote pour la fabrication d'émulsions de bitume fait l'objet de ce troisième chapitre. Celui-ci se présente sous la forme d'un document de procédé qui reprend et détaille l'ensemble des étapes de conception du pilote et sa mise en œuvre.

La première partie de ce chapitre présente le cadre général de conception du procédé contenant le cahier des charges et la présentation générale du procédé. Puis le choix et le dimensionnement des mélangeurs seront abordés. Finalement, une description détaillée de chaque zone du pilote sera présentée.

2 Considérations générales

2.1 Cahier des charges

L'expérimentation à l'échelle pilote ne se limite pas à fixer une voie d'émulsification et des paramètres opératoires, elle doit aussi permettre à l'opérateur de se familiariser avec la technologie à exploiter, d'apprendre sur les procédures d'opération, d'optimiser la conception d'équipements secondaires et de fixer les règles de base pour l'extrapolation du procédé vers une échelle industrielle. Pour cela, le pilote doit être en mesure de reproduire l'ensemble des

phénomènes physico-chimiques et hydrodynamiques liés au processus d'émulsification et être flexible vis-à-vis de l'ensemble des paramètres opératoires.

Pour la conception de l'outil d'émulsification (*le choix du mélangeur statique et son dimensionnement*) quatre paramètres définissant l'opération à réaliser ont été pris en compte : la nature des matières premières, la capacité de production (débit total d'émulsion à produire en kg/h), la température et la pression de service.

Les matières premières ont été présentées dans le chapitre 2. Cependant, il est important de souligner ici, que les deux phases à émulsionner se caractérisent par un haut rapport de viscosités (η_d/η_c).

Le Tableau 8 présente les valeurs maximales et minimales prises en compte lors du dimensionnement de l'installation.

Tableau 8. Gamme de conditions opératoires dans le pilote

Paramètre	Limite inférieure	Limite supérieure
Débit total [kg/h]	100	550
Fraction massique de bitume	0,6	0,95
Température phase aqueuse [°C]	0	80
Température bitume [°C]	100	180
Pression d'entrée [bar]	-	17

La capacité (débit de production) à partir de laquelle il est possible d'obtenir des données fiables, pour l'extrapolation d'un procédé, à partir d'un pilote, est de 100 kg/h [65]. Dans le processus d'émulsification en continu à l'aide de mélangeurs statiques, le débit est lié à la perte de charge dans le mélangeur et en conséquence à l'énergie mise en jeu pour l'émulsification.

La limite supérieure du débit d'émulsion à produire a été fixée par la capacité du site d'implantation du pilote à stocker les déchets et à les traiter.

Concernant la température, dans le cas du bitume, la limite supérieure correspond à la température maximale à laquelle il peut être livré. Il s'agit ici de développer un procédé capable de traiter le bitume à sa température habituelle de livraison, car une opération de

refroidissement n'a pas d'intérêt économique au niveau industriel. Etant donné qu'il s'agit d'un pilote expérimental, une température inférieure a été également choisie, permettant ainsi une variation de ce paramètre.

En fonction de la température, la viscosité des fluides peut présenter des variations importantes, impactant ainsi le régime d'écoulement. Il est alors nécessaire de prendre en compte ces variations en choisissant un mélangeur adapté à la dispersion en régime laminaire et turbulent.

La pression maximale a été fixée à 17 bars. Ce choix est fondé sur le fait qu'une pression supérieure demanderait l'utilisation d'unités de pompage très spécifiques et d'usage peu courant dans l'industrie de l'émulsification du bitume, ce qui entraînerait un surcoût significatif.

2.2 Présentation générale du procédé

Le procédé mis en place dans ce pilote est illustré par le diagramme présenté sur la Figure 37.

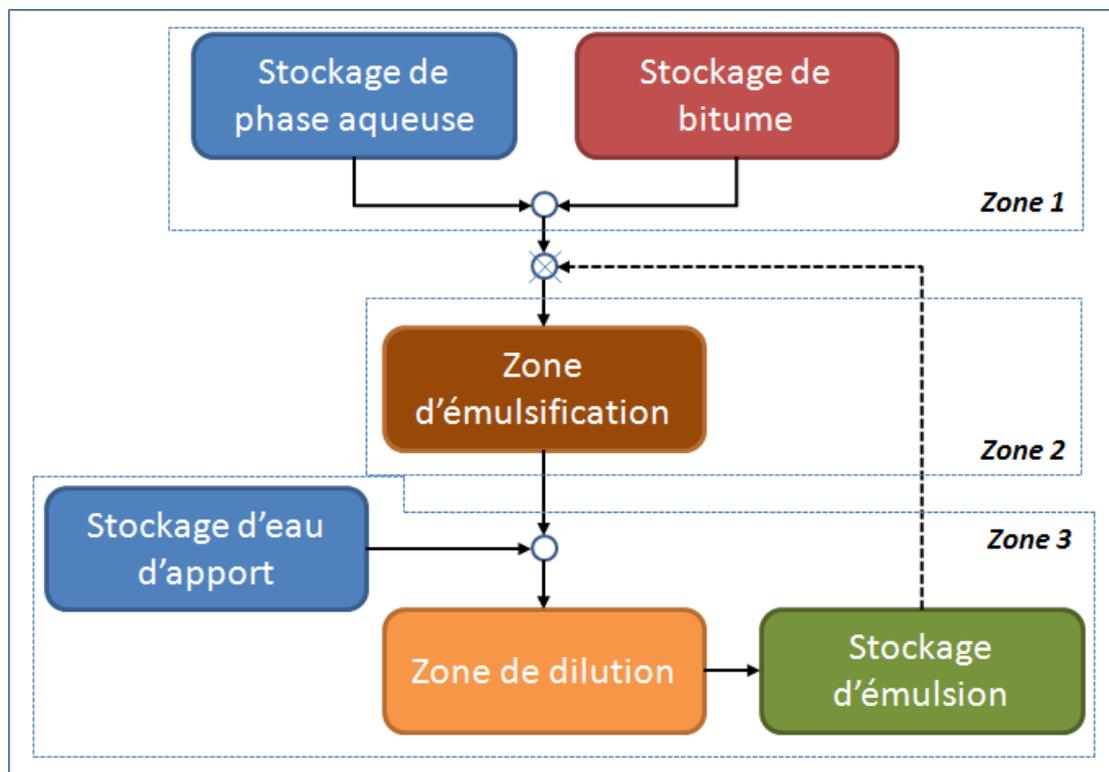


Figure 37 Diagramme du procédé d'émulsification

Le procédé d'émulsification peut être décomposé en trois grandes parties. Une première correspond au stockage des matières premières, à savoir le bitume préchauffé et la phase aqueuse, préalablement préparée au laboratoire. Dans cette zone, la température des matières premières est soigneusement régulée à la consigne fixée pour chaque essai.

La deuxième zone de ce procédé, alimentée par la zone de stockage des matières premières, est la zone d'émulsification proprement dite où le bitume est mis en dispersion dans l'eau.

Une fois l'émulsion obtenue, elle est transférée dans la zone de dilution où sa concentration en bitume est ajustée par ajout d'eau, le pH étant ajusté pour ne pas impacter la stabilité de l'émulsion.

L'émulsion est ensuite stockée dans une cuve. Cette émulsion peut constituer le produit fini mais elle peut aussi alimenter à nouveau la zone d'émulsification où elle pourra servir à la fabrication d'autres types d'émulsion. Compte tenu de cela, la zone d'émulsification devra comporter deux lignes d'émulsification différentes, afin d'apporter l'énergie nécessaire pour l'obtention de chaque famille d'émulsions.

3 Choix de la technologie de mélange et dimensionnement

3.1 Choix du mélangeur

Le choix d'un mélangeur statique, ou son adaptation à une opération de mélange ou de dispersion, relève généralement d'une combinaison de considérations scientifiques théoriques et empiriques.

Etchells et Meyer [41] ont réalisé la classification d'un certain nombre de modèles de mélangeurs statiques selon leurs applications en régimes laminaire et turbulent. Cette classification est présentée dans le Tableau 9. Par ailleurs, ils proposent un guide synthétique pour le choix d'un mélangeur statique (Figure 38).

En tenant compte du cahier des charges, il est possible de définir l'application visée comme suit : ***il s'agit de la dispersion de deux phases non miscibles, caractérisées par un haut rapport de viscosités. Cette dispersion peut avoir lieu en régime laminaire, transitoire ou turbulent selon les conditions opératoires (température, débit et géométrie du mélangeur).***

Tableau 9. Mélangeurs statiques et leurs applications (a, applicable ; b, typiquement appliqué ; c, le type le mieux adapté.)

Régime d'écoulement	Type de mélangeur statique									
	KMS	KMX	HEV	SMV	SMX	SMXL	SMR	KVM	SMF	ISG
Laminaire										
Mélange/agitation	c	a			c	c			a	a
Haute/baisse viscosité		a			c	a				a
Dispersion	a	a			c	a				a
Transfert de chaleur	c				b	c	c			
Écoulement piston	b				c	b	c			
Turbulent										
<i>Mélange/agitation</i>										
Haute turbulence	a		c	c				c		
Faible turbulence	c			c	a	a			a	
<i>Dispersion</i>										
Liquide/liquide	c			c	a	a	c		a	
Gaz/liquide	c			c	a	a	a		a	
Liquide/gaz	a			c	a					
Lits fluidisés					c					

En se basant sur les préconisations présentées sur le Tableau 9 et la Figure 38, il a été possible de déterminer que, pour l'application visée dans ce travail de thèse, les mélangeurs les plus adaptés sont les mélangeurs de type SMX (décrits dans le chapitre 1). Étant donné que l'énergie du mélange peut être modulée avec la configuration du mélangeur, les trois types de mélangeurs de la famille SMX seront testés dans le pilote, à savoir les mélangeurs SMX, SMXL et le SMX Plus, récemment commercialisé.

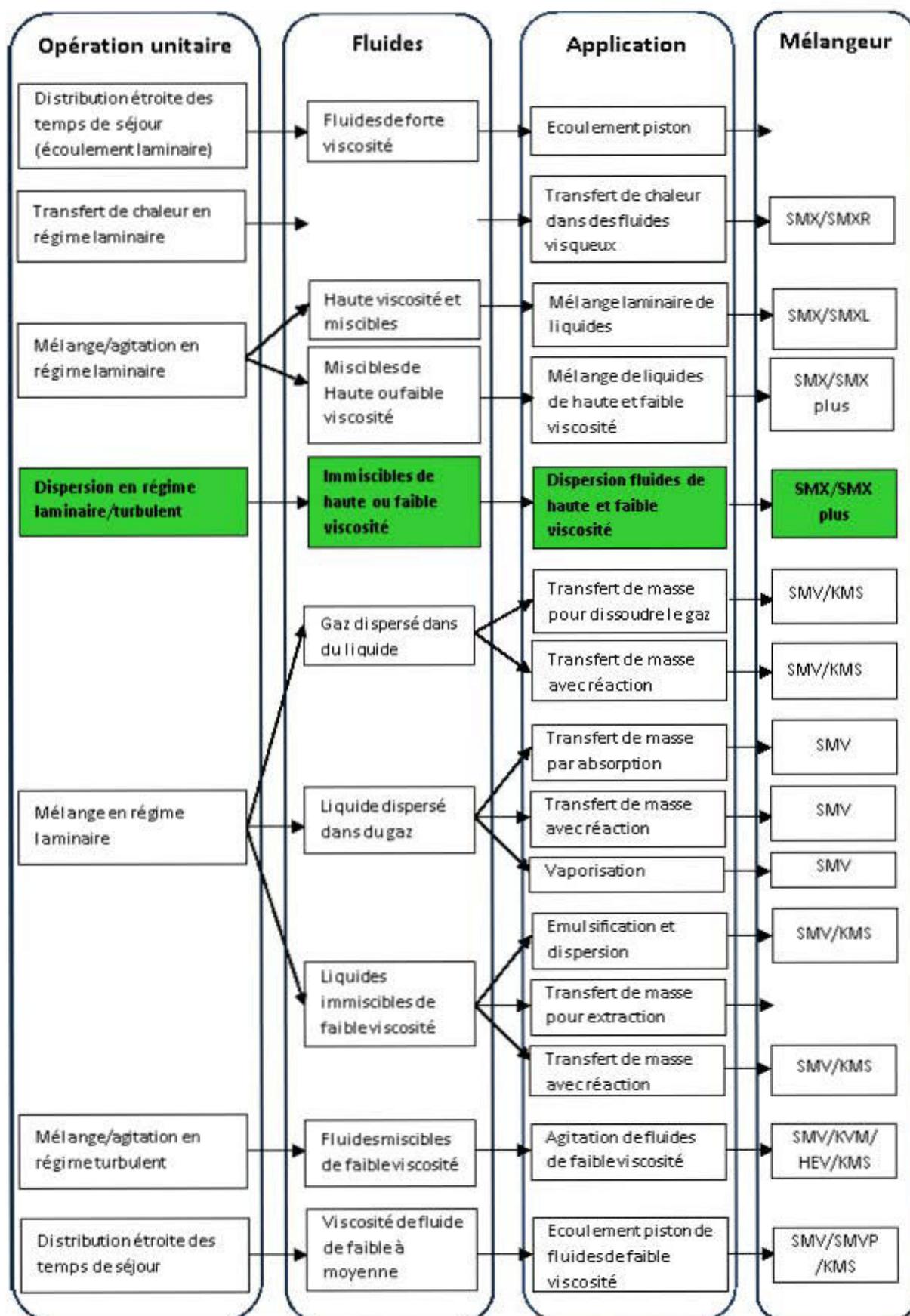


Figure 38. Guide de sélection d'un mélangeur statique (adapté de [41])

3.2 Dimensionnement du mélangeur statique SMX

Le paramètre clé pour la détermination de la taille du mélangeur est la perte de charge générée par l'écoulement et la dispersion de fluides y circulant. Celle-ci permet d'estimer l'énergie mise en jeu pour l'émulsification, et en conséquence de dimensionner les dispositifs de pompage situés en amont de la zone d'émulsification.

*Etant donné que, à ce stade du travail, la configuration de mélangeurs à utiliser lors de l'étape expérimentale n'avait pas été choisie, le dimensionnement présenté par la suite consiste à estimer un **diamètre nominal (DN) représentatif de l'installation**, en cherchant à ne pas dépasser ni la pression maximale d'entrée ni les valeurs maximales de débits fixées dans le cahier des charges.*

Pour encadrer le dimensionnement, plusieurs hypothèses de départ ont été posées :

- La voie d'émulsification choisie étant la fabrication à fortes teneurs en phase dispersée (HIPR), la fraction massique de bitume employée pour le dimensionnement est de 0,9
- La relation l/D (rapport longueur/diamètre d'un élément de mélangeur statique) utilisée comme référence est égale à 1, car c'est la géométrie standard de fabrication
- La zone de mélange contient 18 unités de mélange de type SMX (afin d'atteindre un haut niveau d'homogénéité)
- Il est considéré que, tout le long de la zone d'émulsification, la température du mélange phase aqueuse/bitume varie, modifiant ainsi sa viscosité. Deux températures seront donc considérées pour définir les viscosités de référence: 145 et 130°C.

La température de 145 °C correspond à la température résultant de la mise en contact de façon adiabatique du bitume à 170°C (température de livraison) et de la phase aqueuse à 40°C. Dans ce cas, la viscosité du bitume à 145°C sera prise comme viscosité de référence, ce qui correspond à une valeur de 0.2 Pa.s.

La température de 130°C correspond à une température moyenne dans la zone d'émulsification. Afin d'établir une viscosité de référence à cette température, la viscosité d'une émulsion concentrée en bitume a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre AR2000 équipé

d'une cellule de pression évitant toute évaporation de la phase aqueuse. Le rhéogramme correspondant à cette émulsion est présenté sur la Figure 39.

A la température considérée il est possible de voir qu'une émulsion concentrée en bitume montre un comportement rhéofluidifiant, la viscosité présentant un plateau newtonien à des vitesses de cisaillement supérieures à 300 s⁻¹.

Dans un mélangeur statique de type SMX, il est possible de calculer une vitesse de cisaillement moyenne selon l'équation suivante [60] :

$$\dot{\gamma} = 40 \frac{4Q}{\pi D^3}$$

Équation 41

Le Tableau 10 montre les vitesses de cisaillement estimées pour plusieurs diamètres nominaux de mélangeurs statiques de type SMX. Dans tous les cas, le niveau de sollicitation (vitesse de cisaillement) de l'émulsion concentrée se trouve dans la zone où elle présente un comportement Newtonien, raison pour laquelle une valeur de viscosité unique peut lui être attribuée. Cette valeur correspond à environ 0.95 Pa.s.

Tableau 10. Vitesses de cisaillement pour trois diamètres nominaux de mélangeur statique SMX

DN [mm]	$\dot{\gamma}$ à 100 kg/h [s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ à 550 kg/h [s ⁻¹]
8	2893	15913
10	1481	8147
15	438	2414

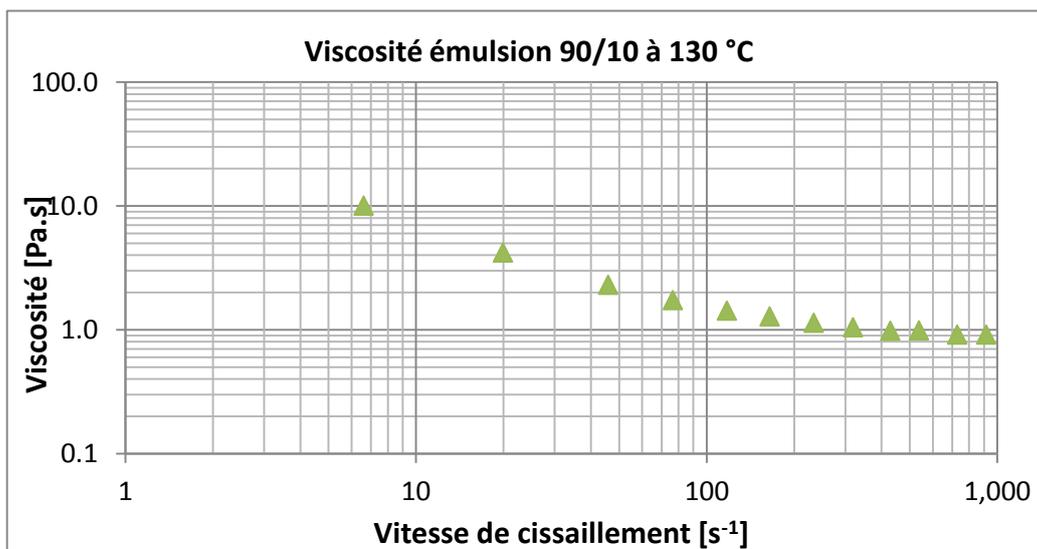


Figure 39. Viscosité d'une émulsion de bitume contenant 90% en masse de bitume (T=130°C)

Une fois que les deux viscosités de référence ont été définies, l'étape suivante a été de calculer la perte de charge pour trois diamètres de référence dans la gamme de débits fixée préalablement.

Etant données les variations de viscosité, de débit et de diamètre considérées, le régime d'écoulement se situe entre le domaine laminaire et le domaine transitoire. Cela a orienté le choix vers un modèle de dimensionnement qui considère tout le spectre de régimes d'écoulement. Le modèle de Li et coll. [45] a donc été employé (Équation 23 et Équation 24).

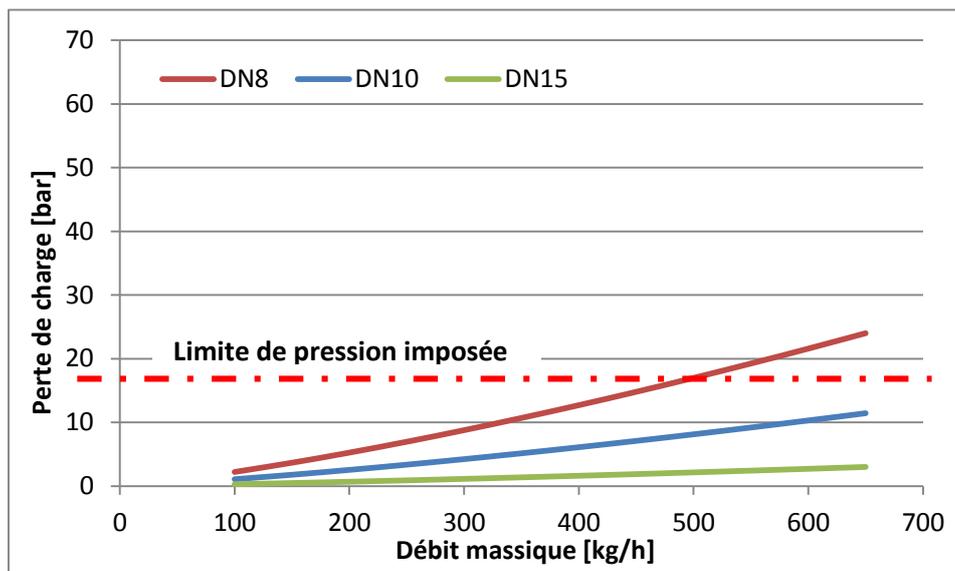


Figure 40. Evolution de la perte de charge avec le débit pour trois diamètres de mélangeur SMX pour une viscosité de 0.2 Pa.s

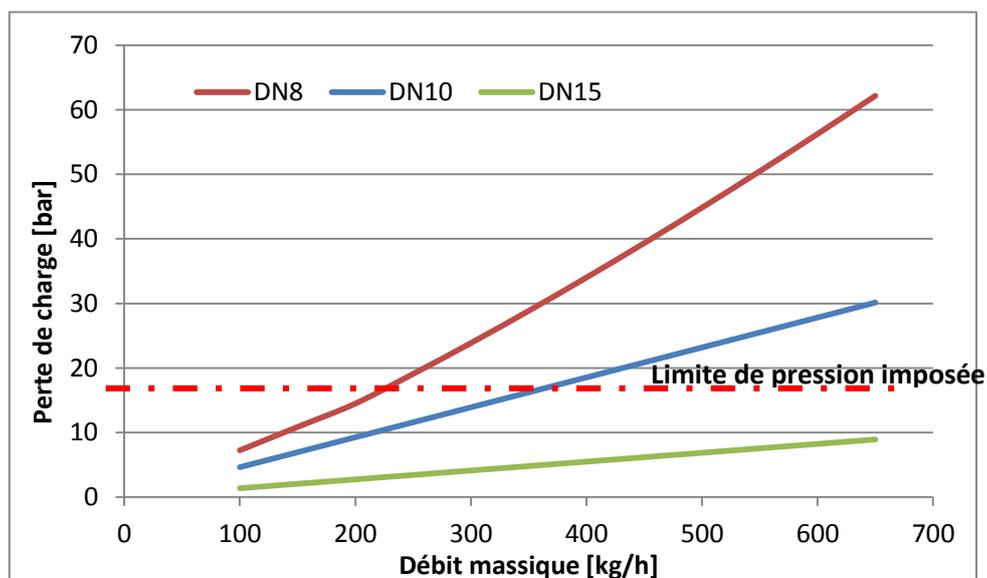


Figure 41. Evolution de la perte de charge avec le débit pour trois diamètres de mélangeur SMX pour une viscosité de 0.95 Pa.s

La Figure 40 et la Figure 41 présentent l'évolution de la perte de charge pour des systèmes possédant une viscosité de 0,2 et 0,95 Pa.s respectivement. Comme attendu, une augmentation de la perte de charge avec l'augmentation du débit et la diminution du diamètre est observée. Il résulte de ces deux graphiques que, dans le cas de faibles viscosités, la perte de charge, quand on utilise des mélangeurs ayant des diamètres nominaux (DN) 10 et 15 mm, ne dépasse jamais le seuil de haute pression imposé. Dans le cas du niveau haut de viscosité, la perte de charge devient trop importante à partir d'environ 400 kg.h⁻¹, lorsqu'un mélangeur ayant un diamètre nominal de 10 mm est utilisé.

A partir de ces résultats, les mélangeurs statiques de la famille SMX de DN10 mm et DN15 mm seront installés dans le pilote et testés lors de l'opération d'émulsification.

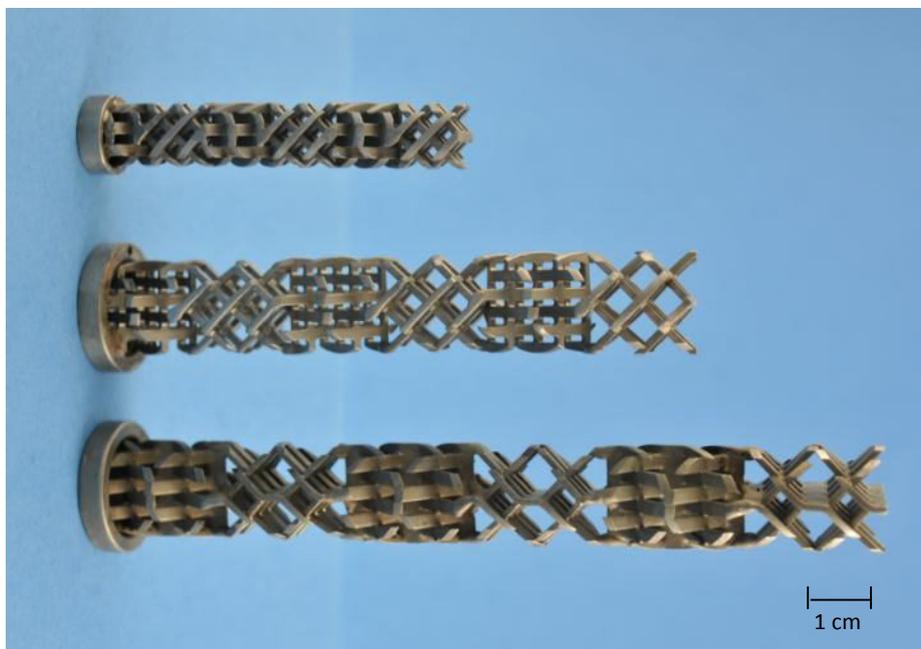


Figure 42. Design de mélangeurs statiques employés pour l'émulsification (Photo : V. Darraillan –Eurovia 2013)

3.3 Description du pilote

Le schéma du pilote pour la fabrication d'émulsions de bitume à l'aide de mélangeurs statiques est présenté sur la Figure 43 et comporte dans son ensemble : trois circuits de stockage et de transport des matières premières (bitume, phase aqueuse et eau de dilution), un circuit de stockage de produit intermédiaire, une zone d'émulsification et une zone de dilution. La description du pilote portera sur les équipements placés en amont et en aval de la zone d'émulsification, dans la mesure où celle-ci a été l'objet de la section précédente.

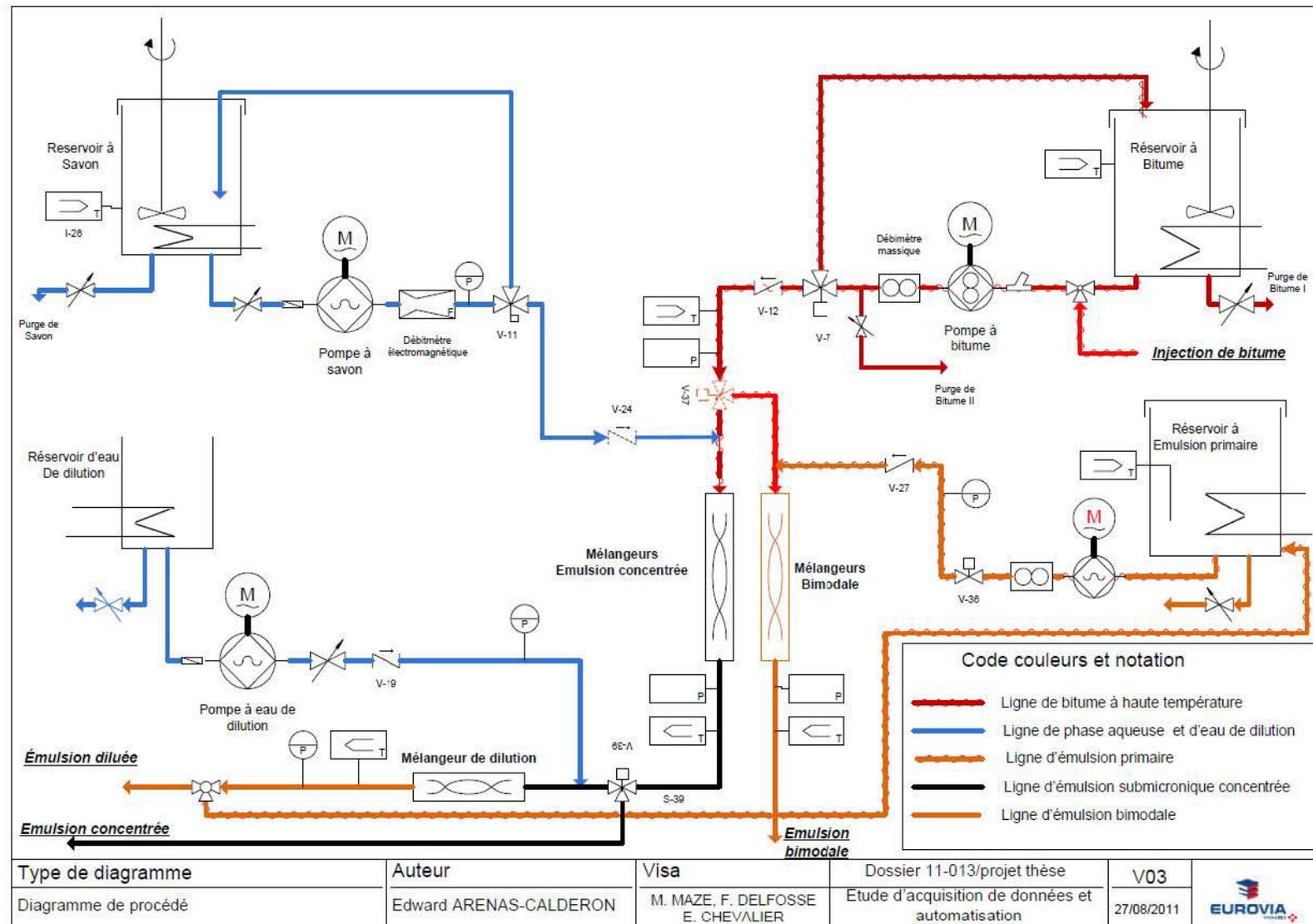


Figure 43. Diagramme de procédé du pilote



Figure 44. Pilote pour la fabrication d'émulsions de bitume à l'aide de mélangeurs statiques (Photo : V. Darrailan. Centre de Recherche d'Eurovia Mérignac, 2014)

Le procédé illustré sur la Figure 43 et la Figure 44 peut se décrire comme suit :

Une fois chargés dans leurs réservoirs respectifs, le bitume et la phase aqueuse sont mis en recirculation pour atteindre leurs températures de consigne, lesquelles sont fixées préalablement par les besoins de l'expérience à réaliser. Ils sont ensuite pompés vers la zone d'émulsification, et plus précisément vers la ligne de mélangeur pour l'obtention d'une émulsion concentrée. L'émulsion ainsi obtenue peut avoir deux destinations :

- Être récupérée à la concentration qu'elle possède à la sortie de la zone de mélange (si l'émulsion est très concentrée, elle aura un aspect pâteux)
- Être diluée par l'ajout d'eau acidifiée dans une zone de dilution contenant également des mélangeurs statiques.

L'émulsion diluée est récupérée pour l'échantillonnage ou pompée vers un réservoir de stockage prévu à cet effet. A partir de ce réservoir, l'émulsion primaire est mise en contact avec du bitume. Le mélange résultant est émulsionné dans une deuxième ligne d'émulsification, à l'issue de laquelle une émulsion bimodale pourra être obtenue.

3.3.1 Circuit de stockage et transport de bitume

Le bitume est stocké dans une cuve agitée d'une capacité maximale de 50 l, équipée d'un système de résistances électriques de type ceintures chauffantes, placées sur la paroi extérieure. Ce dispositif a pour but de maintenir la température du bitume à la consigne fixée.

Le circuit de pompage est équipé d'une pompe à engrenages dont les spécifications sont présentées dans l'annexe 1. Cette pompe est employée pour charger le bitume par aspiration depuis le point de charge, pour le pomper à travers la ligne de recirculation et pour l'envoyer vers la zone d'émulsification. La ligne de bitume en amont de la pompe a été spécialement conçue pour éviter des phénomènes de défaut de bitume à l'aspiration ou de cavitation. Tout le circuit de bitume est équipé d'un traceur électrique permettant de maintenir le bitume au-dessus de sa température de ramollissement (45°C). La ligne est équipée d'un débitmètre massique (Optimass 6400 de Krohne).

3.3.2 Circuit de transport et stockage de phase aqueuse

Le circuit de pompage de la phase aqueuse possède un réservoir en acier inox de mêmes caractéristiques géométriques que le réservoir à bitume.

Ce circuit possède également un système de recirculation permettant d'homogénéiser la température de la phase aqueuse. Une pompe à vis excentrée est installée sur ce circuit. Les caractéristiques de cette pompe sont présentées dans l'annexe 1

Pour la mesure du débit, ce circuit est équipé d'un débitmètre électromagnétique de diamètre nominal égal à 4 mm (Optiflux de Krohne), permettant une précision de 0,05% sur toute la gamme de mesure (0-2 l/min).

3.3.3 Zone de dilution

La voie d'émulsification choisie pour l'obtention d'émulsions de très fines tailles de gouttes et avec une faible polydispersité implique la fabrication d'une émulsion primaire fortement concentrée en bitume qui pourra ensuite être diluée suivant la concentration finale désirée. Des essais réalisés en mode batch montrent qu'il est possible d'obtenir des émulsions diluées à partir d'une émulsion très riche en bitume, sans affecter sa distribution de tailles de gouttes. [66], La transposition en mode continu ajoute, cependant, d'éventuelles difficultés :

- Mauvaise dispersion de deux fluides possédant une grande différence de viscosité
- Rupture de l'émulsion
- Grossissement de la taille des gouttes

L'étape de dilution consiste en une mise en contact entre l'émulsion concentrée et l'eau, suivie d'un mélange intime des deux phases à l'aide de mélangeurs statiques, comme montré sur la Figure 45.

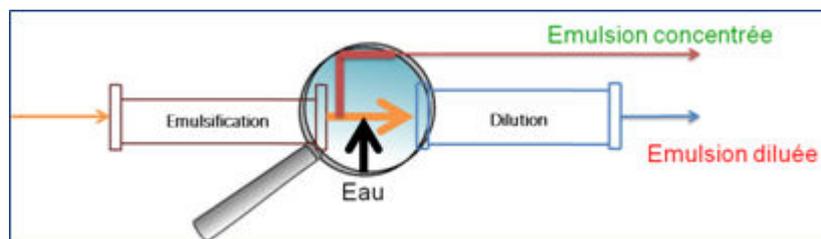


Figure 45. Schéma de l'émulsification et dilution

Pour la mise en contact des deux phases, un dispositif a été conçu et dimensionné. Il se fonde sur le principe « ajout du fluide concentré dans le fluide dilué », comme schématisé dans la Figure 46. L'injection se fait à l'aide de deux tuyaux concentriques où l'eau de dilution circule dans l'espace annulaire formé contre les parois du tuyau extérieur. L'injection du bitume se fait à travers une injection radiale multiple permettant un écoulement perpendiculaire à la direction de l'eau. Le dimensionnement de ce dispositif est présenté dans l'annexe 2.

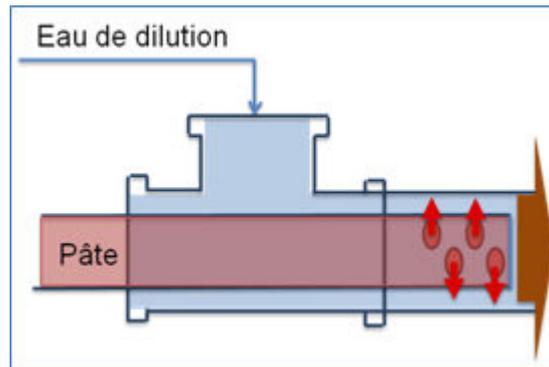


Figure 46. Injection radiale multiple

Ce procédé permet d'enrichir la phase continue. L'ajout progressif d'une émulsion très concentrée en bitume (haute viscosité) dans un fluide diluant aqueux peut être illustré à l'aide d'une simulation numérique. La Figure 47 présente les résultats obtenus lors de la simulation d'un distributeur radial de fluide. Dans cette simulation, deux fluides miscibles présentant une grande différence de viscosités (Glycérol et eau) ont été pris comme cas d'étude, le fluide diluant s'écoulant perpendiculairement au fluide à diluer qui sort du distributeur. Il est possible de voir dans la simulation que des hauts niveaux d'homogénéité sont atteints à des distances proches des points d'injection.

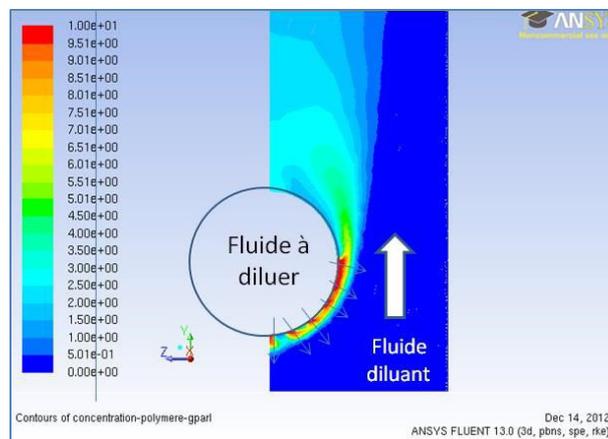


Figure 47. Simulation numérique du processus de dilution progressive (source : travaux non publiés GEMICO 2013)

L'homogénéisation du mélange émulsion concentrée/eau, est effectuée dans des mélangeurs statiques de type Lightnin série 45 de diamètre nominal égal à 20 mm (voir chapitre 1).

3.3.4 Circuit d'eau de dilution

Le circuit d'eau de dilution se compose d'un réservoir dans lequel le pH et la température de l'eau de dilution sont contrôlés et ajustés ainsi que d'une pompe à vis excentrée (annexe 1) qui permet l'ajout de l'eau directement dans la zone de dilution.

3.3.5 Circuit de stockage et transport d'émulsion primaire

Le circuit de stockage et de transport de l'émulsion primaire est équipé d'un réservoir à fond incliné capable de stocker 30 l d'émulsion fabriquée dans la première ligne d'émulsification. Ce réservoir est équipé d'un système de chauffage pour éviter un fort refroidissement de l'émulsion. La température de ce système est régulée pour ne jamais dépasser 80 °C.

Ce circuit est également équipé d'une pompe à engrenages (annexe 1) et d'un débitmètre électromagnétique de diamètre nominal 10 mm (Optiflux de Krohne), permettant une précision de 0,05% sur toute la gamme de mesure.

4 Pilotage et automatisation du pilote

Le pilote possède un système complet de pilotage et de régulation qui est illustré dans le schéma de conduite et instrumentation (P&I) représenté sur la Figure 48.

Le Tableau 11 présente une description de toutes les boucles de commande mises en place dans le pilote.

