NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI®

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉMULSIFICATION DE BITUME EN PHASE CONCENTRÉE

JEAN-PHILIPPE GINGRAS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE CHIMIQUE)
SEPTEMBRE 2006

©Jean-Philippe Gingras, 2006.

Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-47719-9
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-47719-9

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉMULSIFICATION DE BITUME EN PHASE CONCENTRÉE

présentée par : GINGRAS Jean-Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. FAVIS Basil D., Ph.D., président

M. TANGUY Philippe A., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. CHAOUKI Jamal, Ph.D., membre

M. MASLIYAH Jacob H., Ph.D., membre

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur Philippe Tanguy, d'avoir su me diriger si habilement afin d'entretenir ma motivation au cours de ces années. Je suis également reconnaissant envers TOTAL, le partenaire industriel de ce projet. Je remercie spécialement Dr Jacques Bousquet de la Direction scientifique de TOTAL qui m'a apporté un soutien et des conseils hautement pertinents. Mes remerciements sont également dirigés vers les ingénieurs de TOTAL impliqués dans le projet. La confraternité entre tous ceux et celles ayant œuvré à l'URPEI au cours de ces années, notamment au laboratoire, s'est avéré un élément motivateur supplémentaire et essentiel. Je pense particulièrement à Stéphane, Robin, Matthieu, Billy, Laurent... Je remercie tout particulièrement Dr Louis Fradette pour ses recommandations et conseils certainement à la hauteur de ceux d'un directeur de recherche.

Les travaux expérimentaux d'envergure poursuivis dans ce projet n'auraient pas pu être menés à bien sans l'apport de l'équipe de techniciens du département de génie chimique, de Terry Murray et de Gaston Henry.

Ce long parcours a été rendu possible par le soutien indéfectible de mes amis et ma famille, mais avant tout de celui d'Anouk, qui a su être présente tout au long de ces années, notamment dans les moments les plus difficiles. Sans toi, j'ignore comment j'aurais pu y arriver. Je suis aussi profondément reconnaissant envers Danielle, Denis et Dominique. Votre appui inconditionnel m'a accompagné tout au long de mes travaux.

Résumé

Matériau solide à température ambiante, le bitume se fluidise par chauffage pour ainsi permettre son utilisation principale, le recouvrement de la chaussée. Il est reconnu que la température de mise en œuvre du bitume peut être réduite de façon significative en émulsifiant le bitume dans l'eau en présence d'un tensioactif approprié. Des émulsions bitume-dans-eau, selon cette technique, peuvent ainsi être intégrées dans l'élaboration de matériaux routiers et la qualité des travaux de pavage devient tributaire des caractéristiques de l'émulsion, qui incluent notamment sa granulométrie dictée par le procédé d'émulsification. Ce procédé s'effectue à des concentrations relativement élevées de la phase dispersée, généralement comprises entre 55 % et 70 %. L'apport énergétique nécessaire à la réduction de la taille des gouttelettes composant la phase dispersée lors du procédé d'émulsification est généré par un outil de mise en émulsion. Or, les phénomènes régissant le procédé d'émulsification du bitume demeurent peu traités dans la littérature. Ceci est particulièrement vrai pour les méthodes permettant de maîtriser le diamètre moyen de la granulométrie sur des géométries de mise en émulsion exploitables à l'échelle industrielle.

L'objectif principal de cette thèse consiste à explorer en détail l'effet des paramètres de procédés d'émulsification de bitume sur la granulométrie et plus précisément, sur le diamètre moyen. De plus, il vise un objectif technique destiné à obtenir des gouttelettes de tailles submicroniques. Ces défis sont relevés par le biais d'une approche expérimentale sur des bancs d'essai.

La première partie de ce travail porte sur l'étude d'un procédé d'émulsification semblable à celui utilisé sur des unités de production industrielle d'émulsions de bitume, dans lesquelles le bitume et la phase aqueuse (mélange d'eau et de tensioactif) sont alimentés en continu à un mélangeur rotor-stator. Ce procédé se caractérise par le déploiement d'une force de dispersion considérable dans un volume réduit au moyen d'agitation mécanique. Pour des vitesses angulaires du rotor comprises entre 3000 et 5000 tr/min, la taille moyenne des gouttelettes oscille entre 5µm et 25µm et recoupe la plage de diamètre moyen jusqu'à maintenant atteint par les équipements industriels. Le passage rapide dans la zone de dispersion du mélangeur rotor-stator limite la possibilité de réduire davantage la taille des gouttelettes. Ce court temps de séjour, favorisant le phénomène de recoalescence, explique fort probablement l'augmentation du diamètre constatée en élevant la concentration en bitume ou en diminuant la viscosité du bitume.

La deuxième partie traite du développement d'un procédé d'émulsification dans un mélangeur coaxial de 10L, au cours duquel la concentration en bitume atteint une teneur supérieure à celle visée pour le recouvrement de la chaussée. Cela permet de tirer profit de la viscosité accrue de l'émulsion en formation pour augmenter le niveau de la contrainte de cisaillement en régime laminaire, sans pour autant faire appel aux taux de cisaillement importants générés par les mélangeurs rotors-stators. Cette émulsion fortement concentrée en phase dispersée ayant l'aspect d'une pâte est ensuite diluée dans le mélangeur coaxial, par l'ajout de l'eau pour ainsi retrouver la plage de

concentration désirée, tout en conservant la granulométrie de l'émulsion fortement concentrée. La déformation imposée par l'agitateur raclant du système coaxial et l'énergie dissipée dans le mélangeur influencent en fait le diamètre moyen de l'émulsion. Les effets significatifs des teneurs en bitume et en tensioactif sur le diamètre révèlent le rôle prépondérant de la composition de l'émulsion. En ajustant la composition avec un ajout graduel de bitume à la phase aqueuse, quelques minutes d'agitation, à une vitesse de l'ordre de 100tr/min, au moyen d'un agitateur raclant de type ancre ou ruban hélicoïdal, sont suffisantes pour produire des émulsions fortement concentrées contenant des gouttelettes submicroniques. Le diamètre moyen minimal atteint selon cette méthode est de 0,4 μm. De plus, des modèles élaborés à partir des paramètres liés à la dynamique du mélange et à la composition de l'émulsion offrent la possibilité de maîtriser le diamètre moyen dans la plage submicronique.

La dernière partie combine un élément-clé de chacune des deux premières : un procédé d'émulsification fonctionnant en mode continu à une concentration fortement élevée en bitume. Contrairement aux phases précédentes, l'apport des forces de dispersion ne repose pas sur l'agitation mécanique, mais sur des mélangeurs statiques de type SMX et hélice. L'énergie dissipée dans les mélangeurs statiques permet de calibrer le diamètre, sans ajustement de paramètres supplémentaires pour une plage étendue de débit d'émulsion et de teneur en bitume. En modifiant la configuration des mélangeurs statiques, par de multiples combinaisons d'éléments de type SMX et hélice, la conservation de l'énergie dissipée ne garantit cependant pas toujours l'obtention d'un

même diamètre. En effet, l'ajout d'éléments SMX supplémentaires à une configuration qui en comprend au minimum 18, afin de dissiper plus d'énergie, ne résulte pas en une réduction du diamètre anticipé. Dans ce cas, nous avons évalué que la puissance dissipée dans les mélangeurs s'avère un choix plus approprié pour contrôler le diamètre. Ce passage d'un paramètre contrôlant à un autre pourrait s'expliquer par l'atteinte des conditions d'équilibre créant une limitation du diamètre moyen à environ 1,7 μm sur le banc d'essai. Ce diamètre est supérieur à celui obtenu en utilisant le mélangeur coaxial et se situe juste à l'extérieur de la plage submicronique visée. L'interprétation proposée d'un tel résultat réside dans un temps de séjour insuffisant combiné à un taux de cisaillement trop élevé.

Abstract

Bitumen is an engineering material mainly used for road surfacing applications. This solid-like product at ambient temperature can be fluidized by heating to be spread on surfaces. This application temperature can be lowered by emulsifying the bitumen in the presence of surfactant. Thus, bitumen-in-water emulsions are employed in a wide variety of road building applications. The paving material quality depends on emulsion characteristics. These characteristics include the droplet size of the dispersed phase which are governed by the emulsification process. For bitumen emulsions, this process is conducted at a relatively high dispersed phase concentration in the emulsion ranging form 55 % to 70 %. The energy required to decrease the droplet size is provided by emulsification equipment. Highly viscous and concentrated oil dispersed in water are distinctive characteristics of bitumen emulsion that have been scarcely studied. This is particularly true for droplet size calibration methods developed on emulsification device which can be used at large scale.

The objective of this thesis is to study the influence of emulsification process parameters on the bitumen droplets sizes, and more specifically on the mean diameter. Also, this work aims for a technical objective related with the production of submicron droplets. These challenges are taken up by an experimental approach on bench-scale units.

The first part of this work is dedicated to the investigation of an emulsification process that followed the practice of the road industry and is characterized by a continuous feeding of the bitumen and the aqueous phase (mixture of water and surfactant) to an in-line rotor-stator mixer. The latter features high levels of dispersion forces in small volume by means of mechanical agitation. For rotational speeds ranging from 3,000 to 5,000 rpm, the average droplet size (d) obtained varied between 5μm and 25μm which corresponds to the range of d reported for large scale production. The short residence time in the dispersing zone of rotor-stator machines limits the possibility to reduce d further more and promotes the re-coalescence. The larger mean droplet size obtained by increasing the bitumen concentration or decreasing the bitumen viscosity can probably be explained by this phenomenon.

The second part focuses on the development of a bitumen emulsification process in a 10L coaxial mixer. The process involves the formation and the mixing of a high-internal-phase-ratio (HIPR) emulsion in which the bitumen mass fraction is higher than the ones targeted for pavement purpose. HIPR emulsification takes advantage of the high effective viscosity of the emulsion in formation and the extended residence time to enable droplet rupturing in laminar flow at low shear rates. This unconventional emulsion with solid-like behavior is diluted by adding water under agitation to attain the desired range of bitumen content while keeping the droplet size reached at HIPR. It was found that the deformation induced by the close-clearance impeller and its energy draw affected d. The significant effect of the bitumen and surfactant weight fraction on

d reveals the key role of the emulsion composition. The adjustment of this last parameter by adding gradually bitumen to an aqueous phase followed by few minutes of agitation at around 100 rpm with an anchor or a helical ribbon as close-clearance impeller is sufficient to yield an average droplet size in the submicron range as low as 0,4μm. Moreover, models based on dynamic mixing parameters and the emulsion composition allow controlling d in the submicron range.

The last part combines key aspect of each of the previous phases: an emulsification process operated in continuous mode at HIPR. In opposition with the previous parts, the energy input does not rely on mechanical agitation, but on static mixers of helical and SMX type. The energy dissipated in the static mixer allows calibrating d without any other parameters adjustments for extended ranges of emulsion flowrate and bitumen weight fraction. If the static mixers configuration is modified by adding, removing or changing the position of helical or SMX mixers, the strategy of keeping the energy at a constant level cannot guarantee a similar d. The addition of SMX mixers to a configuration that already contains at least 18 SMX elements in order to dissipate more energy (at a constant flowrate) does not provide the droplet size reduction anticipated from configurations with less SMX mixer. In this case, the power dissipated is more appropriate to control d. This transition of governing factors can be explained by the fact that the equilibrium state is reached in the configurations. These equilibrium conditions have induced a limitation of the droplet size reduction. The minimum d obtained (1.7μm) is larger than those produced on the coaxial mixer and is

excluded of the targeted submicron range. This result is explained by the shortage of the residence time in the dispersing zone and the high shear rate.

Table des matières

Remerciements ..... **iv**

Résumé ..... **v**

Abstract ..... **ix**

Table des matières ..... **xiii**

Liste des annexes ..... **xvii**

Liste des figures ..... **xviii**

Liste des sigles et abréviations ..... **xxiv**

Liste des tableaux ..... **xxxvii**

Chapitre 1 Introduction **1**

1.1 Bitume 1

1.2 Émulsions 2

1.3 Tensioactif 4

1.4 Émulsion de bitume et matériaux routiers 6

1.5 Objectif général 13

Chapitre 2 Revue de littérature **14**

2.1 Prédiction de la granulométrie 14

2.1.1 Principe de rupture de gouttelettes dans une phase liquide 15

2.1.1.1 Régime turbulent 16

2.1.1.2 Régime laminaire 21

2.1.2 Coalescence en écoulement 41

2.1.2.1 Prédiction du diamètre moyen 45

2.1.2.2 Prédiction de la distribution de gouttelettes 46
2.1.3 Application à des procédés d'émulsification 49
2.1.3.1 Appareillage d'émulsification et mode de production 49
2.1.3.2 Identification du régime d'écoulement 65
2.1.3.3 Modèles de prédiction de la granulométrie 71
2.2 Émulsions fortement concentrées en phase dispersée 87
2.2.1 Formation, structure et rhéologie 87
2.2.2 Émulsification en écoulement cisaillant 95
2.2.3 Inversion de phases 100
2.2.4 Émulsification sur des instruments de mélange 105
2.3 Émulsification de bitume 112
2.4 Bilan des travaux et objectifs spécifiques 114
Chapitre 3 Organisation générale de la thèse 117
Chapitre 4 Article 1 : Effect of process parameters on bitumen emulsions 122
4.1 Abstract 122
4.2 Keywords 123
4.3 Introduction 123
4.4 Experimental setup 128
4.5 Emulsions formulations 129
4.6 Results 130
4.7 Discussion 134

4.7.1 Effect of the rotor speed (RS) 134

4.7.2 Effect of dispersed phase viscosity 138

4.7.3 Effect of the bitumen content (or dispersed phase content) 138

4.8 Droplet size prediction model 139

4.9 Conclusion 141

4.10 Nomenclature 142

4.11 References 144

Chapitre 5 Article 2 : Concentrated bitumen-in-water emulsification in coaxial mixers 148

5.1 Abstract 148

5.2 Keywords 149

5.3 Introduction 149

5.4 Experimental setup 154

5.5 Process development 157

5.6 Results 160

5.6.1 Towards a prediction model of the average droplet size 166

5.7 Conclusion 172

5.8 Acknowledgements 173

5.9 Nomenclature 173

5.10 Literature cited 176

Chapitre 6 Article 3 : Inline bitumen emulsification using static mixers 181

6.1 Abstract 181
6.2 Keywords 182
6.3 Introduction 182
6.4 Methodology 189
6.5 Results 193
6.5.1 Average droplet size modeling 200
6.6 Conclusion 210
6.7 Acknowledgments 211
6.8 Nomenclature 211
6.9 Literature cited 214
Chapitre 7 Aspects méthodologiques complémentaires 218
Chapitre 8 Discussion générale 225
Chapitre 9 Conclusion et recommandations 232
Liste des références 236
Annexes 252

Liste des annexes

Annexe 1 Caractérisation de l'écoulement laminaire 252

Annexe 2 Brevet 254

Annexe 3 Méthode d'estimation des éléments du tableau 7.1 295

Annexe 4 Spectroscopie de diffraction laser : principe de fonctionnement du Mastersizer S 297

Liste des figures

figure 1.1 Différentes classes de tensioactifs a) anioniques b) cationiques c) amphotères d) non-ioniques. 4

figure 1.2 Représentation schématique de la répartition du tensioactif pour une émulsion H/E. 5

figure 1.3 Trois caractéristiques-clés des émulsions de bitume 9

figure 1.4 Contexte général de l'ajustement des caractéristiques-clés d'une émulsion de bitume. 10

figure 2.1 Courbes de Grace permettant de déterminer Ca_{cr} en écoulement cisaillant et élongationnel (Grace 1982) 24

figure 2.2 Déformation caractéristique d'une gouttelette en cisaillement simple par rapport à la courbe de Grace. 28

figure 2.3 Représentation schématique du mécanisme de rupture binaire (à gauche) et capillaire (à droite) 29

figure 2.4 Représentation de deux protocoles de cisaillement exécutés par Grace (1982). 33

figure 2.5 Mécanisme de rupture d'une gouttelette en présence de surfactant pour p=0.01 (Janssen et al. 1994). 34

figure 2.6 Catégorisation des procédés d'émulsification selon la technique d'émulsification et le mode de production. 50

figure 2.7 Mobiles d'agitation classiques à haute vitesse A) turbine Rushton B) Hélice marine C) turbine à pales inclinées. 52

figure 2.8 Mobiles d'agitation classiques à basse vitesse (a) Ancre (b) ruban hélicoïdal. 53

figure 2.9 Représentation schématique de combinaisons de mobiles classiques de type (a) coaxial (b) multiple (c) arbre double..... 56

figure 2.10 Géométrie typique d'un mélangeur rotor-stator. 57

figure 2.11 Représentation schématique d'une rangée d'un mélangeur rotor-stator dentelé. 59

figure 2.12 Représentation schématique d'un moulin à colloïdes tronconique. 60

figure 2.13 Représentation schématique d'un mélangeur de type Branbury 81

figure 2.14 Courbe maîtresse obtenue par Grace (1982) en fonction de la perte de charge et de l'énergie dissipée dans les mélangeurs..... 86

figure 2.15 Paire de gouttelettes déformées par des forces colloïdales. 88

figure 2.16 Énergie d'interaction entre deux gouttelettes en fonction de l'épaisseur du film. 88

figure 2.17 Représentation schématique a) de la barrière stérique formée par les molécules de tensioactif b) d'une gouttelette de forme polyédrique incluse dans une émulsion concentrée. 90

figure 2.18 Module de conservation élastique pour une émulsion concentrée à une fréquence de 1 rad/s (Mason et al. 1995). 92

figure 2.19 Effet de la fraction volumique de la phase dispersée (φ) sur le diamètre moyen obtenu sur une géométrie Couette (Mason et Bibette 1997). 96

figure 2.20 Effet du rapport de viscosité modifié sur le diamètre moyen volumique d'une émulsion concentrée obtenue sur une géométrie Couette (Mason et Bibette 1997)..... 99

figure 2.21 Effet du rapport de concentration de tensioactif (y_T) dans la phase continue sur le diamètre moyen volumique d'une émulsion concentrée obtenue sur une géométrie Couette (Mason et Bibette 1997). 100

figure 2.22 Configuration typique d'un diagramme d'inversion de phases formulation-composition (Salaget et al. 1983)..... 101

figure 2.23 Diagramme d'inversion de phases composition - formulation – concentration en tensioactif (Salager et al. 2000). 103

figure 3.1 Banc d'essai 1..... 118

figure 3.2 Banc d'essai 2..... 118

figure 3.3 Banc d'essai 3..... 119

Figure 4.1 Process flow diagram of the emulsification rig..... 128

Figure 4.2 Effect of emulsification temperature on droplet size for 160/220 and 10/20 bitumen. The grade of bitumen emulsified for the circle lozenge is 10/20. BC: Bitumen concentration or

dispersed phase content, EFR: Emulsion flow rate and RS: Rotor speed..... 130

Figure 4.3 Effect of emulsification temperature on droplet size for 160/220 and 10/20 bitumen. The grade of bitumen emulsified for the circle lozenge is 10/20. BC: Bitumen concentration or dispersed phase content, EFR: Emulsion flow rate and RS: Rotor speed..... 131

Figure 4.4 Effect of emulsion flow rate on the drop size for 160/220 grade bitumen. BC: Bitumen concentration or dispersed phase content, ET: Emulsification temperature, EFR: Emulsion flow rate, DPV: Dispersed phase viscosity and RS: Rotor speed. 132

Figure 4.5 Effect of surfactant concentration and dispersed phase content on droplet size for 160/220 bitumen grade. SC: Surfactant concentration, BC: Bitumen concentration or dispersed phase content, EFR: Emulsion flow rate and RS: Rotation speed of the rotor. 133

Figure 4.6 Observed droplet size vs. Predicted predicted droplet size for correlation eq. (115). 141

Figure 5.1 Bench-scale unit process flow diagram..... 156

Figure 5.2 Schematic representation of the 3-arms anchor. 156

Figure 5.3 Schematic representation of the double helical ribbon. 157

Figure 5.4 Schematization of the preparation method on a ternary diagram. 158

Figure 5.5 List of process parameters (PPs). 161

Figure 5.6 d_{med} evolution during step II for two anchor speed. 162

Figure 5.7 Combined effect of the close-clearance impeller speed and agitation time during step II. 162

Figure 5.8 Effect of PBT turbine rotational speed on d_{med}. 164

Figure 5.9 Predicted median diameter by the combination of eqs. (120) and (121) for y_S=0.3. 168

Figure 6.1 Schematic representation of the bench-scale unit 190

Figure 6.2 Mixing cells configurations investigated. 194

Figure 6.3 Influence of the energy dissipated (E) on d_{med} for 10 mixing cells configurations (fitting curve on MCC G). 195

Figure 6.4 Influence of the power dissipated (P) on d_{med} for 10 mixing cells configurations (fitting curve on MCC G). 197

Figure 6.5 Influence of the energy dissipated (E) on the polydispersity for 10 mixing cells configurations (fitting curve on MCC G). 198

Figure 6.6 Influence of the power (P) on the polydispersity for 10 mixing cells configurations (fitting curve on MCC G). 198

Figure 6.7 Strategy for the identification of the key factors affecting the median droplet size 200

Figure 6.8 d_{med} prediction by eq. (149) for the mixing cells configuration A to J for the a) energy b) specific energy c) power d) specific power e) shear rate f) deformation as governing factors..... 205

figure 7.1 Protocole de dilution de l'émulsion et mesure de la granulométrie au moyen du Mastersizer S..... 220

figure 7.2 Distrubution de taille de gouttelettes typique fournit par le Mastersizer S..... 222

figure 7.3 Délais classiques et maximaux du protocole de dilution assurant une mesure adéquate..... 224

figure 8.1 Représentation schématique de l'évolution de Ca et p selon le procédé développé sur un mélangeur coaxial..... 229

Liste des sigles et abréviations

La liste est divisée en quatre parties (A à D). La liste A est valide pour l'ensemble de la thèse à l'exception des chapitres 4 à 6 pour lesquels une liste est fournie pour chacun de ceux-ci.

Liste A (Chapitres 1 à 3 et 7 à 9)

$a_1, a_2, \ldots, a_5$	Exposant des modèles de type puissance (-)
d	Diamètre moyen (m)
d_{32}	Diamètre moyen surfacique (m)
d_{43}	Diamètre moyen volumique (m)
d_{med}	Diamètre médian volumique (m)
e	Probabilité de rupture ou coalescence (-)
é	Largeur des fentes d'un rotor-stator (m)
f	Facteur de friction (-)
g	Entrefer (m)
h	Épaisseur du film entre deux gouttelettes (m)
k	Constante de Boltzmann (-)
k_s	Constante de cisaillement (-)
l	Dimension caractéristique (m)
m	Déformation de la gouttelette (-)
n	Indice de rhéofluidifiance (-)
n_{fentes}	Nombre de fentes dans un rotor-stator (-)
n_g	Nombre de gouttelettes (-)

p	Rapport de viscosité (-)
q	Taux de croissance de l'instabilité (s^{-1})
r	Rayon de gouttelette
t	Temps (s)
t_R	Temps de séjour (s)
u	Vitesse du fluide (ms^{-1})
v	Vitesse caractéristique (ms^{-1})
x	Fraction massique dans l'émulsion (-)
y	Fraction massique dans la phase continue (-)
z	Taille des tourbillons (m)
A	Aire interfacial (m^2)
B	Axe secondaire d'une gouttelette déformée (m)
C	Fréquence de collision ($s^{-1}m^{-3}$)
$C_1, C_2, \ldots, C_{28}$	Constantes (-)
Ca	Nombre capillaire (-)
D	Diamètre d'outil d'agitation (m)
E	Énergie (J)
Ê	Énergie spécifique (Jm^{-3})
F	Diamètre du filament cylindrique (m)
G	Module élastique (Pa)
G'	Module de conservation (Pa)
G''	Module de perte (Pa)

G_f	Énergie libre de formation (J)
K	Consistance du fluide (Pa s^n)
K_P	Constante en régime laminaire (-)
L	Axe principal d'une gouttelette déformée (m)
$\hat{L}$	Longueur de mélangeurs statiques (m)
M	Masse d'émulsion (kg)
N	Vitesse angulaire (s^{-1})
Ne	Nombre de Newton (-)
N_P	Nombre de puissance (-)
N_Q	Nombre de pompage (-)
N_{sh}	Nombre de cisaillement dans un rotor-stator (-)
P	Puissance (W)
$\hat{P}$	Pression (Pa)
Re	Nombre de Reynolds (-)
Q	Débit (m^3s^{-1})
T	Température (K)
V	Volume (m^3)
Vi	Nombre de viscosité (-)
V_{tip}	Vitesse en bout de pale (ms^{-1})
We	Nombre de Weber (-)
α	
α	Amplitude des distorsions d'un filament (m)

λ	Longueur d'onde d'un filament déformée (m)
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement (s^{-1})
η	Dimension caractéristique de Kolmogorov (m)
μ	Viscosité (Pa s)
ρ	Masse volumique (kgm^{-3})
ς	Fraction de vide (-)
σ	Tension interfaciale (Nm^{-1})
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
τ_y	Contrainte-seuil (Pa)
φ	Concentration de la phase dispersée (-)
χ	Nombre d'onde (-)
Π	Taux (s^{-1})
ε	Puissance spécifique (Wm^{-3})
$\dot{\varepsilon}$	Taux d'élongation (s^{-1})

Indice

0	initial
ag	Agitateur
b	Rupture
coal	Coalescence
col	Collision
cr	critique

d	phase dispersée
def	Gouttelette déformée
dr	Drainage
e	émulsion
eff	effective
g	Gouttelette
inv	Inversion
iv	Invariable
opt	Optimum
p	Plateau
r	Réservoir
t	Régime turbulent
v	Régime laminaire
max	Maximum
B	Bitume
MS	Mélangeur statique
RS	Rotor-stator
T	Tensioactif

Abréviations

CMC	Concentration micellaire critique
e/H/E	Eau-dans-huile-dans-eau

E/H	Eau-dans-huile
h/E/H	Huile-dans-eau-dans-huile
H/E	huile-dans-eau
L/L	liquide-liquide
S/L	solide-liquide

Liste B (Chapitres 4)

a	Size of stator slots (m)
Ca	Capillary Number
$C_1, C_2, \ldots, C_{10}$	Constants (-)
d	Droplet diameter (m)
d_{32}	Sauter diameter (μm)
D	Impeller (or rotor) diameter (m)
E_V	Energy density (J/m^3)
K	Consistancy of the fluid ($Pa\ s^n$)
K_P	Power Number in laminar flow
n	Pseudo-plastic index (-)
N	Impeller (or rotor) rotation speed (s^{-1})
p	Viscosity ratio (-)
P	Power (W)
Q	Flow rate (m^3/s)
t_R	Residence time (s)

V	Volume (m^3)

Greek letters

$\dot{\gamma}$	Shear rate (s^{-1})
ε	Power density (W/m^3)
θ	Difference ot temperature between the asphalt and aqueous phase tank (^oC)
μ	Viscosity (Pa s)
ρ	Mass density (kg/m^3)
σ	Interfacial Tension (N/m)
ϕ	Dispersed phase content (wt%)

Subscripts

c	Continuous phase
cr	critical
d	Dispersed phase
eff	Effective
EM	Emulsification machine
max	Maximum

Liste C (Chapitres 5)

Latin symbols

C	Constant (-)

d	(average) droplet size (m)
d_{med}	Median volume diameter (μm)
d_{32}	Surface weighted mean diameter (μm)
D	Impeller diameter (m)
E	Energy (J)
É	Specific energy (J/kg^3)
K	Efficiency constant (-)
M	Mass of emulsion (kg)
N	agitator angular speed (1/s)
Q	Bitumen flowrate (kg/s)
t:	Time (s)
T	Temperature (^oC)
U	Uniformity (-)
x	Mass fraction in the emulsion(kg/kg)
y	Mass fraction in the soap (kg/kg)

Subscript

a	3-arms anchor
ag	agitation
B	Bitumen
c	Continuous phase
cc	close-clearance
d	Dispersed phase

eff	effective
max	maximum
opt	optimum
PBT	Pitch-blade turbine
S	Surfactant
W	Water

Superscripts

I	Step I of the preparation method
II	Step II of the preparation method

Greek symbols

$\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_8$	Regression coefficients
γ	Deformation (-)
$\dot{\gamma}$	Shear rate (1/s)
γ_{corr}	Composition-corrected deformation (-)
ε	Power dissipation (W/m^3)
ρ	Mass density (kg/m^3)
μ	Viscosity (Pa s)
φ	Dispersed phase volume fraction (-)
ζ	Efficiency-deformation correction factor (-)
Π	Tank diameter (m)

Abbreviations

45SCR	45° bottom scraper

CCD	Close-clearance impeller rotation direction
CCW	Counterclockwise
CL	Confidence limit
CW	Clockwise
DSD	Droplet size distribution
HIPR	High internal phase ratio
PP	Process parameters
rpm	Revolutions per minute
TD	Turbine rotation direction

Dimensionless numbers

Gap	$Gap = \frac{D}{\Pi}$
Capillary	$Ca = \frac{\mu_c \dot{\gamma} d}{2\sigma}$
Viscosity ratio	$p = \frac{\mu_d}{\mu_c}$
Power Number	$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$

Liste D (Chapitres 6)

E	Energy draw (J)
$\hat{E}$	Specific energy (J/m^3)
t_R	Residence time (s)

Q	Flowrate (m^3/s)
d	Droplet diameter (m)
$C_1, C_2, \ldots, C_{11}$	Constants (-)
d_{43}	Mean volum-weighted diameter (m)
d_{32}	Mean surface-weighted diameter (m)
y	Soap weight fraction (kg/kg)
d_{med}	Median volume diameter (m)
Δp	Pressure drop (Pa)
p	Pressure (Pa)
P	Power draw (W)
L	Overall static mixer length (m)
D	Conduit diameter (m)
f	Fanning friction factor with inserts (-)
V	Fluid velocity (m/s)
N	Number of static mixer elements (-)
x	Weight fraction in the emulsion (kg/kg)
T	Temperature (^oC)
k_s	Shear rate constant (-)

Greek symbols

ε	Specific power (W/m^3)
φ	Dispersed phase volume fraction (-)
$\dot{\gamma}$	Shear rate (s^{-1})

γ	Deformation (-)
μ	Viscosity (Pa s)
σ	Interfacial tension (N/m)
$\beta_0, \beta_1, \beta_2$	Regression coefficients
τ	shear stress (Pa)
η	Viscosity ratio (-)

Subscripts

eff	Effective
e	emulsion
B	Bitumen
S	surfactant
H	Helical
corr	Corrected by the dispersed phase content

Superscripts

a,b	Log-log slope

Abbreviation

H	Helical
MCC	Mixing cells configuration
GF	Governing factor
DSD	Droplet size distribution

Dimensionless number

Re	Reynold number $= \frac{\rho VD}{\mu}$
K_P	Constant $= \text{Re} \times 2f$

Liste des tableaux

tableau 1.1 Consommation d'émulsion de bitume par pays et par habitant (Le Corroler 2000) 8

tableau 2.1 Forces impliquées dans la dispersion liquide-liquide et l'émulsification 15

tableau 2.2 Liste des neuf conditions de rupture contrôlées employées par Taylor (1932, 1934) 25

tableau 2.3 Comparaison de la rupture en condition supercritique et critique en écoulement cisaillant homogène pour p=0.1 26

tableau 2.4 Paramètres adimensionnels reliés aux mobiles d'agitation classiques en cuve 54

tableau 2.5 Paramètres adimensionnels du tableau 2.4 pour divers types de mobiles d'agitation classiques 54

tableau 2.6 Paramètres adimensionnels du tableau 2.4 pour un mobile de type rotor-stator 58

tableau 2.7 Paramètres adimensionnels pour différents types de mélangeur statique 64

tableau 2.8 Paramètres d'émulsification étudiés par Grace (1982) et Fradette et al. (2006) en régime laminaire 84

tableau 2.9 Description générale des procédés d'émulsification en phase concentrée 107

tableau 3.1 Liens entre les objectifs spécifiques, les chapitres et les articles intégrés dans le corps du travail. 117

tableau 3.2 Caractéristiques générales des bancs d'essai et résultats généraux. 120

Table 4.1 Process parameters investigated. 129

Table 4.2 Slope values for experimental runs in Fig. 4.2 and predicted by turbulent flow models 135

Table 4.3 Values of b in eq. (110) for the experimental runs in Fig. 4.2. 136

Table 4.4 Process parameter ranges and correlation coefficients for the application of eq. (115). 140

Table 5.1 Weight fraction of bitumen emulsion components investigated 155

Table 5.2 PPs setting for the results presented in Figs. 5.6 and 5.7. 163

Table 5.3 Influence of x_B^{II} on d_{med} for high bitumen weight fraction at constant initial surfactant concentration in the continuous phase. 165

Table 5.4 Regression summary of eq. (128) 170

Table 5.5 Regression summary of eq. (129). 172

Table 6.1 Emulsion composition ranges investigated. 189

Table 6.2 Range or levels of experimental parameters investigated 193

Table 6.3 Effect of the bitumen type, y_S and T_B for Q_e=200kg/h, x_B=0.9 and the reference MCC. 199

Table 6.4 Governing factors candidates, calculations method for static mixers and ranges investigated in this work. 201

Table 6.5 Key results of the covariance model of eq. (149)..... 204

Table 6.6 Log-log slopes for scaling relation between the average droplet size and the energy or specific energy found in the literature and in this work. 206

Table 6.7 "Capture matrix" of the bitumen type, y_S and T_B for three governing factors candidates. 209

tableau 7.1 Mesures entreprises pour tester la fiabilité du protocole de dilution 223

tableau 8.1 Paramètres-clés des expérimentations conduites aux chapitres 4 à 6 sur les bancs d'essai..... 226

Chapitre 1 Introduction

1.1 Bitume

La structure exacte du bitume, majoritairement composée de carbone, n'est pas établie avec précision. Néanmoins, les spécialistes s'entendent sur la présence de systèmes moléculaires complexes composés d'aromatiques polycondensés et d'hétéroaromatiques possédant des groupements méthyles ainsi que de longues chaînes d'alcanes hydrocarbonés. Ces dernières sont attachées et entourées de composés de masses moléculaires inférieures. Le bitume est donc majoritairement composé de carbone (80% à 85%) et d'hydrogène (7.8% à 8.3%). Il contient également du soufre (1 à 6%), de l'oxygène (2 à 5%) et de l'azote (1.5%) ainsi que de très faibles quantités de vanadium, nickel et fer. Sa structure s'apparente aussi à celle d'une dispersion colloïdale dans laquelle les asphaltènes composent la phase dispersée et les maltènes, la phase continue. De façon générale, le bitume est une huile extra lourde caractérisée par un faible rapport hydrogène — carbone. Plus ce dernier est élevé, plus le bitume est mou. Le bitume est généralement obtenu par une série d'opérations successives de distillation du pétrole brut. On en retrouve également à l'état naturel, principalement dans les sables.

Le bitume est utilisé comme produit de recouvrement des surfaces depuis des milliers d'années. L'avènement en masse de l'automobile au cours du 20e siècle a engendré

une croissance fulgurante de sa production (comme résidu de distillation du procédé de fabrication d'essence) et de son utilisation pour des applications routières. Lors de la construction de matériaux routiers, il est le plus souvent utilisé à titre de liant pour les granulats.

Les bitumes peuvent être caractérisés par plusieurs méthodes : viscosité, pénétrabilité, etc. Dans l'industrie routière, les bitumes sont généralement classés en termes de leur pénétrabilité à l'aiguille. Cette dernière est déterminée avec un appareillage relativement simple et dans un court délai, de manière reproductible sans avoir besoin de chauffer le produit à des températures élevées. Le grade d'un bitume est établi par la pénétrabilité. Un bitume visqueux aura une faible pénétrabilité.

1.2 Émulsions

Une émulsion est une dispersion de fluides immiscibles stabilisée par un ou plusieurs tensioactifs. Les émulsions (simples) comportent deux phases immiscibles : huile (H) et eau (E). Deux types d'émulsion sont alors possibles, soient huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H). Pour une émulsion H/E, la phase H est appelée dispersée ou interne et la phase E, continue ou externe. La phase dispersée est sous forme de gouttelettes qui ont typiquement des diamètres compris entre 0.1μm et 100 μm. Il existe également des émulsions dites multiples dont la phase interne contient aussi des gouttelettes. On se retrouve alors avec des émulsions du type e/H/E ou h/E/H.