Tableau 11. Description des boucles de commande du pilote

N°	Zone	Paramètre mesure	Paramètre contrôlé	Paramètre manipulé	Action
1	Bitume	Température du bitume dans la cuve	Température du bitume dans la cuve	Puissance de la ceinture chauffante	Régulation
2	Bitume	Niveau de bitume dans la cuve	Niveau de bitume dans la cuve	Vanne de bitume à trois voies	Sécurité
3	Bitume	Débit de bitume	Débit de bitume	Vitesse de pompe à bitume	Régulation
4	Phase aqueuse	Température de phase aqueuse dans la cuve	Température de phase aqueuse dans la cuve	Puissance de la ceinture chauffante	Régulation
5	Phase aqueuse	Niveau de phase aqueuse dans la cuve	Niveau de phase aqueuse dans la cuve	Vanne de bitume à trois voies et vanne de phase aqueuse	Sécurité
6	Phase aqueuse	Débit de phase aqueuse	Débit de phase aqueuse	Vitesse de pompe à phase aqueuse	Régulation
7	Emulsion	Pression d'entrée de la zone d'émulsification	Pression zone d'émulsification	Vanne de bitume à trois voies et vanne de phase aqueuse	Sécurité
8	Emulsion	Pression de sortir de la zone d'émulsification	Pression d'émulsification	Fermeture de vanne de régulation de pression	Régulation
9	Emulsion	Température d'émulsion dans la cuve	Température d'émulsion dans la cuve	Puissance de la ceinture chauffante	Régulation
10	Emulsion	Débit d'émulsion	Débit d'émulsion	Vitesse pompe à émulsion	Régulation
11	Dilution	Niveau de cuve à eau de dilution	Niveau de cuve à eau de dilution	Vanne d'ajout d'eau fraîche	Régulation
12	Dilution	Température d'eau de dilution	Température d'eau de dilution	Puissance de la résistance de chauffe	Régulation
13	Dilution	Débit de bitume	Débit d'eau de dilution	Vitesse de pompe d'eau de dilution	Régulation

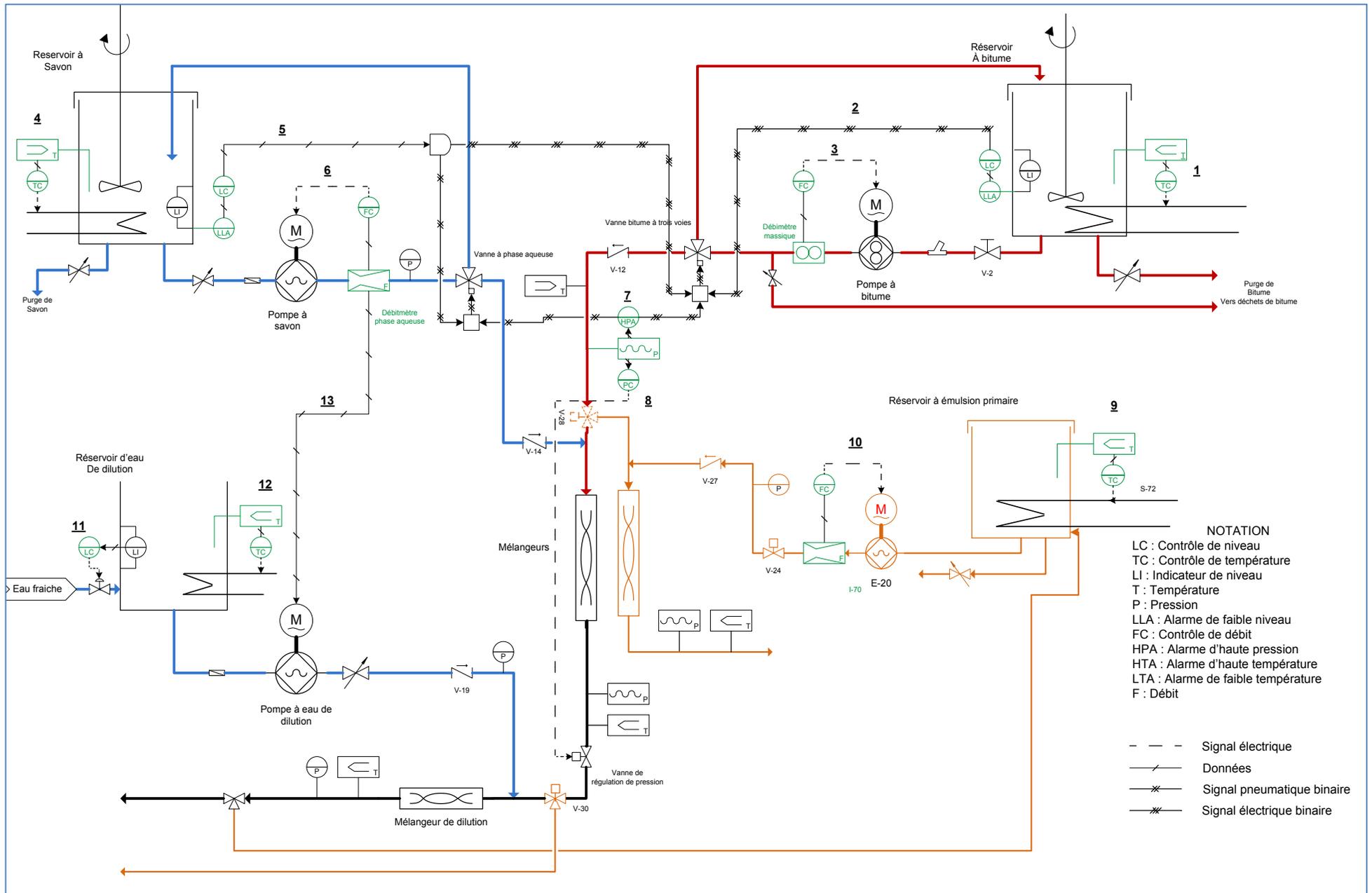


Figure 48. Diagramme P&I du pilote

Chapitre 4

Méthodologie pour la détermination en ligne de la viscosité

1 Introduction

La viscosimétrie classique repose sur des mesures réalisées dans des dispositifs permettant de générer des écoulements géométriquement simples, comme par exemple l'écoulement de cisaillement unidirectionnel en régime permanent et isotherme entre deux plaques parallèles, appelé également écoulement de cisaillement simple. C'est un écoulement rhéologiquement homogène en ce sens que la vitesse de cisaillement est constante entre les deux plaques.

Cependant, les fluides mis en œuvre dans les dispositifs industriels sont systématiquement soumis à des écoulements rhéologiquement hétérogènes, alors que leurs caractérisations en rhéologie conventionnelle ne tiennent pas compte des phénomènes impactant le fluide dans son environnement réel.

Pour pallier cette difficulté, la rhéologie systémique ou de procédé, introduite par Choplin et Marchal [62], propose d'analyser les fluides dans des conditions de procédé proches des situations réelles en remplaçant les mobiles conventionnels (plan/plan, cône/plan, ...) par des géométries plus complexes de type mélangeurs. Par exemple par une analogie de Couette, il est alors possible, pour les procédés « *batch* » de remonter à la viscosité de procédé du milieu sous agitation.

Ce quatrième chapitre a pour objet une extension de la rhéologie systémique à des procédés en continu au sein desquels l'écoulement principal est axial.

Le chapitre est présenté sous forme d'une publication, soumise à la revue « *Rheologica Acta* ». et porte alors sur une méthodologie permettant l'obtention, en ligne, de la viscosité de procédé d'un fluide en écoulement dans un conduit « encombré » d'obstacles ou d'inserts ou bien dans des réacteurs tubulaires, qui sont des situations très souvent rencontrées dans l'industrie.

La première partie de cet article a été consacrée au développement de la méthodologie, appelée analogie de Poiseuille, elle peut s'énoncer comme suit :

Considérant comme système réel un tube circulaire encombré d'obstacles ou d'inserts (comme dans le cas de mélangeurs statiques), *l'analogie de Poiseuille* consiste à considérer l'analogue virtuel, sous forme de tube circulaire droit vide, qui donnerait, pour le même débit volumétrique, Q imposé, la même variation de pression, ΔP . Si l'on fixe la longueur du tube virtuel égale à la longueur du tube réel, il s'agit de trouver le rayon équivalent du tube vide, R_{eq} , de cet analogue virtuel qui donne la même perte de charge.

Deux facteurs géométriques caractéristiques de chaque mélangeur statique (ou arrangement de mélangeurs) et son analogue virtuel sont donc déterminés : K_τ et $K_{\dot{\gamma}}$, le premier associé au profil de contraintes de cisaillement (τ) et le deuxième associée au profil de vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$), exprimés de la façon suivante :

$$\tau = K_\tau(r)\Delta P \text{ et } \dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}}(r) Q$$

Équation 42

Etant donné que le profil de contrainte n'est pas uniforme dans la direction radiale, pour les fluides non-newtoniens, la viscosité peut varier dans la direction radiale et le profil de vitesse de cisaillement peut également changer d'un fluide à l'autre. Cependant, il existe un rayon singulier, r^* , où la variation du profil de vitesse de cisaillement, ou en d'autres termes de $K_{\dot{\gamma}}(r)$, avec le type de fluide est minimale. Les facteurs K_τ et $K_{\dot{\gamma}}$ évalués à r^* sont alors essentiellement des constantes et il est donc possible de déterminer la viscosité de procédé, quel que soit le comportement rhéologique du fluide, de la façon suivante :

$$\eta = \frac{K_\tau|_{r^*}\Delta P}{K_{\dot{\gamma}}|_{r^*} Q}$$

Équation 43

La deuxième partie de l'article est consacrée à la validation de l'analogie de Poiseuille. Plusieurs configurations de mélangeurs statiques, incluant différents diamètres et longueurs, ont été étalonnées selon l'analogie de Poiseuille.

Les essais de validation de la méthodologie ont consisté tout d'abord en l'estimation des facteurs géométriques caractéristiques. Pour cela un fluide newtonien a été testé avec les différentes configurations de mélangeurs statiques.

Une solution de Xhantane (fluide rhéofluidifiant) et deux émulsions de bitume ont été ensuite caractérisées par rhéométrie conventionnelle et ainsi que *via* l'analogie de Poiseuille afin de comparer les rhéogrammes obtenus par les deux approches.

En résumé il est possible de conclure :

- La méthodologie utilisant l'analogie de Poiseuille, inspirée de l'analogie de Couette, permet la détermination d'un rhéogramme visqueux dans les conduites encombrées ou réacteurs tubulaires de géométries complexes, non limitées à celles de mélangeurs statiques, moyennant un étalonnage préalable simple avec un fluide Newtonien de viscosité connue. Elle permet également d'envisager un suivi viscosimétrique « en ligne » pour une valeur spécifique de débit volumétrique, donc de vitesse de déformation effective spécifique.
- Cette méthodologie permet également le développement d'un viscosimètre « en ligne » (via une dérivation sur un réservoir agité ou via une installation directe sur une conduite), utilisant des mélangeurs statiques ou plus simplement encore un morceau de conduite rempli d'un garnissage générateur de perte de charge. Le type de garnissage peut être modulé en fonction de la plage de vitesse de déformation effective d'intérêt, puisque le coefficient λ lui est directement associé.

Poiseuille analogy

Edward ARENAS CALDERON^{1,2}, Philippe MARCHAL², Véronique SADTLER², Lionel CHOPLIN², Frédéric DELFOSSE¹, Emmanuel CHEVALIER¹, Michel MAZE¹

1. EUROVIA MANAGEMENT Centre de Recherche, 22 rue thierry sabine BP20067, Mérignac Cedex 33703, France

2. Laboratoire Réactions et Génie des Procédés UMR7274 CNRS-ENSIC, 1 rue grandville BP20451, Nancy Cedex 54001, France

Corresponding author: Lionel CHOPLIN. Tel: +33 383175010, e-mail: lionel.choplin@univ-lorraine.fr

Abstract Rheological characteristics of formulated products affect drastically their performances and their end-use properties and are particularly dependent on the manufacturing process. Therefore, in semi-batch or continuous processes, the inline monitoring of the viscosity is a major issue. However, when complex fluids are blended, emulsified or are part of a reaction in reactors (e.g. static mixers), the description of their rheological behavior, as finished or intermediate products, is not an easy task since industrial flow conditions are very far from being well defined and are systematically rheologically heterogeneous. To overcome, to some extent, these difficulties, we have developed a method to estimate the in – line process viscosity through a simplified analysis of complex flow situations equivalent to a macroscopic momentum balance. This global or "systemic rheology" approach is based on a "Poiseuille analogy" consisting in determining the geometrical dimensions of an empty cylindrical tube, equivalent in terms of "pressure drop vs. flow rate" relationships than the real device. It is shown that "pressure drop vs. flow rate" data can be transformed into "shear stress vs shear rate" curves that are in fairly good agreement with off-line measurements, obtained with conventional rheometers.

Keywords: *Static mixers, systemic rheology, in situ rheometer, emulsification, Poiseuille flow*

Introduction

Viscosity is the most important material function for all liquid-like products. If, for Newtonian fluids, it is the only one that has to be taken into account, apart from the density, it is not the same for non-Newtonian fluids for which many functions can be considered, depending on the mechanical solicitations under consideration. As a consequence, it is necessary to operate in well defined flow conditions to define them unambiguously. In standard viscosimetry, it is usual to refer to simple flows and the most used of them is the unidirectional shear flow between two parallel plates in steady-state and isothermal regime, also known as simple shear flow or plane Couette flow. This is a rheologically homogeneous flow, since the shear rate is constant between the two plates.

However, flow situations encountered in "real", "practical" or "industrial" situations are very far from being well defined and are systematically rheologically heterogeneous. Of course, in particular situations, the heterogeneous character is not strongly pronounced and the flow is then considered rheologically pseudo-homogeneous as when the gap between two coaxial cylinders (the so-called Couette tangential flow) is narrow.

Nevertheless, most flow situations are far from being equivalent to homogeneous or pseudo-homogeneous flows. This is particularly the case for flows in straight circular pipes, wherein in laminar, permanent and isothermal regimes, the shear rate value varies from zero at the center of the pipe up to a maximum value at the wall. For non-Newtonian fluids, the viscosity is then variable in the cross-section of the tube since it depends on the shear rate. That is why the terms "apparent viscosity" or "effective viscosity" are used. It corresponds to an effective shear rate, actually the shear rate at the wall, where the major part of the viscous friction, responsible of pressure drop, is located. Still, even in cylindrical tubes, the determination of the effective viscosity is complex. It uses the delicate Weissenberg-Rabinowitsch procedure, according to the following expression [1]:

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} = \frac{\tau_R}{Q/\pi R^3} \left[3 + \frac{d \ln(Q/\pi R^3)}{d \ln \tau_R} \right]^{-1} \quad (1)$$

where:

τ_R : shear stress at the wall

$\dot{\gamma}_R$: shear rate at the wall

Q : volume flow rate

$$\tau_R = \Delta P \frac{R}{2L} \quad (R: \text{tube radius; } \Delta P: \text{pressure drop over the tube length } L)$$

It is clear that this procedure involves a series of experiments giving a series of pairs of data (volume flow rate, pressure drop), followed by the determination of the slope of the curve "pressure drop vs. flow rate", in logarithmic coordinates, before recalculating, via the above formula (1), the value of viscosity for each volumetric flow rate, that is to say for each shear rate value at the wall. More generally, equivalent procedures must be applied as soon as the flow is not rheologically homogeneous, without counting with the numerous corrections that are likely to cause errors in the determination of the viscosity (entrance and end effects, free surface effects, ... relatively well documented in the literature, see [2] for example)

In order to bypass such difficulties, it is possible to adopt a more global approach aiming at extracting rheological information directly from process parameters, in batch, semi-batch or continuous configurations during and at the end of the preparation of a complex liquid-like product. This global in-line rheology or "systemic rheology", is based on the determination of rheological properties from "dynamic / kinematics" relationships such as "torque / rotational speed" in stirred tanks or "pressure drop / flow rate" in pipes, directly during process operations.

Using a Couette analogy [3] for mixing configurations, it has been shown that torque vs rotational speed curves can be transformed into shear stress vs. shear rate curves that are in fairly good agreement with off-line measurements obtained with conventional rheometers. The procedure is detailed in references [3-6]. In summary, it consists in replacing the stirred tank of any reactor and its mixing device by an equivalent coaxial cylinder rotating in a cylindrical cup (Couette geometry), first by determining the radius R_i of the inner cylinder giving the same torque for the same imposed rotational speed of the impeller (mixing device) than the real agitated vessel. The height L of the inner cylinder is chosen equal to the height of the impeller and the radius R_e of the outer cylinder is chosen equal to the radius of the real

vessel. The equations of change are then solved for a power-law fluid (Ostwald-deWaele model) in the virtual Couette geometry, assuming a steady state, laminar and isothermal flow regime. Once the radius R_i has been determined, two geometrical factors K_τ and $K_{\dot{\gamma}}$ relating, respectively, the shear stress ($\tau_{r\theta}$) to the torque (C) and the shear rate ($\dot{\gamma}_{r\theta}$) to the rotational speed (N) are calculated. The shear stress and the shear rate profiles are then calculated from $\tau_{r\theta} = K_\tau C$ and $\dot{\gamma}_{r\theta} = K_{\dot{\gamma}} N$. It is then easy to deduce the viscosity $\eta = \tau_{r\theta} / \dot{\gamma}_{r\theta}$ at a given specific position in the virtual gap, where K_τ and $K_{\dot{\gamma}}$ are independent of the non-Newtonian character of the fluid.

In this work, we propose to extend this methodology to in-line measurement of process viscosities in the case of flows in pipes. Arzate *et al.* (2003) have developed a method to estimate the process viscosity in pipes, containing static mixers, based on the Metzner-Otto concept. However, it is a somewhat tricky approach since it assumes that a static mixer is equivalent to a stirred reactor and involves the use of two sets of static mixers and two different fluids to characterize a given mixing configuration. In this work we propose a more straightforward approach based on the analysis of flow in an empty cylindrical tube. Considering a real industrial pipe containing various obstacles or inserts, like valves, static mixers, contractions or probes, the method consists in determining the dimension of the straight cylindrical tube which would lead to the same relationship between the flow rate and the pressure drop than the real pipe, for the same fluid. So, the real complex flow is replaced by an equivalent Poiseuille flow, in terms of "pressure drop vs flow rate" relationship, but in a cylindrical empty tube.

First, we develop the Poiseuille analogy. In particular, following a similar approach to that of the Couette analogy, we show how to determine the two geometrical factors K_τ and $K_{\dot{\gamma}}$ relating in that case, respectively, the shear stress (τ_{rz}) to the pressure drop (ΔP) and the shear rate ($\dot{\gamma}_{rz}$) to the flow rate (Q). Then, we apply the methodology to a pilot plant equipped with several sets of static mixers. Finally, process viscosities of non-Newtonian fluids determined in-line with the pilot analogy are compared with viscosities obtained with conventional rheometers.

Poiseuille analogy

Let us consider as "real system" a straight tube, circular or not, cluttered with obstacles as static mixers or others objects introduced inside. The "Poiseuille analogy" consists in considering, as a virtual analog, an empty cylindrical tube which would provide the same pressure drop, for the same imposed volumetric flow rate than the real system. Keeping the length of the virtual tube L equal to that of the real tube given by the distance between the entrance and exit pressure gauges, the problem reduces to the determination of the radius R_{eq} of the virtual analog.

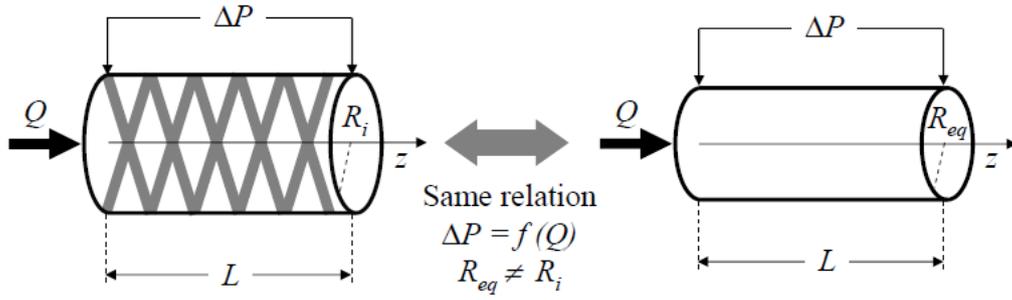


Fig. 1 Poiseuille analogy

A momentum balance, in steady-state, laminar and isothermal regime, gives the expression of the stress profile in the cross section of the virtual tube, according to the expression:

$$\tau_{rz} = \frac{\Delta P}{2L} r = K_{\tau}(r) \cdot \Delta P \quad (2)$$

where

$$K_{\tau}(r) = \frac{r}{2L} \quad (3)$$

is a geometrical factor relating the shear stress τ_{rz} to the pressure drop ΔP , independent of the fluid under consideration.

For a non Newtonian fluid, obeying a power law model $\tau_{rz} = m\dot{\gamma}_{rz}^n$ (m being the consistency index and n the flow index), a momentum balance over the cross section of the tube leads to the following expressions [1]:

$$\dot{\gamma}_{rz} = \left(\frac{R_{eq} \Delta P}{2mL} \right)^{1/n} \cdot \left(\frac{r}{R_{eq}} \right)^{1/n} \quad (4)$$

$$Q = \frac{\pi R_{eq}^3}{\frac{1}{n} + 3} \cdot \left(\frac{R_{eq} \Delta P}{2mL} \right)^{1/n} \quad (5)$$

The expression of the equivalent radius R_{eq} of the virtual analog of the real tube is then deduced from equation (5):

$$R_{eq} = \left[\frac{Q \left(\frac{1}{n} + 3 \right)}{\pi \left(\frac{\Delta P}{2mL} \right)^{1/n}} \right]^{\frac{n}{3n+1}} \quad (6)$$

Although R_{eq} depends on the flow index, it is a weak function of n . R_{eq} can therefore be calculated by a simple calibration, that is to say *via* a series of measurement of a data pair (Q , ΔP) with a Newtonian fluid ($n=1$) of known viscosity.

The shear velocity profile in the cross section of the virtual analogue can be rewritten as:

$$\dot{\gamma}_{rz} = K_{\dot{\gamma}}(r, n)Q \quad (7)$$

with

$$K_{\dot{\gamma}}(r, n) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{R_{eq}^3} + 3 \left(\frac{r}{R_{eq}} \right)^{1/n} \quad (8)$$

Contrary to R_{eq} , $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$ is a strong function of n . However, the plot of $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$, as a function of r/R_{eq} for different values of the flow index, illustrated in Figure 2, reveals that there is a particular zone where $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$ is almost independent of the flow index or, in other words, of the shear thinning nature of the fluid.

By carefully examining Figure 2, we can see that the area of smaller variation of $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$ coincides with the crossover point, denoted r^* , between the curves corresponding to the extreme values of the flow index n_{min} and n_{max} . Indeed, if one considers the logarithm of $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$ and its first derivative with respect to the radius it comes:

$$\ln(K_{\dot{\gamma}}(r, n)) = \ln\left(\frac{1}{\pi} \frac{1}{R_{eq}^3} + 3\right) + \frac{1}{n} \ln\left(\frac{r}{R_{eq}}\right) \quad (9)$$

and

$$\frac{\partial \ln(K_{\dot{\gamma}}(r, n))}{\partial r} = \frac{1}{nr} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial \ln(K_{\dot{\gamma}}(r, n))}{\partial r} = -\frac{1}{n^2 r} < 0 \quad (10)$$

Equation 9 shows that the first partial derivative, with respect to radius, is positive in the whole range of r and n considered here. It means that, whatever the value of n , the slope of the curves is always positive. In the same time, the second partial derivative, with respect to the flow index, is always negative. It means that the slope of the curves decreases by increasing n . As a consequence, as one moves to the right of the intersection point r^* , the lower limit of the set of curves around r^* is $K_{\dot{\gamma}}(r, n_{max})$ and all other curves above, corresponding necessarily to flow index $n < n_{max}$, grow faster, since the slope is a decreasing function of n . So, the gap increases gradually as one moves to the right. On the contrary, as one moves to the left of the intersection point r^* , the lower limit of the set of curves around r^* is $K_{\dot{\gamma}}(r, n_{min})$ and all other curves above, corresponding necessarily to flow index $n > n_{min}$,

grow slower and, one more time, the gap increases gradually as one moves to the left. Consequently, the variation of $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$ with n is minimal at the intersection point r^* . Therefore, it is suitable to determine the process viscosity at position $r = r^*$ (rather than at the wall, for example) for which the calibration factor $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$ is less affected by the rheological behavior of the fluid under consideration.

The value of r^* can be calculated analytically from equation (7) posing $K_{\dot{\gamma}}(r, n) = K_{\dot{\gamma}}(r, n')$; n and n' corresponding, in any order, to the extreme values of the flow index n_{min} and n_{max} that are likely to be reached. It comes:

$$\frac{r^*}{R_{eq}} = \left(\frac{\frac{1}{n} + 3}{\frac{1}{n'} + 3} \right)^{\frac{nn'}{n-n'}} \quad (11)$$

For example, considering the data of Figure 2, $n_{min} = 0.15$ and $n_{max} = 1$, one obtains $r^*/R_{eq} = 0.856$. The reader could easily verify that the ratio r^*/R_{eq} varies only slightly with the choice of n and n' and that the amplitude of variation of $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$ with n decreases with the difference between n and n' . Thus, for a given application, it may be appropriate to reduce the gap between n and n' in agreement with the values actually encountered in the situation considered.

Finally, once the values of $K_{\tau}(r^*) = K_{\tau}$ and $K_{\dot{\gamma}}(r^*, n) = K_{\dot{\gamma}}$ are known, it is possible to determine viscosities value through pressure drop (ΔP) and flow rate (Q) measurements according to:

$$\eta = \frac{\tau_{rz}|_{r^*}}{\dot{\gamma}|_{r^*}} = \frac{K_{\tau} \Delta P}{K_{\dot{\gamma}} Q} \quad (12)$$

To conclude, K_{τ} and $K_{\dot{\gamma}}$ can be viewed as form factors associated with the geometrical configuration of the actual pipe.

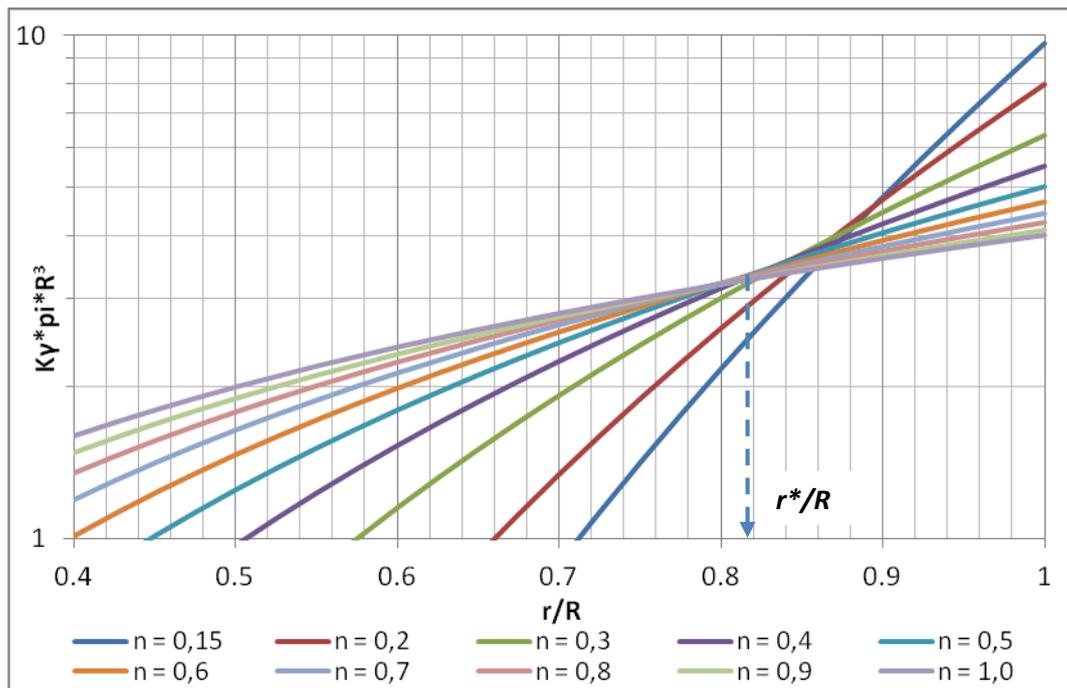


Fig. 2 Variation of $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$ with r and n

Experimental validation

In order to check the consistency of the methodology, three sets of static mixers have been calibrated and tested according to the following steps:

- Acquisition of "flow rate/pressure drop" data with a Newtonian fluid.
- Determination of R_{eq}
- Determination of the form factors K_{τ} and $K_{\dot{\gamma}}$ for each set of static mixers.
- Evaluation of the process viscosity as a function of the shear rate of two non-Newtonian fluids: a polymeric solution and an emulsion.
- Comparison between the rheograms obtained via the Poiseuille analogy and those obtained with standard rheometers.

Materials

The experimental setup is shown in Fig. 3. It consists of two parts: the storage and pumping circuit including a positive displacement pump and the modular mixing cells, containing two types of Sulzer SMX® static mixers (Table 1 and Fig. 4). Three configurations have been tested:

- A series of 24 SMX elements with a nominal diameter of 15mm (DN15),
- A series of 24 SMX elements with a nominal diameter of 10mm (DN10),
- A combination of 6 DN15 and 18 DN10 SMX elements, connected in series.

For each experiment, the flow rate was measured with a magnetic flowmeter and the pressure drop with membrane manometers, located at the inlet and the outlet of the static mixers cells.

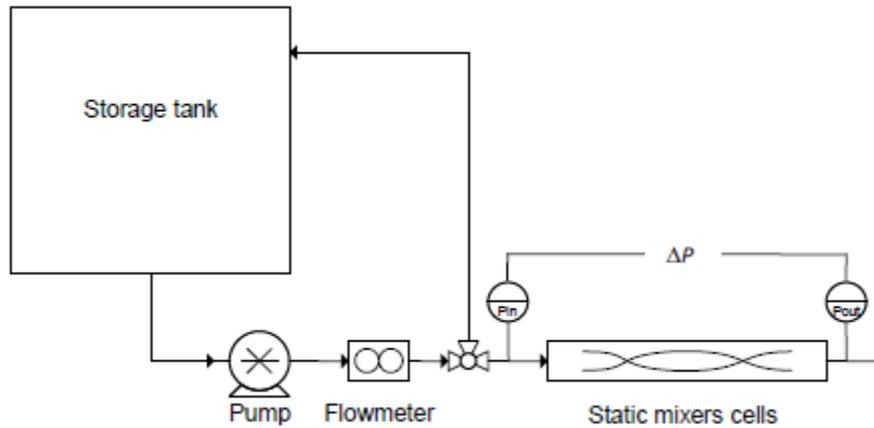


Fig 3. Scheme of the pilot plant.

Table 1. Static mixers dimensions

Static mixer	Bars gap [mm]	Diameter [mm]	I/D
DN15	2.13	15,6	1,28
DN10	1.70	10,3	1

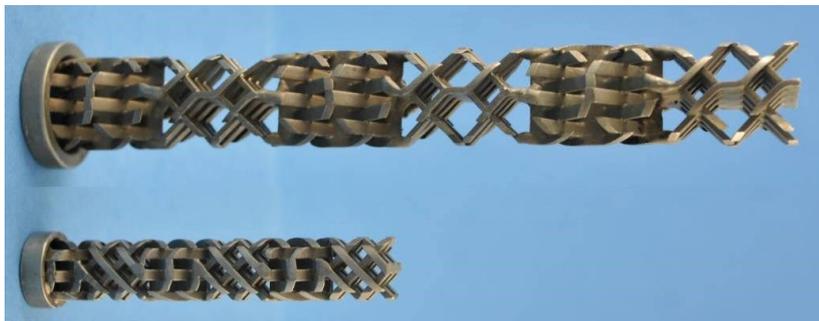


Fig 4. DN15 and DN10 static mixers

Experiments were carried out with three kinds of fluids: a Newtonian Glycerol solution used as calibration fluid; a shear thinning Xanthan gum aqueous solution (2% wt) and a shear thinning bitumen emulsion (67% wt.) used to compare the rheograms obtained with a conventional rheometer with those obtained via the Poiseuille analogy. Approximately 20 kg of each fluid were prepared and tested for each experiment.

Experimental results

The calibration step was achieved by imposing different flow rates to the Glycerol solution and measuring the resulting pressure drop. Then, by means of equations 5, 2 and 7, respectively, the characteristics parameters of each configuration, the equivalent radius R_{eq} , the stress constant K_τ and the shear rate constant $K_{\dot{\gamma}}$ were calculated. Considering power law indexes ranging from 0.3 to 1, equation (10) gives $r^*/R_{eq} = 0.81$.

After every experiment, samples of each fluid (Glycerol solution, Xanthan solution and bitumen emulsion) were collected at the outlet of the static mixers and characterized by means of a conventional rheometer (an Ares rheometer from TA Instruments equipped with 50 mm diameter plate/plate geometry) in the same temperature conditions. The purpose of these sampling is to characterize the rheological behavior of the same fluid via the Poiseuille analogy and with the rheometer. The rheological properties of the model fluids and the characteristic parameters for each static mixers configuration are reported in Table 2.

Table 2. Rheological characteristics of model fluids and calculated parameters of the Poiseuille analog.

SMX static mixer arrangement	Rheological parameters via conventional rheometry		Rheological parameters via Poiseuille analogy		
	m (Pa.s ⁿ)	n	R_{eq} (mm)	K_τ	$K_{\dot{\gamma}}$
6 DN15					
Glycerol/water	0.164	1	2.597	$8.764 \cdot 10^{-3}$	$5.864 \cdot 10^7$
24 DN15					
Glycerol/water	0.167	1	2.750	$2.320 \cdot 10^{-3}$	$4.934 \cdot 10^7$
24 DN10					
Glycerol/water	0.201	1	1.590	$2.683 \cdot 10^{-3}$	$2.571 \cdot 10^8$
6 DN15 + 18 DN10					
Glycerol/water	0.158	1	1.763	$2.380 \cdot 10^{-3}$	$1.898 \cdot 10^8$

The results show that the most shearing configurations (highest $K_{\dot{\gamma}}$) correspond, logically, to the smallest equivalent radius. Consequently, the equivalent radius allows classifying the static mixers configurations in more or less shearing configurations. Indeed, the most shearing configurations employed in this study are the 24 DN10 and 6 DN15 + 18 DN10, which consist of a large number of DN10 static mixers.

In addition, the results in Table 2 show that the configurations containing the same type of mixing elements (6 DN15 and 24 DN15) display very close values of the equivalent radius R_{eq} , their difference in length being counterbalanced through the factor $\Delta P/2mL$ in equation 5. These two configurations are, therefore, essentially differentiated by the stress factor K_τ that captures the length difference impact.

Moreover, it can be noticed that the equivalent radius is of the same order of magnitude than the gap between the bars constituting the mixing elements. If we consider a channel of static

mixer as a capillary tube, we can then assure that the hydrodynamic phenomena taking place into the static mixers can be represented by the equivalent empty pipe calculated.

The characteristic parameters R_{eq} , K_τ and K_γ of each configuration being determined via the calibration procedure achieved with the Glycerol solution, a series of flow curves was carried out with the Glycerol/water solution, the Xanthan/water solution and the bitumen emulsion for different configurations of static mixers, by imposing increasing flow rates and measuring the corresponding pressure drop. Figure 5, 6, 7 and 8 show the resulting rheograms and their comparison with those obtained with the rheometer in order to assess the reliability and the accuracy of the Poiseuille analogy.

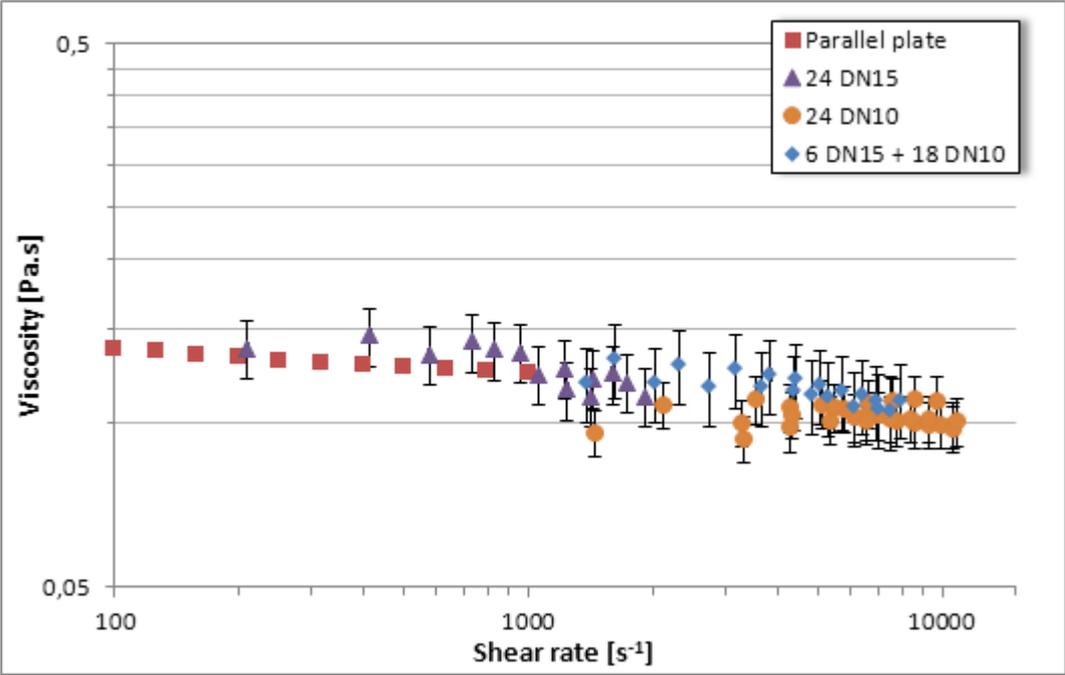


Fig. 5 Comparison of rheograms for glycerol/water solution.

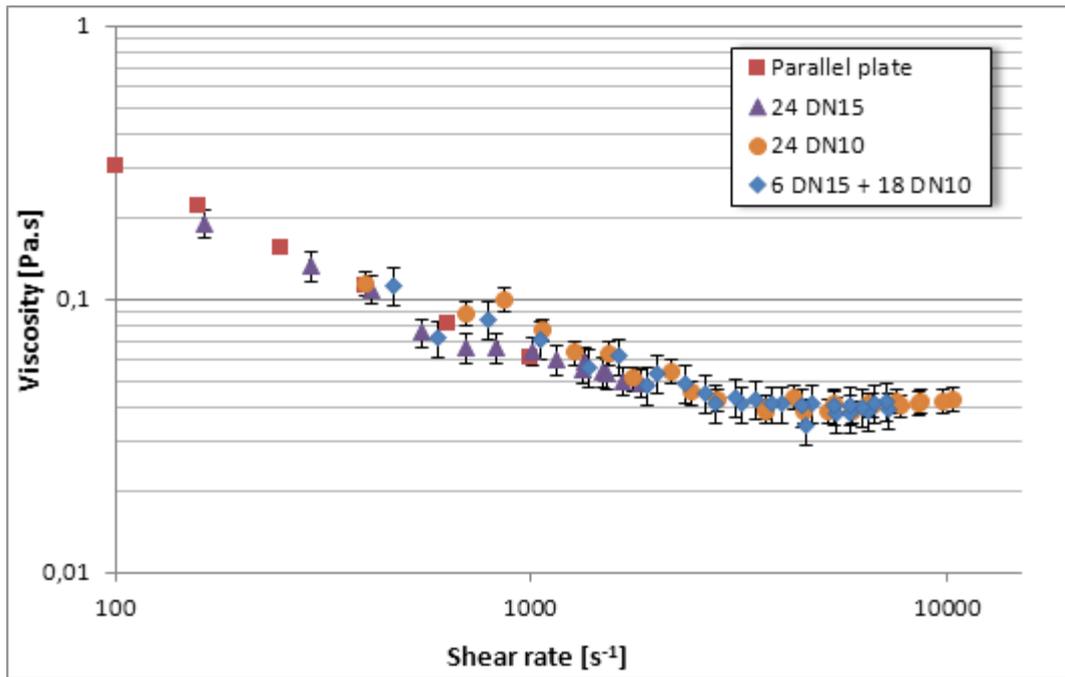


Fig. 6 Comparison of rheograms for water/xhantan gum solution.

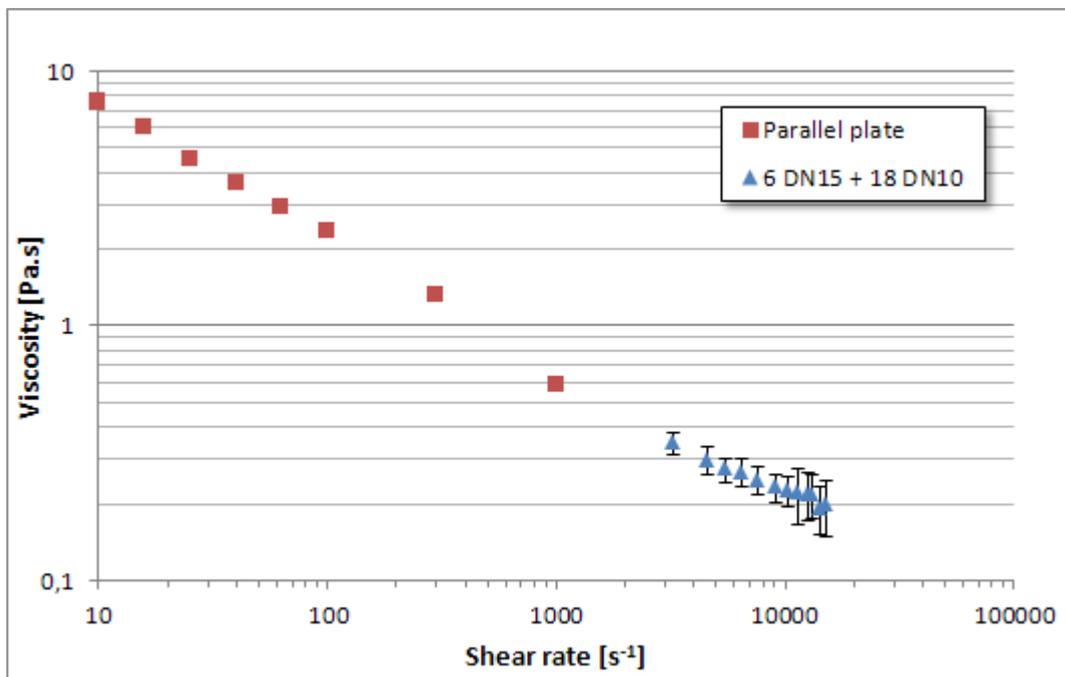


Fig. 7 Comparison of rheograms for bitumen emulsion (67% wt.) at 40 °C.

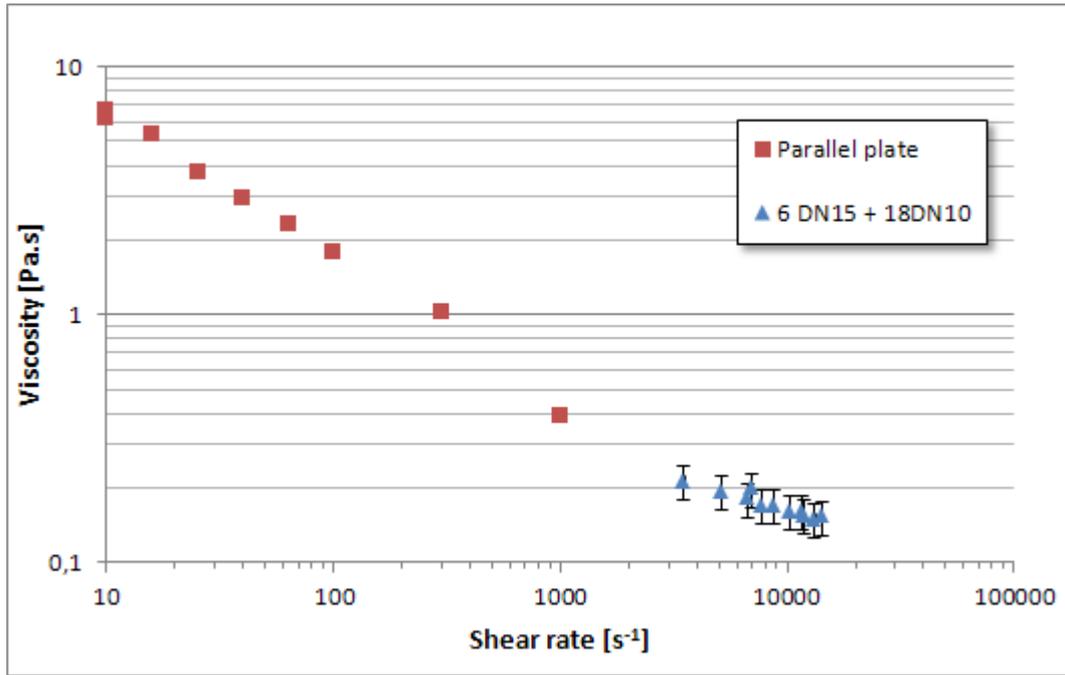


Fig. 8 Comparison of rheograms for bitumen emulsion (67% wt.) at 55 °C.

First, flow curves of Figure 5, 6, 7 and 8 evidence good agreements between conventional and non-conventional rheograms. The discrepancy between the values of viscosities obtained via the Poiseuille analogy and via conventional rheometry has been quantified by the mean relative error (*MRE*):

$$MRE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}}}{\eta_{\text{exp}}} \right| \quad (13)$$

Where η_{exp} is the viscosity obtained with parallel plate geometry, η_{calc} is the viscosity calculated from Eq. 10 and N is the number of experimental points considered. By limiting N to the overlap zone between the two rheograms in the case of the of the Xanthan solution and including all the experimental data in the case of the Glycerol solution, the results of Table 3 show that the discrepancy is always lower than 9%. This level of accuracy, which is of the same order of magnitude as that usually encountered in conventional rheometry, confirms the relevance of the method, the fluids being Newtonian or non-Newtonian.

Table 3. Mean relative error (*MRE*) for three static mixers configurations

Static mixer configuration	<i>MRE</i> ×100 [%]	
	Glycerol/water	Xhantan/water
24 DN15	5.82	8.68
24 DN10	5.20	5.81
6 DN15 + 18 DN10	5.40	5.27

Because of the flow rate range imposed by the pump capacity and the type of static mixer employed involving small channels it was not possible to achieve low shear rates with the pilot plant. Conversely, since the samples remain confined inside the static mixer cells, it was possible to reach very high shear rates, unattainable with a standard rheometer. This allows, for example, to achieve the second Newtonian plateau, as it be seen Figure 6 in the case of Xanthan/water solution, remaining within the laminar regime (The Reynolds number, estimated for each flow rate data, ranging between 20 and 400).

Conclusions

The methodology using the Poiseuille analogy is based on the same strategy than the Couette analogy. In both cases, it is based on the fact that the rheological properties of a fluid are always the result of relationships between dynamic and kinematic variables: stress *vs.* shear rate relationships in the case of viscometric flows. In non-homogeneous flows and from an instrumental point of view, dynamic variables are the torque or the pressure drop and kinematic variables are the rotation speed or the volume flow rate, depending on the devices involved. The relationships between these variables reflect obviously the rheological behavior of the samples or, in other words, their rheological signature. Poiseuille and Couette analogies aim at extracting material functions from such signatures.

Regarding flows in pipes, the Poiseuille analogy allows the determination of viscous rheograms from pressure drop *vs.* flow rate data in congested tubes or tubular reactors of complex geometries, not limited to those involving static mixers. The method requires only a simple prior calibration with a Newtonian fluid of known viscosity, thus avoiding the difficulties associated with the use of the complex Rabinowitsch-Weissenberg's equation.

This methodology also allows the development of "on-line" or "in-line" viscometers (via a bypass in a stirred tank or via direct installation on a pipe), using static mixers or even more simply a section of pipe filled with column packing as pressure loss generator. The type of packing can be adjusted according to the range of effective shear rate of interest, since the coefficient $K_{\dot{\gamma}}$ is directly associated to the velocity gradient. Moreover, it has been shown that for a given fluid, the relative difference between the process viscosity and the viscosity determined with a standard rheometer is less than 10% in all cases. This fact supports the relevance of the Poiseuille analogy as a convenient on-line or in-line method of viscosity follow-up in process conditions.

[1] R.B. Bird, R.C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Fluids*, Vol.1: Fluid Mechanics, John Wiley & Sons, New York (1977)

[2] H.A. Barnes, *Viscosity*, INNFM, The U. of Wales (2002)

[3] A. Aït-Kadi, Ph. Marchal, L. Choplin, A.S. Chrissemant and M. Bousmina, *Can. J. Chem. Eng.*, **80**, 1166 (2002)

[4] L. Choplin, Ph. Marchal, C. Baravian, D. Langevin *Rhéologie et produits formulés complexes*, Techniques de L'ingénieur, J2145 (2010)

[5] L. Choplin, Ph. Marchal, *La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits*, Rhéologie,12:9-18.

[6] L. Choplin, Ph. Marchal, *Mixer-Type Rheometry*, Encyclopedia of Life Support Systems, vol. 2, p. 32–51 (2010)

Chapitre 5

Effet des paramètres de composition, de procédé et de formulation sur l'émulsification de bitume en continu à l'aide de mélangeurs statiques SMX

1 Introduction

L'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse est la maîtrise de la taille des gouttes des émulsions bitumineuses quand celles-ci sont obtenues par un procédé opérant en continu avec des mélangeurs statiques. Ce cinquième chapitre porte sur l'étude de l'effet des paramètres de composition, de procédé et de formulation sur les propriétés de l'émulsion résultante. Ici seront présentés les résultats de la phase expérimentale réalisée sur le pilote d'émulsification en continu équipé de mélangeurs statiques.

Dans la première partie de ce chapitre, il s'agira de discuter les paramètres à prendre en considération pour l'étude de l'émulsification.

Ensuite, la discussion se concentrera sur les effets de la fraction massique de bitume, de la concentration en tensioactif, de la nature du bitume et de la température. Ce chapitre se conclura avec l'évaluation de la faisabilité des émulsions de la gamme « conventionnelle » (commercialisée actuellement) suivant les paramètres les plus pertinents pour l'émulsification, déterminés tout au long des essais avec les mélangeurs statiques.

S'agissant d'une analyse de l'effet des paramètres du procédé, de la formulation et de la composition sur le processus d'émulsification, les mesures de perte de charge et de débit sont relatives à la zone d'émulsification du pilote et les résultats concernant la taille des gouttes sont issus de l'analyse des émulsions prélevées à la sortie de la zone d'émulsification, juste avant l'étape de dilution.

2 Paramètres à considérer pour l'émulsification à l'aide des mélangeurs statiques

Lors de la formulation et la fabrication d'une émulsion bitumineuse, de nombreux paramètres doivent être pris en considération. Ces paramètres peuvent être classés en trois groupes : les paramètres de procédé, les paramètres de formulation et les paramètres de composition.

A. Paramètres de procédé :

- Vitesse du fluide à l'intérieur du mélangeur (u)
- Diamètre du mélangeur (D)
- Longueur de la zone de mélange (L)

B. Paramètres de formulation (physico-chimique) :

- Nature du bitume
- Nature du tensioactif
- Nature des additifs ajoutés au bitume
- Température [T]
- Masse volumique (ρ)

C. Paramètres de composition :

- Fraction massique de bitume (f_B)
- Fraction massique d'eau (f_e)
- Fraction massique de tensioactif (f_{TA})

La variation d'un ou plusieurs de ces paramètres se traduit soit par une modification de l'énergie mécanique mise en jeu lors de l'émulsification (représentée par la perte de charge), soit par une modification du potentiel chimique (énergie chimique) des espèces qui peut faciliter ou s'opposer à l'émulsification, ou encore par ces deux modifications simultanément. Par exemple, une variation des paramètres de procédé, au niveau de la géométrie du mélangeur, peut moduler l'énergie nécessaire pour générer l'interface, ou encore une variation de la viscosité peut impacter l'énergie mécanique tout en modifiant la cinétique d'adsorption des espèces tensioactives aux interfaces.

Il est possible de considérer l'émulsification isotherme d'un mélange de fluides Newtoniens et de ne prendre en compte que la tension interfaciale (σ) comme indicateur résultant de la

formulation (approche la plus simpliste qui n'utilise pas les paramètres généralisés de formulation, voir Chapitre 1). Une analyse dimensionnelle, à l'aide du théorème de Buckingham, permet d'établir une corrélation générique de l'influence des différents paramètres sur la taille moyenne des gouttes :

$$\frac{d}{D} = f\left(\frac{L}{D}, \frac{\eta}{\rho u D}, \frac{\sigma}{\rho u^2 D}, y_B, y_{TA}\right) = \left(\frac{L}{D}\right)^{\alpha_1} \left(\frac{1}{Re}\right)^{\alpha_2} \left(\frac{1}{We}\right)^{\alpha_3} (y_B)^{\alpha_4} (y_{TA})^{\alpha_5}$$

Équation 44^{††}

Différents modèles décrivant le processus d'émulsification dans les mélangeurs statiques ont été présentés au chapitre 1. Ces modèles représentent la taille des gouttes d'une émulsion (d) en fonction de l'énergie mise en jeu lors de l'émulsification (Équation 45).

$$d = f(\varepsilon)^{-1}$$

Équation 45

L'énergie est généralement prise en compte *via* le nombre capillaire ou le nombre de Webber, selon le régime d'écoulement sous lequel l'émulsification a lieu. Dans certains cas, elle peut aussi être exprimée en termes de puissance volumique.

Ces modèles reposent sur deux hypothèses fortes. La première consiste à considérer que le tensioactif se trouve en quantité suffisante pour garantir la stabilisation et la stabilité de l'interface. La variation de sa concentration peut alors ne pas être prise en compte. La deuxième suppose que la phase dispersée représente une fraction suffisamment faible pour négliger les interactions entre les gouttes, raison pour laquelle l'étude des émulsions concentrées est très souvent abordée comme un cas particulier.

Dans ce travail de thèse, il s'agit de réaliser une étude des paramètres opératoires, de formulation et de concentration. L'objectif est, d'une part, de définir une voie d'émulsification et, d'autre part, d'évaluer l'impact de chaque paramètre en vue de la maîtrise de la taille de gouttes de l'émulsion produite.

Cette étude est menée de façon à répondre aux questions suivantes :

^{††} Les exposants $\alpha_1, \dots, \alpha_5$ sont déterminés expérimentalement

- Quel est l'influence de la concentration en bitume lors de l'émulsification ?
- Quelle est l'effet de la variation du débit dans le cas de la fabrication d'émulsions contenant des valeurs supérieures à 69% massique en bitume ?
- Quelle est l'influence de la température dans le processus d'émulsification ?
- Les aspects énergétiques sont-ils plus influents que les aspects physico-chimiques ou non ?
- Quelle est l'influence de la nature des composants sur la taille de gouttes finale de l'émulsion ?
- Est-il possible d'établir une cartographie des paramètres opératoires afin de produire toute la gamme des produits d'Eurovia ainsi que des émulsions de très faibles tailles de gouttes ?

3 Sélection de la configuration de mélangeurs statiques

Des essais préliminaires ont été réalisés avec pour objectif de déterminer une configuration de mélangeurs statiques de base pour mener l'étude des différents paramètres. Trois assemblages de mélangeurs statiques ont été évalués en termes de diamètre médian (d_{50}) de l'émulsion obtenue et de la perte de charge résultante.

Les résultats de cette évaluation sont présentés sur la Figure 49. Ils résultent du processus d'émulsification d'un bitume paraffinique additivé avec 2 % d'acide gras et une phase aqueuse contenant 19 % de Dinoram S, à débit massique constant de 300 kg/h et à une température d'entrée dans la zone d'émulsification (T_{in}) de 138 +/- 4 °C. La fraction massique de bitume employée a été de 0,9.

La Figure 49 démontre que la seule utilisation de mélangeurs statiques de 15 mm diamètre nominal (DN15) est insuffisante ($\Delta P = 3$ bars, $d_{50} > 1,8 \mu m$). L'ajout de mélangeurs de DN10, après une longueur trop importante d'unités de DN15, n'influence pas la taille de goutte malgré une augmentation de la perte de charge. La dernière solution consistant à utiliser uniquement 6 unités de type DN15 suivies de 18 unités DN10 permet l'obtention de diamètres médians de l'ordre d'un micromètre avec des pertes de charge comprises entre 7 et 8 bars.

Compte tenu de ces essais, la configuration offrant les tailles de gouttes les plus faibles possibles a été retenue pour les différentes études qui suivent.

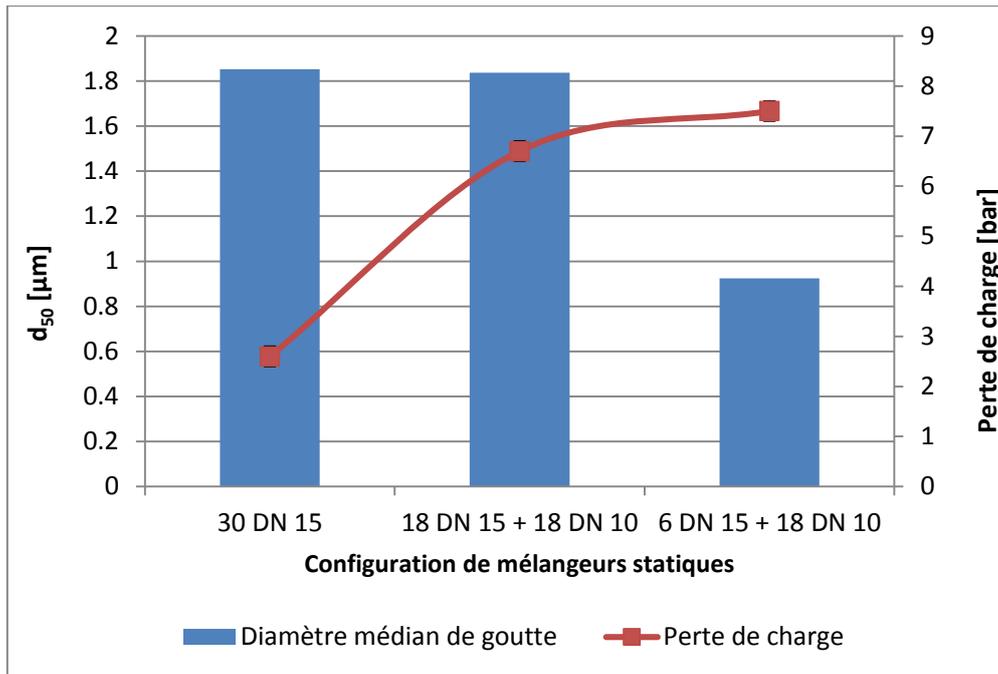


Figure 49. Evaluation de trois configurations de mélangeurs statiques

4 Effet de la concentration en bitume et en tensioactif sur l'émulsification à l'aide de mélangeurs statiques

4.1 Méthodologie expérimentale

Pour cette première partie, le système utilisé était constitué de bitume Total 70/100 additivé avec 1,5% en masse d'un acide gras de Tall-oil, connu sous le nom commercial de Résinoline BD2, et du tensioactif Dinoram S.

La fraction massique en bitume (f_b) étudiée se situait entre 0,69 et 0,90, la fraction de 0,69 correspondant au point de fonctionnement courant pour la fabrication d'émulsions de bitume en continu avec un moulin colloïdal, pour les applications de répandage.

La concentration en tensioactif, quant à elle, a été fixée en masse de tensioactif par masse de bitume. Deux concentrations ont été employées dans ce travail : $2,11 \times 10^{-2}$ et $2,32 \times 10^{-3}$ kg de

tensioactif / kg de bitume^{**} (voir annexe 3 pour les équivalences en kg de tensioactif/ton d'émulsion).

Un balayage en fraction massique de bitume a été réalisé à teneur en tensioactif constante. Pour chaque teneur en bitume à tester, la teneur en tensioactif dans la phase aqueuse a été ajustée de façon à obtenir la concentration désirée après émulsification. De même, la teneur en acide a été adaptée pour maintenir un pH constant et égal à 2. Les compositions des phases aqueuses préparées sont présentées à l'annexe 3.

Pour cette série d'essais, la température du mélange à l'entrée de la zone d'émulsification (T_{in}) a été maintenue constante à 138 °C +/- 4 °C, ce qui implique que le bitume est injecté à une température oscillant entre 155 et 180 °C, *températures habituelles de livraison et de stockage du bitume dans une usine*. Les débits massiques d'émulsion ont été ajustés entre 300 et 500 kg/h.

4.2 Effet de la concentration du bitume et du tensioactif sur la taille des gouttes

Les émulsions de bitume peuvent être considérées comme concentrées à partir d'une fraction massique en phase dispersée de 0,65, tandis les émulsions présentant des fractions supérieures à 0,85 sont considérées comme « très concentrées ». Ces familles d'émulsions sont l'objet de cette section.

La Figure 50 et la Figure 51 présentent, pour deux concentrations différentes en tensioactif, l'évolution du diamètre médian de gouttes (d_{50}) en fonction du débit d'émulsification à différentes fractions de bitume.

Plusieurs tendances sont mises en évidence. Tout d'abord, indépendamment de la concentration en bitume, le d_{50} diminue avec la teneur en tensioactif. Aux plus fortes teneurs en bitume, le d_{50} passe d'environ 6 μm à environ 0,9 μm tandis que, pour une fraction de bitume faible, il passe d'environ 15 μm à 10 μm .

^{**} L'abréviation kg de DS/kg de bitume sera aussi employée pour désigner la teneur en tensioactif.

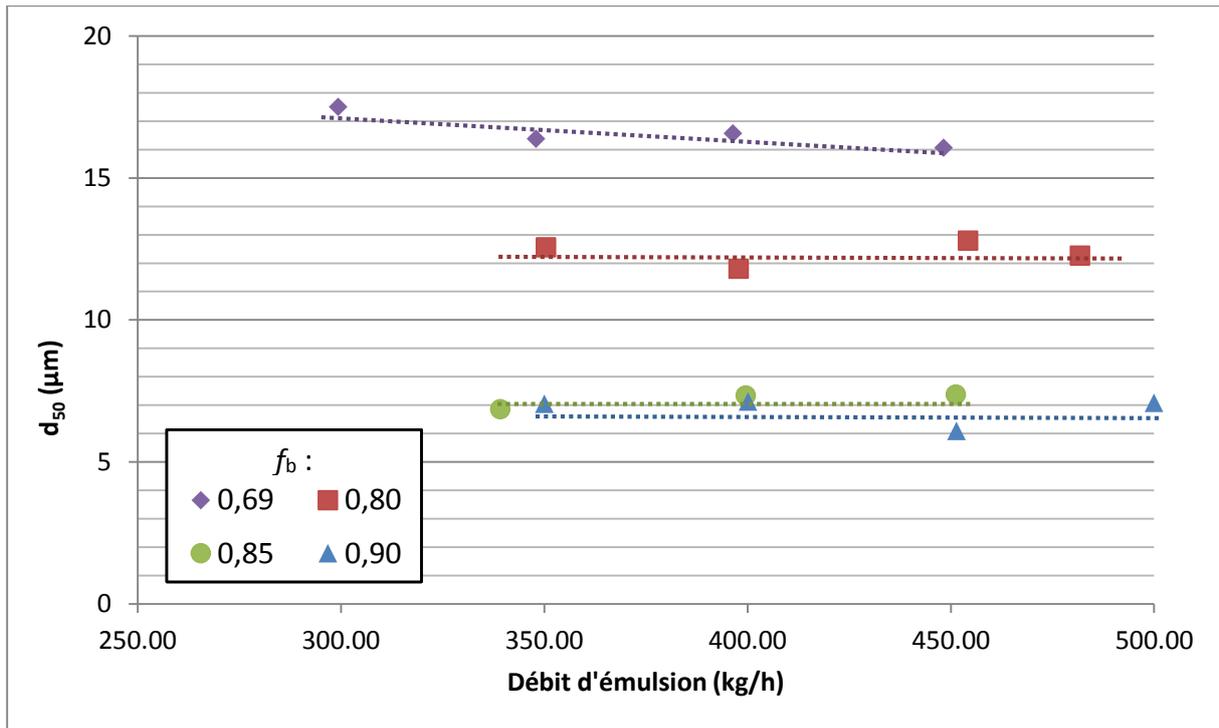


Figure 50. Diamètre médian des gouttes en fonction du débit, pour chaque fraction de bitume à $2,32 \times 10^{-3}$ kg de DS/kg de bitume ($T_{in} = 138$ °C. Les lignes en pointillé indiquent les tendances)

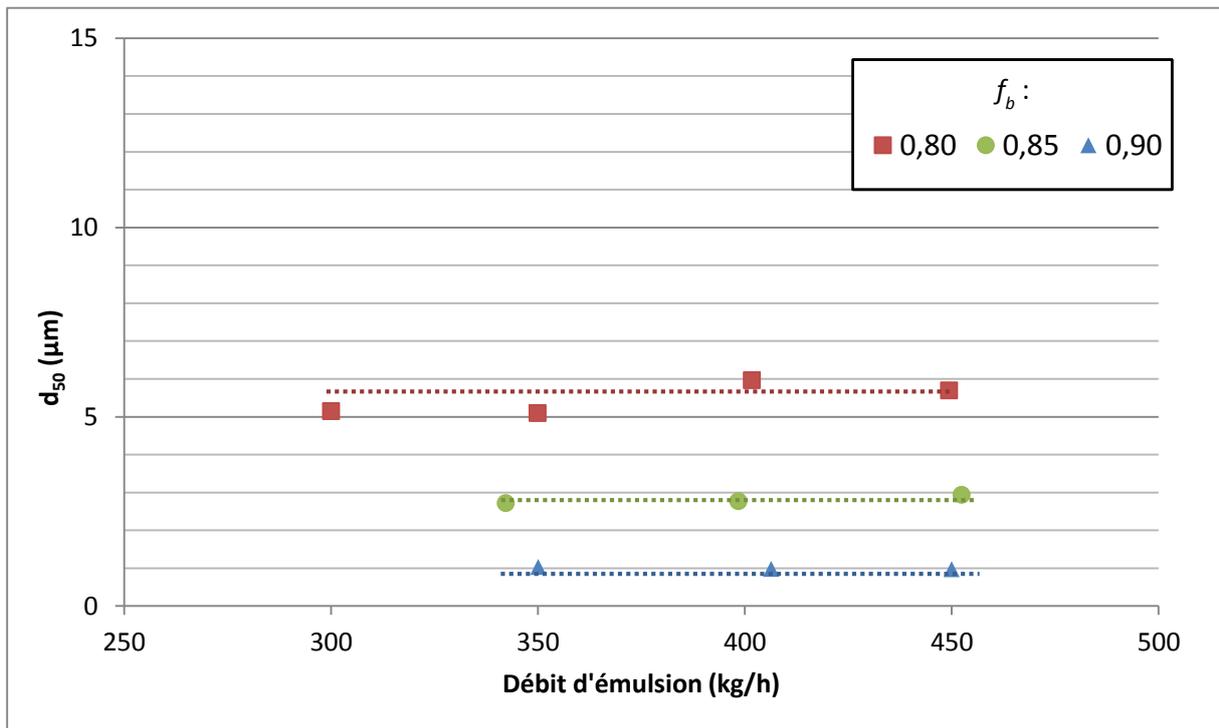


Figure 51. Diamètre médian des gouttes en fonction du débit, pour chaque fraction de bitume à $2,11 \times 10^{-2}$ kg de DS/kg de bitume ($T_{in} = 138$ °C. Les lignes en pointillé indiquent les tendances)

Cette représentation du d_{50} en fonction des teneurs en bitume et en tensioactif montre aussi que, dans le domaine de concentrations étudié et aux conditions opératoires utilisées, il n'existe pas d'effet de la variation du débit d'émulsion sur la taille de gouttes obtenue, pour des fractions massiques supérieures à 0,69.

A des teneurs en tensioactif de $2,32 \times 10^{-3}$ kg de DS/kg de bitume (Figure 50), il est possible d'observer une réduction de la taille de gouttes quand la concentration en bitume augmente, en particulier pour la gamme de f_b entre 0,69 et 0,80. Ce comportement est observée jusqu'à $f_b = 0,85$, fraction à partir de laquelle une augmentation de la teneur en bitume n'entraîne plus de réduction de la taille des gouttes. Ceci peut être expliqué par un manque de tensioactif disponible pour contribuer à la stabilisation de la nouvelle interface bitume/eau. Il est possible d'affirmer, dans ce cas particulier, que le phénomène de coalescence contrôle le processus d'émulsification et la taille de gouttes [9].

Concernant la teneur en tensioactif de $2,11 \times 10^{-2}$ kg de DS/kg de bitume, présenté sur la Figure 51, on peut noter une réduction continue de la taille de gouttes de l'émulsion avec l'augmentation de la fraction en phase dispersée, jusqu'à $f_b = 0,9$. A cette concentration en tensioactif, à partir de $f_b = 0,80$, la taille de goutte semble être non ou très faiblement dépendante du débit.

Les résultats obtenus pour les deux teneurs en tensioactif, pour l'ensemble des fractions massiques de bitume étudiées dans ce travail, montrent alors une variation très faible, voire négligeable, du d_{50} avec le débit d'émulsion, principalement à des fractions volumiques $\geq 0,80$.

Le même type de comportement a été observé à des concentrations intermédiaires de tensioactif, par exemple $1,44 \times 10^{-2}$ kg DS/kg de bitume (résultats présentés dans l'annexe 4).

Les résultats obtenus ici contrastent avec les résultats reportés dans la littérature avec des mélangeurs statiques et d'autres outils d'émulsification à des fractions en phase dispersée inférieures à 0,70 [55], [59], [60], [67], où l'émulsion est continuellement affinée par l'augmentation de l'énergie mise en jeu lors de l'émulsification (débit d'émulsion ou vitesse d'agitation). Cependant, établir une comparaison n'est pas évident car les conditions opératoires de ces travaux sont différentes de celles utilisées dans ce travail.

Par ailleurs, la Figure 51 met en évidence la possibilité d'obtenir des émulsions présentant des diamètres médians de l'ordre du micromètre, avec des distributions de tailles de gouttes très resserrées, de caractéristiques semblables à celles obtenues avec les procédés opérant en discontinu. Une comparaison de ces distributions de tailles de gouttes, obtenues à $2,11 \times 10^{-2}$ kg de DS/kg de bitume, est présentée sur la Figure 52.

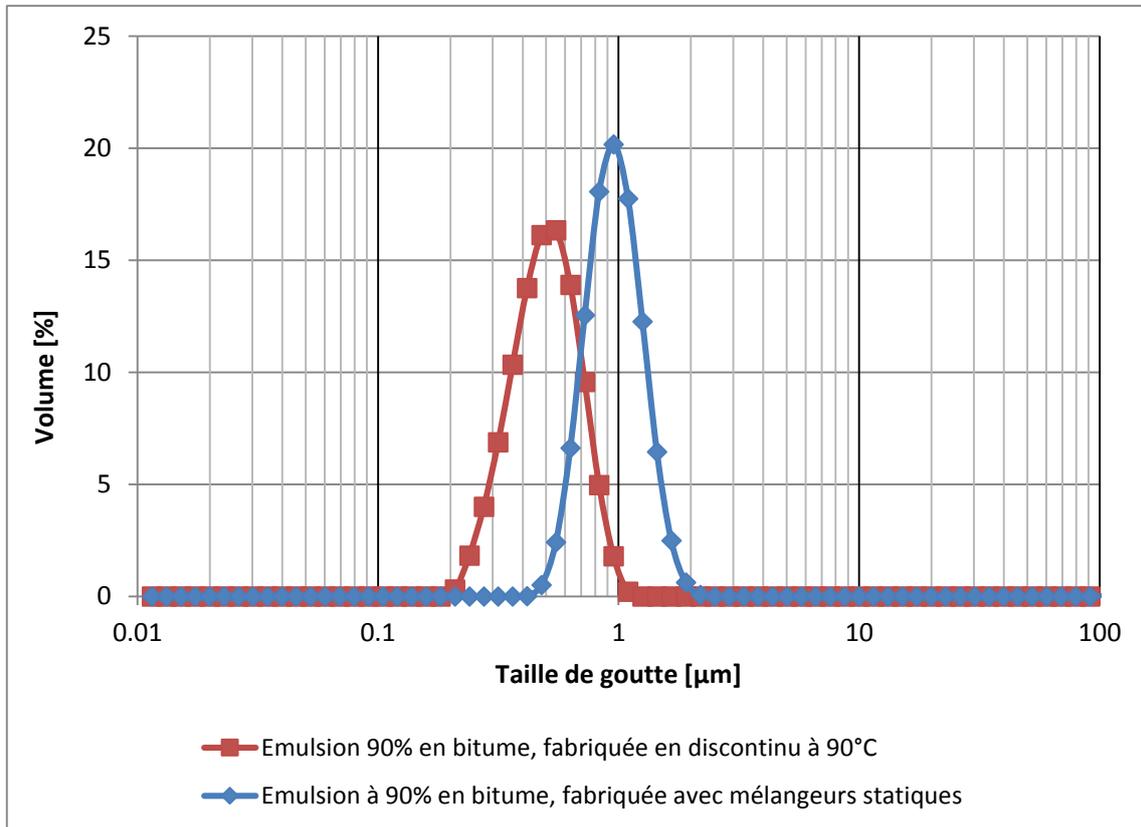


Figure 52. Comparaison des distributions de taille de goutte entre le mode discontinu [68] et le mode continu

4.3 Evolution de la perte de charge et de la viscosité de procédé de l'émulsion avec la concentration en bitume et en tensioactif

La perte de charge dans les mélangeurs statiques a été l'un des paramètres suivis lors de l'évaluation de l'émulsification avec les mélangeurs statiques. Cette perte de charge rend compte de l'énergie par unité de volume mise en jeu lors de chaque émulsification.

La perte de charge à chaque essai a été mesurée et est présentée sur la Figure 53 et la Figure 55, en fonction du débit massique d'émulsion.

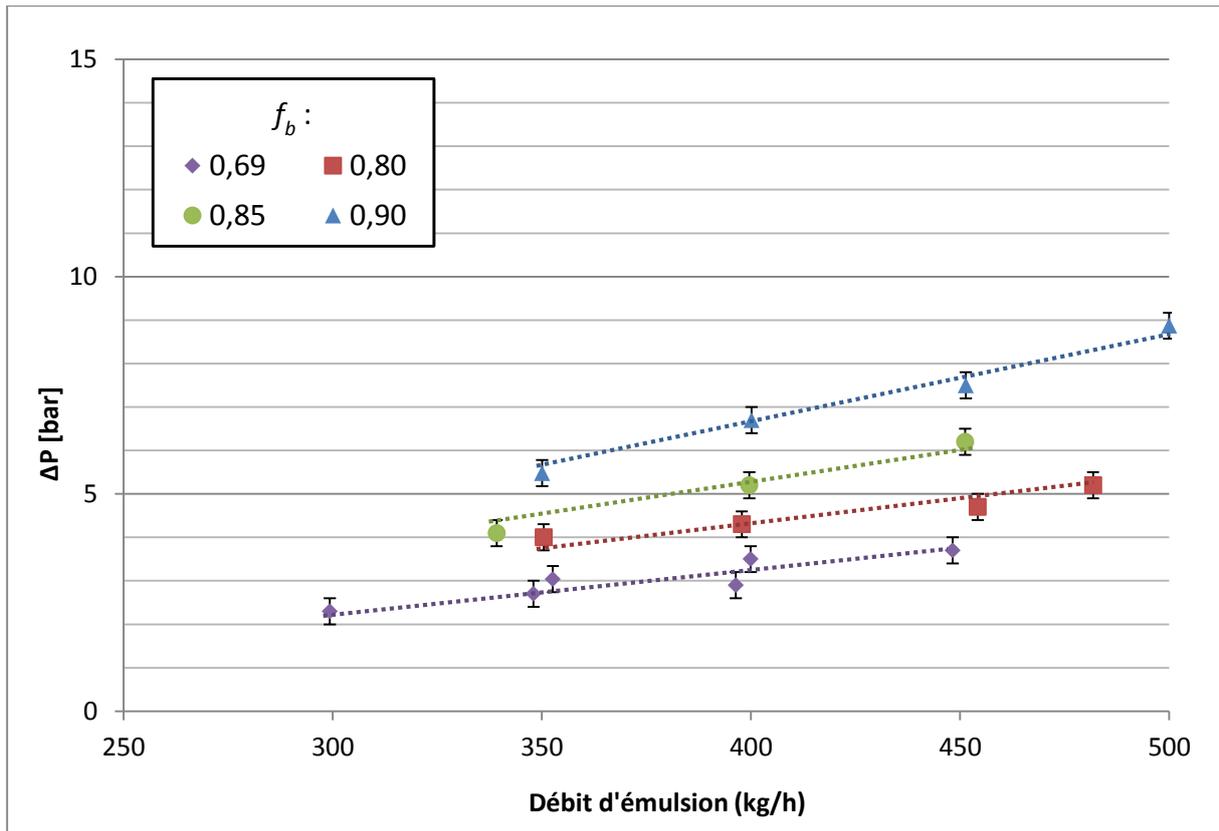


Figure 53. Evolution de la perte de charge avec le débit, pour chaque fraction de bitume à $2,32 \times 10^{-3}$ kg de DS/kg de bitume ($T_{in} = 138$ °C. Les lignes en pointillé indiquent les tendances)

La Figure 53 montre, comme tendance générale, une augmentation de la perte de charge avec la fraction volumique et avec le débit. L'augmentation de la perte de charge avec le débit est très marquée pour les f_b de 0,85 et 0,90.

Pour mieux comprendre les interactions entre la perte de charge, la fraction volumique et la taille de gouttes à faible teneur en tensioactif ($2,32 \times 10^{-3}$ kg de Ds/kg de bitume), la viscosité de procédé a été estimée pour chaque point opératoire à l'aide de l'analogie de Poiseuille, décrite au chapitre 4 ($K_\tau = 2,380 \times 10^{-3}$, $K_\dot{\gamma} = 1,90 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$)

La Figure 54 présente l'évolution de la viscosité de procédé de l'émulsion avec la fraction de bitume à faible teneur en tensioactif ($T_{in} = 138$ °C).