Le processus d'émulsification n'est généralement pas un phénomène spontané. Sur le plan thermodynamique, cela signifie que l'énergie libre de formation (ΔG_f) est positive et s'exprime par :

$$\Delta G_f \approx \sigma \Delta A \qquad (1)$$

L'augmentation de l'aire interfaciale (A) par la diminution de la taille des gouttelettes nécessite donc un apport énergétique supplémentaire selon l'équation (1). En fait, l'énergie à appliquer lors d'un procédé d'émulsification est supérieure à la valeur prédite par l'équation (1). Une grande partie doit être générée afin de contrer les forces qui s'opposent aux déformations des gouttelettes. Cette pression interne, appelée pression de Laplace, dépend également de la tension interfaciale et correspond à l'équation de Young-Laplace :

$$\Delta \hat{P}_{Laplace} = 2\sigma(1/L + 1/B) \qquad (2)$$

Pour une gouttelette sphérique de rayon r, L=B=d, on a donc :

$$\Delta \hat{P}_{Laplace} = \frac{2\sigma}{r} \qquad (3)$$

Plus les gouttelettes sont petites, plus la pression de Laplace à combler est élevée et, par conséquent, l'énergie nécessaire pour rompre ces gouttelettes est élevée. Pour diminuer cet apport d'énergie externe, la tension interfaciale (σ) peut être abaissée. Pour ce faire, une autre substance, le tensioactif (ou émulsifiant) est introduit dans l'émulsion.

1.3 Tensioactif

Un tensioactif est une molécule qui, même à faible concentration, agit à une interface en abaissant la tension interfaciale. Les tensioactifs sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils possèdent deux parties : hydrophobe et hydrophile. Les groupements donnant naissance au caractère hydrophobe sont des amines, alcools, etc., tandis que la partie lipophile est constituée de longues chaînes carbonées. La figure 1.1 représente schématiquement des molécules de tensioactif selon 4 groupes.

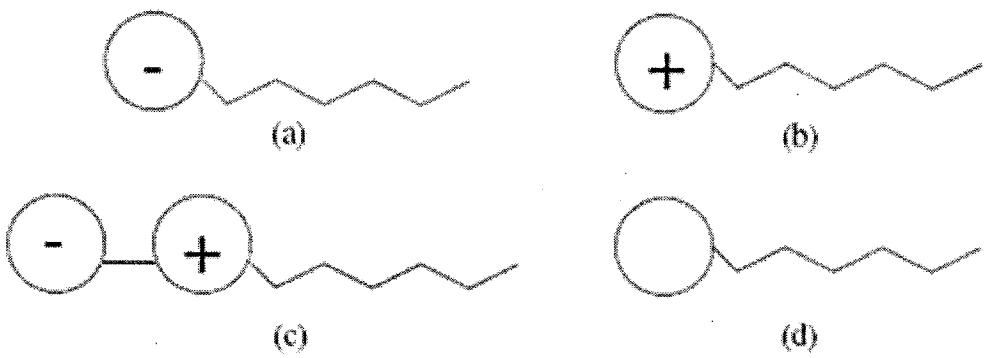


figure 1.1 **Différentes classes de tensioactifs a) anioniques b) cationiques c) amphotères d) non-ioniques.**

Les tensioactifs sont donc classés en fonction de la polarité de la partie hydrophile ou de la tête. La classe du tensioactif est aussi utilisée pour nommer l'émulsion. Ainsi, une émulsion contenant un tensioactif cationique est appelée émulsion cationique.

Lors de la formation d'une émulsion, le tensioactif s'adsorbe graduellement en surface de la phase dispersée afin de minimiser l'énergie libre. À partir d'une concentration critique, appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules se regroupent également sous forme de micelles. La figure 1.2 montre comment se positionnent les molécules de tensioactifs pour une émulsion H/E.

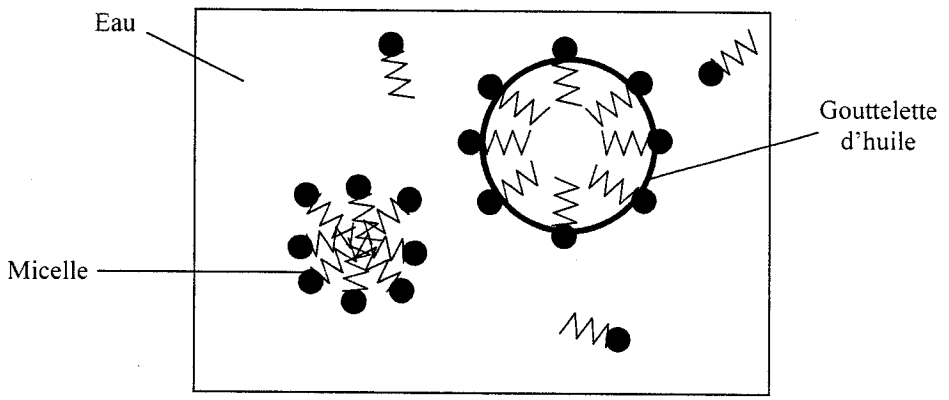


figure 1.2 **Représentation schématique de la répartition du tensioactif pour une émulsion H/E.**

La quantité de tensioactif ajoutée influence de façon importante la tension interfaciale. La tension interfaciale diminue avec l'augmentation de la concentration de tensioactif jusqu'à ce que la CMC soit atteinte. Lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC, la tension interfaciale demeure inchangée à la suite de l'ajout de tensioactif. La mesure de la tension interfaciale entre deux liquides peut donc être utilisée pour déterminer la CMC.

Sans considération d'ordre économique ou environnemental, le choix de l'émulsifiant s'effectue d'abord en fonction du type d'émulsion désiré. Si une émulsion H/E est recherchée, il faut choisir un tensioactif dont le caractère hydrophile est dominant. En d'autres termes, sa compatibilité avec la phase continue doit être supérieure à celle avec la phase dispersée. Afin d'anticiper le type d'émulsion en présence d'un tensioactif donné, des systèmes de classification plus ou moins sophistiqués ont été développés. Le plus connu est sûrement l'échelle HLB (« hydrophilic-lipophilic balance ») qui prend uniquement en compte la composition du tensioactif. D'autres échelles (« hydrophilic-lipophilic difference ») ne font pas uniquement intervenir des paramètres liés au tensioactif. Par exemple, HLD prend en compte la température, la salinité, la composition de la phase huile en plus des caractéristiques du tensioactif (Salager et al. 1983).

Le choix du tensioactif est donc d'une importance capitale. En plus de réduire l'énergie requise pour former des gouttelettes en abaissant la tension interfaciale et dicter le type d'émulsion obtenu, il permet d'assurer une stabilisation accrue de l'émulsion sur une échelle de temps importante.

1.4 Émulsion de bitume et matériaux routiers

Le processus classique de revêtement de surface avec du bitume consiste à fluidiser le bitume par chauffage et l'épandre sur la surface désirée. Pour la fabrication de la couche de roulement d'une route, le bitume chaud est mélangé à des granulats sur le

site d'épandage. Cette opération nécessite une machinerie imposante, provoque des émissions de composés organiques volatils (COV) et compromet la sécurité des travailleurs par la manipulation de produits à haute température. Pour contourner ces difficultés, le bitume était parfois mélangé avec des hydrocarbures légers (soluble dans le bitume) comme le kérosène ou le naphta. Le mélange ainsi obtenu avait donc une viscosité suffisamment faible et ne nécessitait pas de chauffage intensif du bitume préalablement au malaxage avec les granulats. La séparation du bitume et de l'hydrocarbure léger s'effectuait par évaporation de ce dernier sur le site d'épandage. Dès les années 1970, les normes environnementales ont été resserrées et l'émission de solvant a été fortement limitée. Cette technique est relativement peu courante aujourd'hui. L'utilisation de bitume émulsifié dans l'eau s'est donc avérée un choix logique en comparaison avec le bitume chaud ou de celui-ci avec des solvants en se basant sur des critères environnementaux, de consommation d'énergie et de sécurité des travailleurs.

La couche de roulement peut également être fabriquée au moyen d'une émulsion par une opération d'enrobage à froid. Le terme enrobage fait ici référence au malaxage entre le bitume (émulsifié ou non) et les granulats. L'enrobage des granulats à partir du bitume émulsifié dans l'eau peut s'effectuer à basse température, et est donc appelé « enrobé à froid ». D'ailleurs, toutes les techniques d'emploi des émulsions de bitume sont dites à froid.

Le procédé de fabrication des émulsions de bitume a été breveté pour la première fois en 1922 par le chimiste britannique MacKay. Ce dernier avait fait usage d'un tensioactif anionique. Presque 30 ans se sont écoulés avant la mise au point des émulsions de bitume cationiques par ESSO en France. L'usage intensif des émulsions de bitume sur les routes s'est amorcé vers la fin des années 1970 en Europe (Le Corroler 2000). Comme l'indique le tableau 2, les États-unis étaient les plus importants consommateurs d'émulsion de bitume en 1996.

tableau 1.1 **Consommation d'émulsion de bitume par pays et par habitant (Le Corroler 2000)**

Pays	Consommation (tonnes)	Consommation par habitant (kg)
États-Unis	2 300 000	9
France	1 010 000	17
Mexique	515 000	6
Brésil	400 000	3
Espagne	350 000	9
Japon	316 000	3
Thaïlande	300 000	5
Royaume-Uni	160 000	3
Allemagne	130 000	2
Italie	100 000	2

Bien que la recherche sur les émulsions de bitume se concentrent en Europe et aux États-Unis, le tableau 2 démontre que son utilisation est étendue aux autres continents. Une croissance importante de la consommation peut être anticipée dans les pays dont l'industrialisation est imminente ou en plein essor comme la Chine et les pays de l'Europe de l'Est. Les techniques d'épandage des émulsions de bitume sont variées et incluent notamment l'enrobage à froid décrit sommairement ci-dessus.

En 1996, les enrobés à froid occupaient seulement 5% des utilisations des émulsions de bitume (Le Corroler 2000). Par contre, les progrès techniques réalisés au cours des dernières années et le resserrement des règles environnementales et de sécurité révèlent un potentiel économique important à cette technique d'emploi au cours des prochaines décennies. Cette technique exige cependant le développement d'émulsions suffisamment stables pour être entreposées jusqu'à l'enrobage et suffisamment instable pour se briser facilement lors du mélange avec les granulats pour maximiser la qualité de l'enrobage. De plus, la viscosité de l'émulsion doit être ajustée de manière à faciliter sa manutention ainsi que le mélange avec les granulats. Il faut donc trouver un compromis entre ces trois caractéristiques-clés de l'émulsion illustrées à la figure 1.3.

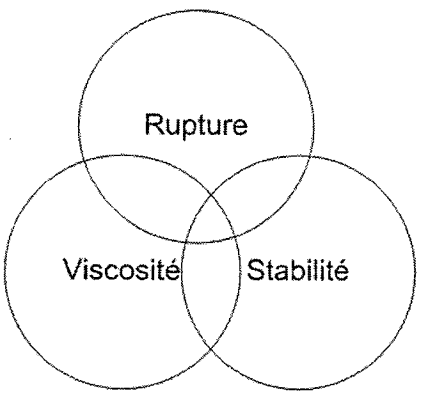


figure 1.3 **Trois caractéristiques-clés des émulsions de bitume.**

Ces caractéristiques dépendent de la formulation, la composition et la granulométrie de l'émulsion. La formulation consiste à sélectionner le tensioactif approprié selon la nature du bitume à émulsifier. La composition est reliée aux concentrations en bitume,

eau et tensioactif. La granulométrie se rapporte à la taille des gouttelettes de bitume suspendues dans l'eau.

La mise en place de matériaux routiers par enrobage à froid est divisée en 5 étapes : fabrication, stockage, enrobage, épandage et compactage. Dans un contexte plus général, 3 étapes marquent l'utilisation d'une émulsion de bitume : fabrication, stockage – transport et l'enduction. Tel qu'il sera énoncé ci-dessous, l'objectif général de ce travail est lié uniquement à l'étape de fabrication. La figure 1.4 situe l'étape de fabrication par rapport aux caractéristiques-clés évoquées à la figure 1.3 et met l'emphase sur le lien étroit entre le procédé de fabrication et la taille des gouttelettes.

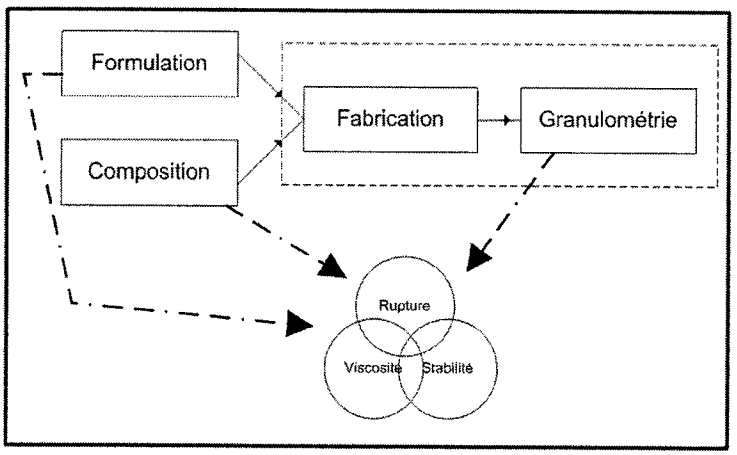


figure 1.4 **Contexte général de l'ajustement des caractéristiques-clés d'une émulsion de bitume.**

Pour les émulsions de bitume, les plages de concentrations typiques permettant l'ajustement des caractéristiques-clés sont de 55% et 70% pour le bitume ainsi que 0,25% et 2,5% pour le tensioactif. De plus, une large gamme de tensioactifs a été

développée depuis plusieurs années pour répondre aux diverses applications des émulsions de bitume. Dans ce contexte, la maîtrise de la granulométrie devient un outil essentiel pour ajuster ces caractéristiques de l'émulsion pour une application donnée.

La granulométrie dépend évidemment des paramètres de procédés. Parmi ceux-ci, plusieurs découlent de l'instrument de mise en émulsion. Les quantités importantes de produits requis par l'industrie routière ont rapidement orienté les producteurs d'émulsion de bitume vers des procédés fonctionnant en mode continu. Les instruments de type rotor-stator ou moulin à colloïdes en ligne ont rapidement fait leur apparition sur les unités de production. Ils procurent l'avantage d'occuper peu d'espace et de s'affranchir des zones ségrégées présentes dans le cas des opérations de mélange en cuve. L'énergie nécessaire à la rupture est transmise au fluide par l'action d'une pièce rotative qui force le passage de celui-ci par des chicanes et des entrefers. Une panoplie de géométries a donc été développée pour les rotors-stators et les moulins colloïdaux. Pour une formulation et une composition typiques, ces instruments permettent généralement d'atteindre des tailles de gouttelettes moyennes comprises entre 5µm et 50µm. Outre les paramètres reliés à la géométrie et l'opération de l'instrument de mélange, la composition et la formulation de l'émulsion influencent également la taille des gouttelettes.

Les défis techniques liés à l'émulsification du bitume résident dans la dispersion d'une huile

- dont la viscosité est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celle de la phase continue, et
- qui occupe un volume plus important que la phase continue dans l'émulsion.

Cette teneur élevée de la phase dispersée fait en sorte que les émulsions de bitume entrent dans la catégorie des *émulsions concentrées*.

L'étude des paramètres de procédé s'avère particulièrement cruciale pour l'élargissement du champ d'application des émulsions de bitume pour l'enrobage à froid. Contrairement à l'enrobage à chaud, le savoir-faire actuel ne permet pas d'atteindre les caractéristiques techniques requises pour des routes à trafic élevé. Des tests mécaniques appliqués au matériau routier semblent démontrer que le fossé qui sépare les techniques à chaud et à froid pourrait être comblé en travaillant la formulation et/ou la granulométrie de l'émulsion (Lesueur et al. 2002). Dans cette optique, une possibilité de développement identifiée consiste à réduire la taille des gouttelettes d'un ordre de grandeur comparativement aux tailles actuellement sur les unités industrielles pour ainsi se retrouver avec des gouttelettes de bitume submicroniques. Cette approche cadre avec l'objectif général de cette thèse, ci-après énoncé, dont le périmètre est délimité par le rectangle en trait pointillé sur la figure 1.4.

1.5 Objectif général

Il s'agit de comprendre l'influence des paramètres de procédés sur la taille des gouttelettes d'émulsions concentrées de bitume produites au moyen de géométries de mélange exploitables pour la production à l'échelle industrielle de manière à :

- Établir des modèles de prédiction de la taille des gouttelettes;
- Développer un procédé capable de produire des gouttelettes submicroniques.

Cet objectif devra être atteint avec une formulation typique employée pour l'enrobage à froid.

Chapitre 2 Revue de littérature

La granulométrie d'une émulsion dépend de l'équilibre dynamique qui s'établit entre les phénomènes de rupture et de coalescence des gouttelettes. En ajustant les paramètres d'émulsification qui régissent ces phénomènes, il est alors possible de contrôler la granulométrie de l'émulsion.

La première section de ce chapitre retrace les approches empruntées pour prédire la granulométrie de dispersions L/L ou d'émulsions dans une multitude de contextes : cela va de la gouttelette isolée dans une géométrie Couette jusqu'à la dispersion avec des mélangeurs statiques en passant par la dispersion en cuve agitée. Dans la seconde section, l'accent sera mis sur les émulsions fortement concentrées en phase dispersée. Les travaux publiés sur celles-ci seront revus, notamment ceux traitant du procédé d'émulsification. Comme dans la première partie, une attention particulière sera accordée aux modèles de prédiction du diamètre moyen. La troisième section sera axée sur la maîtrise de la granulométrie de procédés d'émulsification de bitume.

2.1 Prédiction de la granulométrie

L'élaboration d'un procédé de dispersion ou d'émulsification s'amorce généralement par l'étude de l'effet des paramètres de procédé sur la granulométrie. Par la suite, les paramètres d'émulsification sont reliés aux connaissances fondamentales sur la rupture et la coalescence. Cette étape servira notamment à établir une procédure de calibration

de la granulométrie applicable à une vaste gamme de géométries et à établir les critères de mise à l'échelle appropriés.

2.1.1 Principe de rupture de gouttelettes dans une phase liquide

La dispersion d'un liquide dans un autre induit des forces de déformation et de cohésion qui agissent en opposition sur les gouttelettes. Les forces de déformation contribuent à rompre les gouttelettes et les forces de cohésion tendent à les conserver dans leurs formes initiales (voir tableau 2.1).

tableau 2.1 Forces impliquées dans la dispersion liquide-liquide et l'émulsification

Forces	Favorable à la rupture	Principe d'action
Contrainte de cisaillement $\propto \tau$	Oui	Attribuable à l'écoulement de la phase continue qui induit des forces visqueuses ou inertielles
Pression de Laplace $\propto \sigma/d$	Non	Force interne qui tend à conserver les globules de la phase dispersée dans leur forme originale
Contrainte de cisaillement dans la phase dispersée $\propto \frac{\mu_d}{d}\sqrt{\tau/\rho_d}$	Non	Attribuable à l'écoulement en surface des gouttelettes qui tend à créer un écoulement à l'intérieur même des gouttelettes

Le rapport entre les forces de déformation et de cohésion est couramment rapporté sous forme d'un nombre adimensionnel qui ne considère pas la contrainte de cisaillement dans la phase dispersée. Si les forces de déformation sont induites par un écoulement turbulent, il est appelé nombre de Weber et s'écrit comme :

$$We = \frac{\tau_t d}{4\sigma} \qquad (4)$$

Si l'écoulement est laminaire, il est appelé le nombre capillaire et est défini par :

$$Ca = \frac{\tau_v d}{4\sigma} \tag{5}$$

Taylor (1932, 1934) a proposé une définition de Ca reprise par plusieurs auteurs :

$$Ca = \frac{\tau_v d}{2\sigma}\left(\frac{19p+16}{16p+16}\right) \tag{6}$$

L'équation (6) tient compte de μ_d par le biais du rapport de viscosité (p) entre la phase dispersée et la phase continue. Les nombres de Weber ou capillaire critiques (We_{cr} et Ca_{cr}) correspondent au seuil minimal à partir duquel la rupture d'une gouttelette survient.

Dans un premier temps, les approches théoriques et élémentaires traitant de la rupture en régime turbulent et laminaire seront mises en relief dans l'optique de la prédiction de taille des gouttelettes. Les phénomènes de coalescence seront ensuite introduits pour les deux régimes d'écoulement. Par la suite, nous verrons comment ces connaissances ont été mises en pratique afin de comprendre et modéliser la granulométrie obtenue au moyen de diverses techniques d'émulsification.

2.1.1.1 Régime turbulent

Les premiers efforts ont été déployés afin de comprendre le mécanisme de rupture d'une gouttelette isolée ou gouttelette mère. Pour ce faire, la méthode expérimentale la plus courante consiste à observer les mécanismes de rupture au moyen d'une caméra. Bien que ces travaux aient permis d'identifier certains modes de rupture (Narsimhan et

al. 1980), ils n'ont pas relié ceux-ci aux caractéristiques de l'écoulement et finalement à la taille et au nombre de gouttelettes résultant d'un mécanisme de rupture. Ceci est attribuable à l'échelle de temps très court d'une rupture, faisant en sorte de rendre l'analyse de telles observations laborieuse. Une seconde approche consiste à évaluer la contrainte (τ_t) au moyen de modèles théoriques sur la turbulence. La plus connue et utilisée est sans aucun doute celle proposée par Hinze (1955) basée sur la théorie de la turbulence isotropique de Kolmogorov (1949) pour prédire la taille des gouttelettes.

Les tourbillons primaires (TP), de taille importante, sont d'abord formés dans un écoulement turbulent. Les TP sont instables et transfèrent leur énergie cinétique à des tourbillons de plus petites tailles. Ce processus en chaîne se poursuit jusqu'à ce que la taille des tourbillons atteigne celle de la dimension caractéristique de Kolmogorov (η). Cette dernière représente la taille du plus petit tourbillon dissipant son énergie sous forme visqueuse. Kolmogorov a démontré que la taille du plus petit tourbillon est :

$$\eta = \mu^{3/4} \rho^{3/4} \varepsilon^{-1/4} \qquad (7)$$

Pour η <z<taille de TP, la vitesse moyenne s'exprime comme suit :

$$\overline{u}^2 \propto \varepsilon^{2/3} z^{2/3} \qquad (8)$$

L'application de la relation de Bernoulli donne :

$$\Delta p = \rho \overline{u}^2 \propto \tau_t \propto \varepsilon^{2/3} z^{2/3} \rho \qquad (9)$$

En supposant qu'une gouttelette ne peut pas être rompue par un tourbillon plus petit que son diamètre, la longueur z de l'équation (9) équivaut au diamètre maximal.

En combinant les équations (4) et (9) et considérant que la force de déformation résulte de l'écoulement de la phase continue, on obtient

$$d_{\max} \propto 4^{0.6} \sigma^{0.6} \rho_c^{-0.6} \varepsilon^{-0.4} We_{cr}^{0.6} \qquad (10)$$

En supposant que We_{cr} est constant, l'équation (10) devient

$$d_{\max} = C_1 \sigma^{0.6} \rho_c^{-0.6} \varepsilon^{-0.4} \qquad (11)$$

Cette approche suppose qu'une gouttelette peut être rompue par un tourbillon de taille plus petite que son diamètre. Cette logique implique qu'aucune gouttelette ne devrait avoir une taille inférieure à η. Dans le cas contraire, la rupture est attribuable au régime de dissipation visqueuse. On considère alors que des forces visqueuses sont responsables de la rupture en régime turbulent. Dans ce cas particulier, l'écoulement à proximité des gouttelettes est laminaire et la contrainte de cisaillement peut s'exprimer par :

$$\tau_t = \mu_c \dot{\gamma} \qquad (12)$$

Le taux de déformation est estimé par un bilan d'énergie macroscopique dans la zone de dispersion :

$$P = \int_V \mu(\Phi_V) \Phi_V dV \text{ où } \Phi_V = \dot{\gamma} : \dot{\gamma} \qquad (13)$$

Si le fluide est newtonien et si μ et $\dot{\gamma}$ ne varient pas dans la zone de dispersion, l'équation (13) est réécrite comme suit :

$$P \approx \mu \dot{\gamma}^2 V \qquad (14)$$

Sachant que ε est le rapport entre la puissance et le volume, on obtient :

$$\varepsilon \approx \mu \dot{\gamma}^2 \tag{15}$$

En combinant les équations (4), (12) et (15), la taille des gouttelettes pour d< η est prédite selon :

$$d = C_2 \frac{\sigma}{\mu_c^{1/2} \varepsilon^{1/2}} \tag{16}$$

Pour départager ces modes de rupture en régime turbulent, le nombre de Reynolds, dont la dimension caractéristique est prise comme étant celle du diamètre de la gouttelette, est utilisé :

$$\mathrm{Re}_g = \frac{\bar{u} \rho_c d}{\mu_c} \tag{17}$$

Deux forces de cohésion ont été répertoriées au tableau 2.1. Les modèles de prédiction développés aux équations (11) et (16) considèrent que la contrainte de cisaillement dans la phase dispersée est négligeable. En augmentant la viscosité de la phase dispersée, cette hypothèse n'est plus plausible. D'autres modèles prenant en compte la viscosité de la phase dispersée doivent donc être développés.

Hinze (1955) a d'abord proposé le modèle suivant pour Re_g>1 :

$$d = C_3 \frac{\sigma}{\tau_t} [1 + \psi(Vi)] \tag{18}$$

où Vi est le nombre de viscosité défini par :

$$Vi = \frac{\mu_d}{\sqrt{\sigma \rho_d d}} \tag{19}$$

et ψ est une fonction qui tend vers zéro lorsque μ_d est faible. L'équation (18) est difficile à appliquer, car ψ doit être déterminé expérimentalement pour chaque géométrie d'émulsification et/ou formulation.

Davies (1985) a proposé une équation ne nécessitant pas l'ajustement d'une fonction qui dépend de μ_d :

$$\frac{(d_{32})_{\mu_d}}{(d_{32})_{\mu_d \to 0}} = \left[1 + \frac{\mu_d \varepsilon^{1/3} d_{32\mu_d}^{1/3}}{4\sigma}\right]^{0.6} \tag{20}$$

où $(d_{32})_{\mu_d \to 0}$ est déterminé au moyen de l'équation (11).

Calabrese et al. (1986) ont proposé un modèle basé sur un équilibre dynamique entre les forces cohésives et de déformations, tel que défini à la première colonne du tableau 2.1 :

$$d_{\max} = C_4 \left(\frac{\sigma}{\rho_c}\right)^{0.6} \varepsilon^{-2/3} \left[1 + C_5 \left(\frac{\rho_c}{\rho_d}\right)^{1/2} \frac{\mu_d \varepsilon^{1/3} d_{\max}^{1/3}}{4\sigma}\right]^{0.6} \tag{21}$$

Si la pression de Laplace n'influence pas les forces cohésives, l'équation (21) est réduite à :

$$d_{\max} = C_6 \left[\frac{\mu_d^{3/4}}{(\rho_c \rho_d)^{3/8} \varepsilon^{1/4}}\right] \tag{22}$$

Des modèles qui tiennent comptent de μ_d ont également été développés pour $d<\eta$ (ou $Re_g<1$), mais ne seront pas rapportés dans ce document compte tenu de la rareté de ce type de régime de rupture (voir Phongikaroon (2001) pour plus de détails).

La théorie de la turbulence isotropique de Kolmogorov permet de relier les forces de déformation et de cohésion à la taille des gouttelettes. Comme il sera exposé à la section 2.1.3.3, cette approche a d'ailleurs été validée pour différentes géométries de mélange en cuve. Outre le caractère isotropique de la turbulence, la validité des équations décrites repose sur l'équilibre entre les forces de dispersion et de cohésion, c'est-à-dire de l'absence d'un effet transitoire sur le diamètre des gouttelettes. Cette condition n'est pas toujours respectée en pratique. Dans ce cas particulier, la taille des gouttelettes dépend également du temps de résidence dans la zone de dispersion.

2.1.1.2 Régime laminaire

La contrainte de cisaillement en régime laminaire est déterminée par l'expression suivante :

$$\tau_v = \mu_c \dot{\gamma} \qquad (23)$$

En combinant les équations (5) et (23), Ca est donc exprimé par :

$$Ca = \frac{\mu_c \dot{\gamma} d}{4\sigma} \qquad (24)$$

La viscosité dans l'expression de τ_v est celle de la phase continue, car on suppose d'abord que la contrainte de cisaillement est induite par l'écoulement de la phase

continue. Cette hypothèse est particulièrement valable lorsque la teneur de la phase dispersée est largement inférieure à celle de la phase continue, comme dans le cas de la rupture d'une gouttelette dans un milieu infini.

Les limitations méthodologiques liées à l'observation du mécanisme de rupture rencontrées en régime turbulent sont moindres en régime laminaire. Ceci a donc permis de suivre la rupture d'une gouttelette mère dans un milieu continu infini et de comparer ces observations avec les calculs théoriques.

Taylor (1932) a démontré théoriquement qu'une gouttelette soumise à un écoulement cisaillant est brisée lorsque sa déformation atteint un seuil maximal, appelée déformation critique (m_{cr}). La déformation est quantifiée en mesurant les longueurs respectives de l'axe principal (L) et de l'axe secondaire (B) de la gouttelette déformée :

$$m = \frac{L-B}{L+B} \qquad (25)$$

Taylor a évalué que la rupture survient lorsque $m_{cr}=0.5$.

Il a relié des variables physiques qui tiennent compte des forces de dispersion et de cohésion à m selon :

$$m = \frac{Ca}{2}\left[(19p+16)/(16p+16)\right] \qquad (26)$$

Les équations (25) et (26) ont été validées de façon expérimentale préalablement à la rupture de la gouttelette jusqu'à sa déformation critique ($m_{cr} \approx 0.5 - 0.6$) pour une plage de p comprise entre 0.1 et 1.

Grace (1982) a démontré expérimentalement que m_{cr} varie considérablement sur une plage de p plus importante que celle étudiée par Taylor. En effet, il a démontré qu'une force infinie est nécessaire pour briser une gouttelette dont p>4. En induisant un écoulement élongationnel, Grace a également prouvé que la déformation critique (m_{cr}) est inférieure à celle mesurée pour un écoulement cisaillant sur une plage élargie de p. Cette différence est particulièrement marquée pour des p s'éloignant de 1. En portant m à l'ordonnée, ou Ca tel que nommé par Grace, et p en abscisse, les courbes permettant d'évaluer Ca_{cr} sont obtenues pour les types d'écoulement laminaires (voir figure 2.1). Ce graphique regroupant les « courbes de Grace » présente le Ca minimal pour lequel la rupture est constatée, appelé « nombre capillaire critique » et noté Ca_{cr}. Bentley et Leal (1986) ont par la suite observé que les écoulements intermédiaires entre les deux précédents s'inséraient de façon logique entre les deux courbes de la figure 2.1. En fait, le tenseur du taux de déformation détermine le type d'écoulement laminaire. L'annexe 1 présente les paramètres utilisés pour identifier le type d'écoulement. En se rapprochant de Ca_{cr}, plusieurs auteurs rapportent un mécanisme binaire, soit la division de la gouttelette mère en deux gouttelettes filles de volumes égaux. Des méthodes expérimentales plus approfondies ont également mené à l'observation de gouttelettes

satellites, soit de très petites gouttelettes qui se forment entre deux gouttelettes de taille importante par un mécanisme de « necking » (Rumscheidt et Mason 1961).

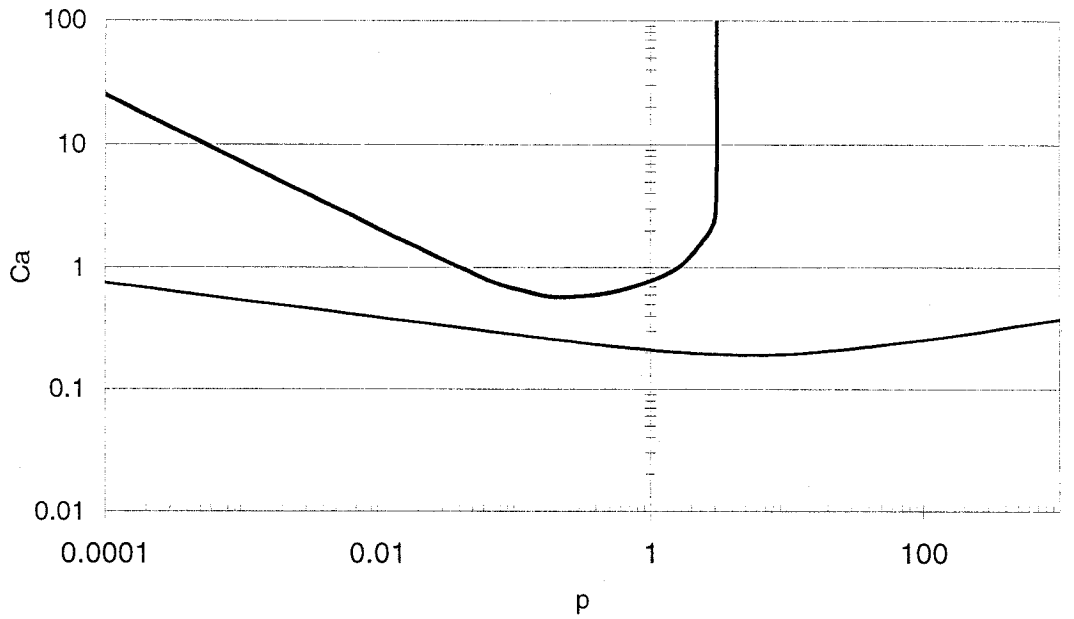


figure 2.1 **Courbes de Grace permettant de déterminer Ca_{cr} en écoulement cisaillant et élongationnel (Grace 1982)**

En négligeant les gouttelettes satellites, le diamètre des gouttelettes résultant d'un mécanisme binaire est obtenu en isolant d dans l'équation (24) :

$$d = \frac{\sigma}{\mu_c \dot{\gamma}} Ca_{cr} 2^{2/3} \qquad (27)$$

où Ca_{cr} est évalué au moyen de la figure 2.1.

Les courbes de Grace ont été validées (Bentley et Leal 1986) et sont abondamment rapportées dans la littérature. Bien que cette approche apporte un éclairage inédit sur la

rupture d'une gouttelette en régime laminaire, les hypothèses posées par Taylor peuvent s'avérer peu représentatives des conditions de dispersion réelles. Une suite logique à ces travaux consiste donc à étudier l'impact de ces hypothèses sur le mécanisme de dispersion. Une liste de celles-ci est dressée au tableau 2.2.

tableau 2.2 **Liste des neuf conditions de rupture contrôlées employées par Taylor (1932, 1934)**

Hypothèses par Taylor
1. $Ca \approx Ca_{cr}$, écoulement critique
2. Taux de cisaillement constant et uniforme
3. Temps d'application du cisaillement supérieur au temps de rupture d'une gouttelette ($t > t_b$)
4. Absence d'un agent de surface
5. Gouttelette initialement sphérique
6. Matrice newtonienne
7. Gouttelette newtonienne
8. Pas d'interaction avec d'autres gouttelettes
9. Gouttelettes dans un milieu infini

Si ces conditions sont respectées, la taille finale des gouttelettes devrait correspondre à celle prédite par l'équation (27). Évidemment, il est rarissime que les conditions énoncées ci-dessus soient respectées pour un procédé de dispersion donné. En effet, Il est difficile d'envisager une situation pour laquelle un cisaillement homogène (constant dans le temps et dans l'espace) maintenant $Ca=Ca_{cr}$ suffisamment longtemps pour induire la rupture est présent. De plus, ce scénario devrait se répéter pour chaque événement de rupture au cours du procédé. L'étude de la transgression des hypothèses établies par Taylor constitue alors un passage obligé pour comprendre et anticiper les phénomènes associés à la rupture en régime laminaire dans les procédés de dispersion à

plus grande échelle. Afin de cerner l'impact de ces hypothèses, les travaux visant chacune d'entre elles seront abordés successivement.

Condition supercritique ($Ca>Ca_{cr}$)

Grace (1982) a d'abord observé qu'en écoulement cisaillant, la déformation de la gouttelette au moment de la rupture augmente avec Ca/Ca_{cr} et ce, pour des rapports de viscosité entre $1x10^{-4}$ et 0.1. Le tableau 2.3 compare cette déformation, quantifiée par la longueur de l'axe principal sur le diamètre initial, mais également par le nombre de gouttelettes filles ainsi que leurs dimensions par rapport à la gouttelette mère pour des conditions supercritiques et critiques à p=0.1.

tableau 2.3 Comparaison de la rupture en condition supercritique et critique en écoulement cisaillant homogène pour p=0.1

Ca/Ca_{cr}	Déformation à la rupture (L/d_0)	Nombre de gouttelettes filles	Temps de rupture réduit	d/d_0
1	5	20	11	0,8
60	500	5000	2,5	0,15

Grace a également observé que la réduction du rapport d/d_0 n'est pas linéaire. En effet, lorsque Ca/Ca_{cr} est élevé ($\approx$ 100), la taille des gouttelettes filles atteint un plateau. Il a ensuite cherché à comprendre comment une seule gouttelette donne naissance à des milliers de gouttelettes dont la taille est significativement plus petite. Basée sur ces observations de la rupture, il soutient alors qu'un autre mécanisme de rupture agit lorsque $Ca>Ca_{cr}$. En effet, les gouttelettes fortement déformées sont en fait des longs filaments cylindriques dont la rupture dépend de la progression d'instabilité en sa surface.

La théorie de la rupture d'un filament cylindrique liquide dans une matrice liquide a été développée par Tomotika (1936) pour des fluides newtoniens qui ne sont pas soumis à un écoulement. La rupture éventuelle dépend notamment des distorsions sinusoïdales imposées au filament qui se propagent par des instabilités de Rayleigh. Seules les distorsions dont la longueur d'onde (λ) est supérieure à la circonférence initiale du filament vont croître de façon exponentielle pour conduire à la rupture. Le nombre d'ondes χ est donc :

$$\chi = \frac{\pi F_0}{\lambda} \tag{28}$$

Le taux de croissance (q) du filament est :

$$q = \frac{\sigma \Omega(\lambda, p)}{F_0 \mu_c} \tag{29}$$

où $\Omega(\lambda,p)$ est fonction tabulée établie par Tomotika.

À un rapport de viscosité donné, la longueur d'onde pour laquelle l'amplitude (α) augmente le plus rapidement (λ_m) est dite dominante et responsable de la rupture. Tomotika a également démontré que λ_m dépend exclusivement de p. λ_m correspond donc à un χ_m calculé par l'équation (28). Le diamètre des gouttelettes (d) nouvellement formées peut alors être calculé par :

$$d = F_0 \left(\frac{1.5\pi}{\chi_m} \right)^{1/3} \tag{30}$$

Le temps de rupture du filament est évalué par :

$$t_b = \frac{1}{q}\ln\left(\frac{\alpha_b}{\alpha_0}\right) \tag{31}$$

où α_b et α_0 sont les amplitudes de la distorsion à la rupture et initiales. α_0 peut être évalué par une équation basée sur des fluctuations thermiques :

$$\alpha_0 = \left(\frac{21kT}{8\pi^{3/2}\sigma^3}\right) \tag{32}$$

et α_b=0.405F_0.

La figure 2.2 montre schématiquement l'occurrence des mécanismes concernés en fonction Ca/Ca_{cr} pour un écoulement en cisaillement simple. Étant donné que la rupture, dans le protocole employé par Grace, s'effectue sous écoulement, les travaux de Tomotika ne sont pas exploitables pour prédire les phénomènes de rupture.

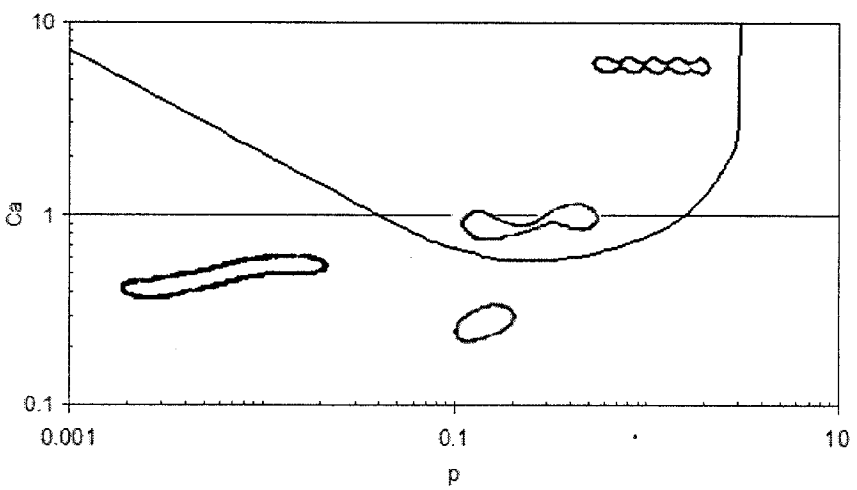


figure 2.2 **Déformation caractéristique d'une gouttelette en cisaillement simple par rapport à la courbe de Grace.**

La figure 2.3 montre le principe d'action des mécanismes binaire et capillaire. Dans le premier cas, la population finale de gouttelettes est obtenue par une série de ruptures en cascade. Dans le second cas, la gouttelette se déforme de façon à former un long filament cylindrique dont la rupture résulte en la formation de plusieurs gouttelettes.

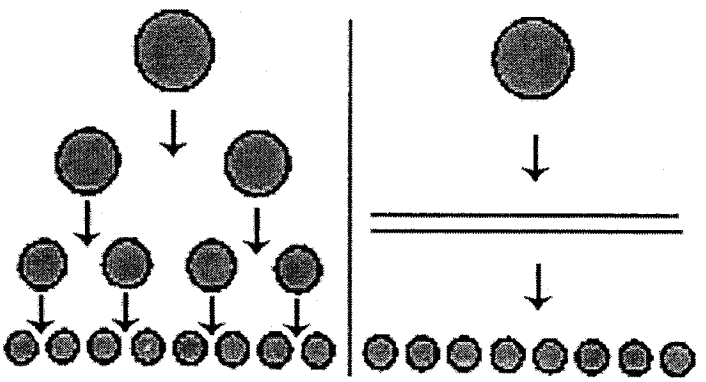


figure 2.3 **Représentation schématique du mécanisme de rupture binaire (à gauche) et capillaire (à droite).**

La rupture par le mécanisme capillaire sous écoulement s'effectue en deux temps. Premièrement, le diamètre du filament doit être réduit jusqu'à l'atteinte d'une taille critique. Par la suite, des instabilités se propagent à l'interface pour entraîner sa rupture. Le temps de rupture total correspond à la contribution de ces deux phénomènes successifs. On peut démontrer que le temps requis pour atteindre le diamètre critique du filament (F_{cr}), soit celui à partir duquel les instabilités commencent à croître, pour une déformation affine en écoulement cisaillant et élongationnel, s'exprime respectivement par :

$$t_{def} = \frac{1}{\dot{\gamma}}\left(\frac{F_0}{F_{cr}}\right)^2 \tag{33}$$

$$t_{def} = \frac{2}{\dot{\varepsilon}}\ln\left(\frac{F_0}{F_{cr}}\right) \tag{34}$$

Le temps associé à la croissance de l'instabilité dépend essentiellement de p. Tjahjadi et Ottino (1991) ont proposé un modèle basé sur une approche numérique afin d'évaluer la taille des gouttelettes filles soumises à un écoulement élongationnel suite à un mécanisme capillaire :

$$d = C_7 p^{-0.44}\left(\frac{\sigma}{\mu_c \dot{\varepsilon}}\right)^{-0.9} \tag{35}$$

L'exposant négatif attribué à p démontre que l'augmentation de p retarde ainsi le temps de croissance de l'instabilité et fait en sorte de diminuer la taille des gouttelettes filles. Ce phénomène tranche avec la courbe de Grace pour lequel le p optimal se trouve proche de 1. Janssen et Meijer (1993) ont développé un instrument capable de générer un écoulement élongationnel en 2D. En imposant $Ca/Ca_{cr}>5$, ils ont été en mesure de provoquer la rupture d'une gouttelette selon le mécanisme capillaire et de valider l'équation (35). Le même article comprend également une représentation graphique de l'approche proposée Ottino et Tjahjadi (1991) pour modéliser la rupture par le mécanisme capillaire en écoulement. Il est alors possible d'estimer la taille des gouttelettes et du temps de rupture. En se basant sur la courbe de Grace et l'approche de Ottino et Tjahjadi (1991), Janssen et Meijer (1993) ont également démontré que le mécanisme capillaire permet d'atteindre une taille inférieure pour un même taux de

déformation que le mécanisme binaire en cascade et ce, pour un écoulement cisaillant ou élongationnel.

En écoulement cisaillant, il a été démontré que la taille des gouttelettes issues de la rupture par un mécanisme ne dépend plus uniquement des variables de l'équation (35), mais également de la configuration du filament, c'est-à-dire son orientation et son diamètre. Le désalignement d'un filament par rapport aux lignes de courant fait en sorte de modifier le taux d'élongation et le taux de cisaillement s'appliquant au filament. Ainsi, dans un écoulement cisaillant, le filament sera d'abord en rotation pour s'aligner sur les lignes d'écoulement. Ce phénomène transitoire induit sur le filament des forces élongationnelles qui disparaîtront à l'atteinte de la déformation affine (régime permanent). Il importe donc de différencier le taux de déformation au sens de celui défini à l'annexe 1 et celui « ressenti » par la phase dispersée. Pour une gouttelette isolée dans une phase continue, le taux de déformation est habituellement égal à celui de la phase continue. Par contre, des phénomènes transitoires peuvent entraîner un décalage entre le taux de déformation de la phase continue et celui de la phase dispersée. Comme l'a démontré Ottino et al. (2000), ce phénomène peut être mis à profit pour provoquer la rupture à $p>4$ au sein d'écoulement cisaillant en provoquant des réorientations successives du filament.

En résumé, la rupture par le mécanisme capillaire en écoulement se distingue de ce même mécanisme en absence d'écoulement, notamment par :

- une taille de gouttelettes filles ne dépendant pas de la taille initiale du filament (valide uniquement pour un écoulement élongationnel);
- une diminution de la taille des gouttelettes par l'augmentation de p pour p>1;
- une influence de la tension interfaciale sur la taille des gouttelettes filles.

Écoulement inhomogène

Dans un écoulement homogène, le taux de déformation auquel est soumis la gouttelette est constant en régime permanent. Une telle condition expérimentale est également appelée quasi statique, car la gouttelette ne se déplace pas dans la zone de dispersion. Par la force des choses, les écoulements inhomogènes donnent lieu au non-respect des hypothèses 2 et 3 énoncées au tableau 2.2.

Grace (1982) a étudié l'influence de l'arrêt du cisaillement avant que le temps de rupture ne soit atteint ($t<t_b$). Il a alors constaté que dans certains cas, le phénomène de relaxation attendu de la gouttelette (retour à la forme sphérique) ne se produisait pas après l'arrêt de la contrainte de cisaillement. En effet, ce phénomène de relaxation est en concurrence avec les instabilités qui se propagent en surface de la gouttelette déformée et qui peuvent conduire à sa rupture. Ce processus porte toutes les caractéristiques du mécanisme capillaire évoqué ci-dessus. Grace a observé ce phénomène en imposant un taux de cisaillement initial (et maximum) constant, mais en modifiant la durée d'application et l'arrêt du cisaillement. Tel qu'il est présenté schématiquement à la figure 2.4 pour le test I, le taux de cisaillement est maintenu pour

être arrêté brusquement. Quant au test II (voir figure 2.4), le taux de cisaillement est maintenu durant la moitié du temps du test I et le retour à zéro s'effectue de façon progressive. Malgré une durée d'application inférieure, c'est le test II qui a conduit à la rupture, tandis que le test I a conduit au retour à la forme sphérique.

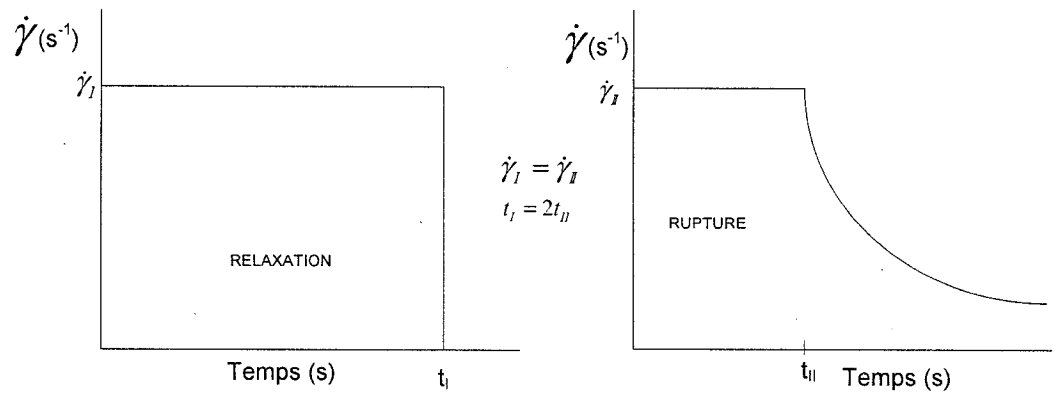


figure 2.4 **Représentation de deux protocoles de cisaillement exécutés par Grace (1982).**

Plus récemment, Stegeman et al. (2002) ont proposé un modèle théorique capable d'anticiper l'évolution de la déformation de la gouttelette en fonction de l'historique du taux de déformation. Ce modèle permet de prédire si une gouttelette se rompra par l'imposition d'un protocole de cisaillement donné. En fait, le modèle permet de suivre la déformation de la gouttelette dans le temps. Cependant, il ne fournit aucune indication quant à la taille des gouttelettes filles. Il faut alors se rabattre sur les courbes de Grace ou l'équation (35) obtenue pour des écoulements homogènes, pour estimer ce paramètre-clé. Lorsque la rupture se produit pour des conditions sous-critiques

($Ca<Ca_{cr}$), certains auteurs suggèrent d'utiliser la théorie de Tomotika pour estimer la taille des gouttelettes (Wieringa et al. 1996, DeRoussel et al. 2001). Certains chercheurs ont également développé des méthodes numériques plus poussées pour suivre les phénomènes de déformation et de rupture découlant de l'imposition d'un écoulement inhomogène sur une seule gouttelette initiale (Tjahjadi et Ottino 1991).

Présence d'un tensioactif

En présence de tensioactif, Janssen et al. (1994) ont observé l'apparition d'autres mécanismes de rupture. L'occurrence de ces mécanismes est schématisée au sein de la courbe de Grace pour un écoulement cisaillant à la figure 2.5. Cette dernière présente les mécanismes de rupture observés sur un graphique de Ca/Ca_{cr} en fonction de la concentration en tensioactif pour un p donné. Les deux nouveaux mécanismes sont le « tipstreaming » et le « end-pinching ».

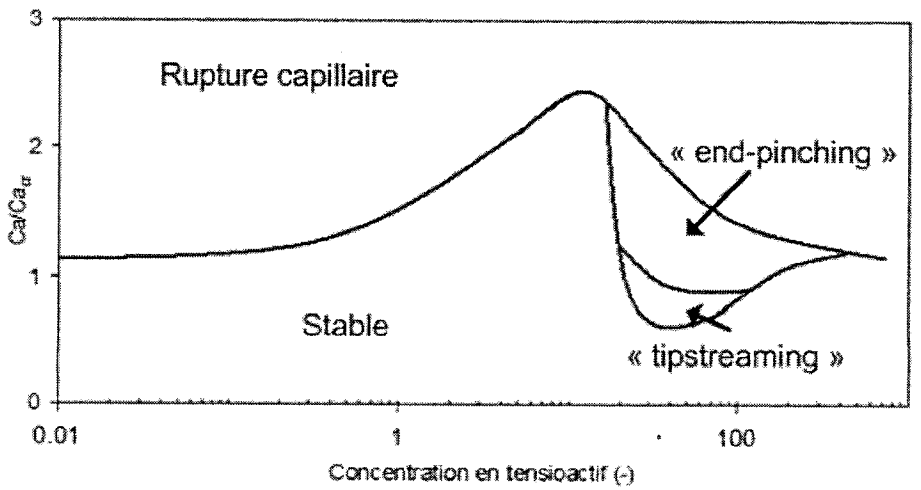


figure 2.5 **Mécanisme de rupture d'une gouttelette en présence de surfactant pour p=0.01 (Janssen et al. 1994).**

Le premier consiste en la formation d'une gouttelette de forme sigmoïdale dont les deux extrémités éjectent des petites gouttelettes en continu. Le second, plus près du mécanisme binaire, se différencie du premier par une taille plus importante des gouttelettes éjectées de façon plus intermittente. Ces mécanismes s'expliquent par le fait que la convection pousse les molécules de tensioactifs adsorbées en surface vers les extrémités des gouttelettes déformées. Ce déplacement a pour effet de réduire localement la tension interfaciale et de favoriser une déformation accrue et ainsi promouvoir l'expulsion de petites gouttelettes aux extrémités.

Ces deux mécanismes ont été observés pour des Ca proches du Ca_{cr} et pour un $p<1$. En faisant augmenter p, les zones d'occurrence de ces mécanismes supplémentaires sont moindres. Les auteurs recommandent de considérer ces mécanismes uniquement lorsque $p<0,2$. Ceci s'explique par le fait qu'une augmentation de la viscosité de la phase interne fait en sorte de réduire la mobilité des molécules à l'interface et diminue ainsi l'importance du transport convectif du tensioactif.

La figure 2.5 comporte deux caractéristiques allant à l'encontre des résultats théoriques et expérimentaux rapportés par Taylor et Grace :

- Pour une plage de concentration normalisée de 0,1 à 10, il n'est pas suffisant d'atteindre le Ca_{cr} pour rompre la gouttelette ;

- Pour une plage de concentration de 20 à 500, la rupture de la gouttelette initiale est observée pour un $Ca/Ca_{cr}<1$.

Comme l'indiquent d'ailleurs les auteurs, ces résultats doivent être pris avec précaution, car la tension interfaciale utilisée pour calculer Ca est celle obtenue à l'équilibre. Les auteurs proposent alors de corriger l'évaluation de Ca/Ca_{cr} en y incorporant le module élastique de l'interface, car ce dernier est proportionnel aux variations dynamiques de σ qui surviennent durant la déformation d'une gouttelette. Cette procédure a démontré que les particularités décelées et contraires à des résultats maintes fois validés sont attribuables à des variations dynamiques σ. Au moyen de la CFD, Kuijt-Stegeman et al. (2001) ont confirmé que ces variations dynamiques sont cruciales pour comprendre le processus de rupture en présence de tensioactif. Bien que ces mécanismes soient relativement bien décrits et compris dans la littérature, peu de modèles empiriques ou théoriques sont proposés et validés sur des unités expérimentales.

Forme initiale de la gouttelette

En condition supercritique, la forme initiale de la gouttelette ne donne pas lieu à des modifications importantes des phénomènes associés à la rupture, outre une influence mineure sur le temps de rupture. Si une gouttelette est suffisamment déformée initialement, il a été démontré qu'un écoulement sous-critique peut provoquer la

rupture par mécanisme capillaire (Stegeman et al. 2002, Stone et Leal 1989). Plus le rapport entre Ca et Ca_{cr} est faible, plus la déformation initiale doit être importante. Tel qu'évoqué ci-dessus, aucun modèle ne permet de prédire la taille des gouttelettes filles en conditions sous-critiques. Pour contourner cette difficulté, la théorie de Tomotika peut être mise à profit.

Matrice non newtonienne

Un comportement non newtonien est associé à une variation de la viscosité dans le temps ou en fonction de la vitesse de déformation. Il existe plusieurs modèles rhéologiques de comportement non newtonien, les plus connus étant sans doute les modèles de loi de puissance, de Cross, de Carreau et de Herschel-Buckley. Prenons d'abord l'exemple d'un fluide obéissant à un modèle de loi de puissance. Si le taux de déformation est connu, la viscosité effective de la phase continue peut être évaluée, de même que Ca et p. Il est alors facile de se rapporter à la courbe de Grace pour prédire le diamètre selon le type d'écoulement. Il suffit donc de déterminer les paramètres du modèle rhéologique de la phase continue pour déterminer la viscosité effective de la phase continue.

Pour une matrice viscoélastique, il a été démontré expérimentalement que la déformation à la rupture de la gouttelette est supérieure à celle d'une matrice newtonienne en condition critique, menant ainsi à la formation de gouttelettes filles

plus petites après la rupture (Mighri et al. 1997, Migrhi et al. 1998). Ainsi, Ca_{cr} diminue avec les forces élastiques.

Gouttelette non newtonienne

Prenons d'abord une gouttelette avec un comportement rhéologique de loi de puissance. Pour déterminer p, il faut donc connaître le taux de déformation dans la phase dispersée. Celui-ci n'est pas automatiquement égal à celui de la phase continue correspondant à une déformation affine, notamment pour un écoulement sous-critique. En supposant une déformation affine de la gouttelette, l'évaluation du mécanisme de rupture ainsi que la prédiction du diamètre des gouttelettes filles peut s'effectuer par la courbe de Grace (1982).

Une gouttelette viscoélastique dans un milieu newtonien se déforme moins à la rupture qu'une gouttelette newtonienne en condition critique. L'effet d'une gouttelette viscoélastique sur la rupture est donc opposé à celui d'une phase continue élastique : Ca_{cr} augmente avec la viscoélasticité de la phase dispersée (Mighri et al. 1997, Migrhi et al. 1998).

Interaction entre gouttelettes

Jansen et al. (2001) ont étudié l'effet de la fraction volumique de la phase dispersée (φ) sur Ca_{cr}. Ce dernier est estimé en introduisant des gouttelettes marquées dans différentes émulsions dont la distribution de taille des gouttelettes est similaire, mais

qui diffèrent en termes de fraction volumique de la phase dispersée (φ) et du rapport de viscosité (p). En augmentant graduellement le taux de cisaillement dans une géométrie de type Couette, le taux de cisaillement critique est identifié par la (première) rupture d'une gouttelette marquée. En plaçant chaque point sur la courbe de Grace en écoulement cisaillant (graphique de Ca_{cr} en fonction de p), les auteurs ont constaté que le Ca_{cr} diminue avec l'augmentation de φ. De plus, l'augmentation abrupte de Ca_{cr} constatée par Grace à p=4 disparaît progressivement à mesure que φ s'accroît. Par exemple, Ca_{cr} égale 0,04 pour une émulsion dont φ=0.7 et p=10. Ce résultat est expliqué par le fait que la contrainte de cisaillement est transmise par la phase continue. En émettant l'hypothèse que la contrainte de cisaillement (τ_v) est proportionnelle à la viscosité de l'émulsion (μ_e) introduite dans la géométrie Couette, les variables de l'abscisse et de l'ordonnée de la courbe de Grace ont été redéfinies par :

$$p^{eff} = \frac{\mu_d}{\mu_e} \tag{36}$$

$$Ca_{cr}^{eff} = \frac{\mu_e \dot{\gamma} d}{\sigma} \tag{37}$$

En disposant les mêmes résultats sur ces axes modifiés, les auteurs ont démontré que les points recoupaient la courbe de Grace. L'efficacité accrue procurée par l'augmentation de φ s'explique donc par l'effet des gouttelettes sur elles-mêmes ! Le protocole établi par Jansen et al. (2001) démontre clairement que la courbe de Grace est adaptée aux émulsions concentrées dans lesquelles les interactions entre gouttelettes

sont présentes. C'est la manière par laquelle la contrainte de cisaillement est estimée qui serait inadéquate pour tenir compte des interactions inter-gouttelettes. Ces résultats déterminants établissent qu'il est avantageux de travailler à des teneurs élevées de la phase interne afin de disperser des fluides dont les viscosités sont fortement inégales. De plus, pour atteindre un même diamètre, il serait donc possible d'appliquer un taux de cisaillement plus faible en compensant par une φ plus élevé. L'ensemble de ces possibilités sera étudié avec plus d'attention à la section 2.2 et aussi dans cette thèse.

Effet du niveau de confinement

En introduisant une gouttelette entre deux plaques parallèles séparées par un entrefer 1.25 à 5 fois plus grand que le diamètre de la gouttelette, Vananroye et al. (2006) ont étudié l'influence du confinement sur Ca_{cr}. Le confinement est le rapport de la distance entre les plaques et le diamètre de la gouttelette initiale. Les résultats démontrent que pour p=1, le confinement n'a aucun effet sur Ca_{cr} et donc, que la courbe de Grace demeure valide. Par contre, au fur et à mesure que p s'éloigne de 1 et que le niveau de confinement augmente, le Ca_{cr} ne coïncide plus avec la courbe de Grace. Le confinement influence de façon opposée Ca_{cr} selon l'ampleur de p. Pour $p<1$, Ca_{cr} est plus élevé que celui obtenu par Grace, alors que pour $p>1$, Ca_{cr} est inférieur à celui attendu. De plus, les auteurs ont démontré expérimentalement qu'il est possible de briser une gouttelette pour un rapport de viscosité de 11.5 en écoulement cisaillant. Ce résultat tranche avec ceux de Taylor et de Grace qui établissaient clairement l'impossibilité de briser une gouttelette en régime laminaire. À ce stade, on peut se

questionner à savoir si ces résultats pourraient être reliés avec ceux de Jansen et al.? Est-ce que la présence de plusieurs gouttelettes pourrait faire en sorte de reproduire le phénomène de confinement ?

2.1.2 Coalescence en écoulement

La stabilité des émulsions au repos après leur fabrication est tributaire de la coalescence des gouttelettes. La coalescence se produit également durant la fabrication de l'émulsion ou « en écoulement forcé ». La coalescence en écoulement forcé s'effectue en deux étapes :

- Collision entre deux gouttelettes qui provoque une déformation de chacune d'elles de manière à créer un film de phase continue;
- Drainage graduel du film jusqu'à ce qu'il atteigne une épaisseur critique à partir de laquelle les gouttelettes coalescent.

Le drainage du film ne conduit pas systématiquement à la coalescence. Comme il sera expliqué ci-dessous, une durée caractéristique est associée à chacune de ces étapes. Pour provoquer le phénomène de coalescence en écoulement, le temps de collision doit être supérieur au temps de drainage.

Pour une distribution monodisperse de particules non déformables dans un écoulement en cisaillement simple, la fréquence de collision par unité de temps et de volume s'exprime par (Smoluchowski 1917) :

$$C = \frac{2}{3}\dot{\gamma} d^3 n_g^2 \qquad (38)$$

L'équation (38) néglige tout phénomène d'interaction hydrodynamique entre les gouttelettes et les forces colloïdales. Or, ces deux effets sont assurément présents dans tout système physique, mais l'équation (38) est valide lorsque ces deux effets s'annulent. En d'autres mots, les lignes de trajectoire des particules sont considérées comme étant des lignes droites. Des approches tenant de ces deux phénomènes ont été proposées. Néanmoins, l'équation (38) est largement utilisée pour la modélisation de la coalescence d'une dispersion L/L composée de gouttelettes (particules déformables).

En régime turbulent inertiel (Re_g>1), C est estimé par (Chesters 1991) :

$$C = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/2} \varepsilon^{1/3} d^{7/3} n_g^2 \qquad (39)$$

Lors de la collision de deux gouttelettes déformables, celles-ci s'aplatissent et laissent un mince film de phase continue entre les deux. Ceci apporte une pression additionnelle dans le film qui fluctue à cause des instabilités jusqu'à ce qu'il atteigne une épaisseur critique (h_{cr}) (Danov et al. 2001). Lorsque h_{cr} est atteint, les gouttelettes fusionnent. Ce phénomène possède d'ailleurs plusieurs similitudes avec la rupture d'un filament cylindrique évoquée ci-dessus. Cependant, la façon la plus courante de modéliser cette deuxième étape s'effectue par l'introduction de l'efficacité de coalescence (e_{coal}) basée sur les temps caractéristiques de collision et de drainage du

film. Ainsi, pour une durée de collision largement supérieure au temps de drainage, la probabilité de coalescence est très élevée. La relation suivante a donc été proposée :

$$e_{coal} = \exp\left(-\frac{t_{dr}}{t_{col}}\right) \tag{40}$$

L'application de l'équation (40) requiert en conséquence l'évaluation de t_{dr} et t_{col}. La durée de la collision est habituellement estimée par l'inverse du taux de cisaillement en régime laminaire. Quant au temps de drainage du film, il dépend de la déformabilité de l'interface, de la mobilité à l'interface et de l'épaisseur critique (h_{cr}) (Chesters 1991). Cette dernière varie en fonction de la taille des particules, de la tension interfaciale et de la constante de Hamaker.

La déformabilité et la mobilité de l'interface dépendent essentiellement de la tension interfaciale et de p. De nombreux modèles pour évaluer le temps de drainage sont proposés selon les conditions de l'interface (Ottino et al. 2000).

Pour des gouttelettes déformables et une interface partiellement mobile, Chesters (1991) a démontré théoriquement que la déformabilité et la mobilité de l'interface découlent du nombre capillaire et du rapport de viscosité. L'équation (40) devient donc :

$$e_{coal} = \exp\left(-0.077 Ca^{1.5}\left(\frac{d}{h_{cr}}\right)p\right) \tag{41}$$

En regroupant les travaux sur la coalescence en écoulement forcé en régime turbulent, Nienow (2002) a proposé quatre équations afin d'évaluer e_{coal}. Chacune d'elles réfère à la mobilité de l'interface (rigide, immobile, partiellement mobile et complètement mobile). Dans tous ces cas, le temps de collision (t_{col}) est estimé par un rapport entre d et u, donné par l'équation (8) :

$$t_{col} \propto d^{2/3}\varepsilon^{-1/3} \tag{42}$$

Cette équation est donc valide uniquement si d est compris entre η et la taille des tourbillons primaires de l'écoulement (Re_g>1).

Généralement, les procédés de dispersion et d'émulsification impliquent des interfaces immobiles et partiellement mobiles. Pour ces deux cas, les e_{coal} proposées sont respectivement :

$$e_{coal} = \exp\left(-\frac{C_8 \mu_c \rho_c d^4 \varepsilon}{\sigma^2 h_{cr}^2}\right) \tag{43}$$

$$e_{coal} = \exp\left(-\frac{C_9 \mu_d \rho_c^{1/2} d^{13/6} \varepsilon^{2/3}}{\sigma^{3/2} h_{cr}}\right) \tag{44}$$

Le taux de coalescence est estimé par le produit de la fréquence de collision (C) et de l'efficacité de la coalescence e_{coal} :

$$\Pi_{coal} = C \times e_{coal} \tag{45}$$

Tel que mentionné ci-dessous, la coalescence doit être intégrée au bilan des forces de manière à prédire correctement la granulométrie de la dispersion. Sans déterminer e_{coal}, on peut s'attendre à ce que le phénomène de coalescence soit négligeable lorsque $Ca>Ca_{cr}$ ou $We>We_{cr}$. Il faut tout de même porter une attention particulière à cette dernière remarque, car dans une géométrie de mélange donnée, il peut exister des zones dans lesquels $Ca>Ca_{cr}$, mais également $Ca<Ca_{cr}$.

2.1.2.1 Prédiction du diamètre moyen

L'application des équations (38) à (45) sous entend que les gouttelettes ont une taille unique, dite monodisperse. Or, les distributions de ce type sont rarissimes en réalité. Compte tenu du fait que la taille des gouttelettes est un facteur important à considérer, l'application appropriée de la méthode exposée ci-dessus nécessite de suivre l'ensemble de la distribution de gouttes polydisperse. Néanmoins, certains modèles s'attaquent à la prédiction du diamètre moyen sans suivre l'évolution de la distribution de gouttelettes.

En posant l'hypothèse que φ, directement proportionnel au nombre de gouttelettes n_g, est le paramètre dominant sur le taux de coalescence, le modèle suivant a été proposé en régime turbulent (Lagisetty et al. 1986) :

$$d_{32} = C_{10}(1 + C_{11}\varphi)^{1.2} We_{ag}^{-0.6} \qquad (46)$$

Cette équation a été validée expérimentalement pour des géométries en cuves agitées en régime turbulent. Cette augmentation de d avec φ est non seulement attribuée à

l'augmentation de fréquence de collision, mais également à l'amortissement des turbulences qui réduit la contrainte. Cette diminution de la turbulence conduit éventuellement à la domination des forces visqueuses et à l'apparition d'un processus de formation différent de l'émulsion. Kumar et al. (1998) ont d'ailleurs démontré que pour une même géométrie d'émulsification, la tendance prédite par l'équation (46) s'inverse à partir d'une valeur de φ critique. Ce résultat montre que l'augmentation de φ n'entraîne pas forcément une augmentation de la taille des gouttelettes.

En posant l'hypothèse que la taille finale d'une gouttelette est atteinte lorsque les taux de rupture et de coalescence sont égaux, Tokita (1977) a proposé un modèle théorique en régime laminaire. Il suggère alors de calculer le taux de rupture par le rapport entre la puissance dissipée par l'instrument de mélange et l'énergie de rupture par unité de volume de la phase dispersée. Le taux de coalescence est estimé à partir de l'équation (39). De plus, φ est introduit dans le taux de coalescence en le reliant à n_g :

$$\varphi = \frac{\pi}{6} d^3 n_g \qquad (47)$$

Il en résulte alors une équation de la forme suivante :

$$d \propto \phi + \phi^2 \qquad (48)$$

2.1.2.2 Prédiction de la distribution de gouttelettes

Étant donné que la coalescence dépend fortement de la taille des gouttelettes, l'approche considérant uniquement le diamètre moyen pour modéliser ce phénomène

peut s'avérer insuffisante. Pour ce faire, Lachaise et al. (1995) propose d'exprimer la rupture ainsi que la coalescence par des taux. La multiplication des taux respectifs de coalescence et de rupture par le pas de temps auquel on veut connaître la distribution conduit à l'obtention de la probabilité de rupture et la coalescence :

$$e_b + e_{coal} + e_{iv} = 1 \qquad (49)$$

où e_{iv} est la probabilité que la taille d'une gouttelette demeure inchangée pour un pas de temps donné.

En décomposant la distribution au temps t en catégories et en leur attribuant un pourcentage volumique de gouttelettes, une probabilité de rupture et de coalescence est évaluée pour chaque catégorie de gouttelettes à chaque pas de temps. En considérant uniquement un mécanisme binaire, les catégories de taille ont été disposées pour faire en sorte que les « descendantes » de la rupture d'une gouttelette mère se retrouvent dans la catégorie inférieure. La distribution au pas de temps suivant est obtenue en multipliant la matrice contenant les probabilités par le vecteur des pourcentages volumiques dans chaque catégorie. Cette méthode a été validée en comparant le diamètre moyen ainsi que l'écart type de la distribution de cette approche avec deux configurations d'émulsification : une émulsion isooctane-dans-eau dont φ varie de 0,05 à 0,6 en cuve agitée et une émulsion bitume-dans-eau au moyen d'un moulin colloïdal. La clé de cette approche réside dans l'établissement des probabilités de rupture et de coalescence. Pour le taux de rupture, il propose une approche similaire à celle de la coalescence exposée à l'équation (45) : produit de la fréquence de rupture par

l'efficacité de la rupture. Tout d'abord, la fréquence de rupture est simplement évaluée par le rapport entre u et d, et u par l'équation (8). Les auteurs introduisent également un facteur d'efficacité de la rupture reflétant le rapport entre l'énergie de cohésion et de dispersion. L'expression complète de la probabilité de rupture de gouttelettes de taille d est donc :

$$e_b = C_{12} f(\phi) \varepsilon^{1/3} d_i^{-2/3} \Delta t \exp\left[-\frac{\sigma \Delta A}{C_{13} f(\phi) \varepsilon^{2/3} d_i^{11/3}} \right] \qquad (50)$$

où f(φ) est une fonction prenant en compte l'amortissement des fluctuations de pression dû à la présence de gouttelettes. Quant à la probabilité de coalescence, les équations décrites précédemment pourraient être utilisées. Il faut cependant noter que la validation des résultats expérimentaux a été obtenue en proposant une expression de l'efficacité de coalescence relativement différente. En effet, le concept de drainage du film critique n'est pas utilisé. Au lieu d'être basée sur un rapport de temps, l'efficacité est calculée par un bilan énergétique fondé notamment sur la théorie de DLVO (Lachaise et al. 1995). L'inconvénient de cette méthode est qu'elle requiert l'ajustement de paramètres.

Plusieurs approches sont présentées dans la littérature pour coupler les modèles de rupture et de coalescence. Celle décrite ci-dessus doit plus être interprétée comme un exemple typique de l'intégration de ces deux phénomènes plutôt qu'une marche à suivre exclusive.