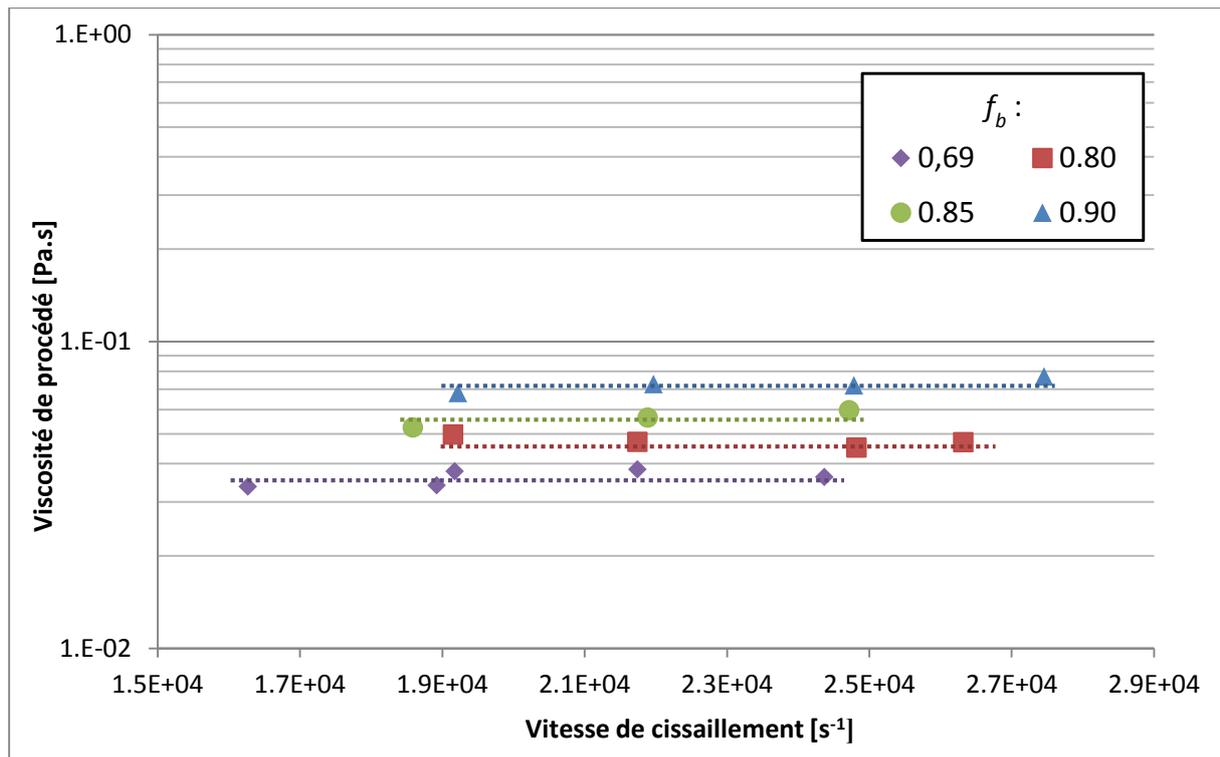


Figure 54. Variation de la viscosité de procédé en fonction de la vitesse de cisaillement pour une concentration de tensioactif de 2.30×10^{-3} kg de DS/kg de bitume ($T_{in} = 138$ °C. Les lignes en pointillé indiquent les tendances)

Sur la Figure 54, il est possible de voir que les émulsions présentent un comportement essentiellement newtonien dans la plage (étroite) de vitesses de cisaillement considérées et que, selon les fractions volumiques, les viscosités oscillent entre environ 30 mPa.s et 70 mPa.s. Ce comportement newtonien peut être attribué à deux facteurs principaux. Le premier concerne les hauts niveaux de vitesses de cisaillement sous lesquels le processus d'émulsification a lieu, environ de $16000 s^{-1}$ à $28000 s^{-1}$ selon le débit employé. Le deuxième facteur est la non variation de la taille de gouttes avec le débit. Par conséquent, à faible teneur en tensioactif (figures 50, 53 et 54) et à débit constant, l'augmentation de perte de charge est due uniquement à l'augmentation de la viscosité qui accompagne l'augmentation de fraction massique de bitume.

A faible teneur en tensioactif malgré l'augmentation de la viscosité de procédé, comme dit précédemment, à partir d'une fraction volumique en bitume de 0,85, il n'apparaît pas de diminution de la taille de goutte. Ceci confirme que l'augmentation de l'efficacité de l'agitation, grâce à l'augmentation de la fraction massique (et partant de la viscosité), pour générer de l'interface est contrebalancée par des phénomènes de coalescence.

La Figure 55 présente l'évolution de la perte de charge avec le débit pour une teneur en tensioactif élevée de $2,11 \times 10^{-2}$ kg de DS/kg de bitume.

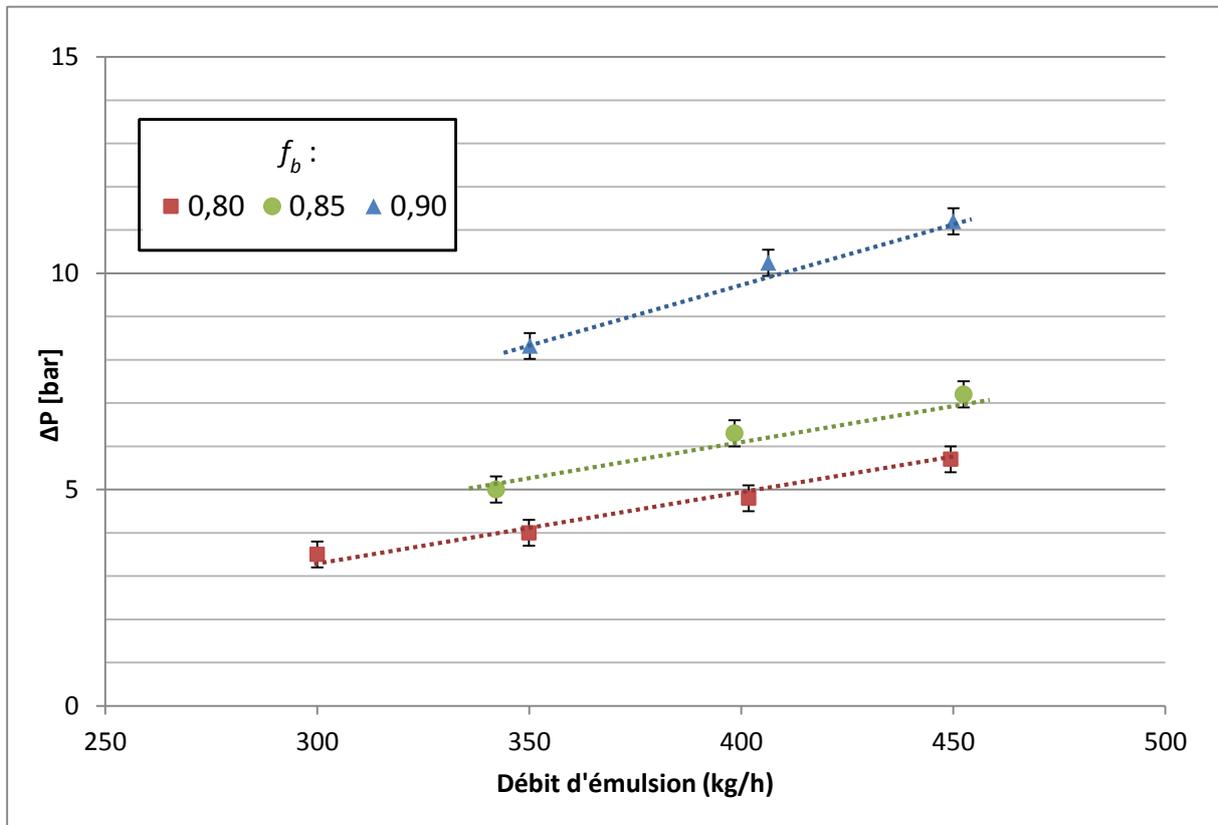


Figure 55. Evolution de la perte de charge avec le débit, pour chaque fraction de bitume à $2,11 \times 10^{-2}$ kg de DS/kg de bitume ($T_{in} = 138$ °C. Les lignes en pointillé indiquent les tendances)

Dans ce cas, à des fractions de bitume entre 0,80 et 0,90, la perte de charge augmente avec le débit et bien entendu avec la fraction de phase dispersée.

Pour les essais à plus forte teneur en tensioactif, la viscosité de procédé a été également évaluée par la méthode « analogie de Poiseuille » et les résultats sont présentés sur la Figure 56. Là encore, les émulsions montrent un comportement newtonien, dans la plage (étroite) de vitesse de cisaillement considérée.

Des essais à fraction massique en bitume égale à 0,69 ont été également réalisés à la teneur en tensioactif de $2,11 \times 10^{-2}$. Cependant, les mesures de perte de charge étant non reproductibles à cette fraction, ces résultats ne seront pas discutés dans cette partie, et serviront plus loin dans l'étude de l'impact de la température sur le diamètre médian des gouttes.

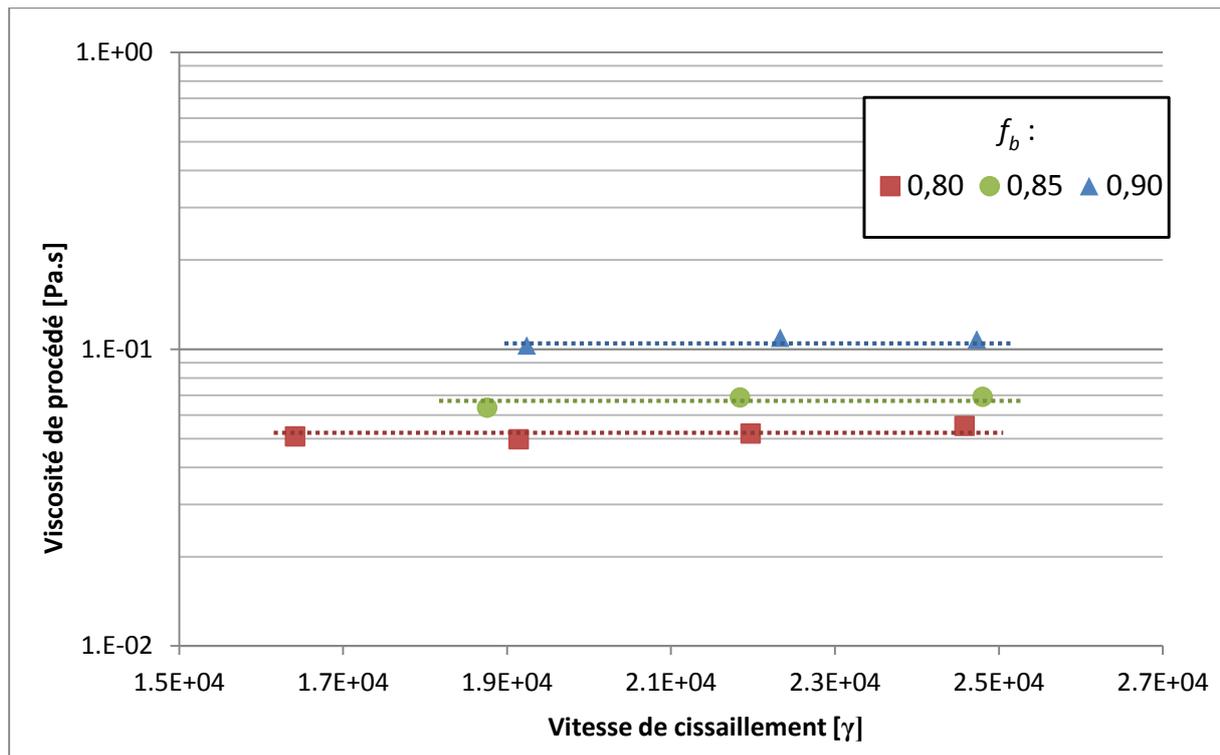


Figure 56. Variation de la viscosité de procédé en fonction de la vitesse de cisaillement pour une concentration de tensioactif de 2.11×10^{-2} kg de DS/kg de bitume ($T_{in} = 138$ °C. Les lignes en pointillé indiquent les tendances)

La Figure 55 montre une forte différence entre les valeurs de pertes de charge à la fraction en bitume de 0,9 et celles aux autres fractions. Ce fait est en relation avec le comportement de la viscosité, puisqu'un saut de la viscosité est également observé. Ceci peut être dû à bien évidemment à l'augmentation de la concentration du système, mais aussi à la réduction très importante de la taille des gouttes quand la fraction de phase dispersée est à son niveau le plus haut (le diamètre médian de gouttes à $f_b = 0,85$ est trois fois supérieur à celui à $f_b = 0,90$). En effet, à ces tailles de gouttes ($< 1 \mu\text{m}$), d'autres forces d'interactions apparaissent à côté des forces hydrodynamiques, entraînant une augmentation supplémentaire de la viscosité et en conséquence de la perte de charge.

Une vue d'ensemble des données de taille de gouttes, perte de charge et viscosité de procédés, pour la teneur en tensioactif la plus importante, permet de mettre en évidence le lien intime entre ces trois paramètres. Il est alors possible d'affirmer que l'augmentation de l'énergie volumique mise en jeu pour l'émulsification (perte de charge) à de fortes teneurs en bitume, indépendamment du débit d'émulsification, est le résultat de l'augmentation de la viscosité du milieu par les biais de l'augmentation de la fraction en phase dispersée et de l'affinage de l'émulsion, elle-même résultant exclusivement de l'augmentation de f_b .

Une augmentation de la concentration en phase dispersée semble rendre la taille de goutte indépendante des aspects énergétiques (débit et perte de charge) et en même temps permet l'obtention de tailles plus fines. Il est possible alors de déduire que, pour l'émulsification en continu à l'aide de mélangeurs statiques, dans les domaines de débit et concentration en tensioactifs étudiés, ce sont les paramètres de concentration qui déterminent la taille de gouttes de l'émulsion résultante.

5 Effet des paramètres de formulation sur l'émulsification à l'aide de mélangeurs statiques

5.1 Méthodologie expérimentale

Dans la section précédente, il a été montré que la voie d'émulsification permettant une bonne maîtrise de la taille de gouttes, et en particulier pour obtenir des tailles proches du micron, impose la fabrication d'émulsions très riches en bitume. Le cadre de référence retenu pour l'étude qui suit, est le cas où $f_b = 0,90$.

Il s'agit donc de garder la composition constante en modifiant la nature du bitume ainsi que la température.

La nature du bitume a été prise en compte, soit par la modification de l'origine du bitume (bitume paraffinique ou bitume naphthénique), soit par l'acidification du bitume paraffinique par l'ajout de Résinoline BD2.

Une phase aqueuse contenant 19% de Dinoram S et $\text{pH} = 2$, a été employée. La concentration totale en tensioactif a été limitée à 19% car au-delà la phase aqueuse devient très visqueuse (formation de mésophases de type cristaux liquides).

La température d'émulsification a été modifiée en faisant varier la température du bitume ou celle de la phase aqueuse. La température à l'entrée de la zone de mélange a été estimée et prise comme paramètre de contrôle de la température du système.

5.2 Effet de la nature du bitume et de l'ajout d'acide gras sur les propriétés du bitume

Afin de relier les différentes performances de chaque système étudié aux caractéristiques physico-chimiques du bitume, l'indice d'acide (Voir chapitre 2) et l'évolution de la viscosité avec la température ont été déterminées pour les différents bitumes étudiés : le bitume naphhténique (Nynas 70/10) et le bitume Paraffinique (Total 70/100) pur ou modifié par l'ajout de Résinoline BD2.

La Figure 57 présente l'évolution de l'indice d'acide en fonction de la teneur en acide gras dans le bitume paraffinique. Le bitume naphhténique n'a pas été modifié.

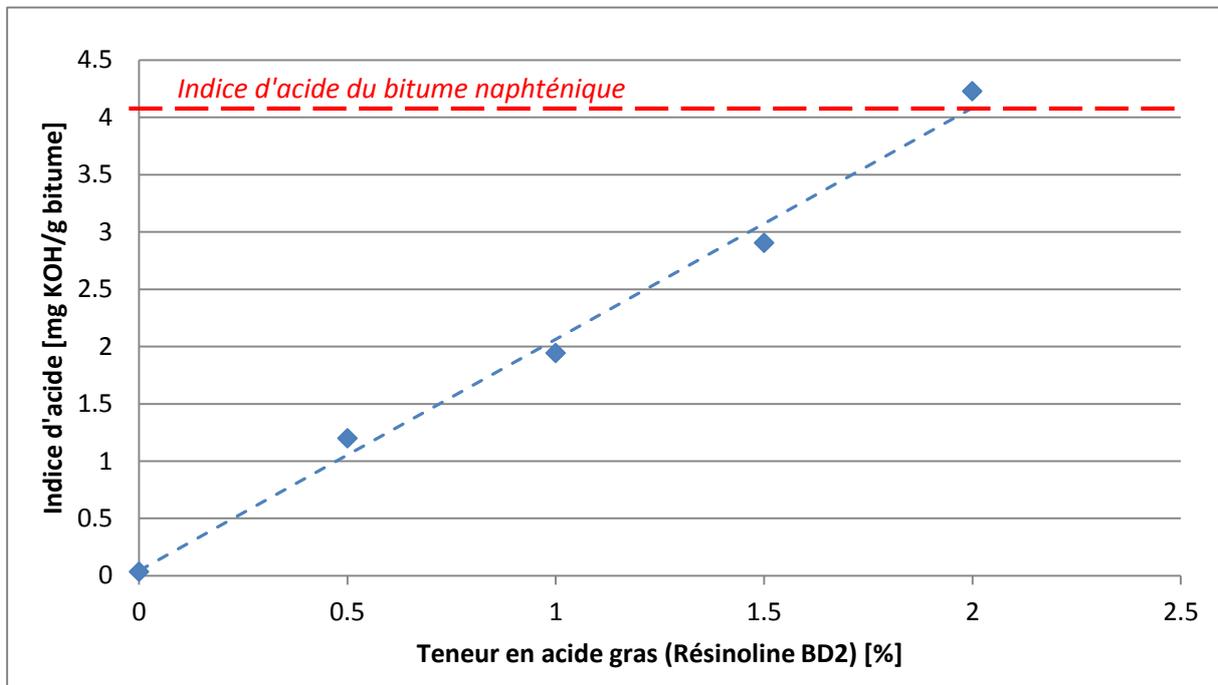


Figure 57. Effet de l'ajout d'acide gras sur un bitume paraffinique

Un bitume dit paraffinique, en particulier celui choisi pour ce travail, possède à l'état pur un indice d'acide nul ou en dessous de la limite de détection de la méthode employée pour sa mesure, tandis que le bitume dit naphhténique présente un indice d'acide de l'ordre de 4 mg de KOH/g.

A des indices d'acide supérieurs à 0,5 mg de KOH/g, une huile peut être considérée comme une huile hautement acidifiée. Le bitume naphhténique (Nynas 70/100) peut être alors classifié dans cette catégorie. Ce degré d'acidité exprimé par le bitume Nynas est dû à son origine, car

il est principalement issu de bruts provenant du Vénézuéla où la plupart des gisements produisent des bruts à hautes teneurs en acides naphthéniques [69].

L'indice d'acide est directement proportionnel à la teneur en acide gras (Figure 57). Un bitume paraffinique contenant 2% de ce composé peut atteindre des valeurs d'indice d'acide équivalentes à celles du bitume naphthénique.

Des rhéogrammes ont été tracés pour chaque bitume à des températures comprises entre 90 et 165 °C, montrant dans chaque cas que le caractère newtonien du bitume n'est altéré ni par son origine, ni par sa teneur en acide gras dans le cas du bitume paraffinique. La Figure 58 présente l'évolution de la viscosité avec la température pour les différents bitumes, modifiés ou non.

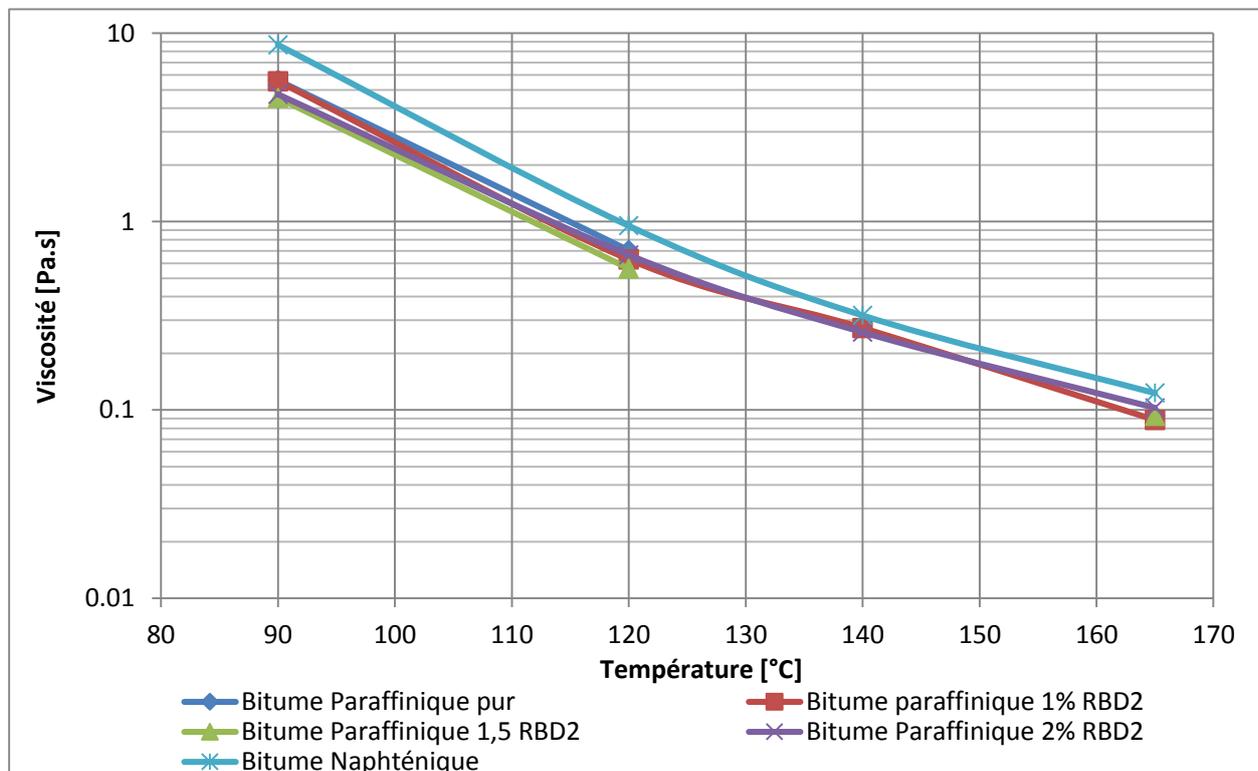


Figure 58. Evolution de la viscosité avec la température pour les bitumes purs et modifiés

En ce qui concerne l'impact de la Résinoline sur la viscosité du bitume paraffinique, il n'existe pas une variation nette de la viscosité avec la modification de la teneur en acide gras du bitume, aux températures étudiées.

Par ailleurs, le bitume naphthénique présente, dans toute la gamme de températures étudiée, des valeurs de viscosités supérieures d'environ 35% aux viscosités du bitume paraffinique pur.

5.3 Effet du type de bitume sur l'émulsification

Dans le but d'étudier l'effet de l'origine du bitume sur les caractéristiques de l'émulsion résultante (essentiellement sur le diamètre médian d_{50}), deux types de bitumes, paraffinique et naphthénique, ont été mis en émulsion à l'aide de mélangeurs statiques.

Des émulsions contenant une fraction massique de 0,90 en bitume ont été fabriquées en faisant varier le niveau d'énergie fournie principalement par des modifications du débit et de la longueur de l'unité de mélange. Les essais ont tous été réalisés à $T_{in} = 138\text{ °C}$.

La Figure 59 présente les valeurs de d_{50} en fonction de l'énergie spécifique d'émulsification.

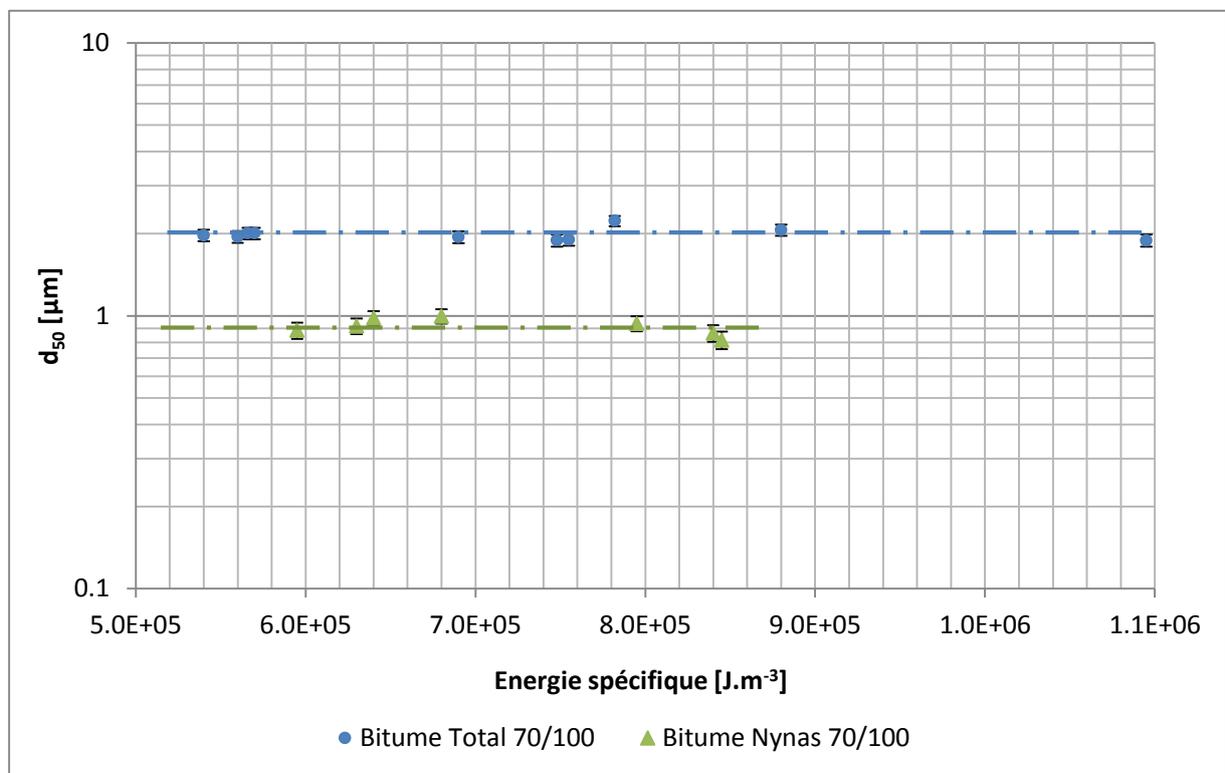


Figure 59. Diamètre moyen obtenu en fonction de l'énergie spécifique selon le type du bitume (Les lignes en pointillé indiquent les tendances)

Comme montré dans la section précédente, la taille moyenne de gouttes ne varie pas avec l'énergie mise en jeu lors de l'émulsification à de hautes fractions massiques en bitume. Ce constat est valable pour les deux types de bitumes étudiés (Figure 59)

Cependant, en ce qui concerne le diamètre moyen de gouttes, il est possible de voir sur la Figure 59 une forte différence entre les résultats obtenus avec le bitume naphthénique et le

bitume paraffinique, dans toute la gamme d'énergies spécifiques étudiée. Des émulsions possédant des diamètres moyens inférieurs à 1 μm peuvent être obtenues avec du bitume naphthénique, tandis qu'avec le bitume paraffinique ces diamètres moyens sont deux fois plus importants.

L'effet sur la taille de gouttes n'est pas seulement observé au niveau du diamètre moyen de gouttes, la distribution de tailles de gouttes est également impactée par la nature du bitume. La Figure 60 présente la différence entre deux distributions de tailles de gouttes typiquement obtenues avec chaque système, à débit et configuration de mélangeurs statiques identiques.

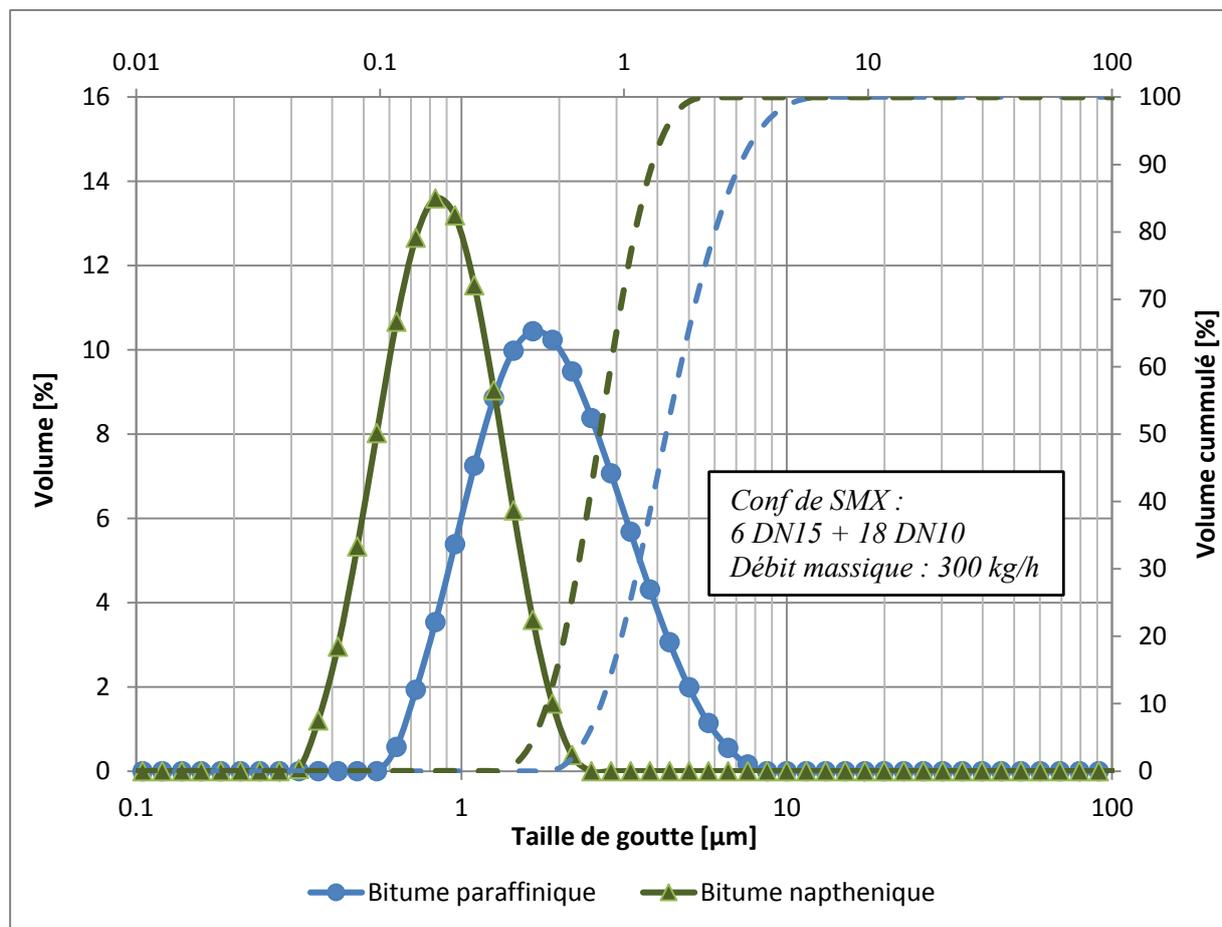


Figure 60. Variation de la distribution de taille de goutte avec la nature du bitume

La Figure 60 montre que le bitume naphthénique, caractérisé par un indice d'acide élevé, permet l'obtention d'émulsions à distributions de tailles de gouttes plus resserrées et des tailles en moyenne plus fines, en comparaison avec les émulsions obtenues avec du bitume paraffinique.

Dans ces conditions de procédé, une estimation de la viscosité de procédé est possible à l'aide de l'analogie de Poiseuille (Chapitre 4). Pour le bitume naphthénique, la viscosité de procédé estimée est de 150 mPa.s à $1,29 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, et elle est de 110 mPa.s à $1,66 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ pour le bitume paraffinique. Malgré le fait qu'il ne s'agit pas d'une variation très forte de la viscosité de procédé, celle-ci va dans le sens d'une augmentation logique de la viscosité de l'émulsion très concentrée avec la diminution de la taille de gouttes.

Comme déjà mentionné, dans le processus d'émulsification à forte teneur en phase dispersée (HIPR), le fractionnement d'une grosse goutte en des gouttelettes plus petites peut être favorisé par une augmentation du champ de contraintes engendrée par l'augmentation de la viscosité du milieu. L'émulsification à des viscosités de procédé plus importantes, dans le cas du bitume naphthénique, va alors dans le sens qui favorise l'obtention de tailles de gouttes plus fines dans l'émulsion finale.

Le deuxième facteur pouvant expliquer la différence de tailles de gouttes entre les deux bitumes, porte sur la nature même des bitumes. Les bitumes naphthéniques présentent une forte quantité d'acides naphthéniques, de ce fait une grande valeur d'indice d'acide. Ceux-ci sont classés comme des acides carboxyliques monobasiques de formule générale RCOOH . Le terme acide naphthénique est souvent employé pour désigner tous les acides carboxyliques présents dans le pétrole brut, y compris acycliques et les acides aromatiques [70]. Lors d'un balayage de formulation pour des systèmes huile/tensioactif/eau, des tendances générales pour les caractéristiques de l'émulsion résultante peuvent être établies. Comme montré sur la Figure 61, à mesure qu'on s'approche de la formulation optimale ($\text{HLD} = 0$), une diminution continue de la tension interfaciale jusqu'à atteindre une valeur minimale est observée, tandis que la taille de gouttes présente une diminution jusqu'à une valeur minimale, pour ensuite montrer une forte augmentation aux voisinages de $\text{HLD} = 0$. Ce comportement montre qu'une diminution de la tension interfaciale n'est pas, dans tous les cas, associé à l'obtention de petites tailles de gouttes et que la formulation globale du système a une forte influence sur les propriétés de l'émulsion [17].

Une étude sur l'évaluation de l'activité interfaciale des bitumes à pH acide [71] montre par exemple que l'indice d'acide d'un bitume est lié à la présence ou non d'espèces tensioactives naturellement présentes dans le bitume à l'interface bitume/eau. Les bitumes de plus fort indice d'acide contiennent généralement des quantités inférieures de ces espèces. La présence

d'acides gras appartenant au bitume semble alors modifier la formulation généralisée du système. Ce qui peut signifier qu'à un indice d'acide plus important, la formulation peut induire des gouttes de tailles plus faibles.

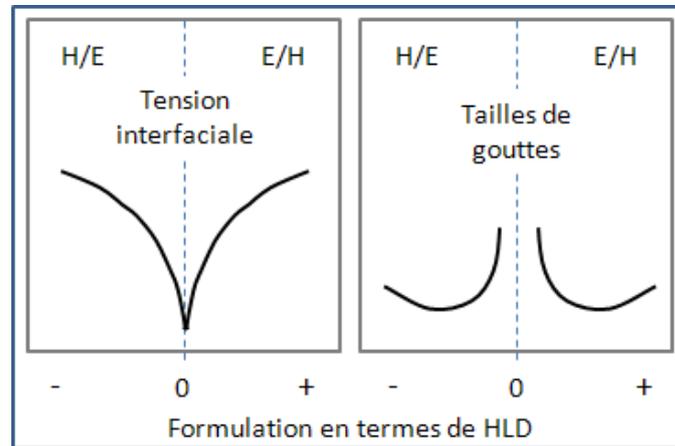


Figure 61. Changements de la tension interfaciale et de la taille de gouttes lors d'un balayage de formulation (adapté de [17])

5.4 Effet de l'indice d'acide du bitume paraffinique sur l'émulsification

Comme vu précédemment (Figure 57), l'indice d'acide d'un bitume paraffinique ne contenant pas d'espèces acides à l'origine peut être ajusté par l'addition d'un acide gras à des valeurs équivalentes à celles des bitumes naphthéniques.

L'impact de l'indice d'acide d'un bitume paraffinique sur la taille de gouttes d'une émulsion a été étudié sur deux applications particulières. La première concerne l'obtention d'émulsions de très fines tailles de gouttes, donc les émulsions contenant de hauts niveaux de tensioactifs et la deuxième concerne les émulsions d'application courante dans l'industrie routière ($4 < d_{50} < 10 \mu\text{m}$), donc les émulsions à faible teneur en tensioactif.

La Figure 62 et la Figure 63 présentent les résultats de l'émulsification avec le bitume paraffinique à différents indices d'acide et à forte et faible teneur en tensioactif, respectivement. Les données ont été obtenues à débits et configurations de mélangeurs statiques SMX identiques.