2.1.3 Application à des procédés d'émulsification

Jusqu'à présent, les phénomènes élémentaires de rupture et de coalescence rencontrés en régime turbulent et laminaire ont été approfondis. Comment alors transposer ces notions afin d'être en mesure de contrôler la granulométrie de l'émulsion lorsque celle-ci est fabriquée dans une géométrie d'émulsification exploitable à l'échelle industrielle ? Avant de répondre à cette question, les outils d'émulsification pertinents pour réaliser l'objectif de cette thèse seront revus et classifiés. Il est évidemment impossible de couvrir l'ensemble des géométries employées dans la fabrication d'émulsion. Nous débuterons donc par la classification des outils selon différents critères qui faciliteront ensuite le choix du modèle approprié pour calibrer la granulométrie. Afin de refléter l'importance des régimes d'écoulement sur la rupture et la coalescence, une section sera dédiée à l'évaluation de Re pour différents outils de mise en émulsion. Par la suite, certains exemples tirés de la littérature couvrant les différents régimes d'écoulement et les catégories de géométrie d'émulsification seront explorés.

2.1.3.1 Appareillage d'émulsification et mode de production

Un large éventail d'instruments d'émulsification est répertorié dans la littérature. L'exploration des différents procédés d'émulsification sera effectuée selon la classification illustrée à la figure 2.6. Trois catégories pertinentes de procédés d'émulsification ont été définies par la combinaison de deux techniques d'émulsification et de deux modes de production. Certaines techniques importantes

(par membranes, ultrasons ou homogénéisation à haute pression) ont été délibérément omises, car elles comportent des limitations rédhibitoires quant à leur exploitation à grande échelle liées non seulement à l'aspect technologique, mais également au coût d'implantation et d'opération.

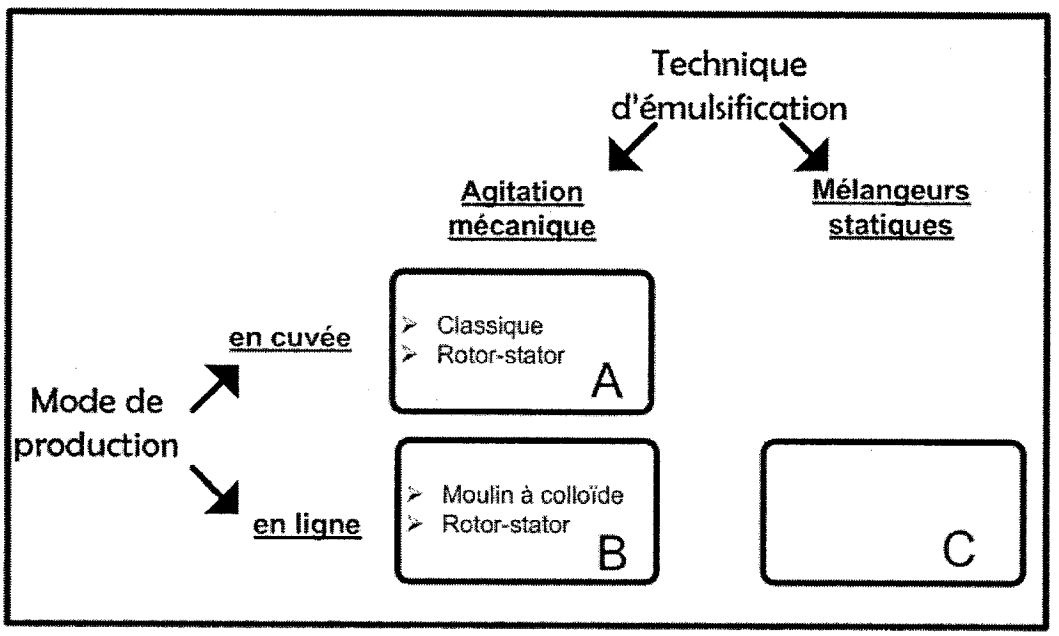


figure 2.6 **Catégorisation des procédés d'émulsification selon la technique d'émulsification et le mode de production.**

Les deux techniques d'émulsification considérées sont l'agitation mécanique et les mélangeurs statiques. Ces outils peuvent être exploités pour des zones de dispersion restreintes ou élargies, caractérisées respectivement par un temps de séjour court et long dans la zone de dispersion. En pratique, des zones de dispersion élargies sont exploitées pour une production en cuve, tandis qu'une zone restreinte est utilisée pour

une production en ligne. Contrairement à l'agitation mécanique, les mélangeurs statiques sont inexploitables pour la production en cuve. Cette classification n'exclut évidemment pas la possibilité de combiner deux catégories dans un même procédé d'émulsification. Le mode de production tel que défini ici ne doit pas être confondu avec le mode opératoire. Ce dernier fait référence à la façon dont est récupéré le produit suite à son passage dans la zone de dispersion, c'est-à-dire en continu, batch ou semi batch. Les trois catégories de procédés d'émulsification identifiées à la figure 2.6 peuvent s'effectuer selon l'un ou l'autre de ces trois modes opératoires. Un procédé conduit en mode opératoire batch avec des mélangeurs statiques s'effectuerait par exemple au moyen d'une boucle de circulation autour dudit mélangeur statique avec un drainage de la boucle à des intervalles donnés. Une autre « dimension » aurait également pu être ajoutée à la figure 2.6 : le régime d'écoulement. Cet aspect sera traité en détail à la section 2.1.3.2. Ces trois catégories seront dénommées A, B et C tel qu'indiqué sur la figure 2.6. Une subdivision est ajoutée dans les catégories A et B selon le type d'instrument. Avant d'établir comment, dans la littérature, on propose de calibrer la granulométrie dans chacune de ces catégories, une description sommaire des instruments d'émulsification ainsi que leurs caractéristiques pertinentes à la dispersion seront d'abord exposées.

Catégorie A : Agitation mécanique en cuvée

Si les agitateurs de type rotor-stator font référence à une géométrie spécifique (décrite ci-après), les agitateurs dits classiques se rapportent à une panoplie de géométries

largement répandues dans toutes les opérations de mélange et d'homogénéisation. On pense particulièrement aux turbines de toutes sortes : à pales droites, à pales inclinées, dilacératrice, etc. De façon plus générale, les turbines appartiennent à la famille des mobiles d'agitation à haute vitesse angulaire, généralement divisées selon le débit généré : radiale, axiale ou mixte. Les exemples typiques de mobiles engendrant ces trois types de débit sont respectivement la turbine Rushton, l'hélice marine et la turbine à pales inclinées (voir figure 2.7). Un inventaire exhaustif de ces mobiles est disponible dans la plupart des ouvrages généraux sur le mélange. D'autres mobiles, possédant habituellement un diamètre plus grand, sont propices pour une utilisation à des vitesses angulaires moindres, par exemple l'ancre ou le ruban hélicoïdal (voir figure 2.8).

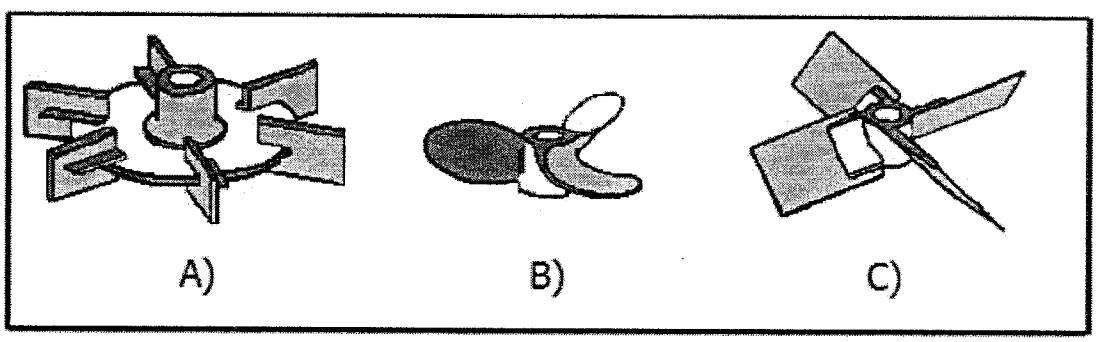


figure 2.7 **Mobiles d'agitation classiques à haute vitesse A) turbine Rushton B) Hélice marine C) turbine à pales inclinées.**

Ces mobiles d'agitation possèdent des capacités différentes et la sélection de l'un d'eux pour une opération de mélange donnée dépend notamment de la rhéologie du fluide et

de l'objectif du mélange. Par « objectif du mélange », on fait ici référence à l'homogénéisation, la dispersion S/L ou L/L, le transfert de chaleur, etc.

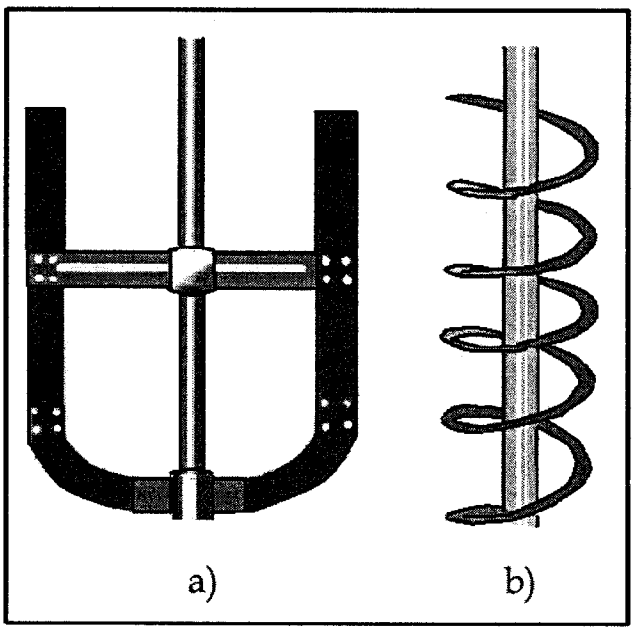


figure 2.8 **Mobiles d'agitation classiques à basse vitesse (a) Ancre (b) ruban hélicoïdal.**

Des paramètres adimensionnels ont été définis afin de pouvoir comparer quantitativement ces différents mobiles (voir tableau 2.4).

Les valeurs de ces paramètres pour les exemples de mobiles d'agitation cités au paragraphe précèdent sont regroupés au tableau 2.5. Bien entendu, ces valeurs peuvent changer selon la géométrie de la cuve, c'est-à-dire le diamètre de la cuve, la présence de chicane, la hauteur de fluide, etc. En considérant que les valeurs rapportées sont

celles qui proviennent des configurations normales des différents mobiles, elles peuvent être comparées directement pour la sélection de la géométrie de mélange.

tableau 2.4 **Paramètres adimensionnels reliés aux mobiles d'agitation classiques en cuve**

Définition	Commentaires
$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$	• Appelé nombre de puissance • Généralement constant en régime turbulent
$K_P = N_P \,\mathrm{Re} = \frac{P}{\mu N^2 D^3}$	• Constant en régime laminaire • Surtout utilisé en régime laminaire
$N_Q = \frac{Q}{ND^3}$	• Appelé nombre de pompage • Constant en régime turbulent
$k_s = \dot{\gamma}/N$	• Appelé « constante caractéristique de cisaillement » • Utilisé en régime laminaire • Permet d'estimer le taux de cisaillement moyen dans la cuve et donc la viscosité apparente

tableau 2.5 **Paramètres adimensionnels du tableau 2.4 pour divers types de mobiles d'agitation classiques**

Mobiles	N_P	K_P	N_Q[1]	k_s
Turbine Rushton	4,5-5,5	70	0,5-0,8	11,5
Hélice marine	0,3-0,5	40	0,5-0,6	10
Turbine à pales inclinées	1,3-3	65	0,6-1,2	11
Ancre		170	0	25
Ruban hélicoïdal		300	0,1	30

[1] Valeur uniquement applicable pour le régime turbulent

Les paramètres-clés permettant de quantifier le niveau des forces dispersives (pour une viscosité constante) appliquées par un mobile sont généralement ε en régime turbulent et $\dot{\gamma}$ en régime laminaire. Le taux de déformation moyen ($\bar{\dot{\gamma}}$) est obtenu en multipliant

le k_s par la vitesse angulaire (Meztner et Otto 1957). Il faut cependant noter qu'il s'agit d'une valeur moyenne pouvant être inadéquate pour estimer le taux de déformation locale. En effectuant un bilan d'énergie macroscopique en régime laminaire, on démontre que $\dot{\gamma} \propto \sqrt{\varepsilon}$. On ne peut donc pas exclure la possibilité que la dissipation de puissance ou un autre facteur puisse guider le choix d'un mobile de mélange en régime laminaire. La sélection d'une géométrie en régime laminaire pourrait tout aussi bien être basée sur le K_P. Pour un volume donné en régime turbulent, le mobile avec le N_P le plus élevé devrait être favorisé pour atteindre une taille de gouttelettes minimale (pour des conditions opératoires similaires) en maximisant ε. Encore une fois, il est primordial de rappeler que la dissipation de puissance ainsi obtenue est une valeur moyenne ne garantissant en rien l'obtention d'un diamètre minimal avec le mobile dont le N_P est le plus élevé.

Les cases vides du tableau 2.5 s'expliquent par le fait que l'utilisation d'une ancre ou d'un ruban en régime turbulent n'est pas recommendée. En fait, ces mobiles sont surtout utilisés pour le mélange de produits visqueux à rhéologie complexe ou évolutive en régime laminaire ou transitoire. Le choix du mobile n'est évidemment pas basé uniquement sur les paramètres cités au tableau 2.5. Il faut également s'assurer de minimiser les zones mortes et éviter la formation de cavernes tout au long du procédé de mélange. Bien qu'une panoplie de géométries soit apparue pour répondre à un éventail de problématiques de mélange, il est souvent difficile de réaliser l'opération de mélange désirée au moyen d'un seul mobile. Pour contourner cet obstacle, des

combinaisons de mobiles identiques ou différents sont placés sur un même arbre ou sur plusieurs arbres. Parmi les combinaisons possibles, les plus fréquentes sont illustrées à la figure 2.9.

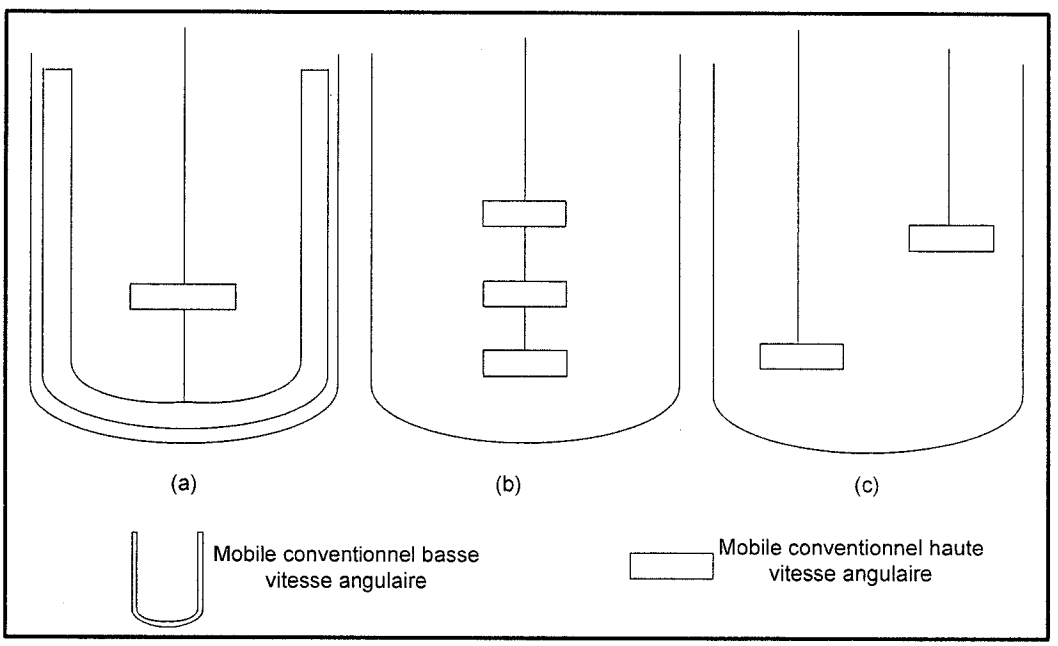


figure 2.9 **Représentation schématique de combinaisons de mobiles classiques de type (a) coaxial (b) multiple (c) arbre double**

Parmi les mobiles répertoriés au tableau 2.5, la turbine Rushton semble le choix privilégié pour minimiser d, car son N_P est significativement plus élevé et devrait donc maximiser la puissance dissipée. Cependant, N_Q de la turbine Rushton est inférieur à celui de la turbine à pales inclinées. Ceci pourrait se traduire par l'apparition de zones ségrégées plus propices à la coalescence pour le système muni d'une turbine Rushton.

On peut aussi faire face à une situation pour laquelle la vitesse maximale d'une turbine à décharge radiale est insuffisante pour assurer la réduction envisagée de la taille des gouttelettes. Cette problématique a donné naissance à une nouvelle famille de mobiles dont le développement vise à maximiser les forces dispersives et dont l'application est principalement dédiée à la dispersion : les rotors-stators. Tel qu'illustré à la figure 2.10, les rotors-stators comportent une turbine à pales en rotation dans une cage statique.

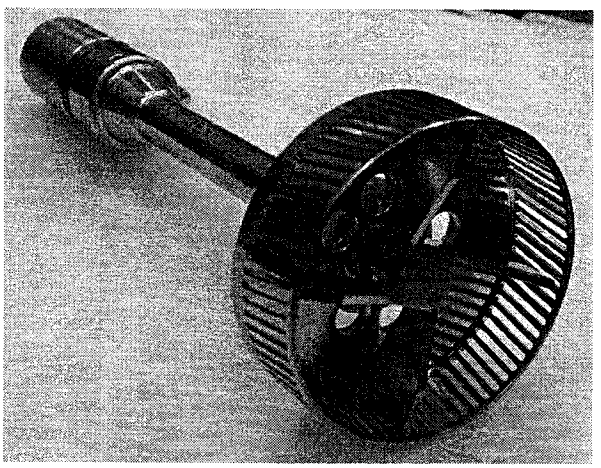


figure 2.10 **Géométrie typique d'un mélangeur rotor-stator.**

Ils sont caractérisés par de faibles entrefers entre le bout de la pale du mobile (rotor) et la partie statique (stator). Cette dernière est également pourvue de différents trous et fentes par lesquels le fluide est pompé et éjecté de l'enveloppe délimité par le stator. Généralement, la sortie du fluide s'effectue selon un débit radial de façon à forcer le fluide à passer par de multiples ouvertures dont la plus petite dimension est typiquement inférieure au millimètre. Cette géométrie particulière permet également au

rotor-stator de fonctionner à des vitesses angulaires beaucoup plus élevées que les agitateurs classiques. Évidemment, cette concentration des forces de dispersion encourage l'apparition de zones ségrégées à une distance plus importante du mobile. Il est alors fréquent que le rotor-stator soit combiné à d'autres mobiles pour des dispositions semblables à celles illustrées à la figure 2.9. Le tableau 2.6 fournit les plages caractéristiques des nombres adimensionnels clés pour un rotor-stator. À première vue, il est surprenant de constater que N_P du rotor-stator soit inférieur à celui d'une turbine Rushton, mais il ne faut pas oublier qu'il fonctionne à des N beaucoup plus élevés. En fait, une augmentation de 33% de N en régime turbulent double ε. De plus, la valeur du N_Q indique clairement que la circulation générée par un rotor-stator est faible en comparaison de mobiles classiques à haute vitesse angulaire, et ce, même si le rotor-stator tourne à des vitesses plus élevées. L'augmentation de 33% de la vitesse angulaire résulterait cette fois en une augmentation du même ordre de grandeur du débit de pompage (Q).

tableau 2.6 Paramètres adimensionnels du tableau 2.4 pour un mobile de type rotor-stator

Mobile	N_P	K_P	N_Q[1]	k_s
Rotor-stator	2,5	320	0,3	70

[1] Valeur applicable pour le régime turbulent

Catégorie B : Agitation mécanique en ligne

La ségrégation présente dans les dispositifs d'émulsification en cuvée peut créer une distribution de gouttelettes larges et difficiles à calibrer. Pour se soustraire à un tel

phénomène, les technologies d'agitation mécanique peuvent être transposées sur des unités d'émulsification en ligne, c'est-à-dire que les fluides à mélanger sont forcés de pénétrer dans l'enceinte d'un stator dans laquelle un mobile tourne pour en ressortir après un très court temps de séjour. Le fluide arrive généralement dans la direction de l'axe de l'arbre en rotation et est expulsé à 90° de celui-ci. Étant donné que le pompage induit par un rotor-stator est faible, il est fréquemment nécessaire d'ajouter des pompes auxiliaires pour chaque fluide afin de maintenir le débit de production souhaité. Les géométries de rotor-stator en ligne peuvent être très similaires à celles utilisées en cuvée comme celles présentées à la figure 2.10.

Toujours dans l'optique de maximiser la dissipation de la puissance (ou de l'énergie), une géométrie rotor-stator dentelée, exclusive à la production en ligne, a été développée (voir figure 2.11). Celle-ci possède la caractéristique de pouvoir être disposée en plusieurs étages, elles-mêmes composées de multiples rangées.

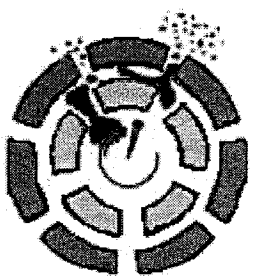


figure 2.11 **Représentation schématique d'une rangée d'un mélangeur rotor-stator dentelé.**

Si le stator d'une telle géométrie n'est pas perforé, le fluide ne peut se déplacer radialement dans l'entrefer afin de passer à la rangée ou à l'étage suivant selon le cas. Il serait donc forcé de se déplacer axialement dans l'entrefer. Le moulin à colloïdes consiste en fait en un rotor-stator dentelé modifié, tel que décrit ci-dessus, c'est-à-dire permettant la rotation d'une surface pleine sur une autre surface pleine statique (également désignées respectivement rotor et stator). La distance entre ces deux surfaces est du même ordre de grandeur que l'entrefer ou que les fentes d'une géométrie « classique » de rotor-stator. La figure 2.12 montre schématiquement un exemple de géométrie d'un moulin colloïdal. Les variations les plus courantes de ce type de système sont la forme du rotor (tronconique ou cylindrique) et du stator qui épouse la forme du rotor. De plus, les surfaces du rotor ou du stator peuvent être travaillées pour y inclure des dentelures ou des enfonçures.

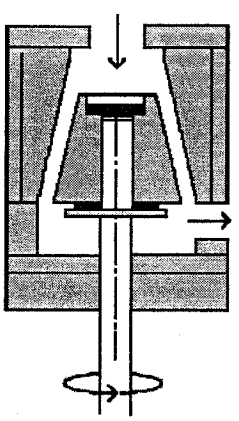


figure 2.12 **Représentation schématique d'un moulin à colloïdes tronconique.**

Un nombre limité d'études a été publié sur la phénoménologie du mélange dans cette catégorie B (voir figure 2.6). Ceci fait en sorte que peu de paramètres permettant de sélectionner et comparer les différents systèmes sont disponibles. Les conséquences d'une telle situation entraînent que le choix d'un outil approprié repose (trop) souvent sur les données du fabricant. De plus, le peu de connaissances sur l'hydrodynamique rend la mise à l'échelle risquée et incertaine. Néanmoins, ces systèmes assurent des capacités de production importantes tout en s'affranchissant des zones ségrégées présentes dans une cuve. Cependant, des phénomènes de coalescence, attribuables au court temps de séjour dans la zone de dispersion, peuvent également être présents immédiatement à la sortie de la zone de cisaillement.

Un nombre limité de travaux sont dénombrés sur l'étude de l'écoulement au sein de type rotor-stator dentelé (Calabrese et al. 2001, Kevela et al. 2004). Compte tenu de la complexité de la géométrie, l'utilisation de la CFD s'avère essentielle. Il a d'abord été démontré que l'énergie est principalement dissipée dans l'espace entre les perforations du stator. Brocart et al. (2002) ont alors proposé d'évaluer ε par :

$$\varepsilon = \frac{\rho V_{tip}^3}{4 D_{fentes}} \tag{51}$$

Kevela et al. (2004) ont suggéré un nombre adimensionnel permettant d'évaluer l'importance de cisaillement au niveau du stator par rapport à celui créé par le rotor :

$$N_{sh} = \frac{V_{tip}}{v_{fentes}} = \frac{D_{fentes} é_{fentes} n_{fentes} V_{tip}}{Q} \tag{52}$$

Pour un rotor-stator à un étage et une rangée (12 dents et 14 fentes), il a démontré que l'énergie cinétique de la turbulence (TKE), potentiellement à l'origine des forces dispersives, augmente avec N_{sh} pour un Re constant. De plus, les résultats de la simulation prouvent également que TKE est maximal lorsque la dent obstrue environ 80% de la fente. Les valeurs typiques de N_{sh} rapportées sont de l'ordre de 5 à 15.

Dans un moulin colloïdal (surface lisse) fonctionnant en régime laminaire, le taux de cisaillement est le plus fréquemment estimé par la relation simple suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{V_{tip}}{g} \qquad (53)$$

La validité de l'équation (53) repose sur une série d'hypothèses, notamment quant à la faible contribution de l'écoulement élongationnel à l'entrée et à la sortie de l'entrefer, ainsi que celle de l'écoulement axial (de Poiseuille) dans l'entrefer (Wieringa et al. 1996).

Catégorie C : Mélangeur statique

Les mélangeurs statiques ne comportent pas de pièces en mouvement. Il s'agit en fait de géométries disposées dans une conduite de manière à induire un mélange des fluides. Même si leur utilisation est relativement récente en comparaison avec l'agitation mécanique, les phénomènes responsables du mélange dans de telles géométries ont été étudiés et rapportés dans la littérature (Rauline et al. 1998, Kruijt et al. 2001). Pour assurer le niveau de mélange désiré, les mélangeurs statiques peuvent

être disposés en série. Un mélangeur statique se compose d'un assemblage d'éléments similaires. Les dimensions caractéristiques d'un mélangeur statique sont sa longueur ($\hat{L}$) et son diamètre (D). En connaissant le débit (Q), on peut donc facilement évaluer le temps de séjour et la vitesse du fluide (v) selon :

$$t_R = \frac{\pi D^2 \hat{L}}{4Q} \tag{54}$$

$$v = \frac{4Q}{\pi D^2} \tag{55}$$

Pour une estimation plus juste, les équations (54) et (55) peuvent également prendre en compte le volume occupé par le mélangeur statique dans la conduite. Le développement intensif de cette technologie de mélange s'est traduit par l'avènement d'une multitude de géométries. Certaines d'entre elles sont très répandues et donc, beaucoup mieux caractérisées dans la littérature. Les mélangeurs statiques se caractérisent généralement par la perte de charge, soit l'énergie dissipée par le passage du fluide à travers les mélangeurs. Cette dernière dépend du facteur de friction ou du nombre de Newton :

$$Ne = 2f = \Delta\hat{P}\frac{D}{\hat{L}}\frac{1}{\rho v^2} \tag{56}$$

En régime laminaire, le facteur de friction est inversement proportionnel au nombre de Reynolds. Le produit de Ne et Re résulte en une constante qui dépend uniquement de la géométrie du mélangeur :

$$K_P = \frac{\Delta \hat{P} D^2}{\mu v \hat{L}} \qquad (57)$$

La dénomination K_P a été adoptée afin de souligner l'analogie pouvant être effectuée entre les géométries utilisées pour le mélange en cuve et les mélangeurs statiques. Cette analogie est également applicable pour la détermination du k_s selon :

$$k_s = \frac{\dot{\gamma} D}{v} \qquad (58)$$

En régime turbulent, cette analogie est plus difficile à appliquer, car le facteur de friction est uniquement constant pour des nombres de Reynolds très élevés (Pahl et Muscheknautz 1982). Dans ce cas spécifique, il a alors été possible d'estimer Ne ou f dépendant uniquement du type de mélangeur. Les valeurs typiques associées à chacun de ces paramètres adimensionnels pour différents types sont inscrites au tableau 2.7.

tableau 2.7 Paramètres adimensionnels pour différents types de mélangeur statique

Type de mélangeurs statiques	N_P	K_P	k_s
Hélicoïde	6	200	22
SMX (Koch-Glitsch)	24	1200	40
ISG (Charles Ross & Son)		8000	
LPD (Charles Ross & Son)		220	18
In-liner (Lightnin)		270	
Cleveland (EMI)		190	

Cette analogie permet également d'anticiper qu'en régime turbulent, pour des conditions opératoires et une géométrie similaires, le mélangeur ayant le Ne le plus élevé devrait être sélectionné. En régime laminaire, le même objectif devrait favoriser le choix de mélangeurs statiques avec un k_s ou K_P le plus élevé. Encore une fois, il faut bien comprendre que ces paramètres donnent des valeurs moyennées sur le volume de

dispersion et que les capacités dispersives des différents types de mélangeurs peuvent dépendre d'autres paramètres. Les travaux de Rauline et al. (1998) illustrent bien ce dernier point. Ils ont en effet démontré au moyen de la CFD que le coefficient d'efficacité élongationnel (voir annexe 1) est plus élevé (en moyenne) pour le SMX que pour le ISG, bien que le K_P du ISG est supérieur à celui de SMX.

En ce qui concerne l'énergie dissipée, le mélangeur statique se compare avec les systèmes d'agitation mécanique par la puissance (P) dissipée dans le mélangeur et consommée par l'agitateur rotatif. Cette dernière est évaluée par la relation suivante dans les mélangeurs statiques :

$$P = \Delta \hat{P} Q \qquad (59)$$

2.1.3.2 Identification du régime d'écoulement

Le régime d'écoulement turbulent est associé à une prépondérance des forces inertielles aux dépens des forces visqueuses, tandis que la situation contraire prévaut pour le régime laminaire. L'identification du régime s'effectue par l'estimation du nombre (adimensionnel) de Reynolds (Re). De façon générale, ce dernier est défini par :

$$Re = \frac{\rho l v}{\mu} \qquad (60)$$

Si ρ et μ dépendent des caractéristiques physiques du fluide en écoulement, la longueur (l) et la vitesse (v) caractéristiques relèvent de la géométrie. Par exemple, pour

l'écoulement dans une conduite circulaire vide, l est associé au diamètre du tuyau et v à la vitesse axiale moyenne du fluide dans le tuyau.

La détermination de ρ et μ devient complexe pour un fluide polyphasique tel qu'une émulsion. Deux options sont retenues dans la littérature pour estimer les variables μ et ρ. La première considère qu'elles sont égales aux caractéristiques physiques de la phase continue et la seconde, qu'elles dépendent des caractéristiques de l'émulsion en formation. La masse volumique de l'émulsion en formation est déterminée par la règle de mélange :

$$\rho_e = (1-\varphi)\rho_c + \varphi\rho_d \qquad (61)$$

La viscosité de l'émulsion en formation, aussi appelé viscosité effective (μ_{eff}), est difficilement estimable a priori, d'autant plus qu'elle peut évoluer au cours du procédé. Trois scénarios sont envisageables pour estimer μ_{eff} :

- La viscosité de l'émulsion finale ;
- La viscosité de procédé (applicable en régime laminaire) ;
- La viscosité de la préémulsion (si l'émulsification comprend une étape de préémulsification).

La viscosité de l'émulsion finale ou de la préémulsion peut être estimée par des modèles rhéologiques ou des mesures expérimentales. La première option ($\mu=\mu_c$ et $\rho=\rho_c$) est la plus simple et la plus répandue dans la littérature. Cependant, comme l'ont démontré Jansen et al. (2001), la viscosité effective s'avère capitale pour la rupture

d'une gouttelette. La deuxième option s'avère donc justifiée lorsque φ n'est pas très faible.

Les variables v et l dépendent donc de l'outil de mise en émulsion et seront déterminées pour les trois catégories de procédé d'émulsification de la figure 2.6. Comme nous l'avons démontré précédemment, la nature des forces de dispersion dépend du régime d'écoulement au cours de l'émulsification. L'estimation de Re est donc une étape préliminaire importante pour comprendre et modéliser les phénomènes de rupture.

Catégorie A : Agitation mécanique en cuvée

Pour un agitateur classique en cuvée, D et ND remplacent l et v dans l'équation (60). On obtient alors :

$$\mathrm{Re}_{ag} = \frac{\rho N D^2}{\mu} \qquad (62)$$

Les valeurs délimitant les régimes sont relativement bien connues dans ce type de système. Le régime laminaire est présent pour des $\mathrm{Re}_{ag}<10$ (ou <100) et le régime turbulent, pour $\mathrm{Re}_{ag}>10000$.

Comment estimer l et v pour un système de mélange combinant plusieurs mobiles tels qu'illustrés à la figure 2.9? Pour une configuration coaxiale, Foucault et al. (2005) ont proposé d'évaluer Re par :

$$\mathrm{Re}_{ag} = \frac{\rho\left(N_{turbine} - N_{ancre}\right) D^2}{\mu} \qquad (63)$$

en mode contrarotatif et

$$\mathrm{Re}_{ag} = \frac{\rho\left(N_{turbine} + N_{ancre}\right) D^2}{\mu} \qquad (64)$$

en mode corotatif.

Ces deux équations sont valides lorsque $N_{turbine}/N_{ancre}>10$. Pour certaines combinaisons de mobiles classiques, il peut arriver que l'action d'un mobile se révèle dominante. Dans ce cas particulier, l'équation (62) pourrait toujours être utilisée pour déterminer le régime d'écoulement en prenant uniquement en compte les paramètres du mobile dominant. Peu d'études sur l'hydrodynamique de combinaison de mobiles d'agitation ont été publiées. Il devient complexe d'estimer l et v pour une combinaison de mobiles d'agitation.

Calabrese et al. (2001) ont démontré que l'équation (62) est tout aussi valide pour caractériser le régime d'écoulement avec un agitateur de type rotor-stator. Calabrese et al. (2001) ont étudié la possibilité d'utiliser d'autres dimensions caractéristiques pour évaluer l. En choisissant l'entrefer entre le rotor et le stator, ils ont fait la preuve que celle-ci a très peu d'influence sur la puissance consommée et que le diamètre du rotor demeure le choix le plus approprié.

Catégorie B : Agitation mécanique en ligne

Contrairement au mode de production en cuvée, le consensus lié à la définition de Re n'est pas aussi bien établi. En effet, quelques possibilités sont évoquées dans la littérature. Souvent, les études avec ces appareillages sont conduites à des vitesses très élevées pour des fluides relativement peu visqueux. Dans de telles conditions, sans effectuer davantage de vérifications, on tient pour acquis que l'écoulement est turbulent. Néanmoins, nous explorerons les approches suggérées dans la littérature.

Walstra et Smulders (1998) avancent que la dimension caractéristique (l) est le double de l'entrefer entre le rotor et le stator. Ils proposent même des valeurs numériques de Re délimitant les régimes (1000 et 2000). Ces valeurs sont également reprises par d'autres auteurs (Dolmazzone 2000, Schubert 2000). Est-ce que l pourrait être estimé par D comme en cuvée, ou même dépendre de la dimension des fentes du stator? Ces questions demeurent sans réponse dans la littérature.

De plus, aucun auteur ne définit clairement comment évaluer v. S'agit-il de la vitesse en bout de pale du rotor ($\propto ND$) ou de la vitesse du fluide dans l'entrefer ou dans les ouvertures du stator $\left(\propto Q/n_{fentes}D_{fentes}^{2}\right)$? Le rapport entre ces deux vitesses pour un écoulement donné pourrait fournir une réponse à cette question. À notre connaissance, aucune étude ne porte directement sur l'influence de ces paramètres sur l'écoulement pour un type de production en ligne. Dans un moulin à colloïdes, la vitesse

superficielle du rotor s'avère souvent supérieure à la vitesse axiale dans l'entrefer, et Re s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathrm{Re}_{RS} = \frac{\rho(ND_{rotor})(2g)}{\mu} \qquad (65)$$

Pour un rotor-stator de dentelés schématisé à la figure 2.11, Kevela et al. (2004) propose plutôt d'utiliser la définition suivante basée sur la vitesse hydraulique dans les fentes du stator ne faisant pas intervenir la vitesse du rotor dentelée :

$$\mathrm{Re}_{RS} = \frac{\rho Q}{n_{fentes} D_{fentes} \mu} \qquad (66)$$

En tenant compte uniquement des valeurs supérieures à 7000, Kevela et al. (2004) considère que l'écoulement est turbulent. Ce point est d'ailleurs validé par CFD au moyen de la simulation des champs de vitesse. Dans le cas d'un rotor-stator classique, aucune publication ne définit clairement Re. De plus, à notre connaissance, il n'existe pas d'étude hydrodynamique complète sur ce type de géométrie opérée en ligne.

Catégorie C : Mélangeur statique

Les mélangeurs statiques ne possèdant pas de pièces rotatives, v est reliée à la vitesse du fluide. En conséquence, l'expression de Re devient similaire à celle de l'écoulement dans une conduite vide :

$$\mathrm{Re}_{MS} = \frac{\rho v D}{\mu} \qquad (67)$$

où v est évalué au moyen de l'équation (55).

Les délimitations des régimes sont bien connues pour une conduite vide, soit <100 pour le régime laminaire et >2100 pour le régime turbulent. Il a été démontré que l'ajout d'une structure en tuyau fait en sorte d'abaisser les valeurs de transition de Re d'un facteur 2 ou plus (Thakur et al. 2003). Li et al. (1997) suggèrent d'incorporer la fraction de vide dans le calcul de Re :

$$\mathrm{Re}_{SM} = \frac{\rho v D}{\varsigma \mu} \tag{68}$$

Pour un mélangeur SMX, les valeurs obtenues avec l'équation (68) sont de 15 et de 100. Ces valeurs de transition dépendent donc également du type de mélangeur.

2.1.3.3 Modèles de prédiction de la granulométrie

Cette sous-section vise à montrer comment, dans la littérature, les résultats élémentaires sur la prédiction de la taille des gouttelettes ainsi que sur la coalescence sont appliqués pour divers instruments d'émulsification afin de prédire la taille des gouttelettes. Les travaux et les équations de prédiction pour chacune des catégories de procédés d'émulsification et ce, pour le régime turbulent et laminaire seront analysés. L'objectif n'est pas de répertorier tous les travaux effectués, mais plutôt de mettre l'accent sur ceux ayant mené à l'établissement d'équations ou de méthodes de prédiction reconnues, originales et citées abondamment dans la littérature.

Dans plusieurs modèles, la granulométrie est prédite par une seule variable : le diamètre moyen de la distribution. Celui-ci constitue un repère quasi universel pour ajuster les propriétés d'une émulsion. Si l'ajustement par le biais du diamètre moyen ne

s'avère pas satisfaisant, un modèle capable de maîtriser l'ensemble de la distribution de gouttelettes devient nécessaire. Dans la majorité des cas, l'ajustement du diamètre moyen se révèle suffisant pour assurer le contrôle des caractéristiques de l'émulsion.

Régime turbulent

Catégorie A : Agitation mécanique en cuvée

De nombreuses études ont voulu s'affranchir des phénomènes de coalescence pour étudier l'effet du bilan des forces. Pour ce faire, la teneur de la phase dispersée est maintenue à des valeurs extrêmement faibles (<1%). Parfois, on ajoute un tensioactif pour s'assurer que la coalescence reste négligeable.

En régime inertiel (Re_d>1), les variables explicatives sont reliées au d_{max}. Considérant que l'analyse par le diamètre moyen est plus répandue, plusieurs études expérimentales ont mis l'accent sur la relation entre d_{max} et le diamètre surfacique moyen ou diamètre de Sauter (d_{32}). D'après plusieurs expériences, on constate que d_{max} et d_{32} se montre directement proportionnels (Sprow 1967).

L'équation (11) est modifiée afin de prédire d_{32} (diamètre de Sauter) :

$$d_{32} = C_{14}\sigma^{0.6}\rho_c^{-0.2}\varepsilon^{-0.4} \qquad (69)$$

Les équations (11) et (69) sont validées expérimentalement pour des procédés de dispersion (Shinnar 1961) en cuve agitée au moyen d'une turbine Rushton. Cependant,

les précautions suivantes ont été prises pour respecter les conditions d'application de ces équations :

- Faible viscosité de la phase dispersée pour enrayer la contrainte dans la phase dispersée;
- Temps de dispersion élevé pour s'assurer que toutes les gouttelettes sont soumises à un niveau similaire de force inertielle dont notamment le même ε_{max}, c'est-à-dire un équilibre entre les forces de dispersion et de cohésion.

Chen et Middleman (1967) ont estimé la puissance consommée en cuve agitée avec une turbine Rushton au moyen du nombre de puissance (N_P) et en divisant ensuite la puissance obtenue par le volume de fluide dans le réservoir (V_r) par :

$$\varepsilon = \frac{N_P \rho_c N^3 D^5}{V_r} \tag{70}$$

Sachant que la hauteur du fluide dans la cuve est égale au diamètre de la cuve, V_r peut s'exprimer en termes de diamètre de la cuve selon :

$$V_r = \frac{\pi D^3}{4} \tag{71}$$

En combinant les équations (69) à (71), on obtient :

$$\frac{d_{32}}{D} = C_{15} We_{ag}^{-0.6} \tag{72}$$

où We_{ag} est le nombre de Weber de l'agitateur et défini par :

$$We_{ag} = \frac{\rho_c N^2 D^3}{\sigma} \tag{73}$$

Avec une turbine Rushton, Sprow (1967) a rapporté C_{15}=0,05. Cette valeur a été validée par Chen et Middleman (1967).

Pacek et al. (1999) n'ont pas pu relier la taille des gouttelettes obtenues expérimentalement à $We_{ag}^{-0.6}$ en faisant varier N avec des agitateurs dont le N_P est plus faible que celui d'une turbine Rushton, soient des agitateurs à débit axial et des disques de dispersion. Ils ont alors noté que l'exposant sur We_{ag} de l'équation (72) est surévalué avec ces mobiles. Pour une même dissipation de puissance calculée avec l'équation (70), les turbines à décharge axiale et le disque de dispersion ont permis d'obtenir une taille de gouttelettes plus petite qu'avec des turbines à décharge radiale. Pour la turbine Rushton et une turbine à pales droites, ils ont été en mesure de valider l'équation (72). Ces observations ont poussé les auteurs à conclure que le caractère anisotropique de la turbulence est prépondérant dans une cuve agitée par une turbine à décharge axiale ou un disque de dispersion. Baldyga et al. (2001) ont expliqué ces résultats par l'intermittence de la turbulence à proximité de l'agitateur. Ils avancent notamment que la puissance dissipée varie spatialement et dans le temps. Ces travaux en profondeur sur la turbulence établissent que l'évaluation de la puissance dissipée selon l'équation (70) est parfois inadéquate pour prédire la taille des gouttelettes pour certains mobiles d'agitation.

Ce résultat avait été anticipé plusieurs années auparavant par Davies (1987). Ce dernier a suggéré que la taille des gouttelettes dépend de la dissipation de puissance maximale

fournie par l'agitateur. Il a remplacé le volume occupé par le fluide dans la cuve (V_r) par celui balayé par l'agitateur. Cette approche permet également de pouvoir comparer le modèle de prédiction classique en cuvée (équations (72)) avec d'autres méthodes de production employées pour effectuer l'émulsification. Les données recueillies par Davies (1987) montrent que le lien de proportionnalité entre d_{max} et $\varepsilon^{-0.4}$ anticipé à l'équation (69) est respectée pour différentes technologies de dispersion. Pour les technologies autres que la cuve agitée, Davies (1987) ne prend pas en compte que le temps de séjour dans la zone de dispersion est insuffisant pour atteindre l'équilibre entre les forces de cohésion et de dispersion. En effet, plusieurs travaux ont démontré qu'il faut plusieurs heures avant d'atteindre l'équilibre pour une opération en cuve.

En mesurant ε_{max} par vélocimétrie laser Doppler, Zhou et Kresta (1996) ont d'abord validé l'hypothèse de Davies (1987), à l'effet que ε_{max} survient à proximité de l'agitateur. De plus, ε_{max} s'avère plus approprié que ε afin de prédire d_{32} selon l'équation (70). Ils ont aussi démontré qu'en corrélant d_{32} à $\varepsilon_{max}ND^2$, le coefficient de détermination obtenu est supérieur à celui entre d_{32} et ε_{max} ou d_{32} et ε. Le modèle proposé est le suivant :

$$d_{32} = 118.6\left(\varepsilon_{max} N D^2\right)^{-0.27} \qquad (74)$$

Ce résultat s'explique par le fait que le temps de circulation en régime turbulent est inversement proportionnel à ND^2. La taille des gouttelettes dépend donc non seulement

de l'énergie maximale dissipée par l'agitateur, mais également du temps de circulation moyen (proportionnel à ND^2) imposé par le mobile d'agitation.

Calabrese et al. (1986) ont proposé un nombre de viscosité modifié pour les systèmes en cuvée :

$$Vi' = \frac{\mu_d ND}{\sigma}\left(\frac{\rho_c}{\rho_d}\right)^{1/2} \qquad (75)$$

Pour des Vi' élevés, ils ont vérifié que l'effet de μ_d sur d_{32} est celui prédit par l'équation (22). Ce résultat a également été validé dans d'autres travaux (NIENOW 2002). Certains auteurs n'ont pas été en mesure de valider l'équation (22), car la pression de Laplace est trop élevée pour rendre négligeable μ_d.

L'équation (72) s'applique pour les mélangeurs rotor-stator. C_{15}=0,04 et est donc inférieure à celle de la turbine Rushton. Cela signifie que pour une géométrie et des conditions opératoires identiques, le mobile de type rotor-stator permet d'obtenir des gouttelettes dont la taille moyenne est inférieure. Le même constat est vérifié lorsque les forces visqueuses de la phase dispersée prévalent. Pour un Vi' élevé, l'exposant de μ_d correspond à celui prédit à l'équation (22).

Catégorie B : Agitation mécanique en ligne

Les systèmes d'agitation mécanique caractérisés par des volumes de dispersion très faibles induisent un temps de résidence extrêmement court dans la zone de dispersion.

Ainsi, les conditions d'équilibre sous lesquelles la majorité des modèles en cuve sont basées s'avèrent inapplicables. Karbstein et Schubert (1995) ont alors proposé de multiplier le paramètre-clé identifié en cuve (ε) par le temps de séjour :

$$\hat{E} = \varepsilon \times t_R = \frac{P}{Q} \tag{76}$$

Comme l'indique l'équation (76), cette nouvelle variable équivaut au rapport de la consommation de puissance sur le débit volumique. Par analogie avec ε, Ê est la dissipation d'énergie.

Au moyen de mesures expérimentales sur plusieurs géométries de rotor-strator et différentes formulations d'émulsions, la dissipation d'énergie est reliée au diamètre moyen des gouttelettes par :

$$d_{32} = C_{16} \hat{E}^{-a_1} \tag{77}$$

En régiment turbulent inertiel, une valeur de 0.4 est trouvée pour a_1. Ce résultat s'applicable lorsque le temps de séjour (moyen) se trouve compris entre 10^{-3}s et 0.1s et que la re-coalescence devient négligeable. La re-coalescence est attribuable au fait que les surfaces nouvellement créées en quelques millièmes de secondes ne sont pas recouvertes suffisamment rapidement par le tensioactif. Il en résulte une réduction du temps de drainage du film dans une zone peu cisaillée conduisant à des temps de collision assez longs. Il est intéressant de constater que la valeur de a_1 concorde avec celle de la dissipation de puissance obtenue par l'approche de Hinze (1955) décrite à la section 2.1.1.1. Notons également que les mêmes auteurs rapportent que a_1=-0.4 pour Re_g>1. La valeur de C_{16} dépend de la tension interfaciale, du rapport de viscosité, de la

viscosité de la phase dispersée et de la masse volumique de la phase continue. L'augmentation de d avec μ_d a été quantifiée expérimentalement. Les valeurs de l'exposant rapportées varient entre 0,25 et 0,7 selon la géométrie et la formulation.

Catégorie C : mélangeur statique

De façon similaire à l'émulsification en cuvée, la taille des gouttelettes est corrélée au nombre de Weber. Ce dernier a été redéfini pour un système de mélange en cuve en prenant le diamètre de l'agitateur comme dimension caractéristique des forces de cohésion. Pour un mélangeur statique, le meilleur choix est le diamètre du mélangeur. Le nombre de Weber appliqué au mélangeur statique s'exprime donc comme :

$$We_{MS} = \frac{\rho_c v^2 D}{\sigma} \tag{78}$$

La corrélation suivante a été obtenue par Middleman (1974) pour des mélangeurs de type hélicoïde :

$$\frac{d_{32}}{D} = C_{17} We_{MS}^{-0,6} \mathrm{Re}^{0,1} \tag{79}$$

L'exposant du nombre de Weber se révèle similaire à celui de l'équation (72) démontrant ainsi que l'approche de Hinze est également valide pour l'émulsification en régime turbulent avec des mélangeurs statiques. L'équation (79) se différencie de l'équation (72) par l'ajout d'une deuxième variable explicative, soit le nombre de Reynolds. La détermination de Re a été effectuée en considérant que μ et ρ sont similaires à ceux de la phase continue. Re est introduit dans la corrélation pour tenir

compte de la viscosité de la phase continue qui influence faiblement d_{32}. Pour d'autres types de mélangeur, des modèles similaires à celui de Middleman sont proposés. Les principales différences proviennent de la valeur des exposants de We_{MS} et Re ainsi que l'ajout de variables additionnelles, par exemple μ_d, φ ou le nombre d'éléments. L'influence du nombre d'éléments sur la taille des gouttelettes semble démontrer que dans certaines dispositions de mélangeurs testés, l'état d'équilibre n'est pas obtenu après le passage dans la série d'éléments composant le mélangeur. L'unique effet rapporté de l'augmentation de φ aboutit à un accroissement du diamètre des gouttelettes. Ces corrélations ont été regroupées par Fradette (1999) ainsi que par Thakur et al. (2003).

Régime laminaire

Les forces visqueuses deviennent prédominantes lorsque la viscosité de la phase continue ou de l'émulsion en formation est élevée. Dans le cadre de cette thèse, une attention particulière est donnée aux émulsions fortement concentrées en phase dispersée. Ces dernières sont caractérisées par une viscosité effective très élevée, pouvant être de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celle de la phase continue. La deuxième section de ce chapitre sera d'ailleurs dédiée exclusivement à ce type d'émulsion. Les études portant sur l'effet des paramètres d'émulsification sur la taille des gouttelettes seront alors revues en détail. Afin d'éviter de recouper des résultats présentés ultérieurement, cette section se limitera aux méthodes de prédiction avancées dans la littérature pour les trois catégories de procédés d'émulsification sous un régime

laminaire assuré par une phase continue visqueuse. Ainsi, seuls des procédés de fabrication en régime laminaire dont $\varphi<0.6$ seront considérés.

Catégorie A : Agitation mécanique en cuvée

Un nombre très restreint d'études a été publié sur l'émulsification en régime laminaire dans un système classique agitateur-cuve. Rien d'étonnant, car les fluides visqueux possèdent fréquemment une rhéologie complexe rendant inefficaces de tels systèmes de dispersion. Des configurations à plusieurs arbres pourraient s'avérer plus appropriées pour cette application, mais on peut déplorer l'absence d'études approfondies sur ce sujet. L'approche de DeRoussel et al. (2001), mise en œuvre pour un mélangeur de type Banbury (voir figure 2.13), pourrait très bien être transposée pour l'émulsification en cuvée. Un mélangeur Banbury recoupe en quelque sorte les catégories A et B, car il induit un temps de résidence élevé sur une géométrie comportant un faible volume de dispersion et des entrefers réduits. De plus, ces appareils sont surtout utilisés surtout pour des mélanges de polymères immiscibles qui ne sont pas, à proprement parler, des émulsions. D'après les auteurs, l'approche en question est appropriée quand on veut suivre l'évolution de la distribution de la taille dans cette géométrie de mélange spécifique. La méthode se fonde sur la division du volume de dispersion entre des zones « fortes » et « faibles ». Cette division s'appuie sur le rapport entre Ca et Ca_{cr}. Les zones fortes sont le siège de la rupture en écoulement. La méthode considère uniquement le mécanisme capillaire à $Ca>5Ca_{cr}$ dans un écoulement élongationnel pour expliquer la rupture.

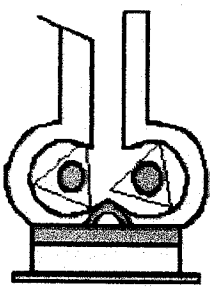


figure 2.13 **Représentation schématique d'un mélangeur de type Branbury**

En d'autres mots, les auteurs estiment que la rupture binaire ($Ca_{cr}<Ca<5Ca_{cr}$) et toute rupture causée par un écoulement cisaillant sont négligeables. Dans la zone faible, il peut arriver que les filaments se rompent ou se rétractent en gouttelettes sphériques. Ces dernières peuvent coalescer les unes avec les autres. L'échelle de temps des phénomènes est très importante, car la méthode fait « passer » une distribution de gouttelettes et de filament d'une zone à l'autre après que le temps de séjour dans ladite zone s'est écoulé. Dans le cas d'une rupture dans la zone forte, la taille des gouttelettes produites et le temps de rupture sont estimés par les travaux de Ottino et Tjahjadi (1991) et Janssen et Meijer (1993) décrits à la section 2.1.1.2. La rupture du filament est également envisagée dans la zone faible et modélisée en considérant que celui-ci n'est soumis à aucun écoulement. La théorie de Tomotika (1936), déjà explicitée à la section 2.1.1.2, est utilisée pour déduire la taille des gouttelettes produites. Quant à la coalescence, elle est modélisée en prenant deux gouttelettes au hasard dans la zone faible à la fréquence de collision estimée par l'équation (38). Les temps de drainage du film et de collision sont alors calculés pour déduire si la coalescence se produit. Pour

tenir compte des interactions, les auteurs suggèrent d'utiliser la viscosité effective de l'émulsion, estimée à partir d'un modèle rhéologique, afin d'estimer tous les paramètres dépendants de μ_c. L'application de cette méthode a fourni des résultats intéressants quant à l'effet des viscosités des phases dispersées et continues sur le diamètre moyen. Ils ont démontré que l'approche considérant uniquement le rapport de viscosité pouvait être inadéquate pour le cas spécifique étudié. Ils suggèrent plutôt de considérer μ_c et μ_d comme deux variables distinctes pour prédire la taille des gouttelettes en régime laminaire. L'augmentation de μ_c ou μ_d serait favorable à la réduction de la taille peu importe si p augmente ou diminue. Les lacunes de cette méthode résident probablement dans le fait qu'il faut connaître a priori ou estimer la distribution initiale et les paramètres suivants dans chacune des zones : la délimitation, le temps de séjour et le taux de déformation. De plus, cette méthode demande des ressources assez importantes pour sa mise en œuvre.

Catégorie B : Agitation mécanique en ligne

Par ailleurs, Schubert soutient que l'équation (77) est exploitable en régime laminaire pour une opération en ligne. Ce régime d'écoulement est maintenu dans une telle géométrie au moyen d'un moulin à colloïdes composée de rotor et stator lissés. La valeur de b obtenue est de 1. Schubert et Armbruster (1992) ont aussi montré que l'effet du rapport de viscosité sur le diamètre suit la tendance prédite par la courbe de Grace en écoulement cisaillant.

Catégorie C : Mélangeur statique

Grace (1982) a été le premier à étudier en détail la dispersion au moyen de mélangeurs statiques sous un écoulement laminaire. L'influence des paramètres énumérés au tableau 2.8 sur le diamètre moyen a été examinée par Grace.

Les multiples résultats fournis par Grace sous forme de graphique peuvent se résumer en trois équations de prédiction du diamètre moyen :

$$d = C_{18}\left(\frac{\sigma}{\dot{\gamma}\mu_c}\right)^{a_2} \tag{80}$$

$$d = C_{19}\left(\Delta\hat{P}\right)^{-a_3} \tag{81}$$

$$d = C_{20}P^{-a_4} \tag{82}$$

La puissance dissipée dans les mélangeurs statiques est établie au moyen de l'équation (59). Grace a d'abord démontré que a_2 est relié à p : pour p<0,1, a_2=1 et pour p>4, a_2=0,5. En faisant varier le taux de cisaillement par un changement de débit, a_2 a diminué avec l'augmentation de Q et pouvait même prendre une valeur négative à des débits élevés. Cette tendance a été attribuée au temps de séjour trop court dans les mélangeurs statiques n'allouant pas une durée suffisante pour provoquer la rupture de la gouttelette. De plus, Grace a démontré que C_{18} dépend de φ et de l'alimentation en amont des mélangeurs statiques. Ainsi, une diminution de φ et une alimentation au moyen d'une buse permettent de minimiser C_{18}. La réduction du diamètre moyen suite

à l'ajout d'une buse a uniquement été observée pour $p<0.1$. Pour $p>4$, l'injection préalable sous forme de filament n'a aucun effet sur C_{18}. Le nombre de mélangeurs s'est avéré être un paramètre critique affectant le diamètre. L'équation (80) ne peut donc pas s'appliquer à ce phénomène autrement que par C_{18}. À un débit constant, les équations (81) et (82) incluent l'effet du nombre d'éléments par le biais de la perte de charge. Cependant, lorsque Q n'est pas constant, C_{20} varie en fonction de Q. Quant à l'équation (81), elle s'est montrée particulièrement performante pour des dispersions ayant un rapport de viscosité élevé. Il a alors été possible de regrouper sur une même droite (en échelle log-log) les tailles des gouttelettes moyennes correspondant à des essais pour lesquels seuls le type d'alimentation, la tension interfaciale et φ sont constants parmi les paramètres indiqués au tableau 2.8. En d'autres mots, tous les points expérimentaux se sont retrouvés sur une courbe maîtresse correspondante à l'équation (82). En considérant une marge d'erreur, Grace propose que a_3 se situe entre 0,5 et 0,6.

tableau 2.8 Paramètres d'émulsification étudiés par Grace (1982) et Fradette et al. (2006) en régime laminaire

Grace (Kenics)	Fradette et al. (SMX)
Débit de dispersion	Débit de dispersion
Diamètre du mélangeur	Rapport de viscosité
Rapport de viscosité	Nombre de mélangeurs
Type d'alimentation (« T » ou buse)	Fraction volumique de la phase dispersée
Nombre de mélangeurs	Viscosité de la phase continue
Fraction volumique de la phase dispersée	
Viscosité de la phase continue	
Tension interfaciale	

Fradette et al. (2006) se sont intéressés à l'effet de cinq paramètres d'émulsification sur la taille moyenne des gouttelettes au moyen de mélangeurs SMX. Comme l'indique le tableau 2.8, ces paramètres recoupent ceux étudiés par Grace. Considérant que la phase continue est un fluide non newtonien, μ_c ne peut pas être contrôlé séparément, car μ_c dépend du taux de cisaillement et donc de Q dans ce cas particulier. En mesurant la perte de charge pour chaque essai, les points expérimentaux obtenus en variant Q et L ont pu être regroupés sur une courbe maîtresse en les reliant à l'énergie dissipée dans les mélangeurs SMX :

$$d = C_{21} E^{-a_5} \tag{83}$$

E est déterminée en multipliant la puissance dissipée obtenue de l'équation (59), par le temps de résidence dans les mélangeurs statiques :

$$E = P \frac{\pi D^2 \hat{L}}{4} \tag{84}$$

La valeur de a_5 obtenue par régression est de 0,25. Cette valeur demeure inchangée si on modifie p ou φ. Cependant, C_{21} est fortement lié à p et φ. Pour des plages respectives de p=5 à p=258 et φ=0,05 à φ=0,22, C_{21} est minimisée en augmentant p et en diminuant φ.

En analysant des données fournies par Liu (2005) stipulant le diamètre maximal à la sortie de six éléments de SMX pour différents Q et μ_c, il est possible d'ajuster un modèle correspondant à l'équation (80) pour p compris entre 0,16 et 4,2. Par

régression, une valeur de -0,67 est obtenue pour l'exposant. Cette valeur de l'exposant se situe entre les valeurs trouvées par Grace pour les mélangeurs de type hélicoïde.

En résumé, les paramètres-clés identifiés par Grace (1982) et Fradette et al. (2006) sont respectivement la perte de charge et l'énergie dissipée. En écoulement laminaire, on peut démontrer, en utilisant les équations (57) et (84), que ces paramètres se rapprochent :

$$\frac{E}{\Delta \hat{P}} = \hat{L} \tag{85}$$

En récupérant les données de la courbe maîtresse de Grace, on peut calculer l'énergie dissipée pour chaque point. La figure 2.14 présente ces résultats en considérant la perte de charge et l'énergie dissipée.

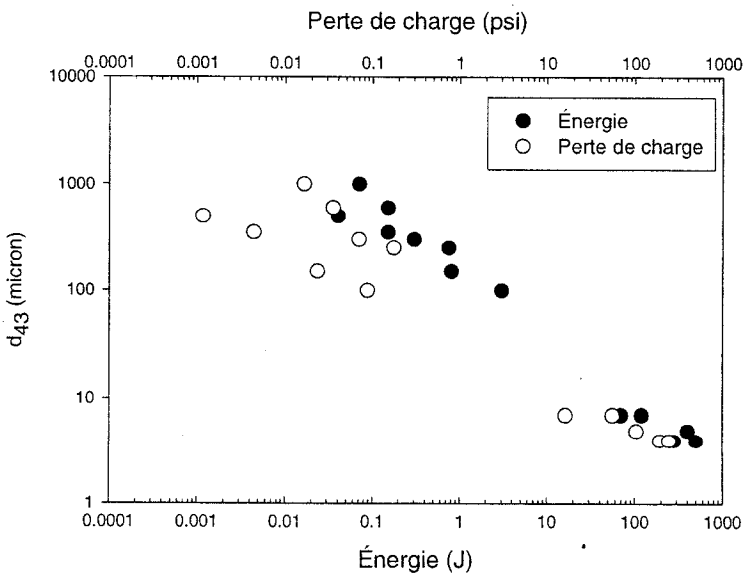


figure 2.14 **Courbe maîtresse obtenue par Grace (1982) en fonction de la perte de charge et de l'énergie dissipée dans les mélangeurs.**

L'inspection des deux tendances de la figure 2.14 semble montrer que les points de l'énergie sont mieux regroupés que ceux de la perte de charge. En effectuant une analyse de régression, on constate effectivement que le coefficient de détermination de l'énergie (0,98) est supérieur à celui de la perte de charge (0,91). La valeur de l'exposant (ou de la pente en log-log) est de -0,60 pour l'énergie et de -0,47 pour la perte de charge. Force est de constater que l'approche de Fradette et al. (2006), qui consiste à rapporter les points sur une courbe maîtresse de l'énergie est appropriée et s'applique également à différentes configurations de mélangeurs de type hélicoïde. Cependant, la valeur de l'exposant obtenue par Fradette et al. (2006) est significativement inférieure à celle trouvée par Grace (1982). Est-ce que cette inégalité réside dans le type de mélangeur statique ou dans la formulation de l'émulsion? Aucune information provenant de la littérature ne nous permet de répondre à cette question.

2.2 Émulsions fortement concentrées en phase dispersée

2.2.1 Formation, structure et rhéologie

La minimisation de l'énergie interfaciale entre deux liquides immiscibles favorise la formation de gouttelettes de forme sphérique. Comme nous l'avons démontré précédemment, cette forme optimale peut être altérée par l'application d'une contrainte externe qui n'est pas la seule façon de provoquer cette déformation de la phase dispersée. L'action des forces colloïdales peut également entraîner une déformation importante des gouttelettes lorsque la distance entre celles-ci est faible. La figure 2.15

présente schématiquement la déformation typique d'une paire de gouttelettes soumise à des forces colloïdales. Un excès de surface est créé dans la zone entre les deux faces tronquées induisant ainsi une pression plus élevée.

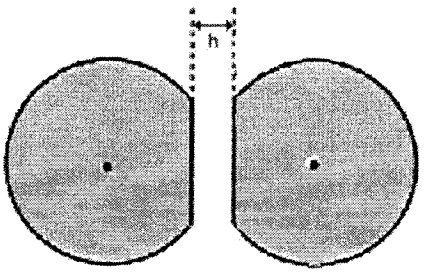


figure 2.15 **Paire de gouttelettes déformées par des forces colloïdales.**

Cette « zone » entre les deux gouttelettes représente le film interfacial dont le drainage conduit à la coalescence des gouttelettes. L'épaisseur du film (h) s'établit en fonction des forces d'interactions. La figure 2.16 montre la courbe classique de l'énergie d'interaction en fonction de l'épaisseur du film. Cette courbe comporte les minima primaire et secondaire s'établissant respectivement à courte et longue distance ainsi qu'un maximum, dénommé barrière électrostatique.

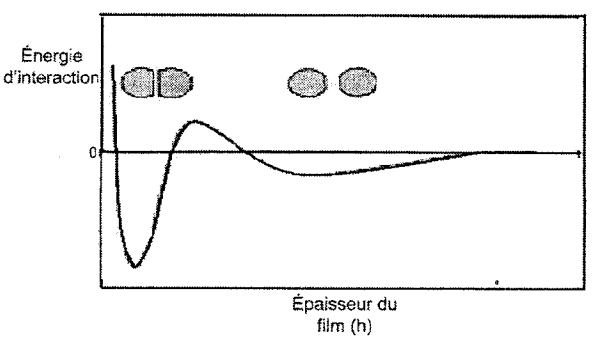


figure 2.16 **Énergie d'interaction entre deux gouttelettes en fonction de l'épaisseur du film.**

Dans la majorité des cas, la stabilité des émulsions est garantie par la barrière électrostatique. À courte distance, les forces d'attraction de Van der Waals sont très importantes et rendent la stabilisation dans le minimum primaire rarissime, sauf lorsque des forces de répulsion de courte distance prennent la relève des forces électrostatiques. Selon ce scénario, le minimum primaire devient un « puits » assurant une stabilité accrue pour des gouttelettes déformées et séparées par un mince film. Évidemment, ces forces de courte distance (répulsion stérique) proviennent de l'ajout d'agents d'interface particulièrement efficaces comme des tensioactifs. La possibilité de stabiliser des gouttelettes extrêmement déformées à courte distance constitue la pierre d'assise des émulsions fortement concentrées en phase dispersée que nous appellerons aussi émulsions concentrées dans ce texte. Celles-ci sont en effet caractérisées par des gouttelettes possédant chacune plusieurs surfaces tronquées et séparées par des films interfaciaux sur lesquels s'alignent les molécules amphiphiles du tensioactif pour former la barrière stérique (voir figure 2.17a).

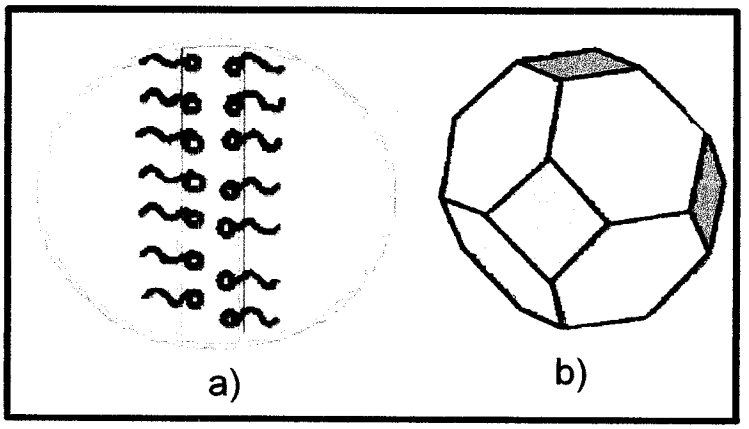


figure 2.17 **Représentation schématique a) de la barrière stérique formée par les molécules de tensioactif b) d'une gouttelette de forme polyédrique incluse dans une émulsion concentrée.**

Cette configuration s'explique par une fraction volumique de la phase dispersée trop élevée pour que les gouttelettes ou une partie d'entre elles adoptent une forme sphérique en l'absence d'une contrainte externe. Les forces à courte distance permettent de contenir l'excès de surface ainsi créé. La figure 2.17b illustre une forme typique d'une gouttelette polyédrique incluse dans une telle structure. Dans les émulsions concentrées, les gouttelettes adoptent une forme polyédrique due au dépassement d'une fraction volumique de la phase dispersée critique (φ^*). Pour une émulsion monodisperse, φ^* devrait se rapprocher de l'empilement maximal de sphères solides identiques, soit 0,64. Pour une émulsion polydisperse, φ^* se situe généralement entre 0,7 et 0,72 (Princen 2001). La teneur maximale de la phase dispersée au sein d'une émulsion concentrée dépend entre notamment du tensioactif utilisé et n'est pas semblable d'une émulsion à l'autre. Comme il sera expliqué subséquemment dans ce

chapitre, cette teneur maximale de la phase dispersée correspond à φ_{inv}, soit la concentration en phase interne à laquelle une inversion de phases se produit. Malgré cette possibilité, des émulsions dont $\varphi>0,95$ sont rapportées dans la littérature.

La pression dans les films endiguant l'excès de surface s'appelle pression de disjonction, qui confère aux émulsions concentrées des propriétés rhéologiques distinctes des émulsions classiques ($\varphi< \varphi^*$). L'énergie ainsi accumulée dans les films procure à l'émulsion un comportement de type solide élastique pour une faible déformation, c'est-à-dire que la contrainte est proportionnelle à la déformation, obéissant ainsi à la loi de Hooke. Cependant, à mesure que la déformation augmente, l'énergie emmagasinée n'est pas parfaitement récupérée et laisse place à la dissipation visqueuse. Un matériau combinant ces deux comportements se décrit comme viscoélastique. La viscoélasticité se distingue par le module complexe élastique (G^*) obtenu par une mesure rhéologique en mode oscillatoire. La partie réelle de G* constitue le module de conservation élastique (G') et la partie imaginaire (G''), le module de perte visqueux.

Au moyen d'une géométrie cône-plaque en régime oscillatoire, Mason et al. (1995) ont observé que G' est d'abord constant pour ensuite décroître, en fonction de la déformation, à une fréquence d'oscillation constante. Cette tendance est représentée à la figure 2.18 pour une fraction volumique de la phase dispersée de 0,7. La valeur de G' sur le plateau initial (pour une déformation inférieure à 0,02) est utilisée pour

quantifier le caractère élastique des émulsions concentrées. En se basant sur des calculs théoriques qui démontre que le module élastique d'une émulsion concentrée est directement proportionnel à la pression de Laplace, le modèle semi-empirique suivant est proposé :

$$\frac{G'_p}{\sigma/r} = f(\varphi) = 1,7\varphi(\varphi - \varphi^*) \qquad (86)$$

L'équation (86) se vérifie uniquement pour $\varphi > \varphi^*$, car une émulsion contenant des gouttelettes sphériques ne comporte aucun caractère élastique.

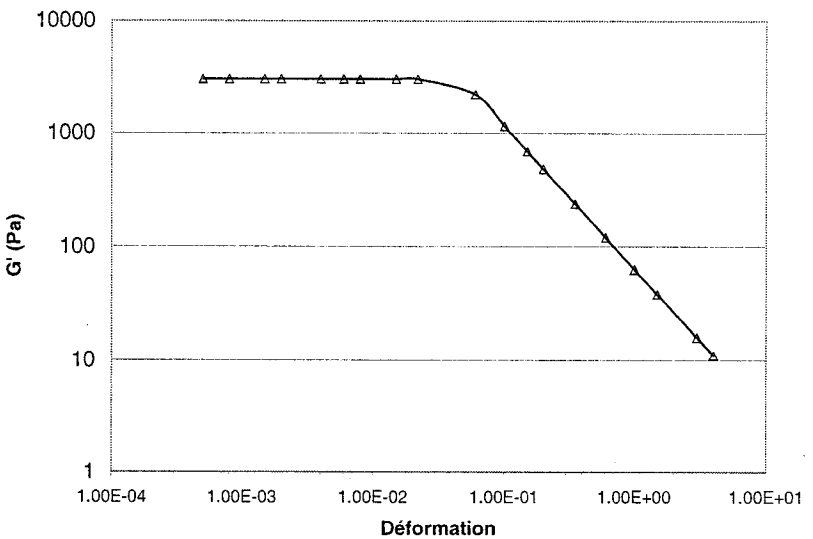


figure 2.18 **Module de conservation élastique pour une émulsion concentrée à une fréquence de 1 rad/s (Mason et al. 1995).**

Les données expérimentales de Mason et al. (1995) démontrent effectivement l'apparition d'un caractère viscoélastique significatif à une fraction volumique de la

phase dispersée, correspondant assez bien au φ^* anticipée pour l'émulsion monodisperse testée.