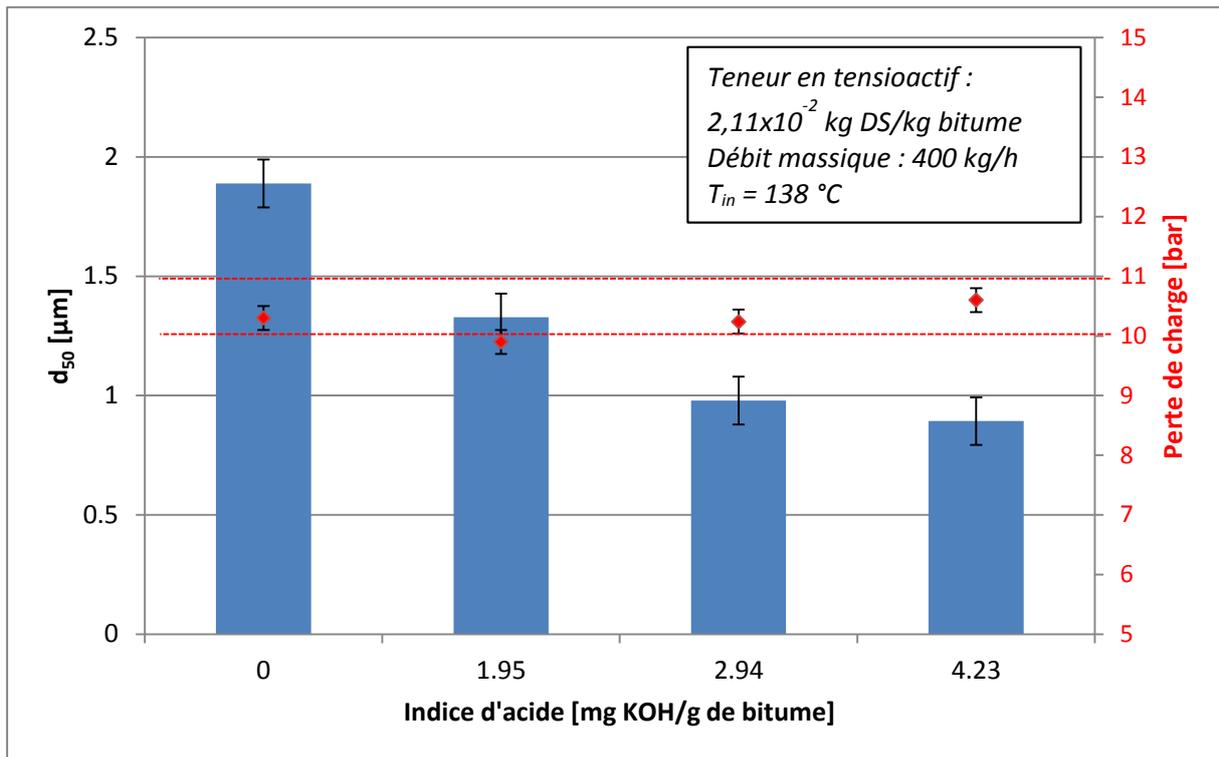


Figure 62. Effet de la modification de l'indice d'acide d'un bitume paraffinique à forte teneur en tensioactif

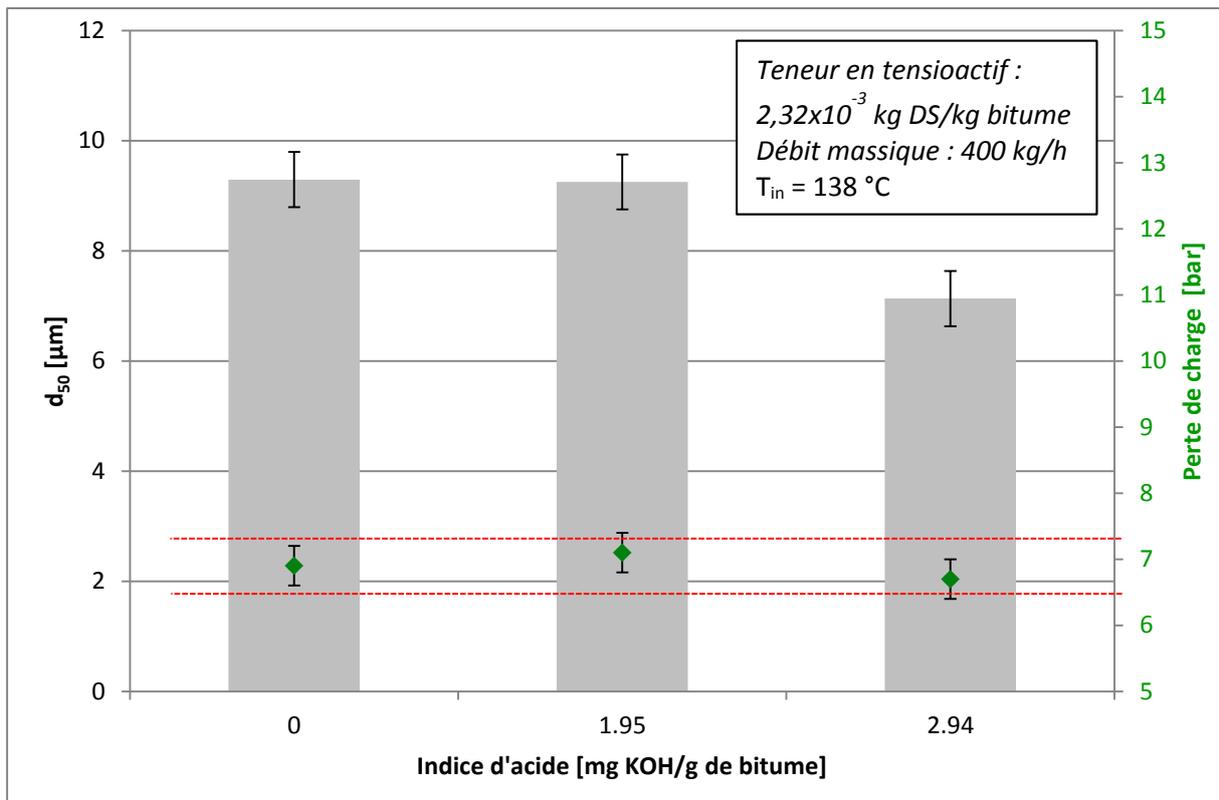


Figure 63. Effet de la modification de l'indice d'acide d'un bitume paraffinique à faible teneur en tensioactif

Il est possible d'observer que, dans les deux cas étudiés, l'ajout de la Résinoline BD2 a un effet qui va dans le sens de la réduction du diamètre médian de l'émulsion. Ces résultats, accompagnés de ceux obtenus avec le bitume naphthénique, montrent alors que la réduction de la taille de gouttes peut être attribuée à un paramètre caractéristique du bitume, tel que l'indice d'acide. Cependant, certaines différences sont observées entre les émulsions formulées à forte et faible teneurs en tensioactif.

- Dans le cas des fortes teneurs en tensioactif ($2,11 \times 10^{-2}$ kg de DS/kg de bitume), une réduction du d_{50} de l'ordre de 30% est observée à des indices d'acide de 1,95 mg de KOH/g (teneur en acides gras de 1% en masse). Une augmentation supplémentaire de l'indice d'acide entraîne une réduction supplémentaire de 25% du d_{50} . Il est possible d'observer un ralentissement de l'affinage de l'émulsion à des indices d'acide supérieurs à 2,94 mg de KOH/g (1,5% en masse d'acides gras).
- A de faibles teneurs en tensioactif ($2,32 \times 10^{-3}$ kg DS/kg de bitume), il n'est pas possible de distinguer une réduction du diamètre médian entre 0 et 1% en masse d'acide gras. Par contre, une diminution d'environ 23% du d_{50} est observée quand la teneur en acide gras dans le bitume atteint la valeur de 1,5% en masse.

Comme dans le cas du bitume naphthénique (fortement acide), l'obtention de tailles de gouttes plus fines quand l'indice d'acide augmente peut être attribué à une variation de la formulation généralisée et donc de la tension interfaciale favorisant l'obtention de plus petites tailles de gouttes.

Concernant l'énergie consommée pour la mise en émulsion (perte de charge), les résultats (Figure 62 et Figure 63) montrent que ce paramètre ne varie pas de façon importante en fonction de la variation de l'indice d'acide du bitume et malgré la modification de la taille des gouttes.

5.5 Effet de la température d'émulsification

Des expériences à différentes températures d'entrée du mélange bitume/phase aqueuse (T_{in}) ont été effectuées pour trois fractions de bitume différentes (0,90, 0,80 et 0,69), afin de déterminer l'impact de la température du système sur le diamètre médian de l'émulsion résultante (d_{50}).

Dans cette série d'expériences, la fraction de tensioactif a été gardée à son niveau le plus élevé ($2,11 \times 10^{-2}$ kg DS/kg de bitume), avec l'objectif de limiter la possible coalescence qui pourrait résulter du manque de tensioactif.

5.5.1 Effet de la température à $f_b = 0,90$

L'effet de la température, à la fraction massique de bitume la plus forte, est présentée sur la Figure 64. Il est possible de voir sur cette figure, que selon la température, les débits étudiés changent. Ceci est dû au fait que, à faible température, la perte de charge devient trop importante pour le dispositif expérimental et donc des débits ont été ajustés.

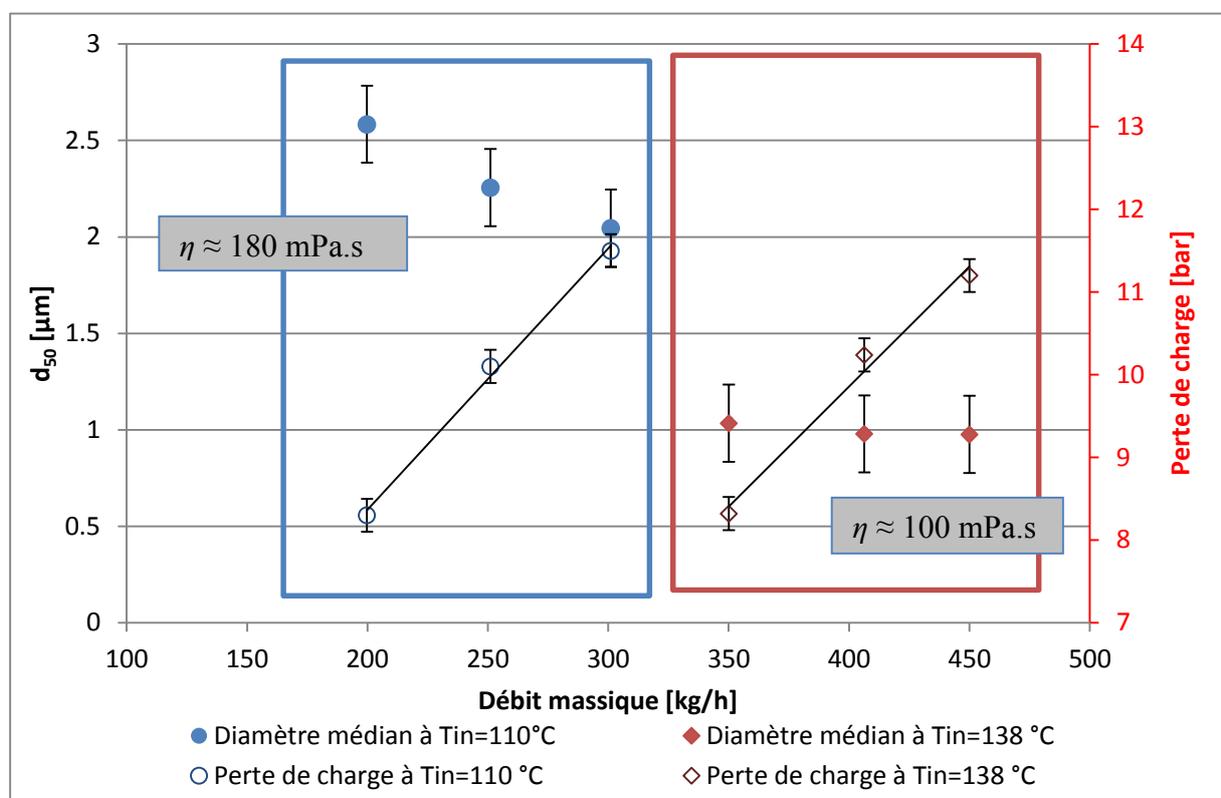


Figure 64. Influence de la température à $f_b = 0,90$

La Figure 64 montre qu'une augmentation de T_{in} permet une réduction supérieure à 50% du diamètre médian de l'émulsion résultante. A $T_{in} = 110^\circ\text{C}$, le d_{50} semble diminuer avec le débit, mais compte tenu de l'incertitude des mesures (à $\pm 0,2 \mu\text{m}$) et de l'intervalle étroit de débits employé, il n'est pas possible de confirmer cette tendance.

Concernant la perte de charge, il est possible de voir que, dans les deux cas, elle augmente avec le débit. Cependant aux températures plus faibles, les pertes de charge sont plus

importantes. Aux deux niveaux de température étudiés, la perte de charge augmente avec une pente très proche. Ceci est lié à la faible variation de la taille de gouttes à chaque cas, et il est alors possible d'affirmer que, pour chaque niveau de température, la perte de charge absorbe principalement l'impact de l'augmentation du débit.

A $f_b = 0,90$, l'obtention de tailles de gouttes plus petites à haute température devrait supposer une augmentation de la viscosité du milieu. Cependant, cet effet est contraire à la diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température. Compte tenu de la différence de viscosités, ce dernier effet semble être prédominant.

Il est couramment admis que, dans le cas des émulsions très riches en phase dispersée, une augmentation de la viscosité du milieu entraîne une augmentation du champ de contraintes rendant plus efficace la déformation des gouttes, donnant lieu à des émulsions plus fines (voir par exemple : [72]). Cependant, les résultats ici obtenus ne vont pas dans ce sens et montrent qu'à une haute fraction en phase dispersée, l'augmentation de la température (ou diminution de la viscosité de la phase dispersée) favorise l'affinage de l'émulsion. Ceci met en évidence un effet de compétition entre la formulation (viscosité du bitume, tension interfaciale, etc) et les effets énergétiques.

Ce comportement a déjà été observé dans la littérature dans le cas d'émulsions concentrées et très concentrées [73], [60], [66] et plusieurs phénomènes peuvent en être à l'origine :

Avec l'augmentation de la température, deux phénomènes se produisent : en premier lieu, la viscosité de la phase continue devient moins importante, ainsi que la viscosité de procédé de l'émulsion, ce qui entraîne l'augmentation de la composante inertielle de l'écoulement dans les interstices du mélangeur statique (reflétée par une augmentation du nombre de Reynolds, voir section 6 du présent chapitre). Etant donné que, dans ces conditions d'écoulement, une goutte moins visqueuse nécessite moins de temps de déformation pour être rompue [9], il est alors possible de supposer que l'obtention de gouttes plus fines est favorisée.

L'autre phénomène possible serait une réduction de la tension interfaciale avec l'augmentation de la température, indépendamment du type de bitume. Ceci a été observé par Chaverot et coll. [71], lors de l'étude de la tension interfaciale des systèmes bitume – eau à pH acide. Cette réduction de tension interfaciale va donc dans le sens de la réduction de la

pression de Laplace qui s'oppose à la génération d'interface, favorisant ainsi une réduction de la taille de gouttes.

5.5.2 Effet de la température à $f_b = 0,80$

L'effet de la température à la fraction massique en bitume de 0,80 est présenté sur la Figure 65.

A $f_b = 0,80$ comme dans le cas précédent, une augmentation de la température du mélange à l'entrée de la zone d'émulsification permet l'obtention d'émulsion de diamètres médians plus faibles.

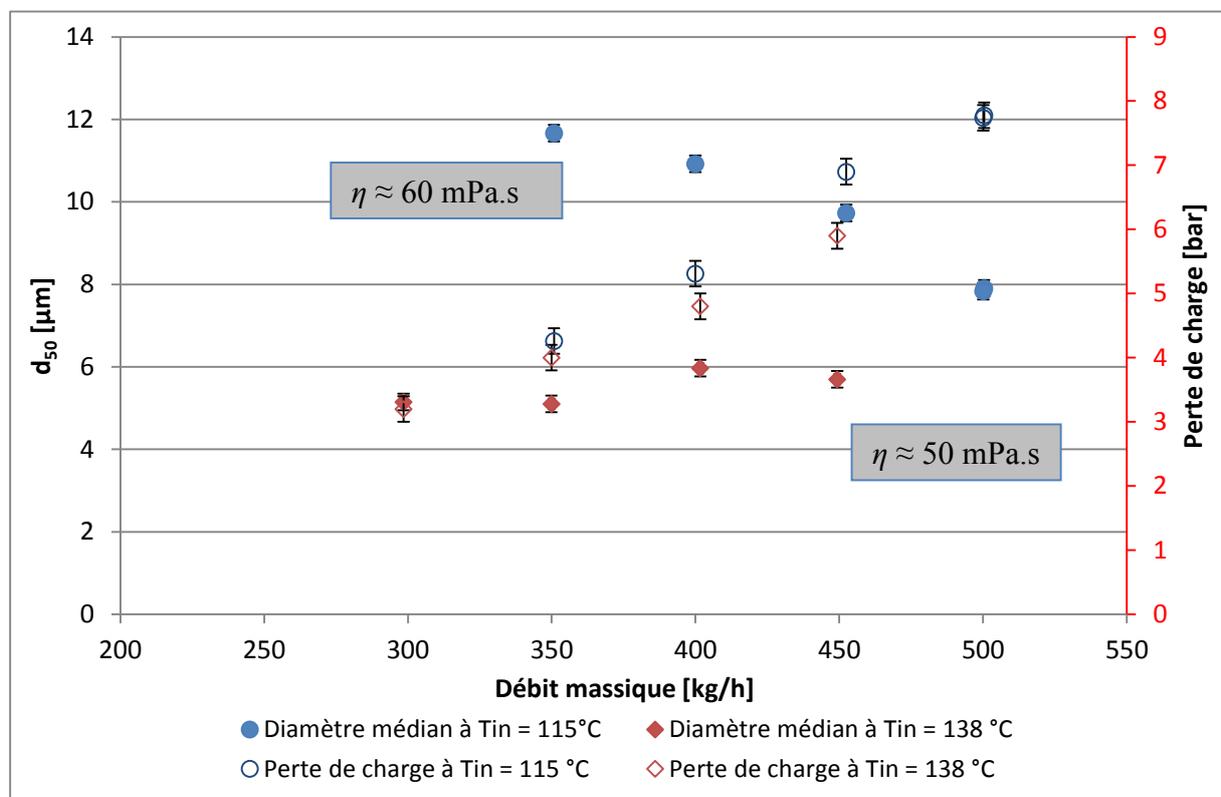


Figure 65. Influence sur d_{50} et la perte de charge du débit massique à différentes températures pour $f_b = 0,80$

Il est possible d'observer une très faible variation de la taille de goutte avec le débit à haute température, tandis qu'à faible température, il y a une diminution du d_{50} avec le débit. Précédemment, il a été mentionné qu'à très fortes teneurs en bitume, la taille de goutte est gouvernée principalement par les paramètres de formulation. Les résultats observés à $f_b = 0,80$ et à $T_{in} = 115$ °C laissent envisager que la fraction, à partir de laquelle seule les paramètres de formulation déterminent la taille de goutte, peut varier avec la température.

En ce qui concerne la mesure de l'énergie volumique (ou perte de charge) dans la zone de mélange, la Figure 65 montre qu'à température plus faible, ce paramètre présente toujours des valeurs supérieures. Cependant, la viscosité du mélange reste très proche dans les deux cas, ce qui explique le faible écart entre les pertes de charge au même débit.

A $f_b = 0,80$, la possibilité d'avoir des viscosités plus ou moins constantes, malgré la variation de la taille de gouttes au niveau bas de température, indique que l'augmentation de la perte de charge est principalement liée à l'augmentation du débit au sein des mélangeurs statiques.

Les résultats ici obtenus, montrant des viscosités de procédé et des pertes de charge proches, mais des évolutions de taille de gouttes différentes, semblerait indiquer à nouveau une compétition entre les aspects énergétiques et la formulation.

5.5.3 Effet de la température à $f_b = 0,69$

Les résultats obtenus dans les expériences menées à $f_b = 0,69$ et deux niveaux de température, sont présentés sur la Figure 66.

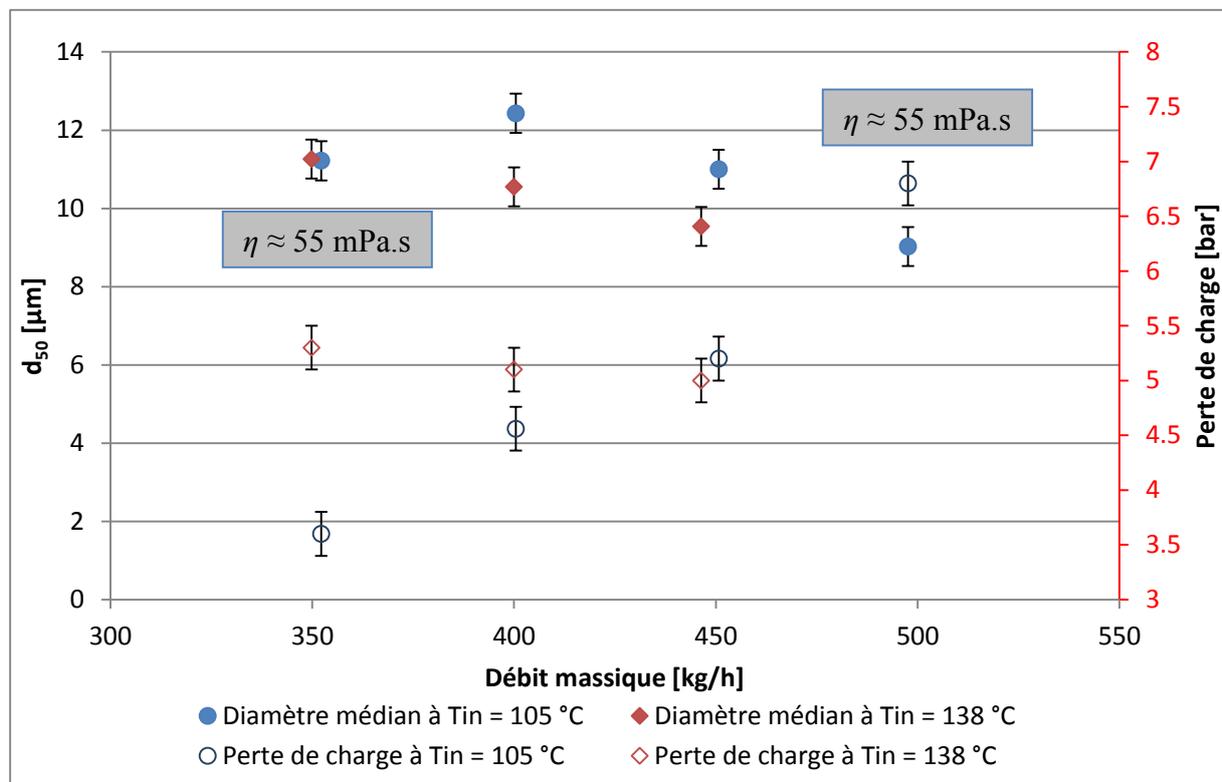


Figure 66. Influence sur d_{50} et la perte de charge du débit massique à différentes températures pour $f_b = 0,69$

A $f_b = 0,69$, comme dans les deux cas précédents, ***une diminution du diamètre médian de l'émulsion obtenue à la fin de la zone d'émulsification*** est observée avec l'augmentation de la température. Le comportement du d_{50} aux deux températures est le même, c'est-à-dire qu'il présente une légère diminution avec l'augmentation du débit.

Il est possible de voir que la variation de température, dans le domaine étudié, ne se traduit pas par un changement drastique de tailles de gouttes. Ce comportement est contraire à celui observé à $f_b = 0,90$ et $0,80$ où des variations moyennes de l'ordre de 50 % en d_{50} sont observées.

6 Effets combinés de la fraction de bitume et de la température

Contrairement au comportement observé lors de la fabrication en mode discontinu d'émulsions de type HIPR ([66], [74]), il a été mis en évidence jusqu'ici que, pour la fabrication en continu d'une émulsion de bitume à l'aide de mélangeurs statiques, une augmentation de la viscosité de l'émulsion *via* une diminution de la température génère une augmentation de la taille de gouttes. Cependant, à température constante, l'augmentation de la viscosité de procédé due à l'augmentation de la fraction massique en bitume favorise l'obtention de petites tailles de gouttes.

Ces effets, apparemment contradictoires, mettent en évidence une compétition entre la formulation physico-chimique et les aspects énergétiques.

La Figure 67 présente une vue d'ensemble de l'évolution du d_{50} avec le débit massique pour plusieurs f_b et T_{in} (à teneur en tensioactif constante de $2,32 \times 10^{-2}$ kg de Ds/kg de bitume). *Il est donc possible d'affirmer qu'une combinaison de fortes concentrations en bitume et de hautes températures permet l'obtention d'émulsions de bitume possédant des diamètres médians plus fins.*

Cet ensemble de résultats montre comment il est possible de maîtriser la taille de goutte d'une émulsion par les biais de la fraction massique en bitume, la température ou encore par le débit d'émulsion dans les mélangeurs statiques, quand f_b dévient plus faible.

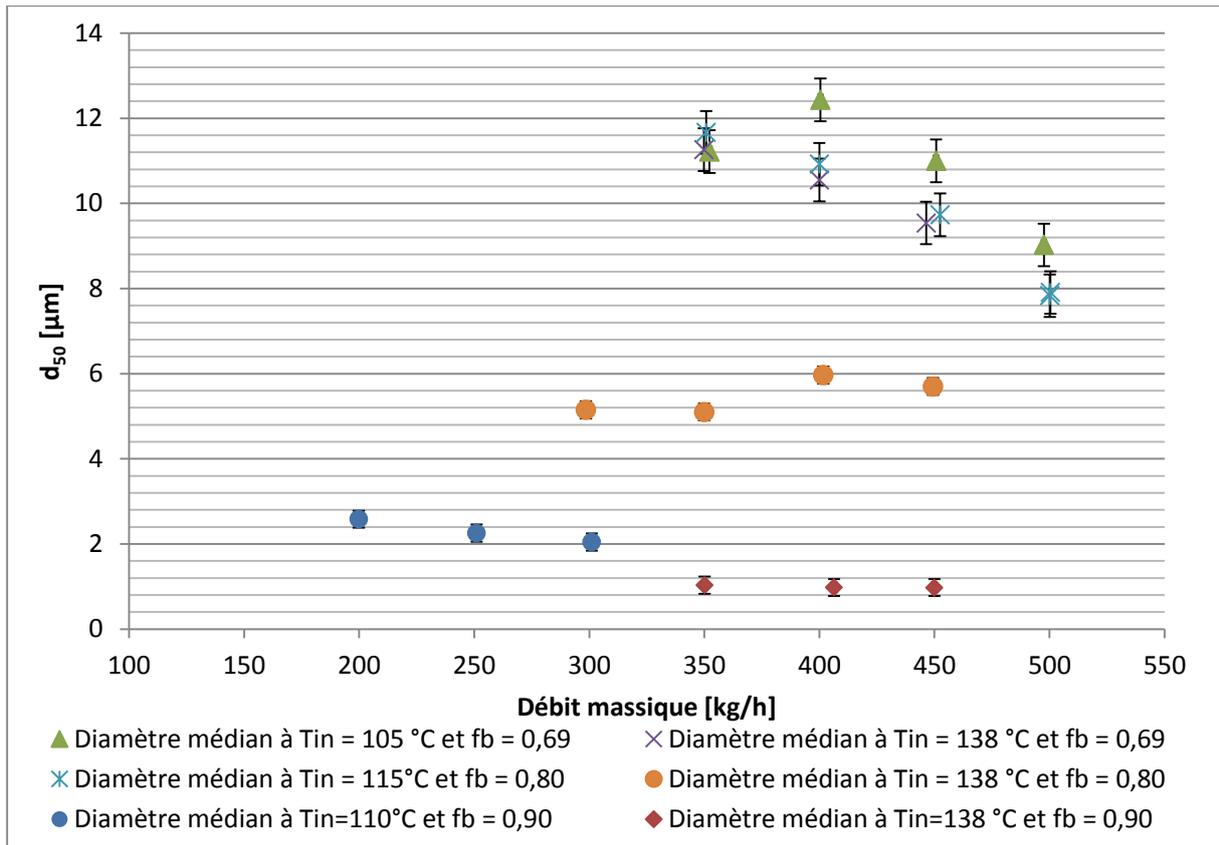


Figure 67. Evolution du diamètre médian avec la température et la fraction en bitume

7 Fabrication émulsions de la gamme conventionnelle d'Eurovia

Dans les sections précédentes, l'étude des effets de la fraction en bitume, de la concentration en tensioactif, de la température, a permis de cibler des conditions opératoires permettant l'obtention de différentes émulsions possédant des tailles de gouttes définies.

La gamme conventionnelle d'Eurovia est composée d'un ensemble d'émulsions à caractéristiques définies pour les applications finales (répandage ou enrobage). L'objectif de cette partie n'est pas d'améliorer les performances de ces émulsions, mais de montrer que le procédé en continu mettant en œuvre des mélangeurs statiques permet également de produire ces émulsions dites conventionnelles.

7.1 Méthodologie expérimentale

Les différentes formules composant la gamme conventionnelle d'Eurovia sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Formules de la gamme conventionnelle d'Eurovia

Emulsion visée	Liant				Tensioactifs			
	Bitume	Stabilisant	Fluxant	Teneur bitume	Tensioactif 1 Nature et teneur [kg TA/ton d'émulsion] ^{§§}		Tensioactif 2 Nature et teneur [kg TA/ton d'émulsion]	
Emulsion de répandage 1	70/100 Total	/	/	69%	Dinoram S	1,6	/	
Emulsion de répandage 2	70/100 Total	Styrelf 24/60	Greenflux	70%	Dinoram S	2,2	/	
Emulsion de répandage 3	20/30 Total	/	/	65%	Dinoram S	1,6	Biostab	0,25
Emulsion d'énrobage	70/100 Nynas	/	/	60%	Polyram S	2	Stabiram MS 601	7

Pour établir un cadre de référence, les différentes émulsions ont été préparées à l'aide d'un moulin colloïdal (outil actuellement employé dans l'industrie des émulsions de bitume) connu sous le nom commercial d'Atomix C. La taille de l'entrefer entre le rotor et le stator et la vitesse du rotor ont été fixées à 0,55 mm et 8900 tr/min respectivement.

Le débit de liant est fixé à 60 kg/h et le débit de savon est adapté en fonction de la teneur souhaitée dans l'émulsion. La température du liant est proche de 160°C tandis que celle de la phase aqueuse demeure autour de 40°C.

Dans le pilote utilisant les mélangeurs statiques, les émulsions ont été fabriquées à une fraction en bitume de 0,90 dans la zone d'émulsification, puis diluées aux teneurs fixées dans le Tableau 12 pour les soumettre aux contrôles de mesure de viscosité et de refus aux tamis de 500 µm et 160 µm. Les expériences ont été réalisées à T_{in} constante égale à 138 °C +/- 5°C.

Les émulsions sont dans un premier temps fabriquées avec les formules données dans le Tableau 12, puis en ajoutant un acide gras (Résinoline BD2) dans le liant si les tailles de gouttes s'avèrent être supérieures à celles des émulsions de référence.

^{§§} Les unités de la teneur en tensioactif sont Kg de tensioactif/ton d'émulsion

7.2 Comparaison des émulsions produites avec le moulin colloïdal et les mélangeurs statiques

Les résultats obtenus lors de la fabrication des émulsions conventionnelles avec chaque procédé sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Comparaison des résultats avec le procédé type mélangeurs statiques et le moulin Atomix pour les émulsions de la gamme conventionnelle d'Eurovia

Emulsion visée	ATOMIX			SMX			
	Diamètre moyen [μm]	Deviation standard	Viscosité [mPa.s]	RBD2 dans liant	Diamètre moyen [μm]	Deviation standard	Viscosité [mPa.s]
Emulsion de répandage 1	6,7	0,34	199	0%	7,3	0,21	
				1,5%	6,7	0,21	
Emulsion de répandage 2	3,8	0,49	81	0,0%	7,8	0,27	
				1,5%	6,3	0,26	542
Emulsion de répandage 3	4,9	0,36	47	0%	8,0	0,24	49
				1,5%	7,7	0,22	47
Emulsion d'enrobage	4,7	0,25	24	0%	4,0	0,23	29

Il ressort de ces résultats que la fabrication *via* les mélangeurs statiques permet d'obtenir des déviations standards plus faibles que celles obtenues avec le moulin Atomix C, mais avec des diamètres médians plus élevés. La seule exception à cette tendance est l'émulsion à base de bitume naphthénique, l'émulsion d'enrobage, qui conserve exactement les mêmes caractéristiques de tailles. L'ajout d'acide gras (Résinoline BD2) dans les liants permet de diminuer un peu le diamètre médian pour se rapprocher de celui des émulsions de référence tout en gardant une distribution serrée.

Afin d'avoir un aperçu de la différence de distribution granulométrique, les différentes courbes obtenues pour les émulsions fabriquées avec l'Atomix C et avec les mélangeurs statiques, avec et sans ajout d'acide gras dans le liant, sont présentées sur la Figure 68

Ces essais permettent donc de conclure que les mélangeurs statiques sont capables globalement d'assurer la fabrication d'émulsions de types conventionnels, sous réserve d'ajout d'acide gras dans les bitumes paraffiniques. L'utilisation de ce procédé leur apporte quelques changements en termes de caractéristiques tels que l'augmentation de la viscosité et une distribution de tailles de gouttes plus resserrée.

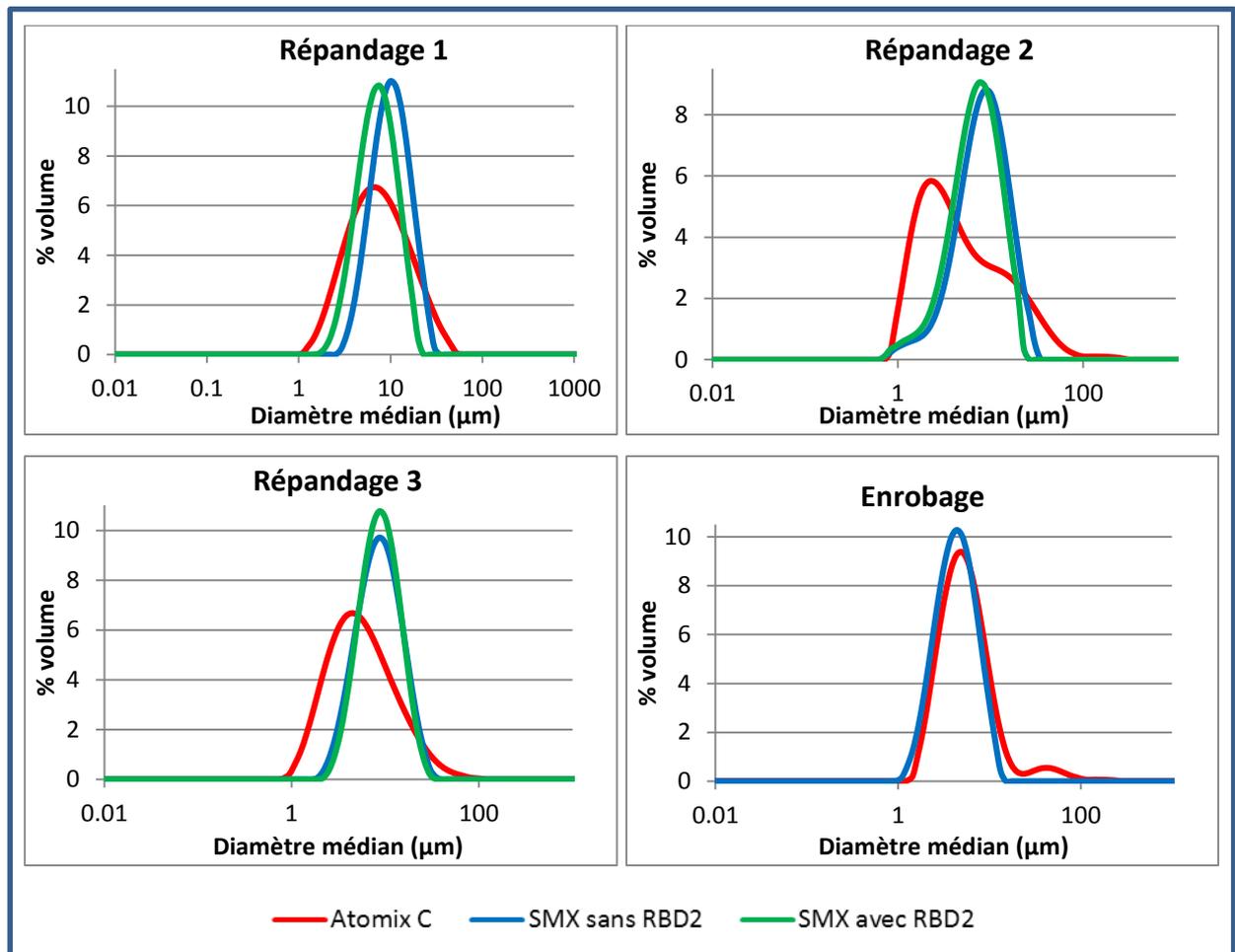


Figure 68. Comparaison des distributions de tailles de gouttes pour les émulsions conventionnelles, entre les mélangeurs statiques et le moulin colloïdale Atomix C.

Chapitre 6

Etude du mécanisme de l'émulsification du bitume à fortes teneurs en phase dispersée

1 Introduction

Au cours du précédent chapitre est apparu clairement l'effet de la fraction de phase dispersée sur les caractéristiques finales de l'émulsion (taille de gouttes, viscosité). En plus de ce paramètre de composition, les effets de formulation (nature du bitume, additif, température) impactent les propriétés finales des émulsions ainsi que l'énergie mise en jeu au cours du procédé.

Afin de mieux comprendre les phénomènes se déroulant au cours du procédé d'émulsification et les effets de formulation/composition, il est important d'étudier plus précisément les processus mis en jeu.

2 Suivi de l'émulsification en mode discontinu

Cette première partie porte sur la description du mécanisme d'émulsification quand celle-ci s'effectue à des fortes concentrations en phase dispersée (HIPR) et en utilisant des outils d'émulsification de faible consommation énergétique. Ces résultats sont présentés sous la forme d'une publication dans la revue « *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* » [75]

Pour aboutir à une description des phénomènes intervenant lors de l'émulsification, deux méthodes ont été mises au point et confrontées. La première consiste à suivre l'évolution de la morphologie de l'émulsion au fur et à mesure de sa formation en microscopie optique. La deuxième approche consiste à suivre la variation de la viscosité de l'émulsion au cours du processus d'émulsification en utilisant la rhéologie systémique. Cette dernière évolution peut être considérée comme équivalente à une cinétique d'émulsification.

Un dispositif en mode discontinu adapté à la fabrication d'émulsions concentrées a été employé pour fabriquer les émulsions concentrées de bitume et suivre les morphologies

formées. L'émulsification a été réalisée à une température de 90°C (température maximale pour limiter l'évaporation). Le temps total de mélange a été de 20 minutes pour chaque essai et des échantillons intermédiaires ont été prélevés pendant la première minute à 5, 10 et 30 s puis à des temps de 5, 10, 15 et 20 min. Chaque échantillon récupéré a été divisé en deux parties. L'une a été diluée dans du kérosène pour identifier les émulsions de type eau dans huile (E/H), et l'autre a été diluée dans l'eau à pH = 2 pour les émulsions de type huile dans eau (H/E). Les échantillons ont été observés par microscopie optique.

L'établissement des cinétiques d'émulsification a été réalisé par le suivi de la viscosité des systèmes eau/bitume/tensioactif au cours du processus de mélange. Le suivi rhéologique *in situ* du processus d'émulsification a été possible grâce à l'utilisation d'un rhéomètre à vitesse contrôlée (AR 2000), configuré en rhéo-réacteur. L'outil d'agitation est un ruban hélicoïdal qui permet de réaliser l'émulsification et aussi d'obtenir des informations sur les propriétés rhéologiques de l'émulsion pendant son élaboration. Ce type de mobile a été choisi car il permet un mélange homogène dans tout le volume étudié.

L'étude de la morphologie observée en microscopie optique couplée à la cinétique d'émulsification montre que l'émulsification se déroule en deux étapes : dans un premier temps, le système est de type « bitume dans eau dans bitume », puis se transforme, par un processus d'inversion catastrophique, en une émulsion très concentrée de type « bitume dans eau ». L'émulsion directe ainsi formée subit ensuite une réduction de la taille des gouttes par agitation en milieu concentré.

Le suivi de morphologie mis en place permet de mettre en évidence une étape très rapide dans laquelle l'eau est incorporée dans le bitume (lié au rapport de phase bitume/eau = 90/10) ; puis le système évolue par une incorporation progressive de bitume dans les gouttes d'eau pour former une émulsion multiple « bitume dans eau dans bitume » compte tenu des effets de formulation.