La loi de Hooke prévoit un rapport constant entre la contrainte et la déformation concordant avec le plateau obtenu à la figure 2.18. Au-delà de ce plateau, G' décroît fortement et ne respecte plus la loi de Hooke, car la dissipation visqueuse devient dominante. Cette transition s'effectue à la contrainte-seuil (τ_y). Princen et Kiss (1986) l'ont mesurée pour plusieurs émulsions concentrées polydisperses dans lesquelles φ est compris entre 0,83 et 0,98 avec une géométrie Couette en mode oscillatoire. En conservant le lien de proportionnalité avec la pression de Laplace, l'équation suivante est ajustée sur les données expérimentales :

$$\tau_y = \frac{\sigma}{r}\varphi^{1/3}\left[-0.080 - 0.144\log(1-\varphi)\right] \qquad (87)$$

À l'instar de G', la contrainte-seuil augmente avec la pression de Laplace et φ. Des contraintes supérieures à τ_y libèrent l'énergie emmagasinée aux interfaces et provoquent l'écoulement de l'émulsion concentrée. Cette dernière peut alors être caractérisée par une viscosité en cisaillement. En supposant que la dissipation visqueuse se produit dans les films interfaciaux, une approche théorique basée sur une structure d'un modèle hexagonale (Schwartz et Princen 1987), quantifie la viscosité par:

$$\mu = C_{22}(\varphi)\mu_c Ca^{-1/3} \qquad (88)$$

où Ca est évalué à la moitié de l'équation (5).

L'exposant négatif de Ca indique qu'un comportement rhéofluidifiant est anticipé. De façon similaire à G' et τ_y, une augmentation de la pression de Laplace entraîne une augmentation de la viscosité. L'équation (88) ne prend pas en considération l'apport de la contrainte-seuil dans l'établissement de la viscosité. Dans ces conditions, le modèle rhéologique de type Herschel-Bulkley s'avère approprié :

$$\eta_e = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1} \tag{89}$$

où n est l'indice de rhéofluidifiance.

Princen et Kiss (1986) ont validé par expérimentation, au moyen d'une géométrie Couette, que le terme visqueux de l'équation (89) augmente lorsque Ca diminue. Cependant, l'exposant de Ca obtenu se situe à -1/2 et non à -1/3, comme l'équation (88) nous le démontre. En réalisant des mesures sur plusieurs émulsions concentrées polydisperses, la viscosité d'une émulsion concentrée se traduit par :

$$\mu = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + 22,6\left(\varphi - \varphi^*\right)\mu_c Ca^{-1/2} \tag{90}$$

où τ_y est calculé avec l'équation (87).

Cette équation s'applique uniquement pour des émulsions concentrées. Le caractère rhéofluidifiant et l'effet notable de la taille des gouttelettes sur la viscosité de

l'émulsion, représente des spécificités attribuables à l'excès de surface et exclusifs aux émulsions concentrées.

2.2.2 Émulsification en écoulement cisaillant

Les publications traitant de façon approfondie des émulsions concentrées remontent aux années 60 (Lissant 1966). L'avancement des connaissances liées aux émulsions concentrées ne se limite pas exclusivement à comprendre leur structure et l'impact de cette structure sur leur rhéologie. Pour mettre en œuvre les émulsions concentrées, il faut non seulement être en mesure de les produire, mais également d'assurer une maîtrise adéquate de leurs granulométries. Les résultats les plus prometteurs relativement à l'émulsification en phase concentrée sont sans aucun doute relatés par Jansen et al. (2001) qui précisent que Ca_{cr} diminue avec l'augmentation de φ (voir section 2.1.1.2). Cette observation a été expliquée par la contribution de la viscosité effective de l'émulsion en formation aux forces de déformation s'appliquant aux gouttelettes. Bien que le φ maximum testé par Jansen et al. se situe à 0,7, l'extrapolation de ce résultat s'avère prometteuse en vue d'obtention de petites gouttelettes lors de la fabrication d'émulsions concentrées à des taux de cisaillement relativement modérés. Si les travaux de Jansen et al. portaient sur l'identification du Ca_{cr}, d'autres travaux sur une géométrie d'émulsification similaire (de type Couette) ont cherché à comprendre l'effet de φ, $\dot{\gamma}$, μ_d, et la concentration du tensioactif (y_T) sur le diamètre moyen d'émulsion concentrée (Mason et Bibette 1997). Le protocole

employé consiste à alimenter une préémulsion en continu dans un entrefer de 200 µm. En conservant le débit volumique de préémulsion constant, le maintien du temps de séjour dans la zone de cisaillement pour tous les essais, est assuré. Le balayage d'une plage comprise entre 0,1 et 0,9 en condition supercritique confirme la justesse d'utiliser la viscosité effective par le biais de φ pour minimiser la taille des gouttelettes. La courbe obtenue est rapportée à la figure 2.19. On observe alors une « cassure » autour de φ=0,5 : la pente entre 0,5 et 0,9 est largement supérieure à celle obtenue entre 0,1 et 0,5. L'intérêt de l'émulsification en phase concentrée pour réduire la taille des gouttelettes à un taux de cisaillement constant est apparent.

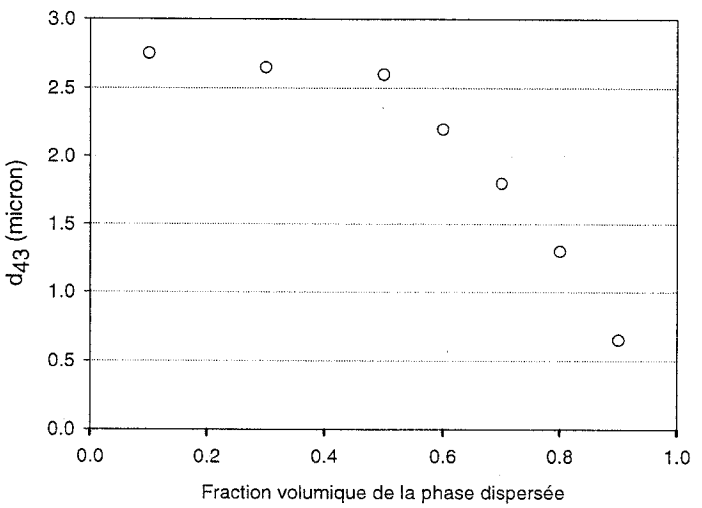


figure 2.19 **Effet de la fraction volumique de la phase dispersée (φ) sur le diamètre moyen obtenu sur une géométrie Couette (Mason et Bibette 1997).**

Mason et Bibette (1997) ont également démontré que la taille des gouttelettes diminue selon une loi de puissance avec le taux de cisaillement avec un exposant de -0.5. Les

auteurs justifient cette valeur en soutenant que le taux de cisaillement affecte la viscosité effective de l'émulsion en formation, car elle aurait un comportement rhéofluidifiant. Le comportement rhéofluidifiant de μ_{eff} est estimé comme étant le même que celui de la préémulsion (μ_{pe}) :

$$\mu_{eff} \approx \mu_{pe} = C_{23}\dot{\gamma}^{1-n} \qquad (91)$$

n=0,5 a été obtenu expérimentalement pour la préémulsion. Par ailleurs, cette valeur correspond à celle apparaissant à l'équation (90).

En considérant que la tension interfaciale est constante, d_{43} dépend uniquement de la contrainte :

$$d_{43} = \frac{C_{24}}{\tau_v} = \frac{C_{24}}{\mu_{eff}\dot{\gamma}} \qquad (92)$$

En combinant les équations (91) et (92), l'expression de diamètre moyen en fonction de cisaillement est obtenu :

$$d_{43} = \frac{C_{25}}{\dot{\gamma}^n} \qquad (93)$$

L'influence du taux de cisaillement sur d_{43} de l'équation (93) concorde avec celui observé expérimentalement.

Sachant que la viscosité d'une émulsion concentrée dépend de la taille des gouttelettes et qu'elle est modifiée considérablement au cours de l'émulsification, le choix d'estimer la viscosité effective par la viscosité de la préémulsion est contestable.

Pourquoi les auteurs n'ont-ils pas tenté d'appliquer cette approche pour modéliser l'effet de φ sur d ? Ils proposent néanmoins que la réduction de d_{43} avec φ est attribuable à l'augmentation de la viscosité effective. De plus, ils prétendent que l'élasticité des émulsions concentrées contribue également à réduire d_{43} pour un taux de cisaillement donné. Il y aurait donc une élasticité effective qui amplifierait l'effet de la viscosité effective des émulsions concentrées. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que l'élasticité (à viscosité constante) permet d'obtenir des gouttelettes plus petites pour un même taux de cisaillement (voir section 2.1.1.2).

Comme l'indique la figure 2.20, l'augmentation de la viscosité de la phase dispersée entraîne une augmentation du diamètre. L'abscisse du graphique représente le rapport de viscosité modifié p^{eff} défini à l'équation (36) et (37). Comme le suggèrent les auteurs la viscosité effective est celle de la viscosité de la préémulsion dans l'évaluation de p^{eff}. L'effet de p^{eff} correspond à la tendance des courbes de Grace, en écoulement cisaillant, à la différence qu'une rupture est possible pour un rapport de viscosité modifié largement supérieur à 4. Ce résultat pour le moins étonnant n'est pas documenté par ces auteurs. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la formation d'une émulsion concentrée, en écoulement cisaillant, pour un rapport de viscosité élevé, soit :

- La viscosité de la préémulsion n'est pas un bon moyen d'estimer de la viscosité effective ;
- L'interaction entre les gouttelettes fortement déformées génère une élongation locale (réorientation) des filaments, comme décrit par Ottino et al. (2000) ;

- L'effet de confinement créé par les gouttelettes et les surfaces des cylindres coaxiaux.

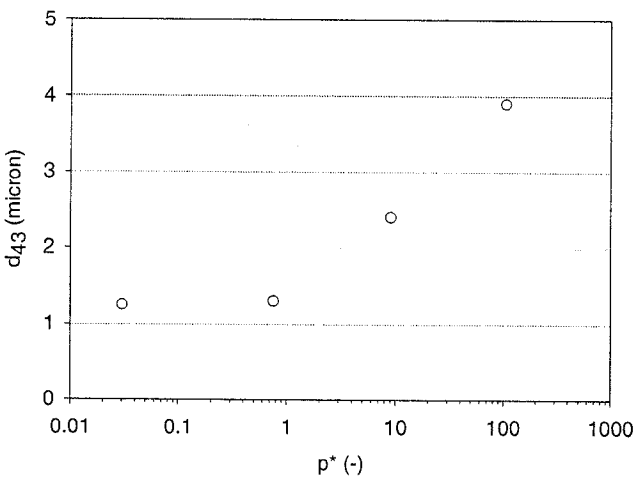


figure 2.20 **Effet du rapport de viscosité modifié sur le diamètre moyen volumique d'une émulsion concentrée obtenue sur une géométrie Couette (Mason et Bibette 1997).**

Si effectivement la rupture s'effectue par le mécanisme capillaire en écoulement, aussi est-il intéressant de noter que la tendance de la figure 2.20 est opposée au modèle théorique présenté à l'équation (35).

Comme il a été montré à la figure 2.21, la concentration de tensioactif (y_T) dans la phase continue influence d_{43}, même si la concentration en tensioactif est largement supérieure à la CMC. La courbe montre une tendance de loi de puissance avec un exposant à -1.5.

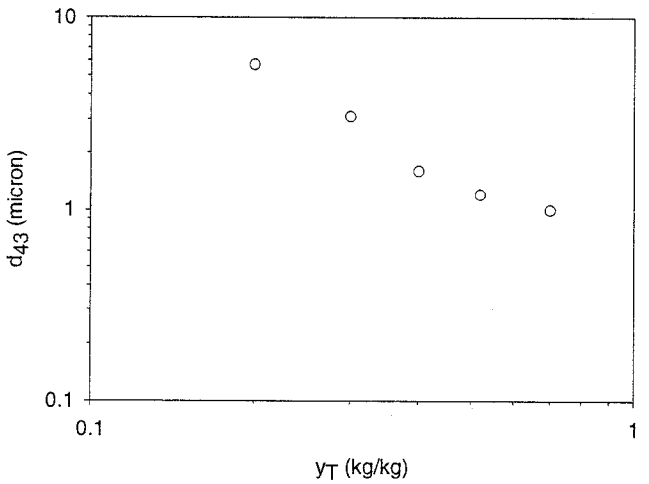


figure 2.21 **Effet du rapport de concentration de tensioactif (y_T) dans la phase continue sur le diamètre moyen volumique d'une émulsion concentrée obtenue sur une géométrie Couette (Mason et Bibette 1997).**

D'après les résultats de Mason et Bibette (1997), une augmentation de 25% de y_T a le même effet sur d_{43} que de doubler le taux de cisaillement. Ces auteurs justifient ce résultat par l'apport de viscosité de la phase continue sur la viscosité effective. Comme pour l'effet de φ, ils soutiennent également que la réduction de la taille est causée par le comportement élastique de la phase continue, qui s'ajoute en quelque sorte à l'élasticité effective.

2.2.3 Inversion de phases

Une inversion de phases au sein d'une émulsion est le phénomène par lequel la phase dispersée devient la phase continue. Peu importe la méthode de préparation de

l'émulsion, l'inversion est liée à la composition et la formulation de l'émulsion. Salager et al. (1983) ont quantifié la composition par le rapport massique huile-eau, ainsi que la concentration de tensioactif dans l'émulsion et la formulation par l'échelle HLD. Selon l'échelle HLD, une valeur négative est associée à un tensioactif à caractère hydrophile et une valeur positive à un caractère lipophile. Pour une composition ternaire huile-eau-tensioactif, le diagramme formulation – composition peut alors être obtenu à une concentration en tensioactif donné. Ce diagramme comporte une ligne d'inversion en forme d'escalier. Un exemple d'un tel diagramme est présenté à la figure 2.22. L'inversion survient lorsque la ligne en forme d'escalier est traversée durant la fabrication de l'émulsion.

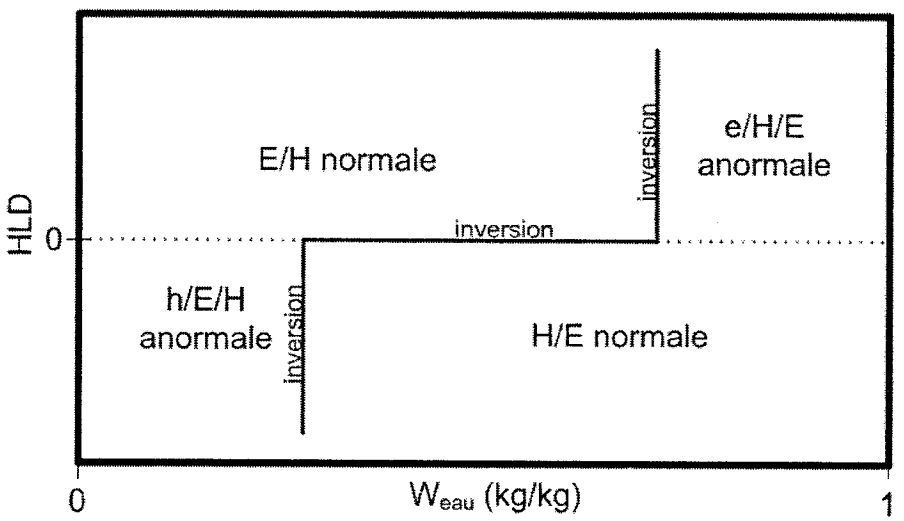


figure 2.22 **Configuration typique d'un diagramme d'inversion de phases formulation-composition (Salaget et al. 1983).**

L'unique ligne horizontale correspond à l'inversion transitionnelle attribuable, par exemple, à un changement de la formulation au moyen de la température. Quant aux sections verticales de la ligne, il s'agit d'inversion catastrophique causée par une modification de la composition. L'inversion catastrophique est irréversible, tandis que l'inversion transitionnelle est réversible. De plus, l'émulsion résultante d'une inversion catastrophique est dite anormale, c'est-à-dire que la phase continue n'est pas celle prédite par l'échelle HLD ou la règle de Bancroft. En fait, ces émulsions anormales sont multiples. Les différents types d'émulsion sont rapportés à la figure 2.22. La connaissance du positionnement des deux branches verticales de la ligne dans le diagramme joue un rôle fondamental lors de la fabrication d'une émulsion concentrée. Généralement, elles sont positionnées à $W_{eau}>70\%$ pour un HLD>0 et $W_{eau}<30\%$ pour HLD<0. En pratique, ces lignes ne sont pas toujours verticales et ont un angle supérieur à 90° par rapport à la ligne d'inversion transitionnelle. La figure 2.23 présente ce même diagramme avec l'ajout d'une autre dimension : la concentration en tensioactif. L'augmentation de la concentration du surfactant fait donc en sorte de repousser l'inversion vers une fraction volumique de la phase dispersée plus élevée. Ce résultat corrobore l'importance attribuée au tensioactif afin de former une barrière stérique favorisant la formation des films interfaciaux.

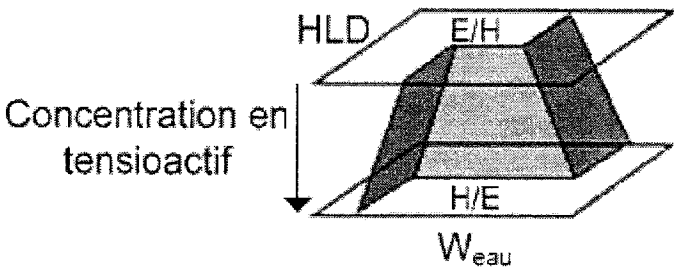


figure 2.23 **Diagramme d'inversion de phases composition - formulation – concentration en tensioactif (Salager et al. 2000).**

L'abscisse du diagramme schématisée à la figure 2.22 ne correspond pas exactement à φ, car la masse de tensioactif n'est pas incluse dans le rapport huile-eau. φ_{inv} pourra être déterminé sans difficulté si la concentration en tensioactif est connue.

La fabrication des émulsions concentrées requiert le plus souvent de repousser l'inversion, c'est-à-dire de faire en sorte d'augmenter φ_{inv}. Outre les paramètres mentionnés ci-dessus, φ_{inv} peut également dépendre de facteurs liés à la méthode de fabrication, dont l'ordre d'incorporation des phases, l'intensité du mélange ou le débit d'incorporation des phases. L'inversion est repoussée en ajoutant graduellement la phase dispersée à la phase continue, dans un procédé semi-batch, ou en diminuant le débit d'injection de cette phase dispersée. Cet ajout graduel de la phase dispersée dans la phase continue peut aussi être induit en positionnant un mobile d'agitation dans la phase destinée à être continue, afin qu'il puisse pomper graduellement la phase dispersée (Salager et al. 2001). Ces facteurs peuvent également avoir un effet sur le temps requis pour obtenir l'inversion.

L'effet de l'intensité du mélange n'est pas été analysé clairement dans la littérature. Néanmoins, il est reconnu qu'un disque de dispersion tournant à 120 tr/min et placé dans la phase continue, favorise l'augmentation de φ_{inv} en comparaison avec un rotor-stator à 10000 tr/min placé à l'interface huile-eau dans une opération en mode batch. Bien que d'autres comparaisons de ce type soient documentées, à notre avis, il faut déplorer que la vitesse angulaire ne soit pas un critère de comparaison approprié. Des mesures telles que la consommation de puissance pourraient grandement améliorer le niveau de compréhension du mélange sur l'inversion. Jusqu'à présent, uniquement le scénario dans lequel l'objectif est de repousser l'inversion, a été considéré. Le scénario inverse, c'est-à-dire qu'une émulsion normale est obtenue à partir d'une émulsion anormale à laquelle on fait subir une inversion, pourrait être imaginé. Ces deux scénarios se traduiraient respectivement par un déplacement de droite à gauche et de gauche à droite sur le diagramme composition-formulation si HLD<0. Généralement, ces propositions pourraient trouvées application pour le passage d'une émulsion anormale à normale. Si l'objectif est d'obtenir une émulsion concentrée avec la concentration la plus élevée possible en phase dispersée, des mesures opposées à celles évoquées plus haut pour repousser l'inversion seraient à privilégier. Dans cette perspective, l'ajout graduel de l'eau à l'huile (pour HLD<0) fera en sorte de diminuer φ_{inv}, en comparaison avec un ajout rapide. La ligne de l'inversion catastrophique se déplace dans une direction opposée selon le « parcours » suivi sur le diagramme composition-formulation. Il y a un effet d'hystérésis.

2.2.4 Émulsification sur des instruments de mélange

Comme il est illustré à la section 2.1.3.3, le transfert des connaissances, liées à la prédiction de la granulométrie, sur des géométries simples à des instruments de mise en émulsion est ardu et peu documenté dans la littérature. Dans les faits, une panoplie de phénomènes pouvant affecter la taille des gouttelettes se recoupent. La modélisation de l'ensemble de ces phénomènes peut s'avérer complexe, notamment en présence de milliards de gouttelettes comme dans les émulsions concentrées. Il est alors nécessaire de développer des méthodes de calibration de la taille des gouttelettes applicables à des géométries de mise en émulsion exploitables à grande échelle. Certaines méthodes et certains modèles ont été retracés en fonction du régime d'écoulement, des techniques d'émulsification et du type de production (voir section 2.1.3.3). Compte tenu des attributs uniques des émulsions concentrées et de l'influence que peuvent avoir celles-ci sur la formation de l'émulsion, la mise en œuvre de ces méthodes est remise en question. De plus, la viscosité effective élevée des émulsions concentrées fait en sorte que les modèles développés en régime turbulent ne peuvent être utilisés. Étant donné que la maîtrise de la granulométrie en régime laminaire a été très peu étudiée, il n'est pas étonnant de constater que des travaux relatifs aux émulsions concentrées sont peu nombreux. Néanmoins, certains travaux touchant l'influence de paramètres d'émulsification sur le diamètre moyen existent. Les grandes lignes de ceux-ci seront rapportées selon la catégorisation des procédés d'émulsification présentés à la figure 2.6. Le tableau 2.9 résume l'ensemble de ces travaux en relatant les systèmes d'agitation utilisés, le mode opératoire, la plage de fraction volumique de la phase

dispersée examinée, ainsi que les paramètres étudiés quant à leur influence sur le diamètre moyen.

tableau 2.9 Description générale des procédés d'émulsification en phase concentrée.

Références	Géométrie de mélange	Mode d'opération	Catégorie	ϕ	Paramètres étudiés
Cuellar et al. (2005)	Turbine Rushton	Semi-batch	A	0,80-0,85	•Diamètre de l'agitateur •Temps d'agitation •ϕ •Nombre de turbines
Sanchez et al. (2001)	Ancre et ruban hélicoïdal	Batch	A	0,75	•Temps d'agitation •Vitesse de rotation
Briceno et al. (2001)	Turbine Rushton	Batch	A	0,5-0.76	•Dissipation d'énergie •ϕ •Viscosité de la phase dispersée
Gutierrez et al. (2002)	Turbine Rushton	Semi-batch	A	0,9	•Temps d'agitation •Vitesse de rotation
Bibette al. (1999)	Grille souple	Batch	A	0,85-0,95	•ϕ •Concentration en tensioactif •Vitesse de rotation
Nunez et al. (1995)	Turbines Rushton (2)	Continu	A	0,85-0,95	•Dissipation d'énergie •ϕ •Concentration en tensioactif
Brocart et Tanguy (2006)	Rotor-stator et ancre	Batch	A	0,15-0,85	•ϕ
Pate et al. (1996)	Rotor-stator	Continu	B	0,87 – 0,96	•ϕ
Catafalmo et al. (2001)	SMX	Continu	C	0,7-0,98	•Ratio surface spécifique – debit d'émulsion •Taux de cisaillement
Brocart et Tanguy (2006)	SMX	Continu	C	0,4 – 0,75	•ϕ

Catégorie A : Agitation mécanique en cuve

De manière surprenante, la plupart des travaux ont été conduits avec un système d'agitation comprenant un axe central, sur lequel une turbine à décharge radiale est installée. Or, nous estimons qu'une telle configuration est peu adéquate en régime laminaire, notamment pour les fluides à rhéologie complexe et évolutive, car des zones ségrégées peuvent se former à distance du mobile. Compte tenu de la rhéologie des émulsions concentrées, il est fort possible que plusieurs géométries de mélange ne soient pas optimales. L'observation de l'absence d'écoulement en surface par Cuellar et al. (2005) confirme nos appréhensions. En augmentant le diamètre de la turbine de 1/3 à ½ par rapport à celui de la cuve et en conservant la même vitesse angulaire, une diminution significative de d_{32} a été observée. De plus, il semble que cette modification influence également le temps requis pour parvenir à l'équilibre (par l'atteinte d'un plateau de d_{32} en fonction du temps). L'augmentation de la teneur de la phase dispersée de 80% à 85% procure les mêmes avantages que d'augmenter le diamètre de la turbine : la réduction du diamètre « final » et un temps plus court pour atteindre des conditions d'équilibre.

Gutierrez et al. (2002) et Sanchez et al. (2001) ont obtenu des résultats sensiblement similaires à ceux de Cuellar et al. (2005) pour ce qui est de l'effet de la vitesse et du temps d'agitation. Ils ont estimé que l'augmentation de la vitesse résulte en une diminution du diamètre moyen des gouttelettes et un temps requis pour atteindre l'équilibre plus court.

Briceno et al. (2001) ont poussé cette analyse plus loin en reliant le diamètre moyen à la dissipation d'énergie, soit un paramètre qui prend en compte le niveau des forces de dispersion et le temps d'agitation de l'émulsion. Cette approche est calquée sur celle proposée par Karbstein et Schubert (1995) pour des procédés d'émulsification de catégorie B. En cuve agitée et en mode batch, Briceno et al. (2001) proposent d'estimer $\hat{E}$ par

$$\hat{E} = \varepsilon \times t_{ag} = \frac{N_P\left(\mathrm{Re}_{ag}\right)\rho N^3 D^5}{M} t_{ag} \qquad (94)$$

Comme l'indique l'équation (94), la dissipation de puissance (ε) est estimée au moyen de la courbe de puissance de la turbine Rushton. La détermination du N_P requiert de déterminer Re qui dépend à son tour de la viscosité effective. Pour ce faire, les auteurs ont choisi d'estimer la viscosité effective à la viscosité de l'émulsion finale. Cette décision est contestable, selon nous, compte tenu du fait que la viscosité finale est assurément plus élevée que la viscosité en cours de formation, laquelle s'étend sur plusieurs centaines de secondes. Cette approche équivaut à estimer $\hat{E}$ au moyen de la dissipation de puissance maximale. Il aurait alors été plus approprié d'évaluer l'énergie par des mesures de consommation de puissance tout au long de l'émulsification. Néanmoins, pour un Re constant, les auteurs proposent une relation entre d_{32} et la dissipation d'énergie :

$$d_{32} = C_{26}\hat{E}^{-0,2} \qquad (95)$$

Cette équation a été obtenue à partir de mesures effectuées à différents φ. L'effet de φ n'est cependant pas inclus dans la dissipation d'énergie. Augmenter C_{26} si φ diminue et vice-versa afin que l'équation (95) demeure applicable est nécessaire. Briceno et al. ont également soutenu qu'une augmentation de la viscosité de la phase dispersée entraîne une augmentation du diamètre moyen. Ils expliquent ce résultat par la force de cohésion additionnelle découlant de la viscosité de la phase dispersée. L'influence de la dissipation d'énergie sur le diamètre moyen a également été observée par Nunez et al. (1995), lorsque l'émulsification est conduite en continu. Dans cette situation, Ê est calculée par le rapport de la consommation de puissance sur le débit total.

En faisant varier φ sur une plage plus importante, Brocart et Tanguy (2006) ont noté que la tendance anticipée par l'augmentation de la viscosité effective s'inversait, c'est-à-dire que le diamètre moyen augmente pour $\varphi > \varphi^*$. D'après ce résultat, il existerait une teneur optimale de la phase dispersée (φ_{opt}) pour produire une taille de gouttelette minimale à un taux de cisaillement donné. Leal-Calderon et al. (1999) ont également obtenu cette même tendance. Cependant, φ_{opt} est largement supérieur à ceux obtenus par Brocart et Tanguy (2006). L'augmentation de φ peut rendre les films plus minces et susceptibles de se rompre. Comme pour les émulsions diluées, l'augmentation de φ favorise l'émergence de phénomènes antagonistes : l'augmentation du taux de coalescence et de la contrainte de cisaillement. Le processus de formation des émulsions concentrées exposé à la section 2.2.1 permet d'anticiper que cette teneur optimale de la phase dispersée dépend de la formulation et de la concentration du

tensioactif. En produisant des émulsions avec plusieurs géométries de mélange, Brocart et Tanguy (2006) ont observé que d suit une tendance similaire en fonction de φ. La remontée de d en fonction de φ est un phénomène également rapporté avant l'inversion catastrophique ($\varphi^* < \varphi_{opt} < \varphi_{inv}$).

Les deux études menées sur l'effet de la concentration en tensioactif convergent vers une tendance similaire : une augmentation de la teneur en tensioactif contribue à réduire le diamètre moyen.

Catégorie B : Agitation mécanique en ligne

La courbe en forme de « U » de d en fonction de φ a également été obtenue par Pate et al. (1996) dans un mélangeur rotor-stator pour quatre formulations. Ces résultats dénotent clairement que φ_{opt} dépend de la formation de l'émulsion.

Catégorie C : Mélangeurs statiques

Catafalmo et al. (2001) soutiennent qu'un contrôle efficace du diamètre moyen est possible en combinant deux séries de mélangeurs statiques. La première série vise à assurer un prémélange et la seconde la réduction de la taille des gouttelettes. Deux facteurs relatifs à chacune des séries sont revendiqués pour ajuster d. Dans la première série, le rapport entre la « surface active » du mélangeur statique et le débit volumique doit être maintenu constant. La surface active d'un mélangeur est l'aire des éléments du mélangeur faisant face à l'écoulement. À titre d'exemple, un élément d'un mélangeur

SMX de 15,1 mm de diamètre possède une surface active de 0,27 cm^2. Pour la seconde série, le taux de cisaillement est le facteur déterminant. L'équation suivante est déduite des résultats expérimentaux réalisés avec des mélangeurs de type SMX :

$$d_{med} = C_{27} + \frac{C_{28}}{\dot{\gamma}} \qquad (96)$$

L'équation (96) n'est applicable que si le temps de séjour moyen dans la deuxième série de mélangeurs est de l'ordre de ½ seconde. Brocart et Tanguy (2006) ont identifié une plage de concentration de la phase dispersée pour laquelle d est minimisé pour un débit d'émulsion constant, validant ainsi ses observations effectuées en mode batch.

Mise à part l'augmentation de d lorsque $\varphi > \varphi_{opt}$, l'influence des paramètres observés sur la géométrie de type Couette a été vérifiée sur des instruments de mise en émulsion. Outre les équations (95) et (96), la majorité des travaux ont mis l'emphase sur la détection de l'influence des paramètres d'émulsification sans fournir de modèles ou méthodes de prédiction applicables au design, à la mise à l'échelle ou à l'opération des unités de production d'émulsions concentrées.

2.3 Émulsification de bitume

Plusieurs publications traitent de différents aspects des émulsions de bitume, mais un nombre limité d'entre elles mettent l'emphase sur l'influence des paramètres de procédé sur la granulométrie. Parmi les travaux répertoriés aux sections 2.1 et 2.2, seuls les travaux de Leal-Calderon et al. (1999) et Nunez et al. (1995) sont basés sur

une formulation bitume-dans-eau. Il s'agit de brevets dans lesquels les résultats ne sont présentés que sommairement.

En procédant à l'émulsification sur des moulins à colloïdes en mode continu à une fraction massique de bitume de 0,6, Durand et al. (1997) rapportent que le diamètre moyen et la polydispersité diminuent avec l'augmentation de la vitesse de rotation angulaire du rotor pour trois échelles (laboratoire, pilote et industrielle). Le diamètre minimal obtenu est de l'ordre de 3 μm. À l'échelle industrielle, l'augmentation de l'entrefer de 0,9 mm à 1,3 mm a engendré une augmentation du diamètre moyen. Ces auteurs concluent ainsi que le taux de cisaillement dans l'entrefer (calculé avec l'équation (53)) représente un paramètre clé pour contrôler la taille des gouttelettes. Pour la plage de débit d'émulsion testée, ils concluent que ce paramètre n'influence pas la granulométrie.

Eckmann et al. (2001) ont pour leur part étudié l'effet sur le diamètre médian volumique de la vitesse de rotation d'un moulin à colloïdes, du débit d'émulsion et de la température (initiale) du bitume. La fraction massique en bitume et la température initiale de l'eau sont maintenues respectivement à 0,6 et 30°C. La vitesse de rotation ainsi que la température du bitume se sont avérées les paramètres clés, tandis que le débit d'émulsion n'a pas affecté la granulométrie entre 50L/h et 60L/h. En effet, le diamètre moyen est réduit en augmentant la vitesse de rotation ou en diminuant la température du bitume. Pour une vitesse de rotation 10000 tr/min et un bitume

initialement à 100°C, des tailles moyennes de l'ordre de 2 μm en résultent. Les auteurs expliquent l'effet de la température du bitume sur le diamètre par la diminution de la fréquence de re-coalescence lorsque la température du bitume diminue.

Lachaise et al. (1995) ont adapté une méthode de simulation décrite à la section 2.1.2.2 au procédé d'émulsification de bitume au moyen d'un moulin colloïdal. En posant l'hypothèse qu'aucun phénomène de coalescence ne survient durant le passage dans la zone de dispersion et d'un écoulement turbulent, l'approche développée permet de prédire relativement bien la distribution de taille obtenue expérimentalement dans une plage de diamètre moyen compris entre 4 μm et 10 μm.

2.4 Bilan des travaux et objectifs spécifiques

Nous avons exposé en détail commentla taille des gouttelettes pour des conditions d'émulsification diverses avaient été prédite jusqu'à présent. Bien que des travaux d'envergure aient été conduits sur la rupture en régime laminaire, la vaste majorité des modèles de prédiction du diamètre moyen répertoriés ont été développés et validés en régime turbulent. Pourtant, la perspective offerte par l'émulsification en phase concentrée, quant à la calibration de la taille des gouttelettes à de faibles taux de cisaillement, est intéressante.

Cette prédominance des modèles en régime turbulent s'est traduit par l'utilisation en masse de mélangeurs de type rotor-stator pour des productions en cuvée ou en ligne.

L'utilisation de ces mélangeurs, comportant des fentes et des entrefers de dimensions inférieures au millimètre et conçus pour atteindre des vitesses de rotation très élevées, a été mise à profit pour réduire la taille des gouttelettes. Dans ce contexte, les avancées liées à la maîtrise de la granulométrie et de la diminution de la taille des gouttelettes, sont du ressort des équipementiers. Cette approche peut être déficiente lorsque les forces visqueuses ne sont plus négligeables, notamment pour l'émulsification en phase concentrée.

Le procédé d'émulsions concentrées fait cependant face aux réalités suivantes :

- La produire envisageable des émulsions en régime laminaire, pour ainsi s'affranchir de géométries complexes nécessitant des vitesses élevées.
- L'insuffisance de données sur les émulsions concentrées, ce qui contribue à la complexité de la conception des équipements de production et de leur opération éventuelle.

Il n'est pas étonnant de constater que l'approche calquée sur les résultats en régime turbulent soit encore largement répandue pour les unités de production industrielles, notamment pour les émulsions de bitume. Le processus de développement d'un procédé d'émulsification implique généralement le passage d'un procédé en cuve à un procédé en continu. La procédure de transition entre ces deux modes d'opération pour les émulsions concentrées demeure inexplorée.

Les émulsions concentrées préparées en régime laminaire possèdent un potentiel important et peu exploité pour la production à grande échelle. Cependant, les risques d'inversion, la complexité des mécanismes présumés de rupture et le comportement rhéologique des émulsions concentrées, en font un défi de taille à la hauteur des objectifs spécifiques proposés dans ce travail.

Les objectifs spécifiques sont :

1. Caractériser les limites du procédé d'émulsification de bitume en ligne en regard des conditions semblables à celles employées à l'échelle industrielle ;
2. Développer un procédé d'émulsification en phase très concentrée de bitume pour un système de mélange en cuve agitée et donc peu cisaillant;
3. Développer un procédé d'émulsification en phase très concentrée de bitume pour une production en ligne et en mode continu.

Chapitre 3 Organisation générale de la thèse

Les chapitres 4 à 6 regroupent les aspects méthodologiques et les résultats expérimentaux. Un article en langue anglaise est intégré dans chacun d'eux. De plus, chaque article vise un objectif spécifique énoncé ci-dessus. Ainsi, un lien direct existe entre le contenu des chapitres 4 à 6 et les objectifs spécifiques 1 à 3 énumérés à la section 2.4 (voir tableau 3.1). Le chapitre 7 renforce un aspect méthodologique clé décrit succinctement dans les articles : la mesure de la granulométrie. Cette dernière est effectuée selon le même protocole pour obtenir les résultats rapportés dans chacun des articles. Le chapitre 7 renferme donc des éléments complémentaires liés aux aspects méthodologiques décrits dans les chapitres 4 à 6.

tableau 3.1 **Liens entre les objectifs spécifiques, les chapitres et les articles intégrés dans le corps du travail.**

Objectif spécifique	Chapitre	Article	Référence complète de l'article
1	4	1	Gingras, J. P.; Tanguy, P. A.; Mariotti, S.; Chaverot, P. Effect of process parameters on bitumen emulsions. *Chem. Eng. Process.* **2005**, 44, 979.
2	5	2	Gingras, J.-P. ; Fradette, L.; Tanguy, P. A.; Jorda, E. Concentrated bitumen-in-water emulsification in coaxial mixers. **Soumis à *Ind. Eng. Chem. Res.***
3	6	3	Gingras, J.-P.; Fradette, L.; Tanguy, P. A.; Bousquet, J. Inline bitumen emulsification using static mixers. **Soumis à *Ind. Eng. Chem. Res.***

Étant donné que chaque objectif spécifique s'appuie sur un procédé d'émulsification distinct, notamment en terme de technologies de mélange, le développement de trois

bancs d'essai s'est s'avéré incontournable. Les figure 3.1 à figure 3.3 présentent respectivement chacun des montages avant la première campagne d'essai.

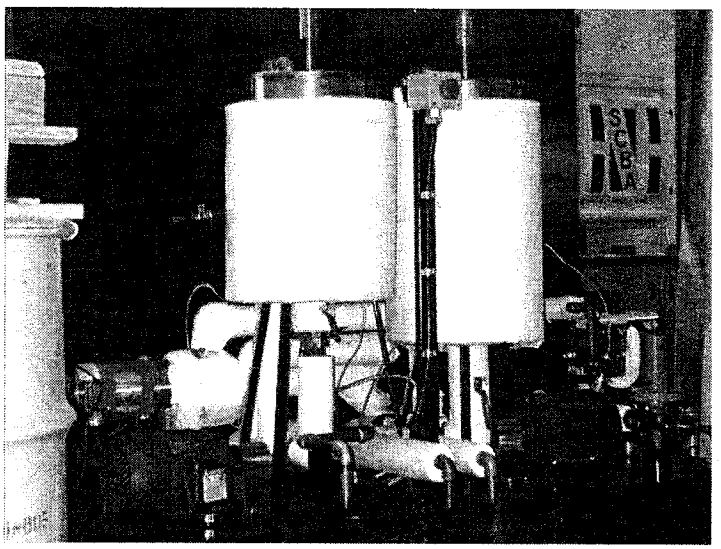


figure 3.1 **Banc d'essai 1.**

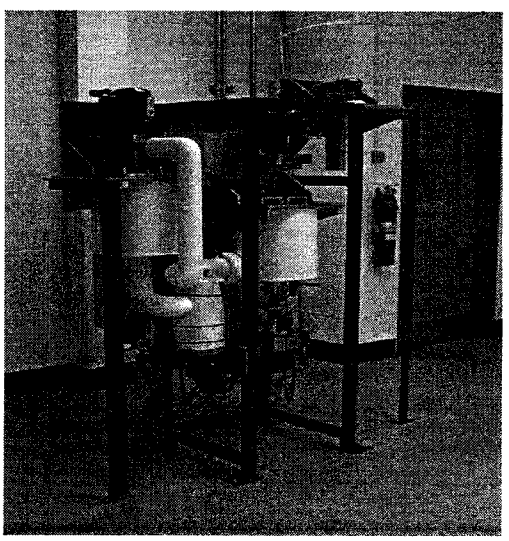


figure 3.2 **Banc d'essai 2.**

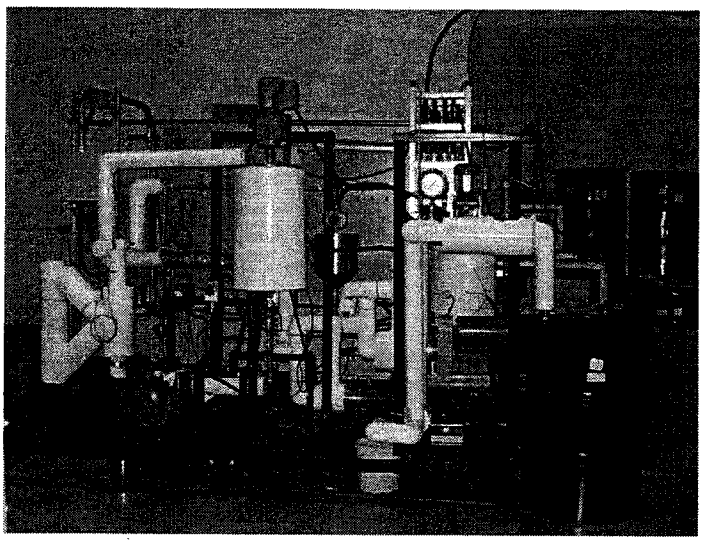


figure 3.3 **Banc d'essai 3.**

En concordance avec l'objectif général, les résultats présentés dans chaque chapitre portent d'abord sur le lien entre les paramètres de procédé et le diamètre moyen. Des modèles de prédiction, basée sur ces résultats, visent à offrir une approche efficace afin de maîtriser le diamètre moyen et d'établir la stratégie de mise à l'échelle. Comme l'indique le tableau 3.2, chacun des articles contient des méthodes ou des équations afin de contrôler le diamètre moyen des gouttelettes. Le même tableau met en évidence également que seul le banc d'essai 2 répond à l'objectif technique lié à l'obtention de gouttelettes submicroniques, c'est-à-dire une distribution de gouttelettes dont le diamètre moyen, sur une base volumique, est inférieur à 1μm. D'ailleurs, ce résultat de premier plan a donné lieu au dépôt d'un brevet. Ce dernier est disponible à l'annexe 2.

tableau 3.2 Caractéristiques générales des bancs d'essai et résultats généraux.

Banc d'essai	Outil de mise en émulsion	Mode d'opération	Modèle de prédiction établi?	Gouttelettes submicroniques?
1	rotor-stator (en ligne)	Continu	Oui	Non
2	Mélangeur coaxial	Semi-batch	Oui	Oui
3	Mélangeurs statiques	Continu	Oui	Non

L'impossibilité de produire des gouttelettes submicroniques sur le banc d'essai 1 ne surprend guère, compte tenu du fait que les conditions d'opération se veulent similaires à celles employées dans des unités industrielles. L'intérêt des travaux réalisés au chapitre 4 réside dans une meilleure compréhension des aspects contraignants d'un tel procédé sur la granulométrie. D'ailleurs, l'effet de certains paramètres de procédés sur le diamètre moyen s'est expliqué par la recoalescence, un phénomène associé aux mélangeurs rotor-stator en ligne.

Comme précisé par l'objectif spécifique 2, le procédé d'émulsification sur le mélangeur coaxial fait intervenir des concentrations **très élevées** de bitume dans l'émulsion, c'est-à-dire supérieures à une fraction massique de 0.9. De plus, la dilution d'une émulsion fortement concentrée est possible et permet ainsi d'ajuster la teneur en bitume dans la gamme recherchée.

Le chapitre 6 traite de l'adaptation du procédé d'émulsification en phase concentrée mis en œuvre en cuvée décrit au chapitre 5 sur un système de production en ligne muni

de mélangeurs statiques. Tel que rapporté au tableau 3.2, aucune taille moyenne submicronique n'a été obtenue sur le banc d'essai 3. L'analyse des résultats a pour but d'identifier l'origine d'un tel écart en ce qui concerne la taille minimale des gouttelettes produite par chacun de ces deux technologies de mélanges conventionnels.

Une formulation typique de l'enrobage à froid est utilisée pour tous les essais de ce travail. Celle-ci comporte toujours le même tensioactif à base de polyamine grasse commercialisé par CECA. Quant au bitume, différents grades utilisés pour des applications de pavage ont été testés.

Chapitre 4 Article 1 : Effect of process parameters on bitumen emulsions

Jean-Philippe Gingras and Philippe A. Tanguy

Chaire Total, Chemical Engineering Departement, Ecole Polytechnique

PO Box 6079, Station CV, Montreal, H3C 3A7, Canada

Sophie Mariotti and Pierre Chaverot

CReS, Total R&M

BP 22, 69360 Solaize, France

4.1 Abstract

Bitumen emulsification experiments have been carried out in a continuous pilot scale rotor-stator facility. The effects of the following process parameters, namely the temperature of the aqueous phase and bitumen, the rotor speed, the dispersed phase content, the bitumen grade and the emulsion flow rate were investigated. For each process parameter, the trends obtained for the Sauter diameter (d_{32}) were compared with those available in the literature on emulsification. A new correlation to predict the droplet size was also proposed. It was shown that the droplet viscosity during emulsification, the rotation speed of the rotor and the dispersed phase content have a significant effect on the droplet size.

4.2 Keywords

Water-bitumen emulsion; Continuous process; Rotor-stator; Droplet size; Emulsification.

4.3 Introduction

Bitumen emulsions are increasingly used in road surfacing. Their range of applicability is fairly diversified and includes cold mixes, surface dressing and tack coating. A bitumen emulsion is an oil-in-water emulsion, that is the dispersed phase is composed of bitumen and the continuous phase of water. A surfactant either anionic or cationic must be used for phase compatibility at a concentration of about 1 wt. %. Industrial experience [1] has shown that for road applications, the correct emulsion is characterized by a high dispersed phase content (60 to 70%) and a unimodal droplet size distribution with an average diameter between 5 and 15 μm.

Due to the large amount of products required by the paving industry, bitumen emulsions are made in continuous inline processes involving dispersing technologies like rotor-stators, colloidal mills and static mixers [1]. In practice, the fabrication of the right emulsion for given surfacing conditions poses numerous challenges mainly related to the emulsion viscosity, stability and breakage. In the literature, it has been shown that the emulsion physical chemistry characteristics are significantly affected by the droplet size distribution, in particular the emulsion viscosity [2-7], the stability [3] and the breakage [1,8].

Several models have been proposed to determine the average droplet diameter in an emulsion. This diameter can be expressed as d_{max} or d_{32} the Sauter diameter. In the case of turbulent flows, the following expression is often used [9-11]:

$$d_{32} = C_1 \sigma^{0.6} \rho_c^{-0.2} \varepsilon^{-0.4} \qquad (97)$$

where ε is the specific energy:

$$\varepsilon = \frac{P}{V} \qquad (98)$$

Eq. (97) based on the Kolmogorov theory of isotropic turbulence [12] is valid when the droplet size is smaller than the main turbulent eddies and larger than the smallest eddies (Kolmogorov scale) present in the flow. An additional condition is that the viscous stresses in the dispersed phase must be negligible. Eq. (97) gives appropriate results for many dispersion processes configurations and formulations, especially in agitated vessels when the dispersed phase content and the dispersed phase viscosity are very low and the equilibrium between deformation and cohesion forces is reached.

It has been shown [13] that the duration of the deformation forces should be taken into account to predict the droplet size. This is particulaly important with inline emulsification technologies like those used in the industrial production of bitumen emulsions. When the emulsion residence time in the dispersing zone of the emulsification machine is in the range 0.001 s to 0.1 s, eq. (97) should be replaced by

$$d_{32} = C_2 E_V^{-b} \qquad (99)$$

where E_V is the energy density defined as:

$$E_V = \varepsilon \times t_R = \frac{P}{Q} \tag{100}$$

The exponent b in eq. (99) is around 0.4 when the turbulent flow is responsible for the disruption of the dispersed phase [13,14]. Eq. (99) has been shown to give satisfactory results when the coalescence after droplet disruption or recoalescence is negligible.

Even if the flow is turbulent, the viscous forces can be the main factor responsible for droplet breakup. This is the case when the flow near the droplet is laminar [11,15], a situation encountered when the droplet size is smaller than the Kolmogorov scale. The average droplet size in this case can be calculated by:

$$d_{32} = C_3 \frac{\sigma}{\mu_c^{1/2} \varepsilon^{1/2}} \tag{101}$$

Several models have been proposed to account for the effect of the viscous stress in the dispersed phase [9,11,15]. One classical equation is the one proposed by Calabrese et al. [9] when the Laplace pressure is significantly lower than the viscous stress in the dispersed phase, namely:

$$d_{32} = C_4 \left[\frac{\mu_d^{3/4}}{(\rho_c \rho_d)^{3/8} \varepsilon^{1/4}} \right] \tag{102}$$

The effect of the dispersed phase content (ϕ) has been studied by Coulaloglou and Tavlarides [16] who proposed the following droplet size correlation:

$$d_{32} = C_5 (1 + C_6 \phi\ ) \sigma^{0.6} \rho_c^{-0.2} \varepsilon^{-0.4} \tag{103}$$

As the dispersed phase content is increased, larger drop diameters are obtained due to the increase of collision frequency between droplets and therefore of their coalescence

rate. However, an opposite trend was observed by many authors [11,17,18], that is a decrease of droplet size when the dispersed phase content is increased. This surprising result obtained at large value of ϕ (>60%) could be attributed to a change of flow regime from turbulent to laminar caused by a viscosity increase at high internal phase concentration.

In the laminar regime, there is a minimum value of the capillary number, Ca, required to break a droplet. The capillary number defined by:

$$Ca = \frac{\mu_c \dot{\gamma}}{2\sigma/d} \tag{104}$$

represents the ratio of the deformation forces in laminar flow to the cohesion forces within the droplet due to the Laplace pressure only.

The first investigation on droplet breakup in laminar flow was performed on an isolated droplet in a homogeneous quasi-steady flow under different deformation regimes, namely rotational, simple shear and extensional flows in Newtonian fluids. It was suggested to use eq. (104) without modification to predict the droplet size. However, the critical value of the Capillary Number (Ca_{cr}) cannot be taken as a constant, because it depends on the type of deformation, the viscosity ratio between the two phases, the deformation regime [19] and the non-Newtonian behavior of the fluids [20]. It was also recently proposed that the Ca_{cr} is also modified by inhomogeneous flows or non-spherical initial droplets shape [21].

Mason and Bibette [22] have studied the emulsion formation for a dispersed phase content higher than 50% and a low viscosity ratio between the two phases in a simple shear flow. They reported that droplet sizes given by eq. (104) are overestimated because single droplet experiments are not representative of the emulsification process in which many thousands of droplets are involved, especially at high ϕ. Interactions between droplets and surfactant behavior must be considered and they suggested to replace the viscosity of the continuous phase in the dropet size equation by an effective emulsion viscosity (μ_{eff}). In their work, they used the Non-Newtonian (power law)viscosity of the product after a pre-emulsification step yielding the following model:

$$d_{\max} = \frac{\sigma}{\mu_{eff}\dot{\gamma}} \text{ where } \mu_{eff} = K\dot{\gamma}^{n-1} \qquad (105)$$

A good fit between eq. (105) and experimental results was obtained. Monodisperse emulsions at very low flowrate were produced with the experimental set-up used by the investigators.

It is clear from the above literature review that the flow regime and the concentration of the dispersed phase are two key elements that control the droplet size. The objective of this work is to study the effects of emulsification process parameters on the droplet size in the case of bitumen emulsions. The results will be compared with the droplet size models proposed in the literature. A new model will also be introduced that better represents the experimental data.

4.4 Experimental setup

The continuous emulsification process rig used in this work is shown in Fig. 4.1. In the experiments, the emulsification temperature was set by regulating independently the temperature of the bitumen and the continuous phase in their respective tank.

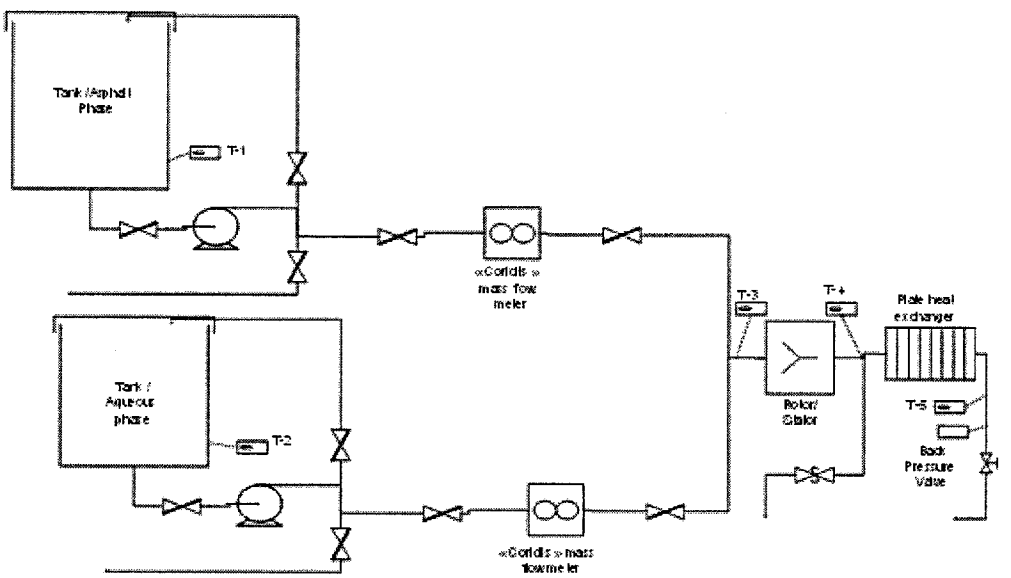


Figure 4.1 Process flow diagram of the emulsification rig.

The emulsification temperature is monitored at the outlet of the inline mixer. The pressure was adjusted manually with a back pressure valve between 0 and 6 barg. The flowrate in each line was controlled in feedback mode with a control loop between the pump and the mass flowmeter. The emulsification was performed with a rotor-stator machine (Silverson) composed of a four flat blades agitator (rotor) and a cylindrical

perforated plate (stator) with 800μm round holes. The rotor diameter is 5cm and its speed was adjusted between 0 and 5200 rpm.

4.5 Emulsions formulations

The continuous phase was composed of tap water, cationic surfactant and HCl. The acid was added to solubilize the surfactant in water and to polarize positively the "head" of the surfactant molecule in order to obtain a cationic emulsion. The pH was set at 2 ± 0.05. The surfactant concentration was set at 13.9 ml of surfactant per liter of tap water. With this procedure, if the dispersed phase content is modified, the surfactant concentration in the emulsion also changes. Hard and soft bitumen grades were used in the dispersed phase with a penetrability of 160/220 (soft bitumen) and 10/20 (hard bitumen). The penetrability of the bitumen was obtained with a standard test (ASTM D-5). Emulsion samples were taken when a steady state operation was reached (steady bitumen and aqueous phase flowrates, constant rotor-stator outlet temperature). The droplet size distribution and d_{32} were measured with a laser granulometer (Mastersizer S, Malvern Instruments). Table 4.1 summarizes the process and formulation parameters considered in the work.

Table 4.1 Process parameters investigated.

Process Parameters	Unit	Range
Rotor speed	s^{-1}	52 – 87
Emulsion mass flow rate	kg/h	190 – 400
Bitumen temperature	°C	70 – 140
Aqueous phase temperature	°C	30 – 90
Bitumen content or dispersed phase content	wt. %	55 – 75
Bitumen grade	1/10 mm	10/20 and 160/220

4.6 Results

We first show in Fig. 4.2 the variation of the average droplet diameter with the rotor speed. It can be seen that the droplet size decreases linearly (on a log-log-plot) with respect to the rotation speed.

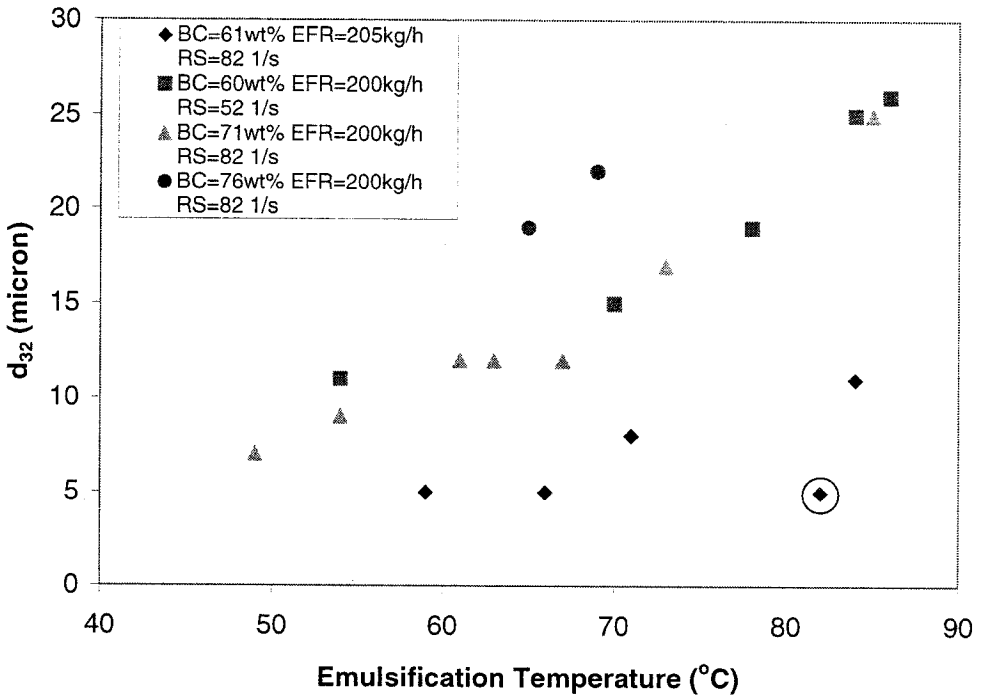


Figure 4.2 **Effect of emulsification temperature on droplet size for 160/220 and 10/20 bitumen. The grade of bitumen emulsified for the circle lozenge is 10/20. BC: Bitumen concentration or dispersed phase content, EFR: Emulsion flow rate and RS: Rotor speed.**

Fig. 4.3 shows the effect of the emulsification temperature on the Sauter diameter. It can be seen that the droplet size increases with the emulsification temperature. The

viscosity of the bitumen varies significantly in the range of the emulsification temperature tested.

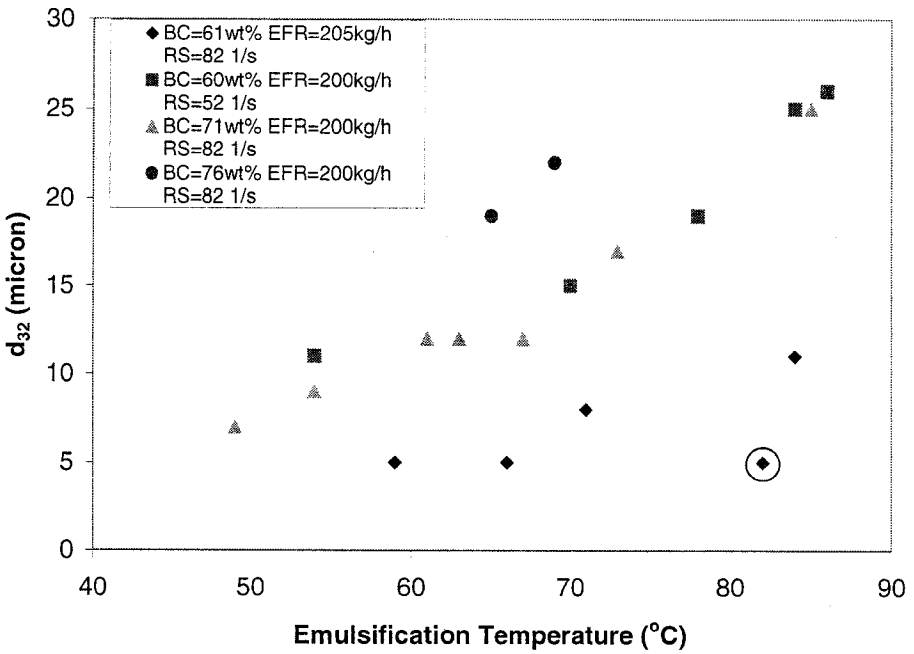


Figure 4.3 **Effect of emulsification temperature on droplet size for 160/220 and 10/20 bitumen. The grade of bitumen emulsified for the circle lozenge is 10/20. BC: Bitumen concentration or dispersed phase content, EFR: Emulsion flow rate and RS: Rotor speed.**

For a cationic emulsion as used in this work, changing the emulsification temperature is equivalent to modify the dispersed phase viscosity. Harder bitumen was emulsified to verify the influence of μ_d. Many difficulties were encountered to emulsify highly viscous bitumen. Nevertheless, emulsification of 10/20 grade bitumen has been carried out successfully on the rig (see circle dot on Fig. 4.3). The viscosity of the 10/20

bitumen at 80°C is approximately one order of magnitude higher than 160/220 bitumen. This run with hard bitumen confirms that smaller droplets are obtained with a more viscous dispersed phase.

Limited experiments were performed to study the relation between the emulsion flow rate and the average size of the droplet in the emulsion (Fig.Figure 4.4), because many difficulties were encountered to run the rig with an emulsion flowrate higher than 400kg/h. For the range of emulsion flowrate tested, it is difficult to see a clear effect of the emulsion flow rate on the droplet size in Fig. 4.4.

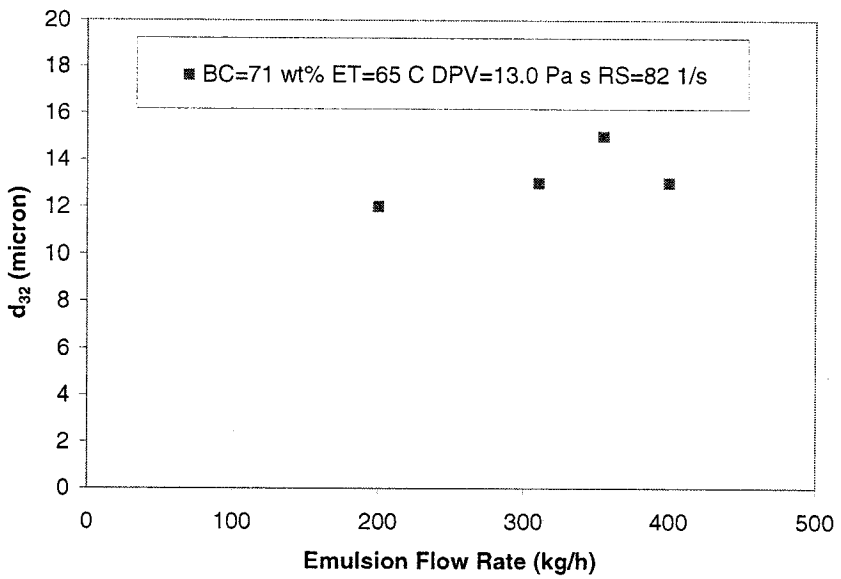


Figure 4.4 **Effect of emulsion flow rate on the drop size for 160/220 grade bitumen. BC: Bitumen concentration or dispersed phase content, ET: Emulsification temperature, EFR: Emulsion flow rate, DPV: Dispersed phase viscosity and RS: Rotor speed.**

As it can be seen on Figs. 4.2 and 4.3, as the bitumen content is increased, the drop size increases. The dispersed phase content has also an effect on the surfactant concentration in the emulsion, because the surfactant quantity is maintained at a constant level with respect to the tap water volume in the aqueous phase. It was assumed that this dosage was sufficient to ensure an excess of surfactant in the emulsion. In Fig. 4.5, we see that the effect of surfactant concentration in the emulsion is insignificant in comparison with other effects studied in this work.

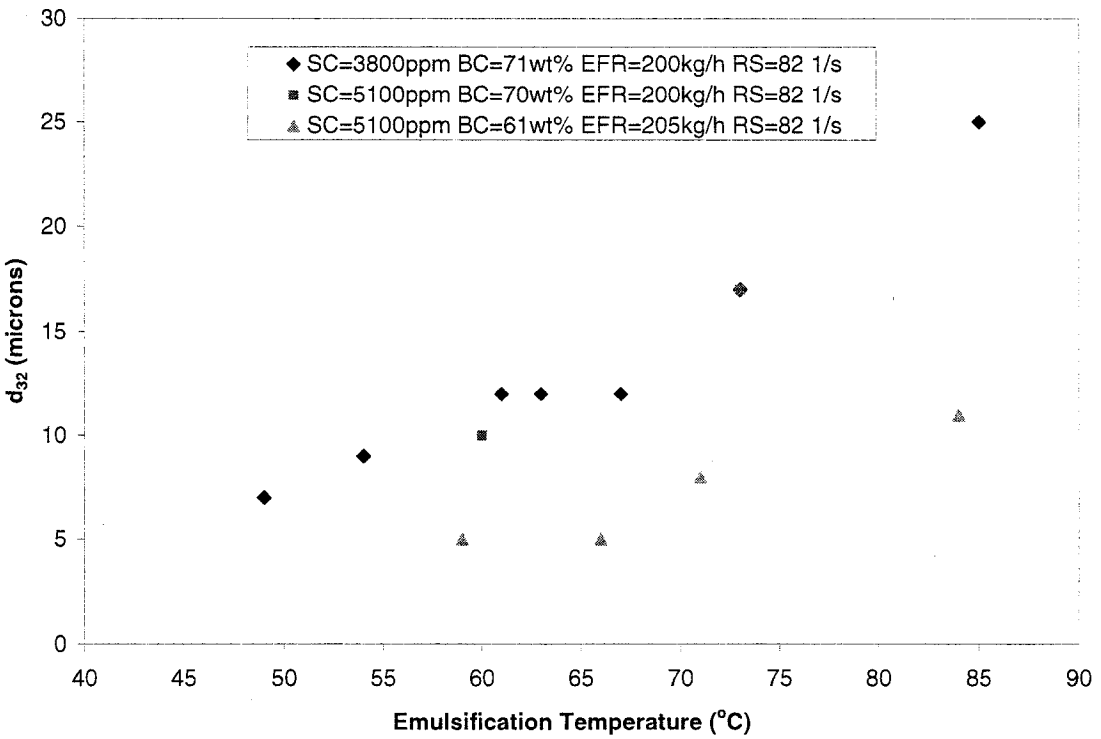


Figure 4.5 **Effect of surfactant concentration and dispersed phase content on droplet size for 160/220 bitumen grade. SC: Surfactant concentration, BC: Bitumen concentration or dispersed phase content, EFR: Emulsion flow rate and RS: Rotation speed of the rotor.**

Three runs performed with the same process conditions have shown that the average droplet size and the standard deviation are included within 10% of the largest values obtained (results not shown). All the average droplet sizes (d_{32}) were calculated from unimodal and polydisperse (coefficient of variation included between 0.5 and 1.6) surface distributions.

4.7 Discussion

4.7.1 Effect of the rotor speed (RS)

A model to determine the power draw for a rotor-stator has been proposed [23] and further validated [24] for different types of emulsification machines, namely:

$$\varepsilon = \frac{\rho_c N^3 D^3}{4a} \qquad (106)$$

We show in Table 4.2 the slopes (in log scale) of the various curves shown in Fig. 4.2 and those that would be obtained by the combination of eq. (106) with respectively eqs. (97), (101) and (102). The discrepancy between the slope of the experimental data and those predicted with eqs. (97), (101) and (102) can be explained by the extreme conditions of the process used in this work. Eqs. (97) and (101) are applicable for low dispersed phase viscosity (<0.01 Pa s). Eqs. (97), (101) and (102) were developed and validated for dispersion process in turbulent flow with low dispersed phase content (<5wt%) and high residence time in the dispersing zone. Those conditions are not met by the emulsification process conditions described in this work.

Table 4.2 **Slope values for experimental runs in Fig. 4.2 and predicted by turbulent flow models**

Bitumen concentration (wt%)	Emulsification temperature (°C)	Emulsion flowrate (kg/h)	Slope
62	63	215	-2.47
63	56	210	-2.38
65	77	200	-2.20
70	65	195	-1.88
Inertial forces & $\sigma >> \mu_d$ – eqs. (97) and (106)			-1.2
Viscous forces & $\sigma >> \mu_d$ – eqs. (101) and (106)			-1.5
Inertial forces & $\mu_d >> \sigma$ – eqs. (102) and (106)			-0.75

Droplet sizes in continuous processes characterized by short residence times can be predicted with the energy density in turbulent flow, eq. (99). Using eq. (106) to estimate the power density and calculating the mean residence time by the simple relation:

$$\overline{t_r} = \frac{V_{EM}}{Q} \tag{107}$$

the energy density can then be written as:

$$E_V = \frac{V_{EM} \rho_c N^3 D^3}{4Qa} \tag{108}$$

If we consider the same emulsification machine and a constant emulsion flowrate, eq. (108) simplifies to

$$E_V = C_6 N^3 \tag{109}$$

Using eqs. (99) and (109), the droplet size equation becomes

$$d_{32} = C_7 N^{-3b} \tag{110}$$

Karbstein and Schubert [13] reported that exponent b is in the order of 0.4 when turbulent flow is responsible for droplet disruption and re-coalescence is negligible. In laminar flow, the exponent b is equal to 1 [14]. Table 4.3 shows the values of b for the curves presented in Fig. 4.2.

Table 4.3 **Values of b in eq. (110) for the experimental runs in Fig. 4.2.**

Bitumen concentration (wt%)	Emulsification temperature (°C)	Emulsion flowrate (kg/h)	b
62	63	215	0.82
63	56	210	0.79
65	77	200	0.73
70	65	195	0.63

It can be seen that all the values lie between 0.4 and 1. Two explanations (non mutually exclusive) can be proposed: the results could indicate that the process operates in between the laminar and the turbulent flow (transition flow regime). It is also possible the interaction between droplets (coalescence) depends on the rotor speed and affects the droplet size results. The most plausible explanation is, however, difficult to determine due to the present poor knowledge of the hydrodynamics conditions in rotor-stators.

Before comparing our results to the droplet size models found in literature for laminar flows, the rotation speed of the rotor should be related to the shear rate, as this parameter is used in the published models. Contrary to colloidal mills [25], no information is available in the literature for rotor-stators. If we draw an analogy with agitation in stirred vessels, a relation of proportionality can be assumed between $\dot{\gamma}$ and N [26]. Introducing this assumption in eq. (104), we obtain:

$$d_{32} \propto N^{-1} \qquad (111)$$

Eq. (111) would give a slope of -1 in log-log plot of d_{32} vs. N. Table 4.2 shows that the experimental values are lower than -1. Thus, droplet size models in laminar flow do not provide a better explanation for the effect of the rotor speed.

As proposed by Mason and Bibette [22], the effective emulsion viscosity may exhibit a power law behavior. When introducing this assumption in eq. (105), we obtain

$$d_{32} \propto N^{-n} \qquad (112)$$

Experimental values of n are then equivalent to absolute value of the slope values reported in Table 4.2. This seems to indicate that the bitumen emulsion in the rotor stator would have a strong shear-thickening behavior if indeed the process is conducted in the laminar flow regime. Many authors have observed that the behavior of bitumen-in-water emulsions is not shear-thickening [27]. Moreover, our own shear viscosity measurements with shear rates included between 225 s^{-1} and 1200s^{-1} (not shown) suggested that the product is Newtonian with some samples showing shear thickening behavior at high shear rate (>1000s^{-1}). For bitumen emulsion, shear thickening behavior at high shear rates was explained by the entrapment of water between flocculated bitumen droplets [1]. Moreover, there is a possibility that the morphology of the product during emulsification (in the rotor-stator) is significantly different form the emulsion recovered at the end of the process. In many industrial mixers operating in laminar flow, the breakup can occur after the dispersing zone by a so-called capillary mechanism [21].

4.7.2 Effect of dispersed phase viscosity

When the cohesion forces are mainly due to the dispersed phase viscosity, μ_d, the droplet size increases with μ_d as shown in eq. (102). However, experimental results in Fig. 4.3 show that droplet size decreases as the dispersed phase viscosity increases.