Le système ensuite s'inverse, l'émulsion de bitume dans l'eau est formée, la durée de l'agitation qui suit, induit alors la réduction de la taille des gouttes de bitume.

Il a été possible d'identifier quatre zones dans l'allure globale de la cinétique d'émulsification: une première très courte caractérisée par de fortes oscillations de la viscosité, puis une deuxième zone présentant une viscosité constante, suivie d'une troisième

zone où la viscosité augmente rapidement avec le temps et finalement une étape plus longue où la viscosité augmente de façon monotone avec le temps.

Compte tenu du suivi microscopique, il a été possible de relier les différents régimes cinétiques identifiés par le suivi rhéologique, aux différentes étapes de l'émulsification: la première partie très courte peut être attribuée à une homogénéisation globale du système, la partie à viscosité constante, semble correspondre à la dispersion de la phase aqueuse au sein de la phase huileuse et donc la formation d'une émulsion de type E/H, la troisième zone où la viscosité croît avec une forte pente, peut être attribuée à la formation d'une émulsion multiple h/E/H et la dernière zone semble correspondre à la réduction graduelle de la taille des gouttes de bitume par effet de l'agitation mécanique.

Par ailleurs, les cinétiques d'émulsification permettent aussi de mettre en avant les effets de formulation quand différents systèmes bitume/eau/tensioactif sont mis en émulsion. Observant par exemple que l'étape attribuée à l'inversion de phases subit une modification quand la nature du bitume est modifiée par l'ajout d'un acide gras (Résinoline BD2).

La publication intitulée « Preparation of Highly Concentrated Bitumen Emulsions by Catastrophic Phase Inversion: Follow-up of the Emulsification Process [75] » est présentée à continuation.

Preparation of Highly Concentrated Bitumen Emulsions by Catastrophic Phase Inversion:

Follow-up of the Emulsification Process.

ARENAS CALDERON Edward^{1,2}, SADTLER Véronique^{1*}, MARCHAL Philippe¹, CHOPLIN Lionel¹, DELFOSSE Frédéric², and MAZE Michel²**

¹ Laboratoire Réactions et Génie des Procédés - GEMICO (UMR UMR 7274) CNRS/Université de Lorraine - ENSIC. 1, rue Grandville - P.O. Box 20451 – 54001 Nancy (France)

² Eurovia Management, Research Center. 22, rue Thierry Sabine - P.O. Box 20067 – 33703 Merignac Cedex (France)

Keywords: Bitumen emulsification, highly concentrated emulsions, systemic rheology, catastrophic phase inversion, multiple emulsion, formulation/composition map

ABSTRACT

This study focuses on the mechanisms of bitumen emulsification and on the impact of the formulation, when emulsification is carried out in the area of high internal phase ratio (0.9). Kinetics of emulsification were determined using systemic rheology coupled with optical microscopy observations. Microscopic observations revealed a catastrophic phase inversion with formation of abnormal multiple emulsions, occurring very quickly after contacting the bitumen with the aqueous phase containing the surfactant. The direct emulsion thus obtained is then refined during a subsequent agitation step. The viscosity follow-up during the emulsification highlights four steps in the kinetic of catastrophic phase inversion, which have been related to morphological characteristics of the dispersions observed by optical microscopy.

1. Introduction

Bitumen emulsions are a way to depose the bitumen for the road construction. The use of these dispersions constitute an advantageous technique from energetic and environmental perspectives because it allows the handling of the bitumen at low temperatures, contrary to bitumen cement (hot bitumen), and avoids the need of petroleum solvent employed in cutback bitumen.

Several ways exist to obtain a dispersion of bitumen in water. In industrial processes, the most widely used way to make an emulsion of bitumen is the generation of interface through a high

*** Corresponding author: veronique.sadtler@univ-lorraine.fr; Phone number: +33(0) 5 57 92 07 50

mechanical energy input to generate droplets that are then divided into smaller droplets. In this case, the emulsion is generally fabricated in turbulent regime, which is produced by a rotor-stator device operating at high rotation speed (shear rates around 10^5 s^{-1}) [1]. The emulsification is generally carried out at concentrations of bitumen between 60 % wt and 70 % wt. Beyond 70 % wt this process is not efficient since it leads to a dramatic increase of drops sizes [2]. Therefore, bitumen droplets sizes achieved by these ways ranges from 5 to 50 μm , and smaller droplets sizes can hardly be reached. Therefore, conventional stirring procedures are not efficient to generate small droplets from a viscous oily phase. The increase of oil / water viscosity ratio reduces the effectiveness of the shear to break the droplets and the major part of the mechanical energy is dissipated as heat in the continuous phase.

Another way to generate a dispersion of two immiscible phases consists in using the phase inversion phenomena that takes into account the physicochemical nature of each component and their relative proportions; these factors are known as formulation and composition variables and determine the type of emulsion and its properties. Phase inversion emulsification methods require a lower energy input to obtain concentrated and highly concentrated emulsions with fine droplet size, even with very viscous oils [3,4].

In a general manner, phase inversion is a process in which an emulsion changes its morphology from water-in-oil (W/O) to oil-in-water (O/W), or vice versa. Depending on changed parameters, two type of emulsion inversion can be obtained. The transitional phase inversion is induced by a variation of a formulation variable that affects the surfactant affinity for the oily and aqueous phases (change of the salinity, the temperature, etc.). This process is controlled by the physico-chemistry and is, in general, reversible [5,6,7,8,9]. The other inversion type is the catastrophic phase inversion, which is the result of a change in the composition (water-oil ratio) or in the viscosity of the phases. Typically, the catastrophic phase inversion is triggered by the continuous addition of the internal phase of the emulsion [10,11]. However, a catastrophic phase inversion can also be induced by the stirring protocol at constant formulation and composition, in the case of an abnormal emulsion, *i.e.* an emulsion for which the continuous phase is not in agreement with Bancroft's rule [12,13]. Generally, abnormal emulsion exhibits multiple morphologies: the large dispersed drops contain fine droplets of the continuous phase to satisfy the Bancroft's rule. When an abnormal emulsion is submitted to a continuous stirring, the outer phase is included as droplets progressively in the dispersed drops. Therefore, the apparent volume fraction of the dispersed phase increases continuously up to a critical disperse phase content from which the inversion is triggered [14,15].

A bidimensional formulation composition map (Figure 1a) can be used to illustrate the different paths to obtain emulsions with specific morphologies. In figure 1, the stair-like bold line represents the standard inversion frontier that separates the regions in which W/O and O/W emulsions are obtained as the result of the stirring of an equilibrated oil-water-surfactant system. The map can be divided into three regions relatively to the vertical branches of the inversion line. Region A corresponds to a midrange water-oil ratio, whereas B and C are associated with low and high water content, respectively. Normal emulsions, *i.e.* simple W/O

and O/W emulsions are obtained in the A^+ , B^+ and A^- , C^- zones, respectively. The stirring in the B^- and C^+ regions induces the formation of abnormal multiple emulsions of o/W/O and w/O/W type, respectively.

The crossing of the horizontal branch of the inversion line, from a normal W/O to a normal O/W emulsion (or vice versa) corresponds to the transitional phase inversion. The catastrophic phase inversion corresponds to the crossing of the vertical branches. However, in the continuous stirring protocol, to the extent that there is no formulation or composition change, the catastrophic inversion is caused by the shift of the inversion line over the representative point of the system (x point in the figure 1b). Hence the representative point of the emulsion, initially in an abnormal region (B^- or C^+) is finally located into a normal region (A^- or A^+). This procedure is a way to generate very concentrated emulsions, or HIPR (High Internal Phase Ratio).

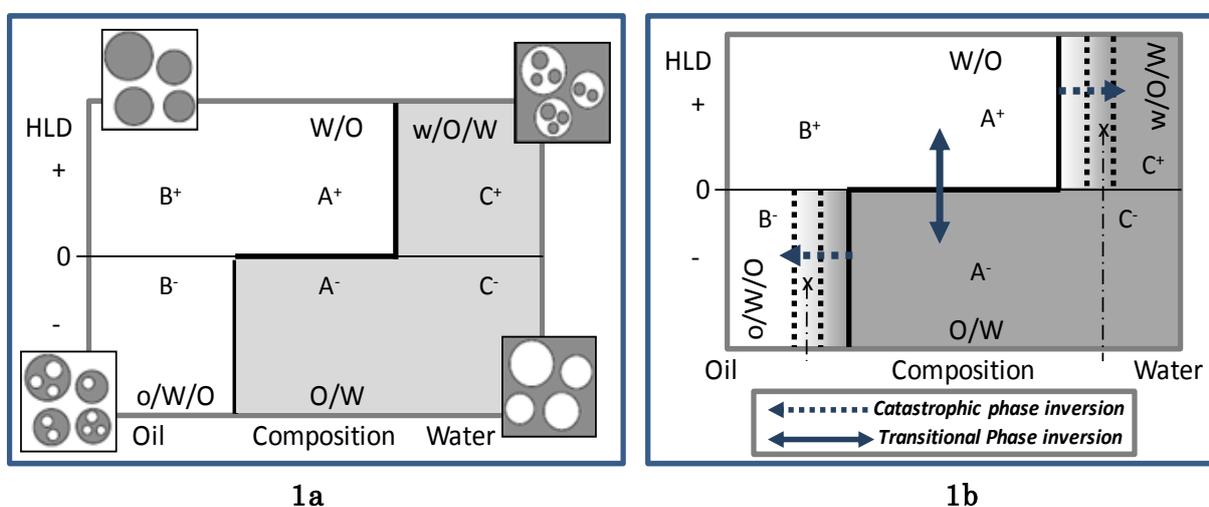


Figure 1. Bidimensional formulation composition map showing the different emulsion morphologies (1a) and phase inversion types (1b)

In this context, the aim of this work is to study bitumen emulsification by catastrophic phase inversion, in a continuously stirred system containing a high dispersed phase volume fraction (90% wt of oil in water). To study the inversion phenomena and to characterize the final emulsions, two follow ups are used during the process: morphological analyzes by optical microscopic observations and emulsification kinetics by *in situ* viscosity measurements to track the emulsion inversion from B^- to A^- . The impact of some formulation parameters on phase inversion phenomena will be discussed.

2. Experimental section

Two surfactant systems are used in a concentration of 19% wt relatively to the water: a tallow diamine provided by CECA and a mix of this diamine with a fatty acid amide (ratio of 21/79). Paraffinic bitumen (70/100 penetrability) provided by Total is used as dispersed phase. A fatty acid supplied by DRT can be added to modify the bitumen nature (1.5 % wt). The aqueous phase consists of water in which chloride acid (VWR) has been incorporated to adjust the pH

at 2, in order to activate the surfactant hydrophilic heads. Four formulas are evaluated, using the two surfactant systems and the two oily phases, as presented in the table 1.

Table 1. Formulations tested

	Type of bitume	Type of surfactant
Formula 1	Pure bitumen	Tallow diamine
Formula 2	Modified bitumen	Tallow diamine
Formula 3	Pure bitumen	Fatty Acid Amide/Tallow diamine
Formula 4	Modified bitumen	Fatty Acid Amide/Tallow diamine

2.1. Protocol A: Emulsification protocol under continuous stirring and microscopy observations.

This protocol consists of continuously stirring an abnormal surfactant-oil-water system, prepared in the B⁻ zone of the bidimensional formulation-composition map, until the phase inversion occurs, without changing either the formulation or the composition of the system. The mixer used for manufacturing emulsions in batch mode consists of two marine impellers type agitators associated with an anchor, as shown in Figure 2. This device is well suited for HIPR production, because the anchor acts as a close-clearance agitator forcing the recirculation of the high viscosity mixture towards the centre of the vessel, where the droplets are generated thanks to the high shear produces by the two marine impellers. 500 g of emulsion are prepared at constant bitumen/water ratio of 90/10. The bitumen is charged first in a heat tank at a fixed temperature of 90°C and stirred to homogenize the temperature.

The aqueous phase (water + surfactants) is added and the emulsification is carried out under a constant rotational speed of the agitator set at 300 rpm during 20 minutes. In order to follow up the morphology of the system under stirring, samples are regularly taken. Each taking is diluted in kerosene (VWR) and in water (at pH = 2), to determine the oily or aqueous nature of the dispersion. Then the diluted samples are observed with a microscope Olympus BX 51, that is equipped with a video camera Pixelink model PL-A662.



Figure 2. Mixer for batch emulsification

2.2. Protocol B: Rheological monitoring of emulsification kinetics

Traditional rheology is based on measurements performed with well-defined axisymmetric geometries, such as cone-plate, plate-plate and concentric cylinders. These standard tools are not well-suited to follow-up the evolution of an emulsion during the emulsification process since they involve a sampling from the mixer vessel to the rheometer while the emulsion is not yet stabilized leading to erroneous data. To overcome this difficulty, Choplin and Marchal [16] introduced the concept systemic rheology that aims at analyzing the fluids in their process conditions. To mimic process conditions within a rheometer, standard tools are replaced by mixer-type geometries (helical ribbons, anchors, ...) and conventional rheometers are turned into mixer-type rheometers. Mixer-type rheometers belong to the category of process rheometers and allow extracting rheological information during and at the end of the preparation of a complex liquid-like product in batch or semi-batch configuration. To do so, the torque and the rotational speed are monitored during the mixing process providing a rheological signature of the material under evaluation. Aït-Kadi *et al.* [17] have developed this concept further, and proposed an analysis to translate the torque/speed data into a complete rheological characterization to determine the material functions that characterize the mix. This analysis is based on a Couette analogy which consists in determining the dimensions of an equivalent Couette geometry (a coaxial cylindrical bob rotating into a cylinder) providing the same of torque/rotational speed data than the real stirred tank. These dimensions are obtained via a calibration procedure with a Newtonian fluid of known viscosity, leading to the determination of two characteristic geometrical parameters K_τ and $K_{\dot{\gamma}}$, that relies the couple (C) to the shear stress (τ) and the rotational speed (N) to the shear

rate ($\dot{\gamma}$) respectively, as follow (Eq. 1):

$$\tau = K_{\tau}C \text{ et } \dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}}N \text{ Eq. 1}$$

The viscosity can then be calculated as (Eq. 2):

$$\eta = \frac{K_{\tau}C}{K_{\dot{\gamma}}N} \text{ Eq. 2}$$

Thus, this methodology allows following the kinetics of emulsification by viscosity monitoring of the mix bitumen/aqueous phase during the mixing process. In this study, the *in situ* rheological monitoring was performed with a controlled stress rheometer (AR 2000), configured in rheo-reactor mode with a helical ribbon (Figure 3). The emulsification was carried out on samples of 25 g (aqueous phase + bitumen) at a constant shear rate (600 s^{-1}) at 90°C , in a pressurized cell to avoid evaporation and keep constant the bitumen/water ratio.



Figure 3. Device to viscosity monitoring

3. Results and discussion

All phase inversion experiments were performed at the same O/W ratio 90/10, from an abnormal (and unstable) W/O or o/W/O emulsion to a normal (and stable) O/W one, in the B⁻ to A⁻ direction of the bidimensional formulation-composition map. The four formulas were experimented by the way of the two inversion protocols A and B.

Figure 4 presents the evolution of the dispersion morphology during the emulsification of a system prepared with the formula 1 (cf. Table 1). Samples of the dispersions are diluted in kerosene (figure 4a) and in water (figure 4b), to determine the continuous phase nature of the emulsion and then its morphology (W/O or O/W).

When the dispersion is diluted in kerosene, we can observe, after 5, 10 and 30 s, the presence of a macro-emulsion of oily type. Effectively, at short time, there is a clearly defined interface between the external phase (bitumen/kerosene mix) and the water drops. However, some droplets of bitumen take place in the water drops. The W/O emulsion is, in fact, a multiple o/W/O emulsion. The morphology of the multiple emulsion changes with time, the interface becomes fuzzy and the bitumen droplets escape (10 and 30 s). After 1 min, the o/W/O system disappears, and there is no more emulsion of oily type. Regarding samples diluted in water, we can see the formation of an O/W emulsion after 10 s of stirring. This emulsion is

characterized by a large distribution of droplet sizes, which decreases with time.

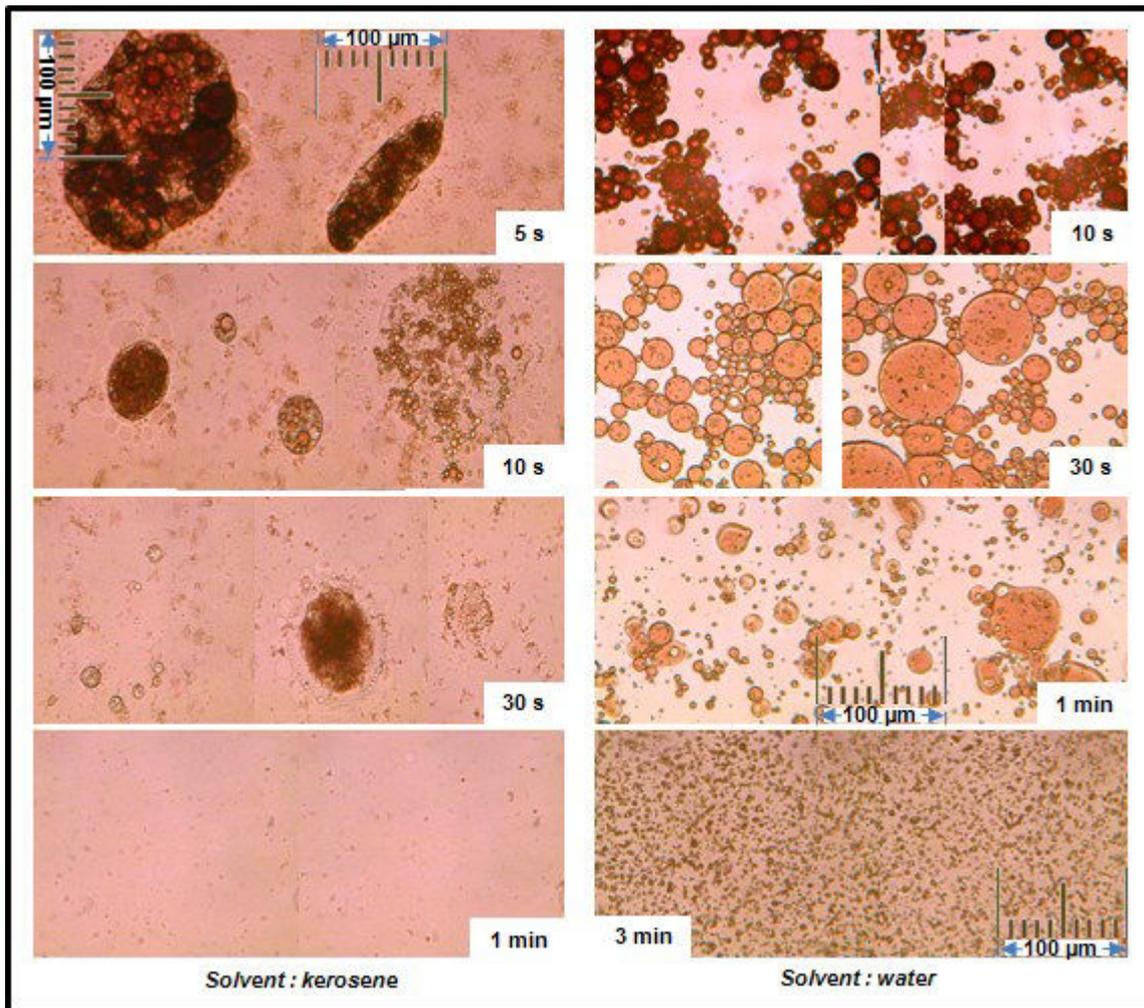


Figure 4. Morphological evolution of formula 1 during continuous stirring emulsification

Figure 4 shows also the coexistence of O/W morphology with o/W/O multiple morphologies at the beginning of the emulsification process (between 10 and 30 s). This is consistent with a catastrophic phase inversion mechanism from an o/W/O abnormal emulsion to the O/W emulsion according to Bancroft's rule. In the multiple system, water drops include oil droplets until reaching a critical value wherein the inversion process is triggered [14, 18]. The coexistence of the two morphologies, as shown in Figure 4, can be considered as a step of propagation of the phase inversion before obtaining the normal O/W emulsion. Our observations show that the inversion is not an instantaneous process, in agreement with previous studies carried out in the C^+/A^+ inversion zone [19].

The description of emulsification mechanism can be supported by the study of the emulsification kinetic thanks to the development of systemic rheology. More specifically, the *in situ* monitoring of the rheological properties for mixing or emulsification is a convenient tool to describe the mechanisms that occur during the process [20, 21]. The agitation mobile

has a dual function: providing the energy for the emulsification and monitoring the evolution of the viscous behavior. Figure 5 presents the kinetic of emulsification of a system prepared with formula 1, under continuous stirring (Protocol B).

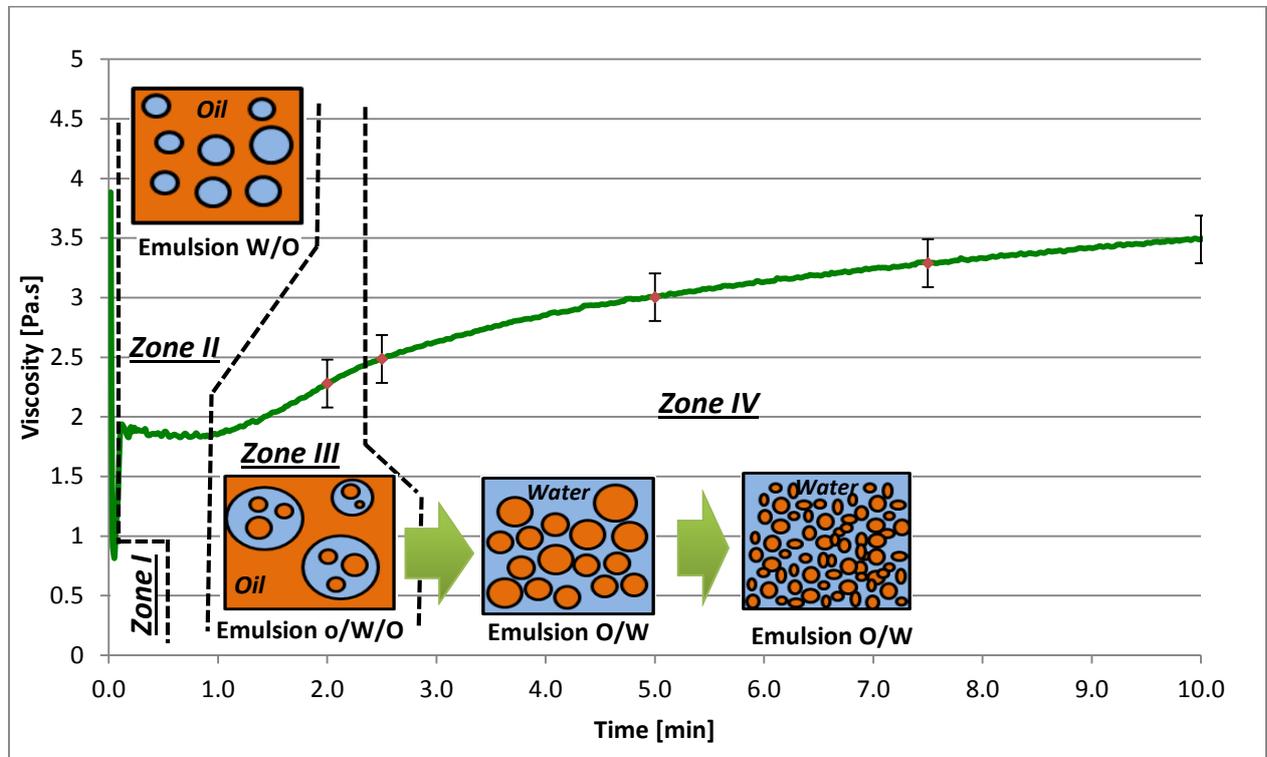


Figure 5. Emulsification kinetic for formula 1 and description of the morphology evolution

Four different kinetic regions can be observed. The first one (during few seconds) presents an abrupt variation of the viscosity, when the second one is characterized by a relatively constant viscosity. From 1 to 2.5 minutes, a third region appears with a clear rise of the viscosity. Finally, a last behavior takes place until the end of the process with a continuous viscosity increase.

Thanks to the microscopic observations previously described in Protocol A, it is possible to associate each zone of the viscosity follow-up to a step of the emulsification mechanism. At the beginning of stirring, there is an abrupt viscosity variation corresponding to the homogenization of the dispersion. The second region, with constant viscosity, corresponds to the formation of the abnormal emulsion of the W/O type, resulting from the difference of water-oil ratio. The zone III, where the viscosity increases with a strong slope, can be attributed to the formation of the o/W/O multiple emulsion. Effectively, the incorporation of bitumen droplets into the water drops, results in the growth of the apparent volume of dispersed phase. Finally, at the end of this third zone, the inversion phase phenomena can be considered as completed. Hence it is possible to determine the time of phase inversion. Then, the last part of the emulsification kinetics, where the viscosity increases with a lower rate, is associated to the gradual droplets size reduction under mechanical agitation of a normal

concentrated bitumen emulsion.

In contrast with the literature concerning catastrophic phase inversion, the system studied here is characterized by a fast kinetic of emulsification, whatever the stirring protocol (A and B). Catastrophic phase inversion is reached after few minutes only, while the protocol in batch mode is reported as taking place during one or several hours in previous studies relating to concentrated water in kerosene emulsions [14,15,22]. However, it is known that oil viscosity is one of the key parameters triggering catastrophic phase inversion. Hence, in the case of a B⁻ to A⁻ inversion, a shift of the standard inversion frontier to a lower internal aqueous phase fraction results from oil viscosity increase. The catastrophic phase inversion is enhanced by oil viscosity, as the inversion mechanism seems to be more efficient. Our results corroborate the results of Selker [23] and Galindo-Alvarez [18] who established, separately, that the tendency of a phase to become the dispersed one increases with its viscosity. The nature and the concentration of surfactants can also affect the catastrophic phase inversion step, and the choice of the selected commercial surfactant results of its real efficiency to produce bitumen in water emulsions.

In order to study the formulation influence on the kinetic of catastrophic phase inversion, different systems were submitted to the continuous stirring protocol. Figure 6 presents the viscosity follow-up as a function of time of the systems prepared with different bitumens and surfactants (see table 1). The modification of the bitumen by a fatty acid, *i.e.* an amphiphilic component, can affect its lipophilic nature, and so the global formulation. In the same way, the use of an amide fatty acid induces a change in the formulation of the system and more specifically in the interfacial composition. In figure 6, we can notice that the four kinetics exhibit the same trend, showing in particular the four zones previously described: (I) homogenization, (II) formation of the simple abnormal W/O emulsion, follows by (III) the multiple emulsion with progressive inclusion of bitumen in the aqueous drops. And finally, after the inversion, (IV) the viscosity increase of the normal concentrated O/W emulsion resulting from the decrease of bitumen droplets size under mechanical agitation.

Some differences appear regarding the relative importance of each zone, and the amplitude of viscosity. Hence in the case of formula 2 (with modified bitumen), the zone II, corresponding to the formation of the abnormal W/O emulsion, is clearly shorter than for the formulation 1, which induces the formation of the multiple emulsion more rapidly. Furthermore, the inclusion of the most inner phase of the emulsion appears to be more important regarding the faster increase of viscosity during this third step. Consequently, the inversion point (end of the zone III) is triggered earlier. These observations from the viscosity follow-up are confirmed by the microscopic analysis using protocol B. Figure 7 shows that, only after 30 seconds, the emulsion is of aqueous type, while for the formulation 1, the time to complete the inversion is about 1 minute.

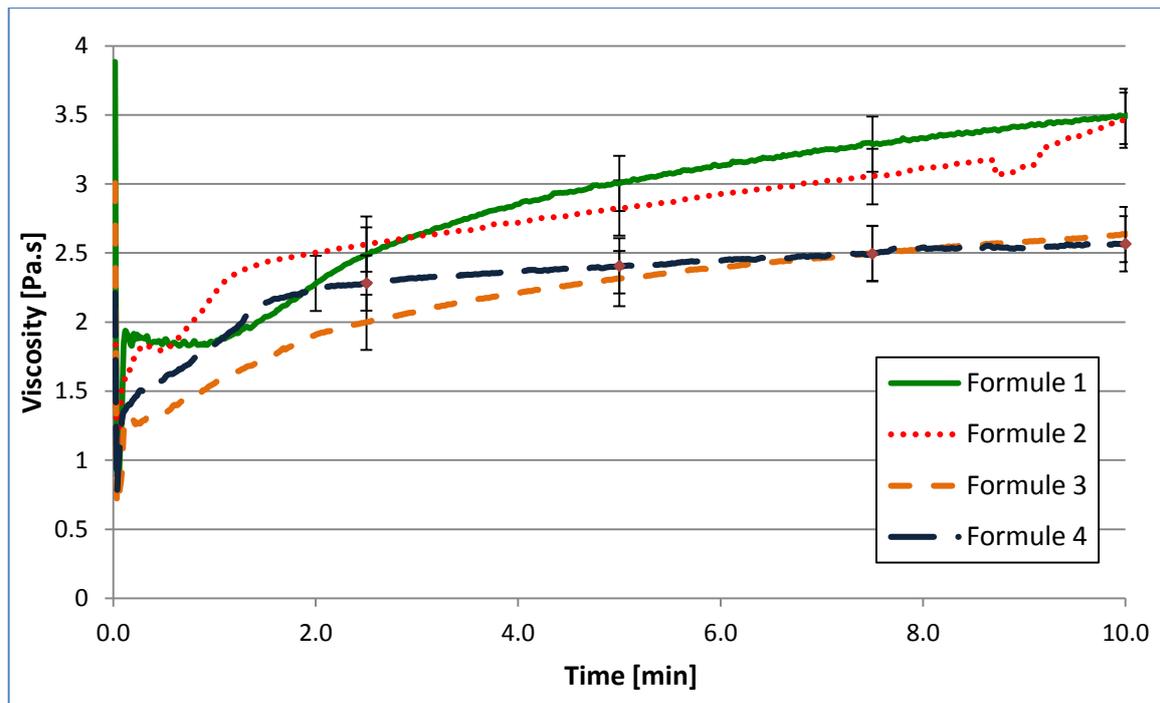


Figure 6. Impact of the formulation on the emulsification kinetic

The enhanced formation of a multiple emulsion with formula 2 relatively to formula 1, could be attributed to a decrease of the interfacial tension between water and bitumen, by modification of the bitumen with the fatty acid. Effectively, a lower interfacial tension could increase the inner droplet stability. But, relatively to the viscosity magnitude, at the end of the catastrophic phase inversion (end of the zone III in the kinetics), the viscosities of the formulas 1 and 2 are the same (about 2.5 Pa.s), consequently, when the emulsification is stopped after 10 minutes, the viscosities of the final emulsions are similar. This latest fact tends to show that the difference between the two interfacial tensions is to probably low to explain the differences in the first steps of the kinetics since the viscosity of the emulsions are the same at the end of the process.

The comparison of emulsification kinetics for the systems prepared with formula 3 and 4 shows the same type of behavior. The time required to incorporate enough oil droplets into the water drops to get them swollen, enough to attain the critical dispersed fraction that triggers inversion, is shorter when modified bitumen is used as oily phase (formula 4 compared to formula 3).

If a reduction in the water-oil interfacial tension due to the fatty acid addition in bitumen, reduction that could favor the inclusion of droplets in drops, does not seem to be the reason explaining this trend (as confirmed by the final emulsion viscosities), it is important to remember that the formation of an abnormal multiple emulsion is the result of two opposite phenomena: the inclusion of the continuous phase into the drops under stirring but also the escape of these droplets due to the drainage of the oily film between the internal droplets and

the surface of the mothers drops [24]. So, the opposite trend of multiple emulsion formation, *i.e.* the escape rate, seems to be limited in the case of modified bitumen. Consequently, the formation of the multiple emulsions and the swelling of water drops are promoted. Furthermore, the most important swelling of the multiple emulsions in the zone III explains why the zone II of the kinetics (which corresponds to the formation of the abnormal simple W/O emulsion) is shorter when modified bitumen is used relatively to the no modified one, whatever the surfactant systems. Effectively, the abnormal simple W/O emulsion disappears rapidly in favor of the multiple o/W/O one.

Nevertheless, an interfacial tension effect can explain the noticeable difference on the viscosity by the use of one surfactant or of the surfactant mixture (fatty acid amide + tallow diamine). Hence, when the emulsification protocol of both bitumens takes place with the mixed surfactant system (formulas 3 and 4), the final viscosities are lower than for emulsions prepared with only the tallow diamine (formulas 1 and 2). Even if no interfacial tension measurements have been performed, we can suppose that the systems with tallow amine present lower values than with the addition of amide, which is favorable to the size reduction of droplets and to their stability.

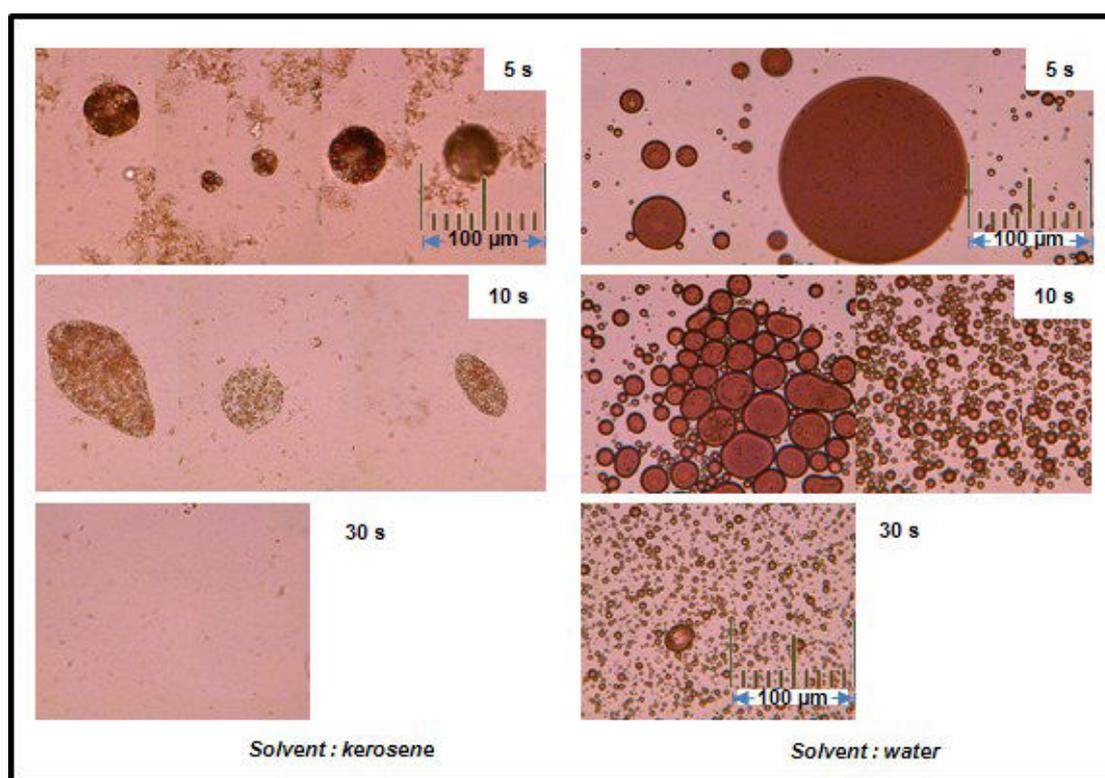


Figure 7. Morphological evolution of formula 2 during continuous stirring emulsification

More experimentations with other surfactants or bitumens, and interfacial tension measurements, may give additional information, in order to confirm the ability of this viscosity monitoring to characterize the emulsion properties of highly concentrated bitumen emulsions.

4. Conclusions

Highly concentrated bitumen in water emulsions were prepared by catastrophic phase inversion under continuous stirring. Morphological analyzes coupled with kinetics of emulsification obtained by *in-situ* monitoring of the viscosity, allowed to describe the mechanisms occurring during this process. Thereby, these experiments led us to conclude that emulsification takes place, after a homogenization step, from an abnormal W/O to normal O/W emulsion (B⁻ to A⁻ regions of the bidimensional formulation composition map) through the formation of an o/W/O emulsion in which external oily phase is continuously included as droplets in the dispersed water drops. The viscosity follow up during emulsification offers the possibility to detect the different steps of the catastrophic phase inversion, as the formation of the abnormal simple and multiple emulsions, and the time of inversion, and to highlight the effect of the formulation on these phenomena. Hence, depending on the bitumen nature and composition of the surfactant system, the multiplicity of the abnormal emulsions can be enhanced or not and, consequently, the phase inversion is accelerated. Viscosity measurements give also information about droplet sizes in relation with the formulation. Therefore, this work corroborates the effectiveness of systemic rheology coupled with the use of formulation/composition maps as relevant tools for studying phenomena that occurs during emulsification processes.

Acknowledgments

The authors would like to thank Hervé Simonaire for his technical contribution and the development of the experimental setup and Emmanuel Chevalier for fruitful discussions.

References

- [1] Dalmazzone, C., Génération mécanique des émulsions, *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'Ifp Energies Nouvelles*, 2006, p. 281-305.
- [2] Fradette, L., B. Brocart, et P. A. Tanguy, Comparison of mixing technologies for the production of concentrated emulsions, *Chemical Engineering Research & Design*, 85 (2007), 1553-1560.
- [3] Salager, J. L., R. E. Anton, M. I. Briceño, L. Choplin, L. Marquez, A. Pizzino, and others, The emergence of formulation engineering in emulsion making - transferring know-how from research laboratory to plant, *Polymer International*, 52 (2003), 471-478.
- [4] Salager, J. L., A. Forgiarini, L. Marquez, A. Pena, A. Pizzino, M. P. Rodriguez, and others, Using emulsion inversion in industrial processes, *Advances in Colloid and Interface Science*, 108 (2004), 259-272.
- [5] Shinoda, Kozo, et Haruhiko Arai, 'The Correlation between Phase Inversion Temperature In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier', *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964), 3485-3490 .
- [6] Minana-Perez, M., C. Gutron, C. Zundel, J. M. Anderez, et J. L. Salager, Miniemulsion formation by transitional inversion, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 20 (1999), 893-905.

- [7] Fernandez, P., V. Andre, J. Rieger, et A. Kuhnle, Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 251 (2004), 53-58.
- [8] Solans, C., P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, et M. J. Garcia-Celma, Nano-emulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10 (2005), 102-110.
- [9] Solans, Conxita, et Isabel Sole, Nano-emulsions: Formation by low-energy methods, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17 (2012), 246-254.
- [10] Zambrano, N., E. Tyrode, I. Mira, L. Marquez, M. P. Rodriguez, et J. L. Salager, Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 1. Effect of the water-to-oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003), 50-56.
- [11] Tyrode, E., I. Mira, N. Zambrano, L. Marquez, M. Rondon-Gonzalez, et J. L. Salager, Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. Conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003), 4311-4318.
- [12] Pons, R., I. Carrera, P. Erra, H. Kunieda, and C. Solans, Novel Preparation Methods for Highly Concentrated Water-in-Oil Emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91 (1994), 259-266.
- [13] Tyrode, E., J. Allouche, L. Choplin, et J. L. Salager, Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 4. Following the emulsion viscosity during three inversion protocols and extending the critical dispersed-phase concept, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005), 67-74.
- [14] Rondon-Gonzalez, M., V. Sadtler, L. Choplin, et J. L. Salager, Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 5. Effect of the water-to-oil ratio and surfactant concentration on the inversion produced by continuous stirring, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006), 3074-3080.
- [15] Rondon-Gonzalez, Marianna, Luis F. Madariaga, Veronique Sadtler, Lionel Choplin, Laura Marquez, et Jean-Louis Salager, Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 6. Effect of the phase viscosity on the inversion produced by continuous stirring, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007), 3595-3601.
- [16] Choplin, L., et P. Marchal, *Systemic rheology or how to extend the process viscosity concept*, A. AitKadi, J. M. Dealy, D. F. James et M. C. Williams. Eds., Proceedings of the XIIth International Congress of Rheology, Quebec City, Canada; august 1996.
- [17] Ait-Kadi, A., P. Marchal, L. Choplin, A. S. Chrissemant, et M. Bousmina, Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80 (2002), 1166-1174.
- [18] Galindo-Alvarez, Johanna, Veronique Sadtler, Lionel Choplin, et Jean-Louis Salager, Viscous Oil Emulsification by Catastrophic Phase Inversion: Influence of Oil Viscosity and Process Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011), 5575-5583.
- [19] Rondon-Gonzalez, Marianna, Veronique Sadtler, Philippe Marchal, Lionel Choplin, et Jean-Louis Salager, Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 7. Emulsion evolution produced by continuous stirring to generate a very high internal phase ratio emulsion, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008), 2314-2319.
- [20] Choplin, L., S. Torandell, et J. Servoin, In situ rheological monitoring in semi-batch emulsification process for cosmetic lotion production, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76 (1998), 506-510

- [21] Mercado, Ronald A., Veronique Sadtler, Philippe Marchal, Lionel Choplin, et Jean L. Salager, Heteroflocculation of a Cationic Oil-in-Water Emulsion Resulting from Fontainebleau's Sandstone Powder Addition as a Model for Asphalt Emulsion Breakup, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012), 11688-11694.
- [22] Rondon-Gonzalez, Marianna, Luis F. Madariaga, Veronique Sadtler, Lionel Choplin, et Jean-Louis Salager, Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 8. Effect of Formulation on the Inversion Produced by Continuous Stirring, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009), 2913-2919.
- [23] Selker, A. H., et C. A. Sleicher, Factors Affecting Which Phase Will Disperse When Immiscible Liquids Are Stirred Together, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 43 (1965), 298-301.
- [24] Klahn, J. K., J. M. M. Janssen, G. E. J. Vaessen, R. de Swart, et W. G. M. Agterof, On the escape process during phase inversion of an emulsion, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 210 (2002), 167-181.

3 Confrontation du mécanisme avec celui de l'émulsification en continu à l'aide de mélangeurs statiques

Compte tenu des observations faites sur le mécanisme d'émulsification en mode discontinu, il apparaît légitime de s'interroger sur ce qu'il se passe en mode continu au sein des mélangeurs statiques, ceci à la fois sur le processus d'émulsification générale (inversion de phase plus affinage), mais aussi sur des cinétiques d'émulsification différentes qui justifieraient les évolutions de tailles de gouttes.

Plusieurs essais ont été consacrés à la vérification d'une inversion de phases à l'intérieur des mélangeurs statiques.

Du fait de l'impossibilité d'introduire des capteurs de conductivité, la première démarche choisie a été complètement qualitative. Elle a consisté à soustraire la cartouche de mélangeurs à la suite d'un essai d'émulsification. Une fois les mélangeurs extraits de leurs supports extérieurs, ils ont été rincés à l'eau à température ambiante, les mélangeurs ont été photographiés et les images obtenues sont présentées sur les figures 69 à 72.

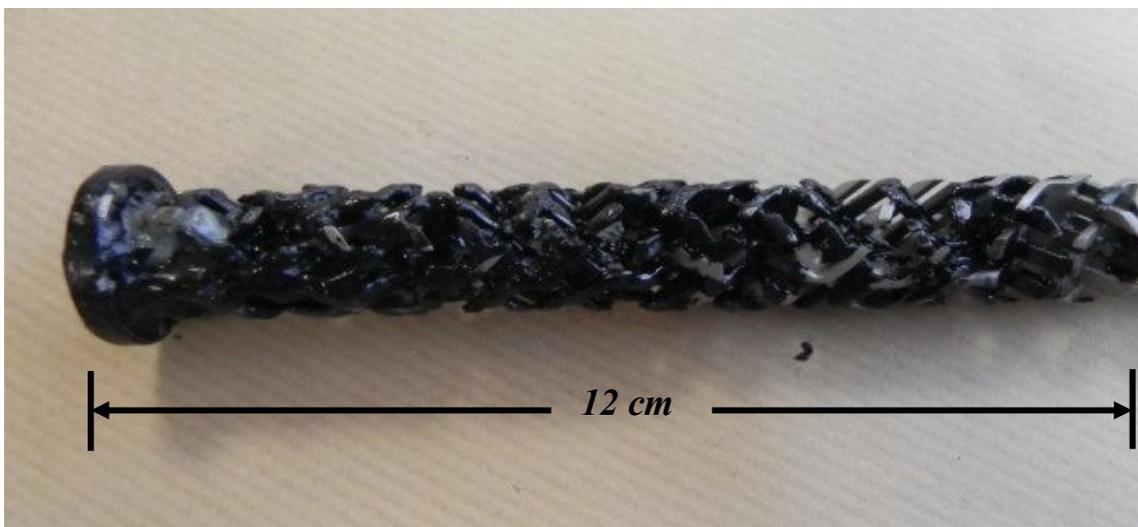


Figure 69. Etat du mélangeur DN15 N°1, après l'émulsification



Figure 70. Etat du mélangeur DN10 N°2, après l'émulsification

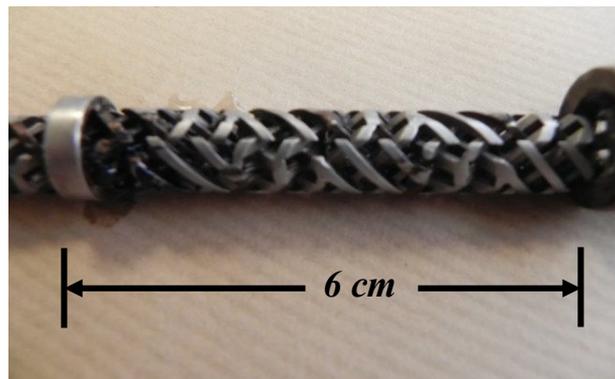


Figure 71. Etat du mélangeur DN10 N°3, après l'émulsification

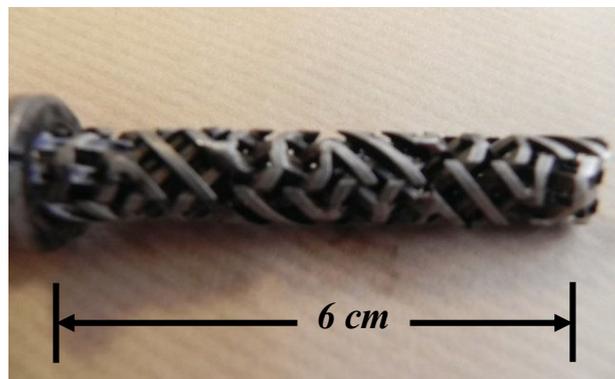


Figure 72. Etat du mélangeur DN10 N°4, après l'émulsification

Sur le mélangeur de diamètre nominal 15 cm (Figure 69), il apparaît que sur environ la moitié de sa longueur totale, il n'est pas possible de faire disparaître, par simple dilution à l'eau, la matière restante après l'émulsification. Sur la deuxième partie de ce mélangeur et les mélangeurs N° 2, 3 et 4 (figures 70 à 72), cette dilution est possible et à l'issue de cette opération, la structure du mélangeur est parfaitement observable.

La possibilité de réaliser ou non la dilution à l'eau est une indication de la nature de la phase externe de l'émulsion. Il est possible alors d'affirmer que, sur les trois premiers éléments de

mélange (6 cm) du mélangeur de diamètre nominal 15 cm, la phase continue de l'émulsion est le bitume et donc l'émulsion est de type E/H. Pour la longueur restante de mélange, l'émulsion est de type H/E.

Cette observation confirme un processus d'émulsification *via* un phénomène d'inversion de phases quand l'émulsification est réalisée dans un mélangeur statique à une fraction massique en bitume de 0,9.

L'affinage de l'émulsion H/E se déroule dans une deuxième partie qui correspond à la montée en viscosité lors des cinétiques d'émulsification.

Pour vérifier cette étape d'affinage de l'émulsion H/E dans le procédé opérant en continu, la cartouche de mélangeurs initialement composée de 6 éléments DN 15 et de 18 éléments DN 10 a été fractionnée de plusieurs façons :

- 6 éléments DN 15
- 6 éléments DN 15 + 6 DN 10
- 6 éléments DN 15 + 12 DN 10

L'émulsification du bitume a été réalisée avec chacune de ces configurations et la distribution de tailles de gouttes a été évaluée pour chaque cas. La Figure 73 présente ces évolutions de taille de goutte.

A la sortie des 6 éléments de diamètre nominal 15 mm, une émulsion de type H/E a été récupérée, mais la distribution de tailles de gouttes montre une population de tailles très grossières qui s'étale entre 30 μm et 600 μm . Il est toutefois possible de remarquer qu'à la sortie de ces 6 unités de mélange l'émulsion présente aussi une population de tailles très fines aux alentours de 2 μm .

Avec les rajouts des unités de mélange de diamètre nominal 10 mm, il est possible de constater la disparition de la population la plus grossière et en conséquence, l'affinage de l'émulsion jusqu'à atteindre des tailles de gouttes inférieures à 1 μm .

Ces observations confirment que, même si la première étape du mécanisme, à savoir l'inversion de phases, permet d'obtenir des émulsions de bitume dans l'eau caractérisées par

une distribution de tailles de gouttes assez large (mais déjà avec des tailles de gouttes assez fines), c'est au cours de la deuxième étape, que la réduction des gouttes de bitume se produit.

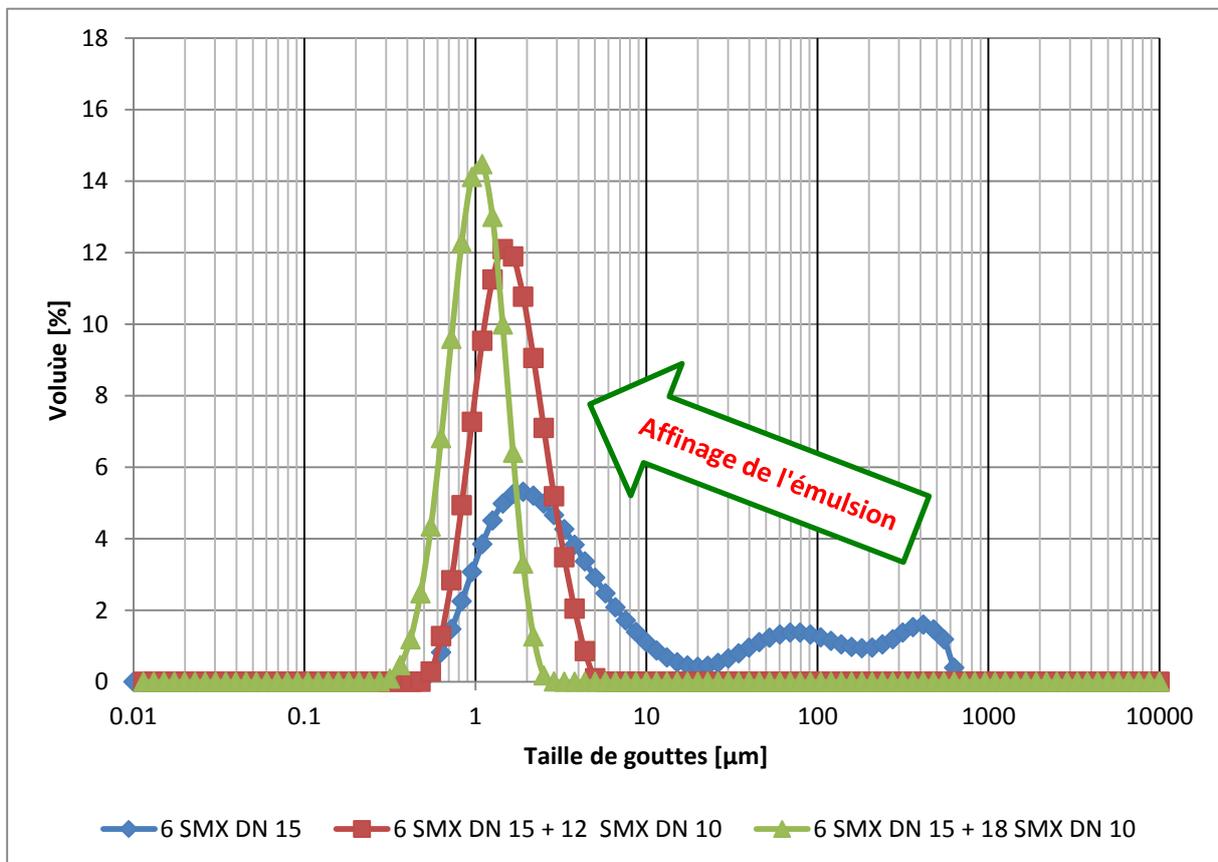


Figure 73. Evolution de la distribution de tailles de gouttes selon la position dans la zone de mélange

Cet effet très net de l'ajout du nombre d'éléments de mélange sur la diminution de la taille de goutte amène à réexaminer l'effet de la Résinoline sur les émulsions de bitume. Dans le cas de l'émulsification en discontinu, cet additif accélère la première étape ; si cela se produit de la même façon en continu, cela implique que l'étape d'agitation en émulsion H/E se déroulerait sur un plus grand nombre d'éléments de mélange et contribuerait (en plus de l'effet sur la formulation et la tension interfaciale) à obtenir des émulsions avec de plus petites tailles de gouttes.

Chapitre 7

Perspectives industrielles

1 Introduction

Lors des chapitres précédents, il a été montré comment, en modulant les différents paramètres de composition, de formulation et de procédé, il est possible d'obtenir un spectre large d'émulsions de bitume, en ciblant des caractéristiques prédéfinies, par exemple, des émulsions de la gamme conventionnelle d'Eurovia aussi bien que des émulsions constituées de gouttes d'un diamètre médian de l'ordre du micromètre.

Compte tenu de ces résultats, il est légitime de s'interroger sur deux points : l'extrapolation de ce type de procédés pour son application à l'échelle industrielle et les voies possibles de valorisation des émulsions submicroniques dans l'industrie routière. Ce dernier chapitre porte sur ces deux problématiques.

Dans la mesure où la perte de charge dans la zone d'émulsification correspond à l'énergie volumique mise en jeu lors de l'émulsification, il semble pertinent de choisir la perte de charge comme critère d'extrapolation principal et de la maintenir constante lors du passage d'une échelle à l'autre. Par conséquent, la première partie de ce chapitre qui porte sur l'extrapolation d'échelle s'orientera sur le choix d'un modèle capable de bien représenter la perte de charge observée dans notre procédé d'émulsification, ainsi que sur l'évaluation du régime d'écoulement associé au procédé d'émulsification.

La deuxième partie de ce septième chapitre porte sur les voies de valorisation des émulsions bitumineuses de très fines tailles de gouttes et les possibilités d'obtenir des émulsions bimodales, principalement pour les applications de répandage.

2 Choix d'une corrélation pour l'extrapolation d'échelle

Dans le chapitre 1, plusieurs modèles d'estimation de la perte de charge ont été exposés. Ils montrent que les paramètres caractéristiques employés pour définir les nombres adimensionnels (Reynolds et facteur de friction) diffèrent d'un auteur à l'autre.

Dans cette section, les données expérimentales de perte de charge ont été confrontées à deux corrélations (présentées dans le Tableau 14). La première, proposée par Li et coll. [45], a pour paramètres caractéristiques le diamètre de la conduite contenant les mélangeurs statiques et la vitesse interstitielle. La seconde, proposée par Morançais et coll. [46], considère un mélangeur statique comme un milieu poreux dont les paramètres caractéristiques sont le diamètre de pore, la porosité du milieu et sa tortuosité.

Tableau 14. Modèles de Li et coll et Morançais et coll

Auteur	Modèle	Reynolds	Facteur de friction
Li et coll. [45]	<ul style="list-style-type: none"> • $Re_{smx} < 15$ $\frac{f_{smx}}{2} = \frac{184}{Re_{smx}}$ • $15 < Re_{smx} < 1000$ $\frac{f_{smx}}{2} = \frac{110}{Re_{smx}^{0,8}} + 0,4$ • $Re_{smx} > 1000$ $\frac{f_{smx}}{2} = \frac{6}{Re_{smx}^{0,25}}$ 	$Re_{smx} = \frac{\rho v_s D}{\eta \psi}$	$\frac{f_{smx}}{2} = \frac{\Delta P \psi^2 D}{4 \rho v_s^2 L}$
Morançais et coll. [46]	$f_c = \frac{16}{Re_p} + 0,194$	$Re_p = \frac{\rho v_s \zeta d_p}{\psi \eta}$	$f_c = \frac{\Delta P}{H v_s^2} \frac{\psi^2 d_p}{2 \rho \zeta^3}$

La viscosité considérée dans les équations ci-dessus a été estimée à l'aide de l'analogie de Poiseuille (Chapitre 4), il s'agit donc de la viscosité de procédé.

Concernant la perte de charge ΔP qui apparaît dans les équations, étant donné que la configuration de mélangeurs statiques employée comprend 6 unités DN15 ($L_1 = 12$ cm) et 18

unités DN10 ($L_2 = 18$ cm) la perte de charge totale est calculée comme la somme des pertes de charge relatives aux zones 1 et 2 composant l'ensemble du mélangeur (Figure 74).

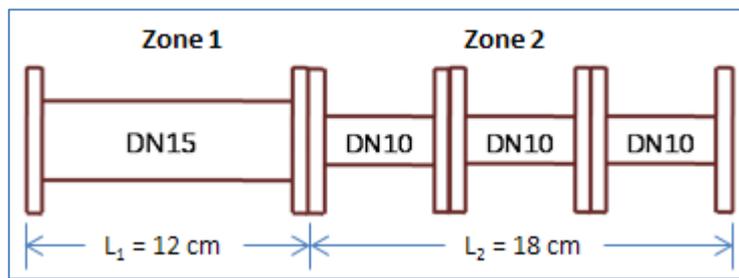


Figure 74. Schéma de la configuration de mélangeurs statiques

La Figure 75 présente la comparaison des pertes de charge expérimentales avec celles estimées avec les deux corrélations en question.

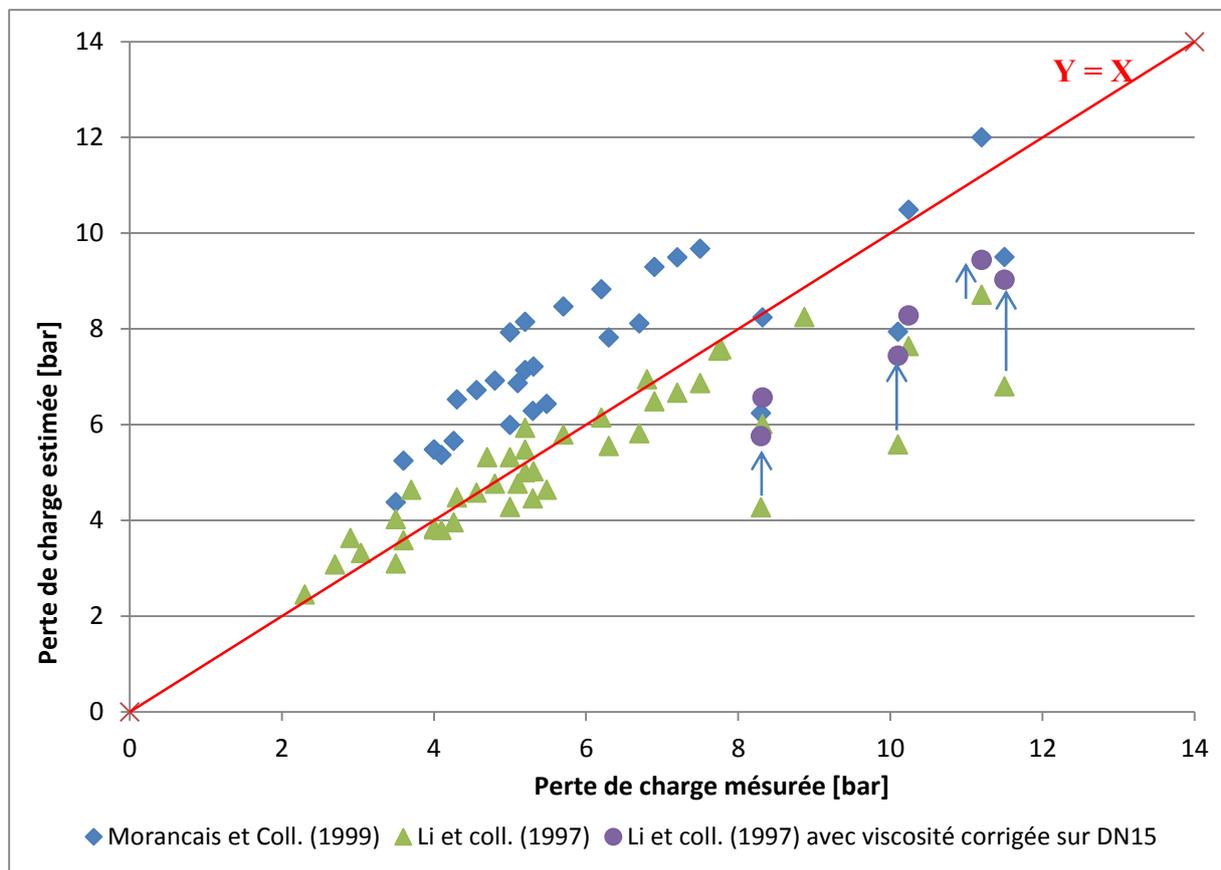


Figure 75. Comparaison des corrélations de la littérature avec les données expérimentales de perte de charge

Les valeurs présentées sur la Figure 75 montrent que les estimations obtenues avec la corrélation de Li et coll. sont plus proches des valeurs expérimentales que la corrélation proposée par Morancais et coll. pour l'ensemble des points considérés. Pour la première

corrélation (Li et coll.) l'écart relatif moyen est de 12%, alors que pour la seconde corrélation (Morançais et coll.) l'écart relatif moyen est de l'ordre de 30 %. Ces écarts globaux peuvent, en partie, être attribués au fait que les modèles d'estimation ont été obtenus via des mesures de perte de charge générées par le passage de fluides homogènes à travers des mélangeurs statiques, tandis que, dans ce travail, il s'agit de la perte de charge d'un mélange dont les propriétés évoluent avec la distance de mélange.

Par ailleurs, la Figure 75, révèle que, dans la zone de pertes de charge supérieures à 8 bars, les valeurs estimées sont très inférieures aux valeurs expérimentales. Ces points expérimentaux, en désaccord avec les corrélations, concernent principalement les émulsions pour lesquelles la teneur en bitume est supérieure à 80 %. Ce décalage peut être dû au fait que, comme cela a été décrit à la fin du chapitre 6, la phase continue dans les premiers éléments de mélange (correspondant au DN 15) est le bitume, l'inversion de phases se produisant plus en aval du mélangeur. Par conséquent, la perte de charge est essentiellement due à la viscosité du bitume. On constate en effet que, en remplaçant la viscosité de l'émulsion par celle du bitume pur dans la zone 1, l'écart entre le modèle de Li et coll. [45] et les points expérimentaux est notablement réduit (points ronds violets de la Figure 75).

Afin de déterminer les régimes d'écoulement impliqués dans le processus d'émulsification à l'aide de mélangeurs statiques, les nombres de Reynolds ont été calculés et sont rassemblés dans le Tableau 15, pour les fractions volumiques, débits et températures utilisés dans ce travail.

En cohérence avec le modèle de Li et coll., le nombre de Reynolds a été calculé en utilisant la vitesse interstitielle (vitesse superficielle/porosité) comme vitesse de référence, le diamètre total du mélangeur comme longueur caractéristique et la viscosité de procédé déterminée *via* l'analogie de Poiseuille. Les estimations du nombre de Reynolds présentées dans le Tableau 15 montrent que, dans les conditions de procédé mises en œuvre dans ce travail, le processus d'émulsification se déroule en régime d'écoulement transitoire au sein des mélangeurs statiques.

Tableau 15. Estimations du nombre de Reynolds pour différents conditions opératoires

f_b [%]	Tin [°C]	Viscosité [mPa.s]	Nombre de Reynolds ^{†††}	
			DN10 ($\psi = 0,66$)	DN15 ($\psi = 0,84$)
90	138	68 - 77	280 - 354	145 - 182
85	138	52 - 60	351 - 410	180 - 210
80	138	45 - 49	380 - 560	200 - 290
69	138	32 - 37	510 - 675	250 - 350
90	138	103 - 110	185 - 230	95 - 117
85	138	63 - 69	293 - 356	150 - 184
69	138	49 - 66	287 - 500	145 - 255
80	138	50 - 55	322 - 440	165 - 230
90	110	165 - 180	60 - 98	30 - 50
80	118	52 - 68	356 - 396	190 - 208
69	105	45 - 60	422 - 479	221 - 251

Dans ce régime d'écoulement, apparaît une contribution inertielle du transfert de quantité de mouvement, en plus de la contribution visqueuse. Cette composante inertielle supplémentaire favorise la rupture des gouttes et est d'autant plus marquée que la viscosité du fluide est faible. Ce fait pourrait expliquer l'obtention de tailles de gouttes plus faibles quand la viscosité de la phase continue diminue sous l'effet d'une augmentation de la température (voir Figure 67, chapitre 5)

En résumé, on peut dire que la comparaison des données expérimentales de perte de charge avec les estimations réalisées avec les deux modèles évalués permet de privilégier le modèle de Li et coll. [45] en vue d'extrapoler le procédé d'émulsification.

^{†††} Des plages de nombre de Reynolds sont données car les débits et les viscosités sont variables à chaque fraction massique en bitume et chaque température.

Par ailleurs, la bonne cohérence entre les estimations de perte de charge issues des deux modèles et les valeurs expérimentales met en évidence la pertinence de l'*analogie de Poiseuille* présentée dans le chapitre 4. D'une part, cette cohérence permet d'affirmer que la viscosité de procédé est représentative du milieu évalué et, d'autre part, les valeurs de diamètre de pore reportés par Morançais et coll. [46], pour des mélangeurs statiques similaires à ceux utilisés dans ce travail, sont du même ordre de grandeur que le diamètre équivalent caractérisant nos configurations de mélangeurs statiques (Pour un SMX DN 10 diamètre de pore ≈ 2 mm [46] et diamètre équivalent = $2 \cdot R_{eq} = 3$ mm).

3 Obtention de nouveaux produits pour l'industrie routière

3.1 Obtention d'émulsions pour le répandage

La maîtrise de la viscosité d'une émulsion de bitume est un atout, non seulement pour le transport de l'émulsion jusqu'à son lieu d'utilisation, mais aussi pour son application : assurer une bonne dispersion et un dépôt uniforme sur le support dans le cas des émulsions de répandage ou s'assurer d'un contact homogène avec les matériaux granulaires pour les émulsions d'enrobage.

Dans l'industrie routière, l'utilisation d'une émulsion bimodale peut être avantageuse dans le domaine des émulsions de répandage. En effet, l'émulsion peut ainsi demeurer relativement fluide malgré une augmentation de la teneur en phase dispersée (Figure 76), ce qui se traduira par une quantité d'eau à éliminer plus faible au moment de la dépose de l'émulsion, et donc une cinétique de rupture plus rapide.

La société Eurovia possède actuellement un brevet pour l'obtention des émulsions bimodales pour le répandage [76]. Ces travaux sur les émulsions bimodales montrent certains avantages par rapport aux émulsions monomodales de répandage courantes [74] :

- Une réduction de 15 % dans les besoins de transport du produit, avec en conséquence la réduction de l'émission de gaz à effet serre.
- Une augmentation de 15% du rendement des dispositifs de chantier. Le fait de contenir plus de bitume avec la même quantité d'émulsion permet de traiter plus de surface.
- Une plus forte résistance à la sédimentation, favorisant ainsi le stockage.

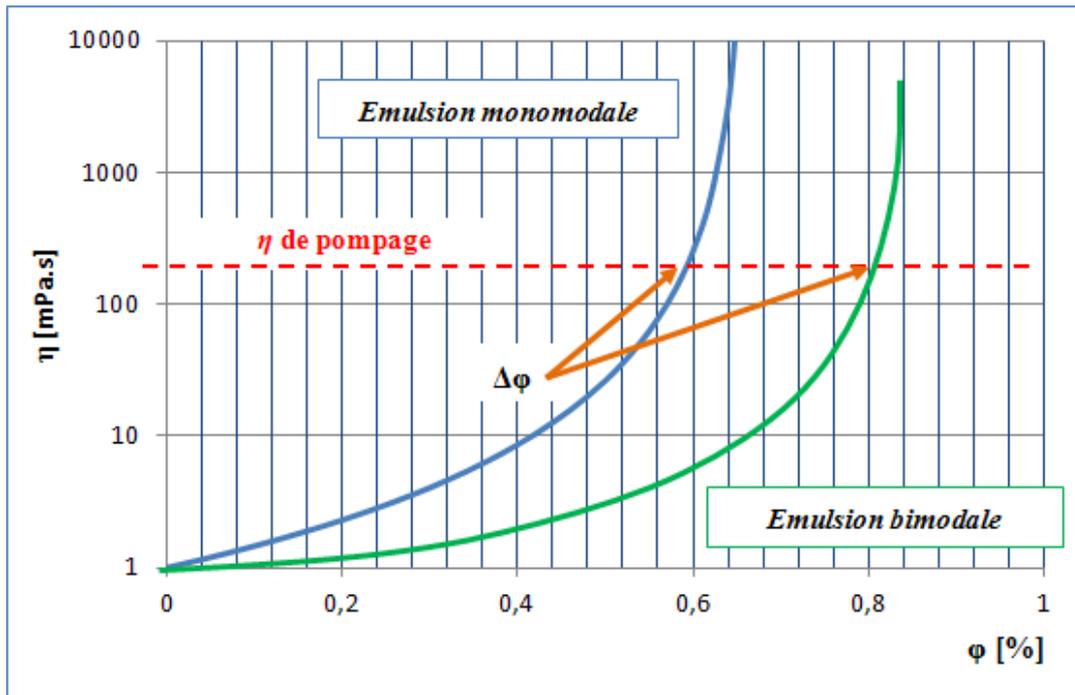


Figure 76. Illustration de l'évolution de la viscosité d'une émulsion bimodale et d'une émulsion monomodale

Deux grandes voies sont envisageables pour la fabrication d'émulsions bimodales. La première consiste à mélanger deux émulsions avec des distributions de tailles bien connues. Cette voie présente un inconvénient pour l'application de répandage. La fabrication d'émulsions de très faibles tailles de gouttes nécessite une quantité de tensioactif beaucoup plus importante que pour l'obtention d'émulsions de la gamme conventionnelle, à savoir autour de 14 kg de tensioactif par tonne d'émulsions pour 1,6 kg de tensioactif par tonne d'émulsion, respectivement. Par conséquent, l'émulsion de bitume finale contiendra une quantité totale de tensioactif proportionnelle aux quantités respectives des 2 émulsions mélangées. Or, une teneur élevée en tensioactif induit une émulsion dont la stabilité peut s'avérer très importante, induisant une vitesse de rupture de l'émulsion beaucoup trop lente après sa dépose.

La deuxième voie qui se présente et qui est une approche innovante, consiste à fabriquer une émulsion de très fines tailles de gouttes possédant une forte teneur en tensioactif. Cette émulsion est introduite ensuite comme phase continue dans un deuxième processus d'émulsification avec du bitume complémentaire, afin d'obtenir une nouvelle population plus grossière. Dans cette configuration, l'émulsion de très fines tailles de goutte sert de réservoir en tensioactif pour stabiliser la population de gouttes plus grossière obtenue dans la deuxième

phase du procédé. Eurovia a exploré la possibilité d'utiliser ce type d'approche avec des procédés opérant en discontinu. Mais les faibles performances obtenues ont conduit à la mise à l'écart de cette voie d'obtention. Compte tenu du travail réalisé en mode continu et présenté dans cette thèse, il apparaît envisageable de fabriquer une émulsion bimodale en plaçant, après la zone de fabrication d'émulsions de petites tailles de gouttes, une deuxième zone d'émulsification où serait ajouté du bitume pour former la population de plus grosse taille de gouttes.

La fabrication d'émulsions bimodales par un procédé opérant entièrement avec des mélangeurs statiques a été l'objet d'une réflexion dans ce travail. Comme montré dans le chapitre N°3, ce cadre de figure a été pris en compte dans la conception et construction du pilote. Cependant, l'étude approfondie de ces émulsions sera l'objet de travaux ultérieurs.

Des tests de fabrication d'émulsions bimodales ont été par contre réalisés à ce jour par l'association du procédé opérant avec des mélangeurs statiques et le pilote Atomix opérant avec un moulin colloïdal. Les résultats sont encourageants et peuvent se résumer comme suit :

- Il existe un pourcentage optimal d'émulsion de fines gouttes correspondant à 19-20%, dans lequel la viscosité de l'émulsion bimodale est minimale.
- Plus le rapport (λ) entre la taille de gouttes grossières et la taille de gouttes fines sera important, plus la viscosité de l'émulsion bimodale résultante sera faible. D'où l'intérêt d'avoir une première population très fine, afin que la taille de la deuxième population ne soit pas trop grande, ce qui pourrait affecter la stabilité de l'émulsion. La limite supérieure des tailles fines a été fixée à 2 μm .
- La teneur maximale en bitume obtenue dans une émulsion bimodale a été de 83% avec une teneur en gouttes fines de 19% et $\lambda > 10$.

3.2 Obtention d'émulsions pour l'enrobage

Une autre voie de valorisation des émulsions à très fines tailles de gouttes consiste en la fabrication d'émulsions bimodales pour l'enrobage et plus précisément pour l'obtention de matériaux bitumineux coulés à froid.

Dans ce contexte, la forte teneur en tensioactif n'est pas un point faible, car cette famille d'émulsions est formulée à haute concentration en tensioactif. La fabrication de l'émulsion bimodale peut alors être effectuée par simple mélange des deux populations.

Pour l'enrobage, il faudrait étudier plus précisément l'amélioration apportée à l'application par des tailles de gouttes de bitume plus faibles (homogénéité de l'enrobage, adhésion..). De plus, les tensioactifs utilisés par cette application étant de nature différente de celle des tensioactifs utilisés dans cette étude, il faudrait s'assurer de la possibilité de fabriquer des émulsions de faibles tailles de gouttes de bitume en les utilisant.

Conclusions générales

Dans ce travail de thèse, l'obtention d'émulsions de bitume à taille de gouttes maîtrisée a été étudiée à travers un procédé de fabrication en continu utilisant des mélangeurs statiques. Cette étude a concerné les émulsions concentrées et très concentrées, c'est-à-dire avec des fractions massiques en bitume $\geq 65\%$.

Lors de ce travail, nous avons fourni à la société Eurovia non seulement des outils instrumentaux, mais aussi un savoir-faire dans le domaine des émulsions concentrées et de la rhéologie systémique.

Un pilote capable de produire jusqu'à $500 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ d'émulsion de bitume a été conçu, construit et mis en route. Le pilote comporte deux lignes d'émulsification permettant l'adaptation du système à de multiples conditions opératoires. Ce dispositif permettra donc la poursuite des développements de la société Eurovia et de ses filiales, en matière non seulement d'émulsification, mais aussi pour d'autres applications comme la dispersion de pigments pour la fabrication de peintures.

La méthodologie appelée « Analogie de Poiseuille » permet, à travers une calibration avec un fluide newtonien, de caractériser un mélangeur statique ou une cartouche de mélangeurs, par deux facteurs géométriques K_τ et $K_\dot{\gamma}$, le premier associé au profil de contraintes et le deuxième associé au profil de vitesse de cisaillement. A partir de ces facteurs, une viscosité *in-line* (de procédé) d'un fluide traversant un mélangeur statique (ou n'importe quel milieu) peut être déterminée. Les essais de validation de l'*analogie de Poiseuille*, ont montré que dans le cas des fluides newtoniens et rhéofluidifiants, l'écart relatif maximal entre la viscosité de procédé et la viscosité obtenue par de mesures de rhéologie conventionnelle est de l'ordre de 10%, ce qui prouve la pertinence de cette méthodologie.

Avec des températures d'émulsification de l'ordre de 138 °C , pour les fractions massiques de bitume évalués ($0,69 < f_b < 0,9$), il a été montré qu'à des fractions supérieures à 0,80, le diamètre médian de gouttes présente une variation très faible, voire négligeable, avec le débit.

A des températures d'émulsification de l'ordre de 110 °C , le comportement est similaire à celui constaté à plus haute température. Mais dans ce cas, aux fractions de bitume de 0,69 et 0,80, une diminution de la taille de goutte avec le débit a été observée.

L'augmentation de l'énergie volumique mise en jeu pour l'émulsification (perte de charge) à de fortes teneurs en bitume, indépendamment du débit d'émulsification, est le résultat de l'augmentation de la viscosité du milieu par les biais de l'augmentation de la fraction en phase dispersée et de l'affinage de l'émulsion, elle-même résultant exclusivement de l'augmentation de f_b .

Une augmentation de la concentration en phase dispersée semble rendre la taille de goutte indépendante des aspects énergétiques (débit et perte de charge) et en même temps permet l'obtention de tailles plus fines. Il est possible alors d'affirmer que, pour des fractions en bitume supérieures à 80%, c'est la concentration en bitume qui détermine la taille de gouttes de l'émulsion résultante. Ceci va dans le sens des tendances observées lors de l'émulsification à fortes teneurs en phase dispersée en mode discontinu, où le transfert de quantité de mouvement est amélioré par la viscosité de l'émulsion, donnant lieu à une augmentation de l'efficacité du mélange et par conséquent à une réduction de la taille moyenne des gouttes.

L'obtention de diamètres médians plus importants à des températures plus faibles, semble être incompatible avec le fait que l'augmentation de la viscosité du milieu génère des gouttes plus fines. Cependant, à des températures plus hautes, les effets de la formulation semblent favoriser la rupture des gouttes, soit par un abaissement de la tension interfaciale, soit par une rupture plus efficace des gouttes présentant des viscosités plus faibles dans un milieu où la composante inertielle de l'écoulement devient plus importante.

Il a été possible déterminer que la taille de gouttes diminue avec l'augmentation de l'indice d'acide, lequel peut être accru, soit par des composés acides présents naturellement dans le bitume (suivant son origine), soit par l'ajout d'un acide gras de tall-oil. L'obtention de tailles de gouttes plus fines, quand l'indice d'acide augmente, peut être attribuée à une variation de la formulation généralisée et donc de la tension interfaciale, favorisant la formation de plus petites tailles de gouttes.

Compte tenu des différentes tendances observées, il a été montré dans ce travail qu'il est possible de maîtriser la taille moyenne des gouttes d'une émulsion, lors de l'émulsification avec des mélangeurs statiques, par le biais de la fraction massique en bitume, de la température ou encore par le débit, ce dernier paramètre devenant peu important lorsque la teneur en bitume augmente vers les très hautes fractions massiques.

Il a été possible d'obtenir des émulsions avec de très petites tailles de gouttes caractérisées par des diamètres médians inférieurs à 1 μm , semblables à celles obtenues par les procédés opérant en discontinu en mode HIPR (High Internal Phase Ratio). Ce type d'émulsions est obtenu dans les mélangeurs statiques par une combinaison de fortes concentrations en bitume et en tensioactif avec des températures d'émulsification de l'ordre de 140 °C. Le fait d'obtenir des émulsions submicroniques sans besoin de refroidir le bitume, comme dans le cas des procédés discontinus, constitue un atout significatif.

Les essais de fabrication d'émulsions de la gamme conventionnelle d'Eurovia ont donné des résultats positifs et montrent clairement qu'il est possible d'obtenir des émulsions de cette catégorie *via* les mélangeurs statiques.

Un couplage du suivi de la morphologie de l'émulsion en cours de fabrication et de la cinétique d'émulsification obtenue par suivi de viscosité *in situ* a permis d'établir que, dans le cas des émulsions très concentrées en bitume ($f_b = 0,9$), le processus d'émulsification passe par une étape d'inversion catastrophique de phases, suite à laquelle l'émulsion est affinée par action de l'agitation mécanique. Une augmentation de l'indice d'acide du bitume semble accélérer la cinétique d'émulsification, montrant les effets de la formulation sur le processus d'émulsification.

L'émulsification au sein des mélangeurs statiques semble aussi passer par une étape d'inversion catastrophique de phases. Si, à l'issue de cette étape, les émulsions de type huile dans eau présentent déjà une population de tailles de gouttes assez fines, c'est au cours de la deuxième étape que la réduction des gouttes de bitume se produit réellement.

Enfin, les estimations du nombre de Reynolds montrent que l'émulsification au sein des mélangeurs statiques a lieu en régime transitoire. Ceci conforte la théorie qui prévoit que le développement d'une composante inertielle de l'écoulement favorise l'obtention des gouttes plus fines quand la température d'émulsification est plus importante.

A posteriori, cette étude doit être appliquée à une gamme plus large de fractions massiques de bitume, afin de pouvoir établir clairement la fraction à partir de laquelle les aspects de concentration et de formulation deviennent dominants, relativement aux aspects énergétiques, pour contrôler la taille des gouttes de l'émulsion.

Compte tenu que les effets des paramètres de formulation, de composition et de procédé ont été étudiés avec une configuration de mélangeurs statiques prédéfinie, il s'avère à présent important d'élargir cette étude par une analyse plus complète de l'impact de la configuration de mélangeurs statiques employée.

Comme montré dans le chapitre 3, un système de dilution a été mis à point pour favoriser la dilution de l'émulsion concentrée. Les analyses de granulométrie ont été réalisées sur les émulsions diluées de $f_b = 0,9$ jusqu'à $f_b \leq 0,69$, et ont montré une augmentation (d'un facteur inférieur à 2 cependant) du diamètre médian de l'émulsion suite à l'étape de dilution aussi bien pour des faibles que pour des fortes teneurs en tensioactif. Des travaux ont été entrepris afin d'améliorer le processus de dilution (qui constitue bien souvent un challenge particulièrement difficile, comme en témoigne la littérature lorsque ce n'est pas occulté), pour ainsi limiter, voire éviter la modification de la taille de gouttes. Ce travail est en cours d'exécution et constitue une priorité.

Références bibliographiques

- [1] J. Marchal, "Bitumen emulsions," EP0283246Oct-1989.
- [2] D. Needham, "Developments in bitumen emulsion mixtures for roads," PhD, University of Nottingham, 1996.
- [3] I. Henaut, A.-C. Courbaron, and J. F. Argillier, "Viscosity of Concentrated Emulsions: Relative Effect of Granulometry and Multiphase Morphology," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 182–196, 2009.
- [4] H. M. Princen, "Rheology of foams and highly concentrated emulsions: I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 91, no. 1, pp. 160–175, 1983.
- [5] X. Gutierrez, F. Silva, M. Chirinos, J. Leiva, and H. Rivas, "Bitumen-in-water emulsions: An overview on formation, stability, and rheological properties," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 1–3, pp. 405–418, 2002.
- [6] N. Romero, A. Cárdenas, M. Henríquez, and H. Rivas, "Viscoelastic properties and stability of highly concentrated bitumen in water emulsions," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 204, no. 1–3, pp. 271–284, 2002.
- [7] G. Nunez, G. Sanchez, X. Gutierrez, F. Silva, C. Dalas, and H. Rivas, "Rheological behavior of concentrated bitumen in water emulsions," *Langmuir*, vol. 16, no. 16, pp. 6497–6502, 2000.
- [8] D. Lesueur, "Formulaciòn de emulsiones bimodales," Eurovia Management, Rapport interne 07/001, 2007.
- [9] P. Walstra, "Principles of Emulsion Formation," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 333–349, Jan. 1993.
- [10] M. Stang, H. Karbstein, and H. Schubert, "Adsorption-Kinetics of Emulsifiers at Oil-Water Interfaces and Their Effect on Mechanical Emulsification," *Chem. Eng. Process.*, vol. 33, no. 5, pp. 307–311, 1994.
- [11] M. POUX and J.-P. CANSELIER, "Procédés d'émulsification Mécanismes de formation des émulsions," *Tech. Ing. Principes Formul.*, vol. base documentaire : TIB489DUO., no. ref. article : j2152, 2014.
- [12] J. M. Rallison, "The Deformation of Small Viscous Drops and Bubbles in Shear Flows," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 16, no. 1, pp. 45–66, 1984.
- [13] H. P. GRACE†, "Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 14, no. 3–6, pp. 225–277, 1982.
- [14] C. Dalmazzone, "Génération mécanique des émulsions," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 55, no. 3, pp. 281–305, 2000.

- [15] W. D. Bancroft, "The Theory of Emulsification, V," *J. Phys. Chem.*, vol. 17, no. 6, pp. 501–519, Jan. 1912.
- [16] W. C. GRIFFIN, "Classification of surface-active agents by," *J Soc Cosmet. Chem.*, vol. 1, pp. 311–326, 1946.
- [17] J. L. Salager, R. E. Anton, M. I. Briceño, L. Choplin, L. Marquez, A. Pizzino, and M. P. Rodriguez, "The emergence of formulation engineering in emulsion making - transferring know-how from research laboratory to plant," *Polym. Int.*, vol. 52, no. 4, pp. 471–478, 2003.
- [18] J.-L. Salager, N. Marquez, A. Graciaa, and J. Lachaise, "Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion–Oil–Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation," *Langmuir*, vol. 16, no. 13, pp. 5534–5539, 2000.
- [19] V. Nardello, N. Chailloux, J. Poprawski, J.-L. Salager, and J.-M. Aubry, "HLD concept as a tool for the characterization of cosmetic hydrocarbon oils," *Polym. Int.*, vol. 52, no. 4, pp. 602–609, 2003.
- [20] K. Shinoda and H. Arai, "The Correlation between Phase Inversion Temperature In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 12, pp. 3485–3490, 1964.
- [21] M. Minana-Perez, C. Gutron, C. Zundel, J. M. Anderez, and J. L. Salager, "Miniemulsion formation by transitional inversion," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 893–905, 1999.
- [22] P. Fernandez, V. Andre, J. Rieger, and A. Kuhnle, "Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion," *Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 251, no. 1–3, pp. 53–58, 2004.
- [23] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, and M. J. Garcia-Celma, "Nano-emulsions," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 10, no. 3–4, pp. 102–110, 2005.
- [24] N. Zambrano, E. Tyrode, I. Mira, L. Marquez, M. P. Rodriguez, and J. L. Salager, "Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 1. Effect of the water-to-oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 50–56, 2003.
- [25] E. Tyrode, I. Mira, N. Zambrano, L. Marquez, M. Rondon-Gonzalez, and J. L. Salager, "Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. Conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 19, pp. 4311–4318, 2003.
- [26] E. Tyrode, J. Allouche, L. Choplin, and J. L. Salager, "Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 4. Following the emulsion viscosity during three inversion protocols and extending the critical dispersed-phase concept," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 1, pp. 67–74, 2005.
- [27] M. Rondon-Gonzalez, V. Sadtler, L. Choplin, and J. L. Salager, "Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 5. Effect of the water-to-oil ratio and surfactant concentration on the inversion produced by continuous stirring," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 9, pp. 3074–3080, 2006.

- [28] M. Rondon-Gonzalez, L. F. Madariaga, V. Sadtler, L. Choplin, L. Marquez, and J.-L. Salager, "Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 6. Effect of the phase viscosity on the inversion produced by continuous stirring," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 11, pp. 3595–3601, 2007.
- [29] J. Galindo-Alvarez, V. Sadtler, L. Choplin, and J.-L. Salager, "Viscous Oil Emulsification by Catastrophic Phase Inversion: Influence of Oil Viscosity and Process Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 9, pp. 5575–5583, 2011.
- [30] K. M. B. Jansen, W. G. M. Agterof, and J. Mellema, "Droplet breakup in concentrated emulsions," *J. Rheol.*, vol. 45, no. 1, pp. 227–236, 2001.
- [31] C. F. Leal, J. Bibette, and F. Guimberteau, "Method for preparing concentrated and emulsions calibrated in a highly viscous phase, in particular bitumen emulsions," US6602917 (B1), 2003.
- [32] T. G. Mason and J. Bibette, "Emulsification in viscoelastic media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 16, pp. 3481–3484, 1996.
- [33] T. G. Mason and J. Bibette, "Shear rupturing of droplets in complex fluids," *Langmuir*, vol. 13, no. 17, pp. 4600–4613, 1997.
- [34] L. Choplin, P. Marchal, V. Sadtler, and D. Della Valle, "Emulsification," in *Mise en oeuvre des matières agroalimentaires 1*, Lavoisier., 2006.
- [35] A. W. NIENOW, M. F. EDWARDS, and N. Harnby, *Mixing in the Process Industries: Second Edition*. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [36] M. Poux and J.-P. Canselier, "Procédés d'émulsification. Techniques et appareillage," *Tech. Ing. Génie Procédés*, vol. J2, no. J2153, pp. J2153.1–J2153.14.
- [37] J. P. Gingras, P. A. Tanguy, S. Mariotti, and P. Chaverot, "Effect of process parameters on bitumen emulsions," *Chem. Eng. Process.*, vol. 44, no. 9, pp. 979–986, 2005.
- [38] R. Thakur, C. Vial, K. Nigam, E. Nauman, and G. Djelveh, "Static mixers in the process industries - A review," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 81, no. A7, pp. 787–826, 2003.
- [39] S. Hirschberg, R. Koubek, F. Moser, and J. Schoeck, "An improvement of the Sulzer SMX (TM) static mixer significantly reducing the pressure drop," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 87, no. 4A, pp. 524–532, 2009.
- [40] A. Paglianti, "Recent Innovations in Turbulent Mixing with Static Elements," *Recent Pat. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 80–87, 2010.
- [41] A. W. Etchells III and C. F. Meyer, "Mixing in Pipelines," in *Handbook of Industrial Mixing*, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, and S. M. Kresta, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 391–477.
- [42] N. SHAH and D. KALE, "PRESSURE-DROP FOR LAMINAR-FLOW OF NON-NEWTONIAN FLUIDS IN STATIC MIXERS," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 8, pp. 2159–2161, 1991.
- [43] K. CHANDRA and D. KALE, "PRESSURE-DROP FOR LAMINAR-FLOW OF VISCOELASTIC FLUIDS IN STATIC MIXERS," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 8, pp. 2097–2100, 1992.

- [44] H. Z. Li, C. Fasol, and L. Choplin, "Hydrodynamics and heat transfer of rheologically complex fluids in a Sulzer SMX static mixer," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 1947–1955, 1996.
- [45] H. Li, C. Fasol, and L. Choplin, "Pressure drop of Newtonian and non-Newtonian fluids across a Sulzer SMX static mixer," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 75, no. A8, pp. 792–796, 1997.
- [46] P. Morançais, K. Hirech, G. Carnelle, and J. Legrand, "Friction factor in static mixer and determination of geometric parameters of SMX Sulzer mixers," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 171, pp. 77–93, 1999.
- [47] D. Rauline, P. Tanguy, J. Le Blevec, and J. Bousquet, "Numerical investigation of the performance of several static mixers," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 76, no. 3, pp. 527–535, 1998.
- [48] T. Bayer, K. Himmler, and V. Hessel, "Don't be baffled by static mixers," *Chem. Eng.*, vol. 110, no. 5, pp. 50–57, 2003.
- [49] M. BOHNET, H. KALBITZ, J. NEMETH, and J. PAZMANY, *IMPROVEMENT OF FORCED-CONVECTION HEAT-TRANSFER BY USING STATIC MIXERS*. New York: Hemisphere Publ Corp, 1990.
- [50] H. Yang and S. Park, "Pressure drop in motionless mixers," *Ksme Int. J.*, vol. 18, no. 3, pp. 526–532, 2004.
- [51] A. Baumann, S. A. K. Jeelani, B. Hostenstein, P. Stoessel, and E. J. Windhab, "Flow regimes and drop break-up in SMX and packed bed static mixers," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 73, pp. 354–365, 2012.
- [52] N. V. R. Rao, M. H. I. Baird, A. N. Hrymak, and P. E. Wood, "Dispersion of high-viscosity liquid-liquid systems by flow through SMX static mixer elements," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 23, pp. 6885–6896, 2007.
- [53] S. Liu, A. Hrymak, and P. Wood, "Drop breakup in an SMX static mixer in laminar flow," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 83, no. 5, pp. 793–807, 2005.
- [54] L. Fradette, P. Tanguy, H.-Z. Li, and L. Choplin, "Liquid/liquid viscous dispersions with a SMX static mixer," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 85, no. A3, pp. 395–405, 2007.
- [55] P. K. Das, J. Legrand, P. Morançais, and G. Carnelle, "Drop breakage model in static mixers at low and intermediate Reynolds number," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 231–238, 2005.
- [56] J. Legrand, P. Morançais, and G. Carnelle, "Liquid-Liquid Dispersion in an SMX-Sulzer Static Mixer," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 79, no. 8, pp. 949–956, 2001.
- [57] P. D. Berkman and R. V. Calabrese, "Dispersion of viscous liquids by turbulent flow in a static mixer," *AIChE J.*, vol. 34, no. 4, pp. 602–609, 1988.
- [58] F. Streiff, P. Mathys, and T. U. Fischer, "New fundamentals for liquid-liquid dispersion using static mixers," *Recents Progres En Genie Procedes11*, vol. 11, no. 51, pp. 307–314, 1997.
- [59] F. Theron, N. Le Sauze, and A. Ricard, "Turbulent Liquid-Liquid Dispersion in Sulzer SMX Mixer," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 623–632, 2010.

- [60] J.-P. Gingras, L. Fradette, P. Tanguy, and J. Bousquet, "Inline bitumen emulsification using static mixers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 2618–2627, 2007.
- [61] Lionel CHOPLIN, Philippe MARCHAL, Christophe BARAVIAN et Dominique LANGEVIN, "Rhéologie et produits formulés complexes" *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [62] L. Choplin and P. Marchal, *Systemic rheology or how to extend the process viscosity concept*. Quebec City: Univ Laval, Dept Mech Engr, 1996.
- [63] A. Ait-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A. S. Chrissemant, and M. Bousmina, "Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 80, no. 6, pp. 1166–1174, 2002.
- [64] AFNOR, *Norme Française T66-066, "Détermination de l'indice d'acide d'un bitume."*204AD.
- [65] International Atomic Energy Agency, *Guidebook on design, construction, and operation of pilot plants for uranium ore processing*. Vienna; Lanham, MD: International Atomic Energy Agency, 1990.
- [66] J.-P. Gingras, L. Fradette, P. Tanguy, and E. Jorda, "Concentrated bitumen-in-water emulsification in coaxial mixers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 6, pp. 1818–1825, 2007.
- [67] H. Karbstein and H. Schubert, "Developments in the Continuous Mechanical Production of Oil-in-Water Macro-Emulsions," *Chem. Eng. Process.*, vol. 34, no. 3, pp. 205–211, 1995.
- [68] E. ARENAS CALDERON, "Rapport de thèse intermédiaire," Communication interne EUROVIA, 2013.
- [69] Y. Wang, J. Li, X. Sun, H. Duan, C. Song, M. Zhang, and Y. Liu, "Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification," *Fuel*, vol. 116, pp. 723–728, 2014.
- [70] J. Sjöblom, N. Aske, I. Harald Auflem, Ø. Brandal, T. Erik Havre, Ø. Sæther, A. Westvik, E. Eng Johnsen, and H. Kallevik, "Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high pressure performance," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100–102, pp. 399–473, 2003.
- [71] P. Chaverot, A. Cagna, S. Glita, and F. Rondelez, "Interfacial tension of bitumen-water interfaces. Part 1: Influence of endogenous surfactants at acidic pH," *Energy Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 790–798, 2008.
- [72] S. Tcholakova, I. Lesov, K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Judat, R. Engel, and T. Danner, "Efficient Emulsification of Viscous Oils at High Drop Volume Fraction," *Langmuir*, vol. 27, no. 24, pp. 14783–14796, 2011.
- [73] M. Briceno, J. L. Salager, and J. Bertrand, "Influence of dispersed phase content and viscosity on the mixing of concentrated oil-in-water emulsions in the transition flow regime," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 79, no. A8, pp. 943–948, 2001.
- [74] D. Lesueur, A. J. Hurtado, C. N. Uguet, and L. Herrero, "Desarrollo de Nanoemulsiones de Betún," Probisa España, Eurovia Management, Madrid, España, Informe para la segunda edición del Premio Internacional Para Innovación en Carrteras, 2007.

- [75] E. Arenas calderon, V. Sadtler, P. Marchal, L. Choplin, F. Delfosse, and M. Mazé, "Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: Follow-up of the emulsification process," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp*, 2014.
- [76] L. Herrero, A. J. Hurtado, D. Lesueur, and C. N. Uguet, "Bituminous composition, fabrication process and use thereof in road engineering," WO2008009694, 2008.

ANNEXES

Annexe 1. Feuilles de spécifications des pompes installées sur le pilote

Eurovia Management Centre de recherche			
Feuille de spécifications			
Dénomination : Pompe à bitume		Emplacement : Pilote SMX	
Conditions opératoires			
Fluide pompé : Bitume		Débit de dimensionnement [kg.h ⁻¹] :	
Temp. de pompage [°C]. <i>Min</i> : 90 / <i>Max</i> : 170		Min : 100	Max : 600
Viscosité à Tmin [Pa.s] : 3 Pa.s		Pression d'aspiration [barg] :	
Masse volumique [kg.m ⁻³] : 947		Pression de décharge [barg] : 17	
Pression de vapeur à Tmax : nulle		NPSH disponible :	
Type d'opération : discontinu (6 h.jour ⁻¹)		Location : extérieure	
Spécifications			
Fabricant : Viking pumps		Pression de sécurité de surcharge [barg] : 20	
Type : série 32		Capacité nominale [m ³ h ⁻¹] : 0,68	
Taille : FH		Vitesse de rotation nominale [rpm] : 1800	
Taille de ports [inch]. 0.5		Puissance de moteur requise [kW] : 0,74	
Construction			
Matériel de construction			
Carcasse	Stator	Rotor et arbre	Douille de corps
Fonte	Acier inox	Acier inox	Graphite
Tuyau aspiration : 1'' ¼ (Acier inox)		Tuyau décharge : ¾'' (Acier inox)	
Type d'étanchéité : presse étoupe			
Illustration de l'appareil :			
<p style="font-size: small;">SERIES 32 and 432 Pump 3 GPM (7 m³/hr) Size Shown. Packed or Mechanical seal type. Valve on casing.</p> 			

Feuille de spécifications

Dénomination : Pompe à phase aqueuse

Emplacement : Pilote SMX

Conditions opératoires

Fluide pompé : mélange eau tensioactif (pH :2)

Débit de dimensionnement [kg.h⁻¹] :

Temp. de pompage [°C]. Min : 40 / Max : 80

Min : 10

Max : 60

Viscosité à Tmin [Pa.s] :

Pression d'aspiration [barg] :

Masse volumique [kg.m⁻³] : 1000

Pression de décharge [barg] : 17

Pression de vapeur à Tmax [kPa]: 47.38

NPSH disponible :

Type d'opération : discontinu (6 h.jour⁻¹)

Location : extérieure

Spécifications

Fabricant : PSM

Pression de sécurité de surcharge [barg] : 20

Type :

Capacité nominale [m³h⁻¹] :

Taille :

Vitesse de rotation nominale [rpm] : 400

Taille de ports [inch]. 3/4

Puissance de moteur requise [kW] : 0,74

Construction

Matériel de construction

Carcasse	Stator	Rotor et arbre	Douille de corps
Fonte	Nitrille	Acier inox	Graphite
Tuyau aspiration : 1/2'' (Acier inox)		Tuyau décharge : 1/2'' (Acier inox)	
Type d'étanchéité : presse étoupe			

Illustration de l'appareil :



Feuille de spécifications

Dénomination : Pompe à eau

Emplacement : Pilote SMX

Conditions opératoires

Fluide pompé : eau

Débit de dimensionnement [$\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$] :Temp. de pompage [$^{\circ}\text{C}$]. *Min* : / *Max* :

Min :

Max :

Viscosité à *Tmin* [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] :

Pression d'aspiration [bar] :

Masse volumique [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] :

Pression de décharge [bar] : 4

Pression de vapeur à *Tmax* : nulle

NPSH disponible :

Type d'opération : discontinu ($6\text{ h}\cdot\text{jour}^{-1}$)

Location : extérieure

Spécifications

Fabricant : Mono pumps (distributeur Axflow)

Pression de sécurité de surcharge [barg] : 8

Type :

Capacité nominale [$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$] :

Taille :

Vitesse de rotation nominale [rpm] :

Taille de ports [inch]. 1

Puissance de moteur requise [kW] :

Construction

Matériel de construction

Carcasse	Stator	Rotor et arbre	Douille de corps
Fonte	Acier inox	Acier inox	Graphite
Type d'étanchéité : presse étoupe			

Illustration de l'appareil :



Feuille de spécifications

Dénomination : Pompe à émulsion

Emplacement : Pilote SMX

Conditions opératoires

Fluide pompé : émulsion bitume en eau

Débit de dimensionnement [kg.h⁻¹] :Temp. de pompage [°C]. *Min* : 40 / *Max* : 80

Min :

Max :

Viscosité à T_{min} [Pa.s] :

Pression d'aspiration [bar] :

Masse volumique [kg.m⁻³] : 980

Pression de décharge [bar]

Pression de vapeur à T_{max} :

NPSH disponible :

Type d'opération : discontinu (6 h.jour⁻¹)

Location : extérieure

Spécifications

Fabricant : Viking pumps

Pression de sécurité de surcharge [barg] : 20

Type : série 32

Capacité nominale [m³h⁻¹] : 0,34

Taille : F

Vitesse de rotation nominale [rpm] : 1800

Taille de ports [inch]. 0.5

Puissance de moteur requise [kW] : 0,74

Construction

Matériel de construction

Carcasse	Stator	Rotor et arbre	Douille de corps
Fonte	Acier inox	Acier inox	Graphite
Type d'étanchéité : presse étoupe			

Illustration de l'appareil :



Annexe 2. Dimensionnement d'un distributeur de flux « manifold »

Le tuyau perforé est le distributeur le plus simple et le plus répandu. Le dimensionnement de ce type de distributeurs, vise l'obtention d'un débit équivalent à travers chaque perforation (figure 1 (a)). Pour cela il est nécessaire de prendre en compte : la récupération de pression due aux changements d'énergie cinétique ou de vitesse, la perte de charge par friction à travers le tuyau et la perte de charge à travers les orifices de sortie. Senecal (1957)^{***} propose une réduction du problème à deux rapports essentiels : le rapport de l'énergie cinétique du fluide à l'entrée avec la perte de charge à travers les orifices et le rapport de la perte de charge à travers le tuyau avec la perte de charge à travers les orifices. Il postule qu'une règle d'or pour un bon dimensionnement, est de fixer ces rapports égaux ou inférieurs à 1/10. Cependant, le dimensionnement d'un manifold uniquement sur cette règle peut entraîner sa mauvaise opération.

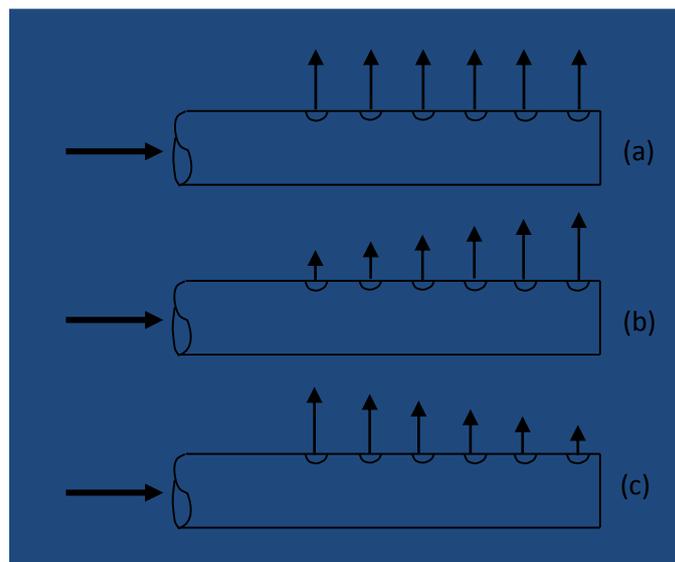


Figure 1A2. Distributeurs de tuyau perforé

Dans les applications courantes, où les distances entre les trous ne sont pas importantes, les effets inertiels associés avec les changements de vitesse peuvent être dominants sur les effets frictionnelles, déterminant ainsi la distribution des pressions le long du manifold. L'application de l'équation de quantité de mouvement montre que, dans ce cas, la pression

^{***} Senecal V.E. Fluid distribution in process equipment. Fluid mechanical in chemical engineering, vol. 49n No. 6 (1957).

dans le tuyau augmente par rapport à la pression d'entrée au manifold. Si les trous sont uniformes, en taille et espacement, le débit peut être plus important dans les trous proches du côté fermé de tuyau (figure 1(b)). Quand les effets de perte de charge par friction sont dominants des débits plus importants seront alors observés dans les trous les plus proches de l'entrée du manifold (figure 1(c)).

Divers travaux groupés dans le manuel de génie chimique de Perry, montrent la méthode de calcul d'un manifold^{§§§}. La perte de charge à travers un tuyau perforé de section uniforme peut se calculer à travers l'équation ci-dessous :

$$\Delta P = \left(\frac{4fL}{3D} + 2 \right) \frac{\rho v_i^2}{2}$$

Où :

ΔP	perte de charge globale à travers la longueur du manifold
L	longitude du tuyau
D	diamètre du tuyau
f	facteur de friction de Fanning
v_i	vitesse à l'entrée du distributeur

Une alternative pour obtenir une distribution de débit uniforme, consiste à faire la perte de charge à travers la longueur du manifold (friction) négligeable vis-à-vis la perte de charge due au passage à travers les orifices. Cette dernière peut être calculée comme suit :

$$\Delta p_o = \frac{1}{C_o^2} \frac{\rho V_o^2}{2}$$

Où :

Δp_o	perte de charge à travers l'orifice
C_o	coefficient de décharge
V_o	vitesse à travers l'orifice

^{§§§}Perry's Chemical engineers' handbook. Section 6.

Le coefficient de décharge est une fonction du nombre de Reynolds et du rapport de diamètres entre le tuyau et l'orifice. La figure ci-dessous présente les valeurs des coefficients de décharge

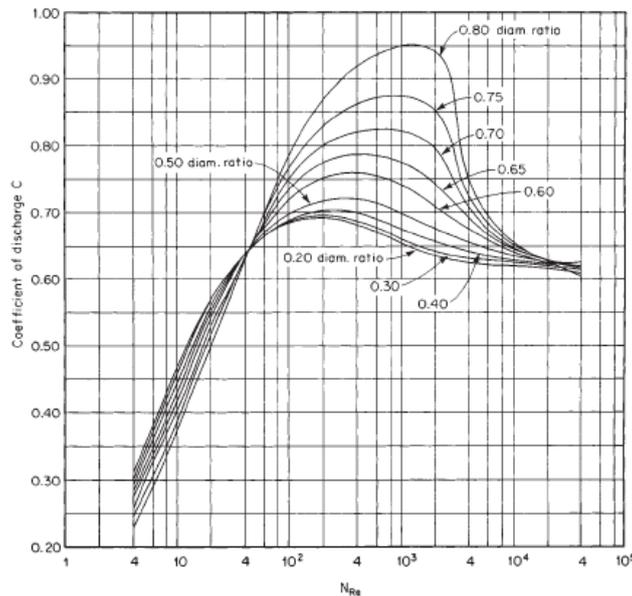


Figure 2A2. Coefficients de décharge pour des orifices circulaires****

Le pourcentage de mauvaise distribution, défini comme le pourcentage de variation de débit entre les premières et les derniers orifices, peut être estimé de la façon suivante :

$$\% \text{ de mauvaise distribution} = 100 \left(1 - \sqrt{\frac{\Delta p_o - |\Delta P|}{\Delta p_o}} \right)$$

Jusqu'à ici les équations de dimensionnement d'un manifold ont été présentées. La démarche de dimensionnement consiste à trouver un diamètre d'orifices, permettant d'obtenir une distribution de débit la plus homogène possible (figure 1(a)). Une limite supérieure acceptable pour la mauvaise distribution peut être fixée à 5%.

Dans notre cas, le fluide (émulsion concentrée en bitume) se caractérise pour une viscosité importante, entraînant un écoulement laminaire. En régime laminaire les facteurs de friction

**** Flow of fluids through valves, fittings and pipe. Crane Co. 1988.

sont plus importants que dans le régime turbulent, et par conséquent les pertes de charge par friction le long du tuyau ne sont plus négligeables.

Tableau 162. Paramètres du manifold calculé

Paramètre	Valeur
Viscosité estimée de l'émulsion	0,072 Pa.s
Diamètre du tuyau [DN 15]	10,21 mm
Débit massique de référence	300 kg/h
Nombre de Reynolds moyen dans le tuyau	96
Facteur de friction moyen dans le tuyau	0,2218
Perte de charge dans le tuyau	-133 Pa
Nombre d'orifices	9
Diamètre d'orifices	3 mm
Nombre de Reynolds dans l'orifice	55
Coefficient de décharge	0,67
Perte de charge dans l'orifice	2020 Pa
% de mauvaise distribution	3,5 %

Dans le tableau ci-dessus sont présentés les résultats du calcul pour un manifold à 9 orifices. Des orifices de 3mm ont été pris comme référence pour le calcul. Cette configuration permet d'avoir un pourcentage de mauvaise distribution inférieur à 5%.

ANNEXE 3. Tableau d'équivalences des fractions de tensioactif et composition des phases aqueuses

Tableau 1A3. Paramètres du manifold calculé

Teneur en tensioactif en kg de DS/kg de bitume	Teneur en tensioactif en kg de DS/ton d'émulsion, dans une émulsion à 69% en bitume
$2,32 \times 10^{-3}$	1,6
$7,25 \times 10^{-3}$	5,0
$1,45 \times 10^{-2}$	10,0
$2,11 \times 10^{-2}$	13,7

Tableau 173. Paramètres du manifold calculé

Fraction de TA [kg DS/kg de bitume]	Teneur en bitume dans l'émulsion [%]	Composition de la phase aqueuse		
		% Dinoram S	% HCl	% Eau
$2,32 \times 10^{-3}$	90	2,09	1,37	96,54
$2,32 \times 10^{-3}$	80	0,93	0,69	98,38
$2,32 \times 10^{-3}$	69	0,52	0,46	99,02
$2,11 \times 10^{-2}$	90	19,00	11,16	69,84
$2,11 \times 10^{-2}$	80	8,43	5,04	86,53
$2,11 \times 10^{-2}$	69	4,69	2,87	92,44

ANNEXE 4. Evolution du diamètre médian à $1,45 \times 10^{-2}$ kg de DS/kg de bitume

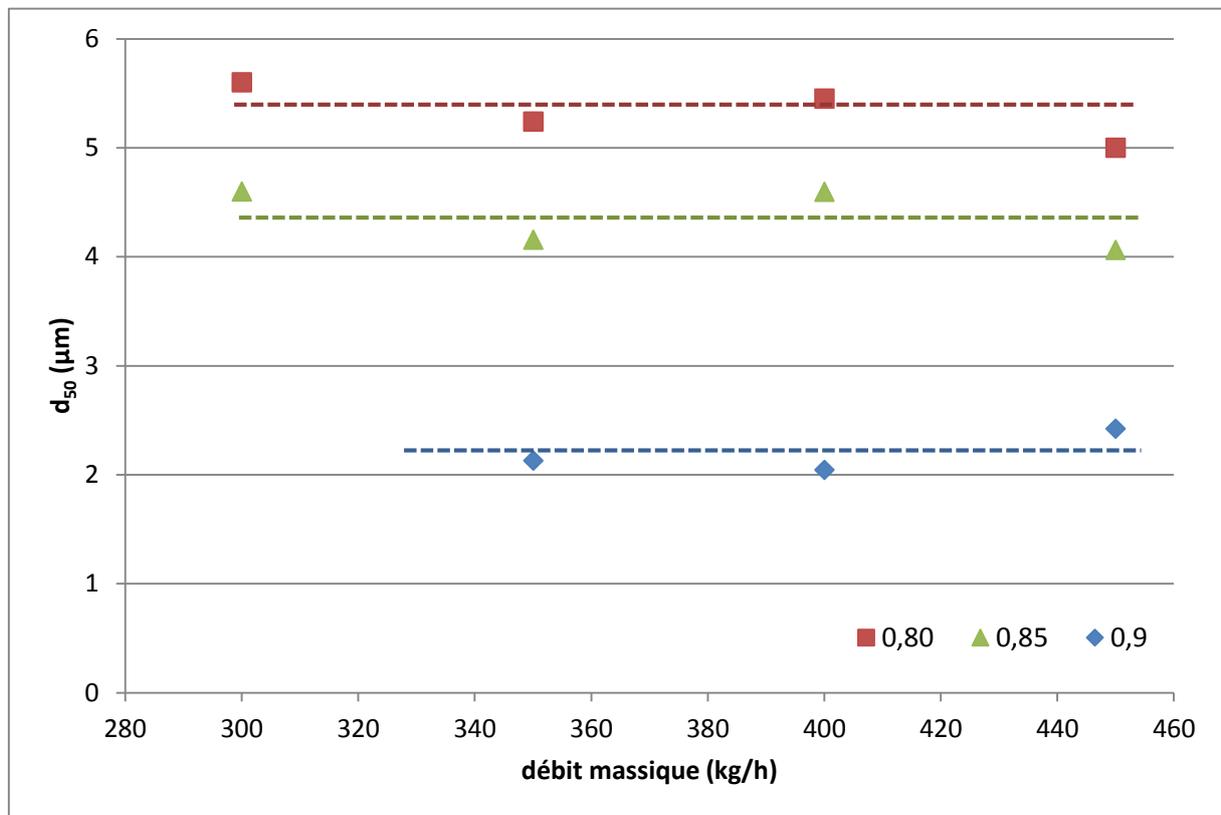


Figure 1A4. Diamètre médian des gouttes en fonction du débit, pour chaque fraction de bitume à $1,45 \times 10^{-2}$ kg DS/kg de bitume ($T_{in} = 138$ °C, les lignes en pointillé indiquent les tendances)

Résumé

Cette étude porte sur l'émulsification en continu du bitume à l'aide de mélangeurs statiques de type SMX, dans le domaine des émulsions concentrées, voire très concentrées. Ce travail suit une approche intégrant trois types de paramètres : les paramètres de procédé, les paramètres de formulation physico – chimique et la composition, avec pour objectif ultime la maîtrise de la taille de gouttes.

Il a été montré qu'une combinaison de fortes teneurs en bitume et de hautes températures d'émulsification favorisent l'obtention de très petites tailles de gouttes (diamètre médian $\leq 1 \mu\text{m}$). Cette observation contraste avec l'émulsification à forte teneur en phase dispersée en procédé discontinu. Ces résultats mettent en évidence une compétition entre les aspects énergétiques de l'émulsification et la formulation physico – chimique.

Il a aussi été mis en évidence, que lors de l'émulsification en continu à des fractions massiques en bitume supérieures à 90 %, la taille des gouttes n'est pas une fonction de l'énergie fournie mais que ce sont les paramètres de formulation qui contrôlent l'émulsification.

A l'aide d'un suivi de la cinétique de l'émulsification et de la morphologie de l'émulsion au cours du processus d'émulsification, il a été montré que le mécanisme d'émulsification à très fortes concentrations en bitume (90 % massique) passe par une étape d'inversion de phases catastrophique, suivie d'un affinage de l'émulsion dû aux effets de cisaillement et d'élongation lors de la phase finale de mélange.

Lors de ce travail une méthodologie pour la mesure en ligne de la viscosité de procédé a été développée. Cette méthodologie, basée sur une analogie de Poiseulle, permet l'évaluation du comportement rhéologique d'un fluide à travers des mesures de débit et de perte de charge, en temps réel durant le processus d'émulsification.

Mots clés : émulsions de bitume, mélangeurs statiques, formulation/composition

Abstract

This work focuses on the continuous emulsification process (using SMX static mixers) of bitumen for concentrated and highly concentrated emulsions. This work uses an approach that integrates the process, the physic-chemical formulation and composition parameters, with the main objective of controlling the drop size of the emulsions.

It was shown that the emulsification carried out at high bitumen concentrations and high temperatures favours the production of emulsions with very small droplets sizes (mean diameter ≤ 1 μm). This is in contrast with emulsification process in batch mode, in the same concentration and temperature conditions. These results demonstrate the competition between energy and physic-chemical formulation aspects.

It was also revealed that when continuous emulsification is carried out at 90 % wt. of bitumen, droplet sizes are not a function of the energy provided and, hence, the emulsification process is controlled by the formulation parameters.

Morphological analyzes, coupled with kinetics of emulsification obtained by *in-situ* monitoring of the viscosity, allowed the description of the mechanisms occurring during the emulsification at high internal phase ratio. It was possible to identify two principal steps in the mechanism: a catastrophic phase inversion followed by a droplet reduction by agitation, the largest size reduction being achieved thanks to the effects of shear and elongation in the static mixer.

An inline process viscosity measurement methodology was developed. This methodology, based on a Poiseuille analogy, allows the evaluation of the rheological behavior of a fluid through flow rate and pressure drop measurements, in real time, during the emulsification process.

Keywords: bitumen emulsions, static mixers, formulation/composition