In case of high internal phase content, it is more appropriate to use eq. (105) in laminar flow. If the increase of μ_d has an influence on the effective viscosity during the emulsification, eq. (105) would also explain the results in Fig. 4.3. The same development is also valid for eq. (99): increasing μ_d changes the effective emulsion viscosity; in turn, the latter has then an effect on the energy density and, as predicted by eq. (101), on the droplet size. But it was recently showed that μ_d has no significant effect on the emulsion viscosity when the viscosity ratio between the dispersed and continuous phase is high [28].

A decrease of μ_d can also increase the probability of coalescence between droplets [29] and possibly explain the results reported in Fig. 4.3. This option is reinforced by the high coalescence rate in the dispersing zone reported (or recoalescence) in inline emulsification process [13].

4.7.3 Effect of the bitumen content (or dispersed phase content)

At high dispersed phase content, ϕ, droplet size should decrease as the dispersed phase content increases, because the dispersed phase content tested were relatively high. The results show an opposite behavior. Eq. (103) based on the fact that an increase of the

dispersed phase content influences the coalescence rate is then more appropriate to explain our results.

The dispersed phase content has a major influence on emulsion viscosity. Eq. (101) would then predict a lower droplet size when the dispersed phase content goes from 70% to 60%, but this is clearly not the case. This fact reinforces the possibility that ϕ enhances recoalescence for our process conditions.

4.8 Droplet size prediction model

A droplet size prediction model should include all the parameters listed in Table 4.1 that have a significant influence on the droplet size distribution of the emulsion, namely the rotor speed, the bitumen temperature, the aqueous phase temperature and the emulsion flow rate. This model would be valid for similar emulsification geometry and emulsion formulation. Before establishing the predictive model with these process parameters, we attempted to link these parameters to simplify the model. As proposed in eq. (108), the rotor speed and the emulsion flow rate can be related to the energy density:

$$E_V = C_8 \frac{N^3}{Q} [=] J kg^{-1} \qquad (113)$$

Considering that the temperature of the bitumen and aqueous tank are equivalent to considering an emulsification temperature and a difference of temperature (θ), and the

emulsification temperature and the bitumen grade can be related to the viscosity ratio (p), the proposed model has the following form:

$$d_{32} = C_9 \theta^a \left(\frac{N^3}{Q}\right)^b \phi^c p^d \qquad (114)$$

Statistical analysis showed that the tank temperature difference (θ) has no significant effect on d_{32}. Therefore, the droplet size prediction equation for the emulsification process and formulation used in this work is

$$d_{32} = C_{10} \left(\frac{N^3}{Q}\right)^b \phi^c p^d \qquad (115)$$

The correlation obtained (R^2=0.90) with eq. (115) is shown in Fig. 4.6. Table 4.4 shows the range for the parameters of eqs. (114) and (115) used to predict the droplet size and correlation coefficients. c>0 and d<0 are usually observed in flow-driven coalescence process by a higher coalescence frequency and coalescence efficiency [29]. The value of b can be explained by a transition regime during emulsification, but since there is strong possibility that high flow-driven coalescence rate exists in our process, the value of b can be also influenced by this latter phenomenon.

Table 4.4 Process parameter ranges and correlation coefficients for the application of eq. (115).

Process Parameters	Unit	Min.	Max.	Average	Corr. Coefficients*
Energy Density (N^3/Q)	$Kg^{-1}s^{-2}$	$2.30x10^6$	$1.19x10^7$	$6.53x10^6$	b=-0.55
Temperature tank difference	°C	10	80	58	-
Dispersed phase content	wt%	58.5	76.3	66.4	c=4.13
Viscosity ratio	-	3,800	50,000	13,200	d=-0.53

*C_{10}=0.29

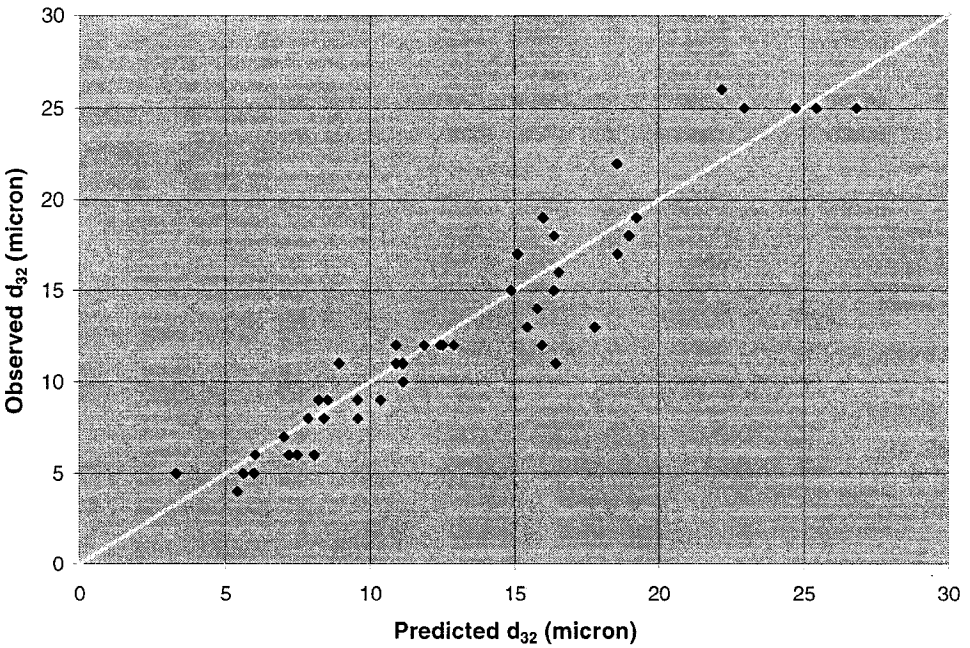


Figure 4.6 **Observed droplet size vs. Predicted predicted droplet size for correlation eq. (115).**

4.9 Conclusion

We have shown that the droplet size in bitumen emulsions produced in continuous mode by a rotor-stator geometry are influenced by the process parameters. Experimental results indicate that the average droplet size decreases as the rotor speed increases or as the emulsification temperature, the bitumen grade or the bitumen concentration decrease. The numerous models based on the balance of forces acting on the droplets in turbulent or laminar flow do not follow our experimental results. We explained this discrepancy by the high recoalescence rate and the complexity of the

flow during the emulsification of high viscosity ratio in a rotor-stator machine. We have then proposed a correlation to predict the average droplet size in such emulsification equipment.

The choice of a rotor-stator mixer is generally based on the specific energy. This strategy for inline bitumen emulsification can lead to the production of emulsion out of the specifications required for the application. To avoid this situation, the residence time in the dispersing zone has to be considered as a design criteria especially when surfactants with long adsorption time are used.

4.10 Nomenclature

a	Size of stator slots (m)
Ca	Capillary Number
$C_1, C_2, \ldots, C_{10}$	Constants (-)
d	Droplet diameter (m)
d_{32}	Sauter diameter (μm)
D	Impeller (or rotor) diameter (m)
E_V	Energy density (J/m^3)
K	Consistancy of the fluid ($Pa\ s^n$)
K_P	Power Number in laminar flow
n	Pseudo-plastic index (-)
N	Impeller (or rotor) rotation speed (s^{-1})
p	Viscosity ratio (-)

P	Power (W)
Q	Flow rate (m^3/s)
t_R	Residence time (s)
V	Volume (m^3)

Greek letters

$\dot{\gamma}$	Shear rate (s^{-1})
ε	Power density (W/m^3)
θ	Difference ot temperature between the asphalt and aqueous phase tank (^oC)
μ	Viscosity (Pa s)
ρ	Mass density (kg/m^3)
σ	Interfacial Tension (N/m)
ϕ	Dispersed phase content (wt%)

Subscripts

c	Continuous phase
cr	critical
d	Dispersed phase
eff	Effective
EM	Emulsification machine
Max	Maximum

4.11 References

[1] J.E. Poirier, Les émulsions de bitume et la matière molle, *3th World Conference on Emulsions, Lyon, France*, (2002).

[2] R. Pal, Novel viscosity equations for emulsions of two immiscible liquids. *Journal of Rheology*, 45(2001) 509-20.

[3] X. Gutierrez, F. Silva, M. Chirinos, J. Leiva and H. Rivas, Bitumen-in-water emulsions: An overview on formation, stability, and rheological properties, *Journal Dispersion Science and Technology,* 23 (2002) 405-17.

[4] A.K. Das, D. Mukesh, V. Swayambunathan, D.D. Kotkar and P. Ghosh, Concentrated emulsions. 3. Studies of continuous phase viscosity, volume fraction, droplet size and temperature on emulsion viscosity, *Langmuir*, 8(1992) 2427-36.

[5] M.R. Khan, Rheological Properties of heavy oils and heavy emulsions, *Energy Sources*, 18(1996) 385-91.

[6] G.A. Nunez, M. Briceno, C. Mata, H. Rivas and D.D. Joseph, Flow characteristics of concentrated emulsions of very viscous oil in water, *Journal of Rheology*, 40(1996) 405-22.

[7] G.A. Nunez, G. Sanchez, X. Gutierrez, F. Silva, C. Dalas and H. Rivas, Rheological behavior of concentrated bitumen in water emulsions, *Langmuir*, 16(2000) 6497-6502.

[8] G. Durand, J.E. Poirier, F. Richard and M. Lenfant, Manufacturing process and emulsions properties, *1st World Conference on Emulsions, Paris, France*, (1993).

[9] R.V. Calabrese, T.P.K. Chang and T. Dang, Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors, Part I: Effect of dispersed-phase viscosity, *A.I.Ch.E. Journal* 32(1986) 657-66.

[10] A.W. Pacek, S. Chamsart, A.W. Nienow and A. Bakker, The influence of impeller type on mean drop size and drop size distribution in an agitated vessel, *Chem. Eng. Sci.*, 54(1999) 4211-22.

[11] P. Walstra and P.E.A. Smulders, Emulsion Formation, in The Royal Society of Chemistry (ed.), *In Modern Aspects of Emulsion Science*. Cambridge, UK, 1998, pp. 56-99.

[12] J.O. Hinze, Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting dispersion process, *A.I.Ch.E. Journal*, 1(1955) 289-95.

[13] H. Karbstein and H. Schubert, Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions. *Chemical Engineering and Processing*, 34(1995) 205-11.

[14] H. Schubert, Mechanical emulsification – New developments and trends, *A.I.Ch.E Meeting, Los Angeles, USA,* (2000).

[15] J.T. Davies, Droplet sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates, *Chem. Eng. Sci.*, 40(1985) 839-42.

[16] C.A. Coulaloglou and L.L. Tavlarides, Drop size distribution and coalescence frequencies of liquid-liquid dispersion in flow vessels, *A.I.Ch.E. Journal*, 22(1976) 289-97.

[17] S. Kumar, R. Kumar and K.S. Gandhi, Alternative mechanisms of drop breakage in stirred vessel, *Chem. Eng. Sci.*, 46(1991) 2483-89.

[18] J.L. Salager, M. Perez-Sanchez and Y. Garcia, Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size, *Colloid Polym. Sci.*, 274(1996) 81-84.

[19] 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.*, 14(1982) 225-77.

[20] J.J. Elmendorp and R.J. Maalcke, A study on polymer blending microrheology: part I, *Polym. Eng. Sci.*, 25(1985) 1041-47

[21] Y.W. Stegeman, F.N. van de Vosse and H.E.H. Meijer, On the applicability of the Grace curve in practical mixing operation, *Can. J. Chem. Eng.*, 80(2002) 632-37.

[22] T.G. Mason and J. Bibette, Shear rupturing of droplets in complex fluids, *Langmuir*, 13(1997) 4600-13.

[23] R.V. Calabrese, Assessment of rotor-stator mixing devices, The 17th Biennal North American Mixing Conference, Banff, Alberta, Canada, (1999).

[24] B. Brocart, P.A. Tanguy, C. Magnin and J. Bousquet, Design of in-line emulsification processes for water-in-oil emulsions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23(2002) 45-53.

[25] J.A. Wieringa, F. van Dieren, J.J.M. Janssen and W.G.M. Agterof, Droplet breakup mechanisms during emulsification in colloid mills, *Chemical Engineering Research & Design*, 74(1996) 554-62.

[26] J.Y. Oldshue, Fluid Mixing Technology, Chemical Engineering, New York, N.Y., 1983, p.574.

[27] P. Chaverot and P. Cheneviere, Four key parameters to control bitumen rheology, *1st World Conference on Emulsions, Paris, France*, (1993).

[28] R. Pal, Viscous behavior of concentrated emulsions of two immiscible Newtonian fluids with interfacial tension, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(2003) 296-305.

[29] A.K. Chesters, Modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions. A review of current understanding, *Chemical Engineering Research & Design*, 69(1991) 259-70.

Chapitre 5 Article 2 : Concentrated bitumen-in-water emulsification in coaxial mixers

Jean-Philippe Gingras[a], Louis Fradette[a] Philippe Tanguy[a] and Eric Jorda[b]

[a] URPEI – TOTAL Chair, Chemical Engineering Departement, École Polytechnique, Montreal, Canada, H3T 1J7.

[b] Arkema - Centre de Recherche Rhône-Alpes, BP 63 F-69493, France.

5.1 Abstract

A semi-batch bitumen emulsification process to generate droplet size in the submicron range was developed in a coaxial mixer using a high-internal-phase-ratio (HIPR) step followed by dilution to the final concentration of the dispersed phase. The same mixing system was used to prepare the HIPR intermediate and the eventual emulsion, based on a pitched blade turbine on the high speed shaft and two different types of close-clearance impellers on the low speed shaft. It was found that the most critical process stage to achieve the mean droplet size was the preparation of the HIPR emulsion. The dispersed phase and surfactant concentrations, the close-clearance impeller rotational speed and agitation time were identified as key process parameters to control the droplet size. These parameters were combined to provide a prediction model of the average droplet size with two dimensionless parameters namely the initial surfactant concentration in the continuous phase and the bitumen content weighted deformation.

5.2 Keywords

Bitumen emulsions; mixing; concentrated emulsions; high internal phase ratio; coaxial mixer; close-clearance impeller; submicron droplet size; deformation.

5.3 Introduction

Bitumen, a by-product of crude oil distillation also called asphalt, is a highly viscous oil used for road surfacing. The spreading of bituminous road material can be achieved by three methods: bitumen cement (hot bitumen), bitumen cutback (blend with petroleum solvent) and bitumen emulsion (oil-in-water emulsion). Due to the use of lower temperatures, emulsified bitumen is the most beneficial in terms of environment, energy consumption and safety. However, to provide an equivalent performance level, the emulsion droplet size is critical. Modern bitumen emulsion applications require the achievement of submicron droplet size, which is very challenging to obtain without modifying the emulsion formulation and final bitumen concentration (typically between 55% to 75%).

Bitumen emulsions with mean droplet size ranging from 5μm to 50μm are commonly produced at industrial scale with in-line mixing technologies such as rotor-stator and colloidal mill. These devices are characterized by short residence time in the dispersing zone and are usually operated at very high rotational speed. Gingras et al.[1] investigated the effect of process parameters on the average droplet size of bitumen emulsion produced with a rotor-stator geometry. The following prediction model was proposed:

$$d_{32} = C\left(\frac{N^3}{Q}\right)^{-0.55} x_B^{4.13} p^{-0.53} \quad (116)$$

The positive exponent of the bitumen concentration (x_B) shows that the droplet size increased with the bitumen concentration. This result was explained by a higher re-coalescence rate caused by the increased collision frequency originating from the short residence time and the high energy dissipation in the dispersing zone of the rotor-stator equipment. The minimum mean Sauter diameter d_{32} obtained for a rotor tip speed of 13 m/s was 4 μm. This value is similar to the minimum droplet size reported at industrial scale and is obviously not in the targeted submicron range of modern bitumen emulsions. Therefore, high shear rates or power dissipation, and short residence time might not be the right combination to reach smaller droplets.

Another approach to produce submicron emulsions is the use of the effective emulsion viscosity concept and a tank-based mixing technology characterized by a smaller shear rate and longer residence time less prone to coalescence. The effective emulsion viscosity was clearly demonstrated by Jansen et al.[2] in simple shear. They showed that the breakage in concentrated emulsion can be predicted by the Grace curve[3] when the continuous phase viscosity is replaced by the effective emulsion viscosity in the capillary number (Ca) and viscosity ratio (p) calculations. Given that the viscosity of an emulsion increases with dispersed phase content (φ), a smaller shear rate is required to induce breakage of a concentrated emulsion. Conversely, it was shown that the average droplet size decreased as the dispersed phase volume fraction increased at a constant shear rate in simple shear [4]. It is worth pointing out that the predicted effect of

φ expected form the effective viscosity concept is opposite to the prediction by eq. (116).

The maximum concentration of the dispersed phase (φ_{max}) that can be reached in liquid dispersions has generated a lot of interest. Forty years ago, Lissant[5] showed that close packing of polyhedral liquid cells separated by thin film of liquid could be obtained. The non-spherical droplet shape was attributed to high internal phase concentration. These bi-liquid foams are most often referred as high-internal-phase-ratio (HIPR) emulsion in the literature. For a monodisperse emulsion, the emergence of such permanent droplet deformation is expected at the maximum packing fraction of solid spheres (64%). For polydisperse emulsion, Princen[6] suggests that a concentration included between 70% to 74% is generally a good estimation for the "birth" of HIPR emulsions. This type of emulsion exhibits shear thinning and solid-like behavior not seen in "classic" (non-flocculated) emulsions[6]. As for the effective viscosity, it was also suggested that elasticity of HIPR emulsion promotes the droplet size reduction during HIPR emulsion formation.[4,7] Therefore, there is no φ_{max} that can be applied to all emulsions as for solid-liquid dispersion. In fact, φ_{max} depends on the phase inversion phenomenon.

The first hurdle to overcome in HIPR emulsification is finding the right combination of parameters (formulation, composition and mixing) in order to reach high values of internal phase ratio without generating a catastrophic emulsion phase inversion. Detailed work has been published to avoid, monitor or anticipate this phase inversion phenomenon at high dispersed phase concentration in emulsification cells of 300mL

and 80mL in which the mixing is respectively provided with a Rushton turbine and a combination of a helical ribbon and a rotor-stator.[8-11] However, the factors influencing the droplet size have not been well identified and understood. The literature is scarce for these two aspects of HIPR emulsification, particularly for work conducted on scalable mixing geometries dedicated to bitumen emulsification.

The control of the average droplet size (d) with the dispersed phase concentration is actually more complex that it may appear. Indeed, a steep increase of d as φ increases was observed after a continuous decrease in the literature, which implies that there was a range or even a precise value of φ that yielded a minimum value of d.[12-14] This phenomenon, which was reported with several mixing apparatus, seems to be independent of the energy level. Mason and Bibette[4] proved that the increase of surfactant concentration for φ=0.7 leads to a decrease of d. This behavior was also noted in stirred tanks. [13-15] No models were proposed to relate the effect of composition on d, but the common point was certainly the non-linear trend of the variation of d and φ vs. the surfactant concentration. Once an HIPR emulsion is obtained, Fernandez et al.[16] showed that a decrease of the dispersed phase concentration by adding more continuous phase had no effect on d.

HIPR emulsions with viscosity ratios larger than 4 were produced for different mixing configurations [13] showing the applicability of Jansen et al. approach.[15,17-19] The relation between the dispersed phase viscosity and the droplet size was documented by Briceno et al.[17] who proposed the following relationship:

$$d_{32} \propto \mu_d^{3/8} \tag{117}$$

Mason and Bibette[4] obtained a similar trend in simple shear. These two studies showed that the droplet size reduction with μ_d predicted by the breakage of a filament under flow[20,21] was not observed for HIPR emulsion.

In order to account for the effect of the rotational speed and the agitation time[19] Briceno et al.[17] proposed to relate the droplet size d with the specific energy ($\hat{E}$). The emulsification was conducted in batch mode, and $\hat{E}$ was defined as

$$\hat{E} = \varepsilon \times t_{ag} = \frac{N_p(\mathrm{Re})\rho N^3 D^5}{M} t_{ag} \tag{118}$$

The power draw was estimated with power curve of the agitator. The drawback of this approach is that the determination of N_P requires the estimation of Re(μ), because the emulsification is performed in the transition regime. In this case, the authors chose to estimate μ as the "final" emulsion viscosity. It can be argued that the final emulsion is certainly more viscous than the emulsion at the beginning of the process. This approach implies that ε in eq. (118) is in fact the maximum energy dissipation during the entire emulsification process. Nevertheless, for a constant Re and φ, they found that d_{32} scales with $\hat{E}^{-0.2}$. The influence of the specific energy on the average diameter was also noticed by Nunez et al.[15] in continuous mode where $\hat{E}$ was estimated by the ratio between power draw and mass flow rate.

Among the mixing configurations studied to prepare a HIPR emulsion, the classical mixer provided with an axial shaft mounted with radial turbine(s) was the more prevalent. This choice is surprising considering that this geometry is particularly

efficient in turbulent regime, but is not recommended for laminar mixing characterized by higher viscosities and non-Newtonian rheologies. For shear-thinning fluids such as HIPR emulsions, open impellers can promote cavern formation. This remark explains why Cuellar et al. [19] have observed a decrease of d_{32} by adding a second identical impeller on the same shaft or increasing the diameter of the impeller. These two strategies generate a more intense flow and help reduce dead zones in the tank.

It is clear from the above that the current knowledge on HIPR emulsification needs to be improved in order to control efficiently the droplet size. This challenge is particularly relevant for bitumen emulsification for road application in which the in-line mixing technologies, emulsion formulations & compositions limit the avenues to calibrate the droplet size, especially in the submicron range.

The specific objectives of this work are the development of a process to generate submicron bitumen-in-water emulsions trough HIPR emulsification in a stirred tank and of a prediction model for the average droplet size.

5.4 Experimental setup

The experiments are carried out with a single formulation. The dispersed phase is composed of bitumen (or asphalt) PG 64-22 (McAsphalt Industries, Canada), and the continuous phase, also called the "soap", is a mix of surfactant, hydrochloric acid and tap water. The surfactant, provided by CECA (France), is a fatty polyamine. The acid is added during the soap fabrication to activate the surfactant hydrophilic head. The final pH of the soap is adjusted between 0.9 and 1.2. Due to the respective affinity of the

activated surfactant for the bitumen and the water, the energy input should favor the formation of a cationic oil-in-water emulsion. The surfactant concentration is estimated by assuming that the mass of surfactant is equal to the mass of fatty polyamine added during the soap preparation i.e. the water concentration includes the tap water and the added hydrochloric acid. The concentrations of the three components (bitumen, water and surfactant) are expressed on a weight basis. The ranges for each component investigated in this work are reported in Table 5.1.

Table 5.1 **Weight fraction of bitumen emulsion components investigated**

Weight fractions	MIN	MAX
Bitumen (x_B)	0	0.95
Surfactant (x_S)	0.02	0.33
Water (x_W)	0.05	0.7

A sketch of the emulsification rig is presented in Fig. 5.1. It comprises two storage tanks, an emulsification vessel and a pump. The setup can be operated in a batch mode (emulsification vessel only) or in semi-batch mode with the two storage tanks feeding the emulsification unit. This last operating mode is chosen in this work. The mixing configuration in the emulsification tank is of the coaxial type and consists of a high rotational speed / low diameter agitator (open impeller) and a low rotational speed / large diameter agitator (close-clearance impeller) mounted on two independently actuated coaxial shafts. Two geometries have been tested for the close-clearance impeller: 3-arm anchor (Fig. 5.2) and double helical ribbon (Fig. 5.3). As it can be seen on Fig. 5.2, the anchor is provided with removable 45° bottom scraper on each arm.

Only one open impeller type is used namely a pitched-blade turbine (PBT) with 6 blades at 45 degrees. The emulsification tank has a flat bottom, a diameter of 25.4 cm and 10 L capacity. The rotational speed range of the agitators is 0 to 180 RPM and 0 to 2000 RPM for the close-clearance impeller and the PBT, respectively.

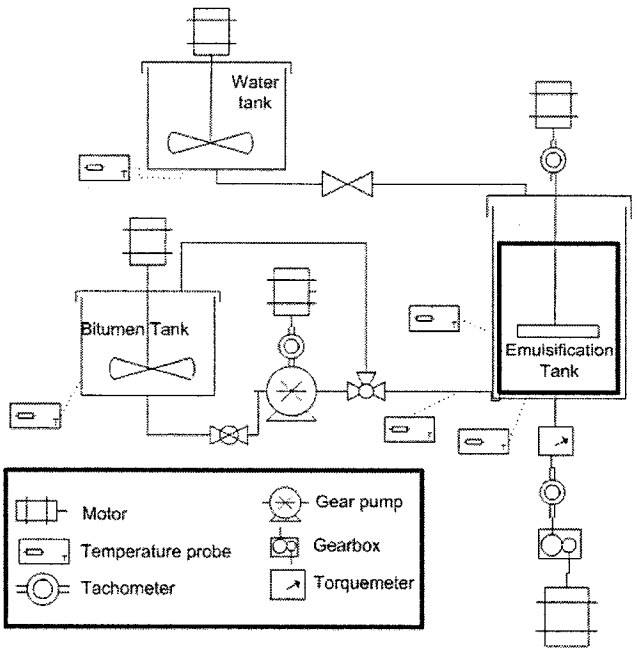


Figure 5.1 **Bench-scale unit process flow diagram**

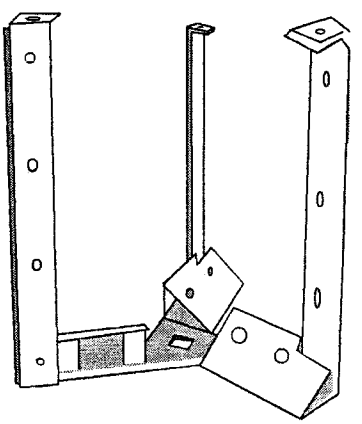


Figure 5.2 **Schematic representation of the 3-arms anchor.**

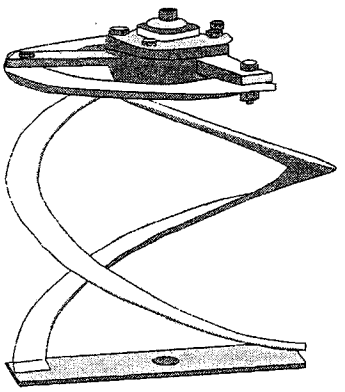


Figure 5.3 **Schematic representation of the double helical ribbon.**

5.5 Process development

The principle of the emulsification process used in this work can be visualized on a ternary diagram (Fig. 5.4). Bitumen is added to the surfactant and water mixture (point A) until a HIPR emulsion is obtained (point B). Step I consists of the bitumen addition. The bitumen is fed at the bottom of the emulsification tank by means of a gear pump provided with a speed encoder.

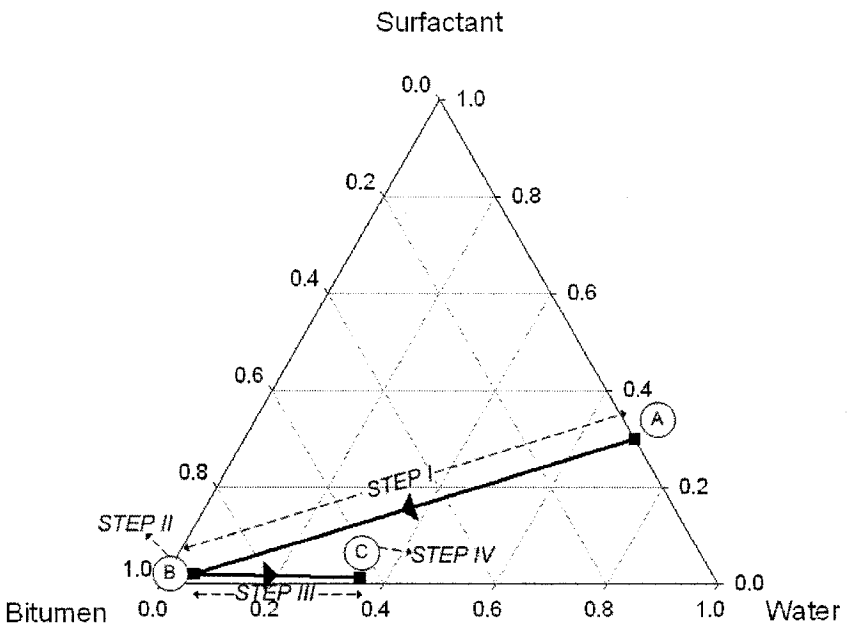


Figure 5.4 **Schematization of the preparation method on a ternary diagram.**

Step II corresponds to the mixing conditions at point B that takes advantage of the efficient drop rupturing found at high internal phase concentration. Step III consists in water addition to bring the HIPR to a final 65% bitumen concentration (point C). In the experimental setup, this addition is done by gravity with the water fed at the top of the emulsification tank. Step IV consists of further mixing with the diluted conditions of point C.

The mixing requirements during steps I-II and III-IV are different. In Steps I-II, the HIPR emulsion droplets are formed, which size depends on the process parameters. At the end of this stage, the drops have a polyhedral shape[6]. In steps III-IV, the non-spherical shape of the droplets is relaxed to a spherical shape by the penetration of

water in the interstitial aqueous films. The coaxial configuration is appropriate to perform these two mixing tasks. The close-clearance impeller is particularly efficient to mix complex fluids such as HIPR emulsion during steps I-II. Indeed, the very high viscosity of the medium makes it look like a paste. On the other hand, the turbine is very efficient for the "droplet relaxation" due its high speed that induces strong circulation flowrates.

After step IV, the emulsion is recovered from the emulsification tank. A sample of 100 mL is taken for further characterization. Few drops of this sample are dispersed in a solution slightly above the critical micellar concentration. This highly diluted emulsion is analyzed with a Mastersizer S (Malvern Instruments, UK) to obtain the droplet size distribution (DSD). The Mastersizer S gives the volume size distribution between 0.05 μm and 900 μm using the Mie and/or Fraunhofer theories. Because droplet size in the submicron range is expected, the Mie theory is used to obtain the DSD. Many average diameters can be extracted from the DSD measurement. In this article, we choose the volume median diameter (d_{med}) as basis for the average droplet diameter. d_{med} is the diameter that corresponds to 50% on the volume cumulative distribution and is a reference mark widely used among bitumen emulsion practitioners. The polydispersity of the distributions is quantified by means of the uniformity (U):

$$U = \frac{1}{d_{med}} \frac{\sum_i d_i^3 \left| d_{med} - d_i \right|}{\sum_i d_i^3} \qquad (119)$$

where d_i is the diameter of the ith droplet.

U is a percentage of deviation from d_{med}. Thus, U increases with the width of the distribution.

It should be noted that repeated measurements from the same sample led to DSD with very small deviation. The analysis of samples taken at different height in the tank also revealed that the DSD is uniform in the tank after the four steps. We have also verified that the delay between the sampling and the analysis has also no influence on the DSD.

5.6 Results

Many process parameters related with the preparation method, emulsion composition, mixing and dispersed phase viscosity may affect the final average droplet size. A specific study of steps III-IV showed that the turbine speed, agitation time and bitumen concentration had no influence on average droplet size (results not shown). This is not surprising since these final steps are dedicated to the droplet size relaxation. Therefore, the average droplet size depends only on the process parameters governing steps I-II. Fig. 5.5 provides a list of the 15 process parameters or PP's (distributed in 5 categories) that have been found to be relevant.

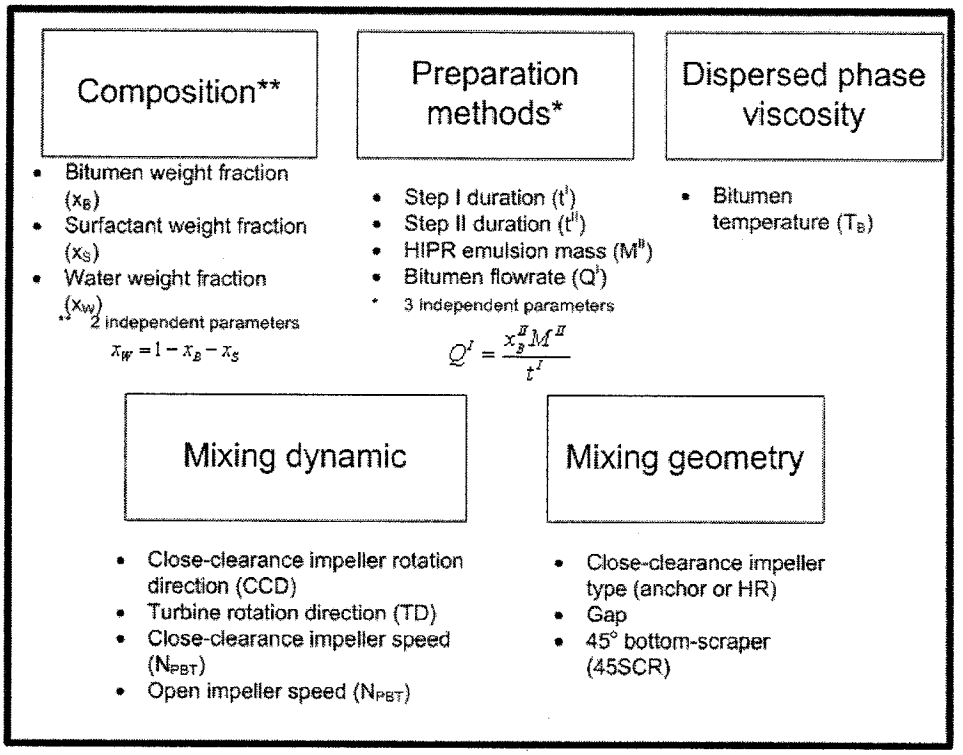


Figure 5.5 **List of process parameters (PPs).**

To evaluate the dispersion capacity of the coaxial mixer, the close-clearance impeller speed during step II (N_{cc}^{II}) and the duration of step II (t^{II}) were investigated. Fig. 5.6 shows the evolution of d_{med} for anchor speeds of 78 rpm and 130 rpm. It can be seen that N_{cc}^{II} and t^{II} influence significantly the average droplet size.

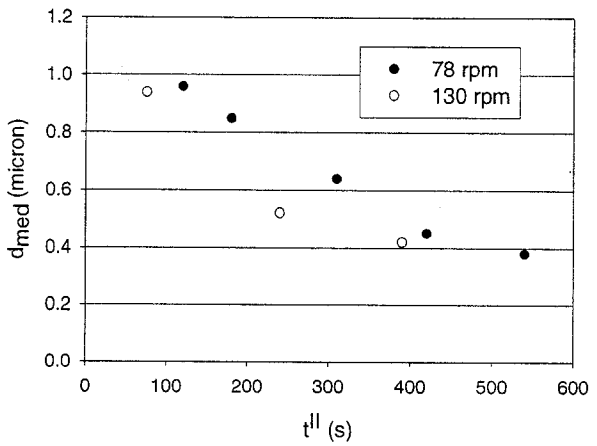


Figure 5.6 **d_{med} evolution during step II for two anchor speed.**

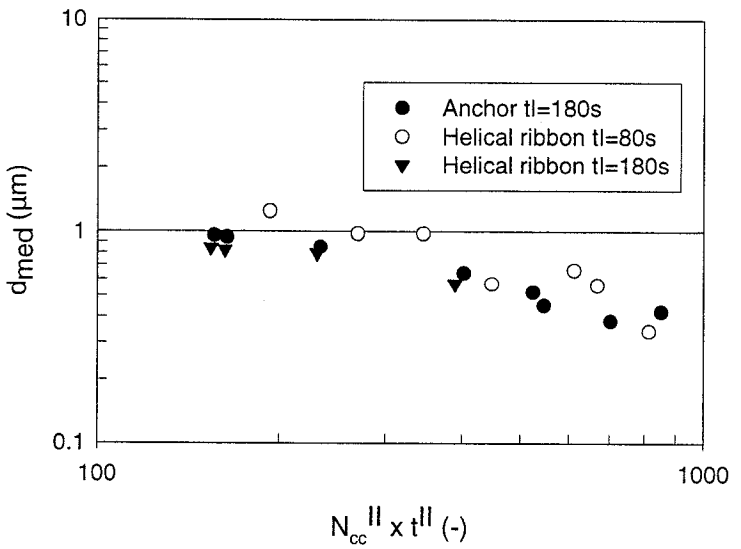


Figure 5.7 **Combined effect of the close-clearance impeller speed and agitation time during step II.**

As a matter of fact, a single curve can be obtained when d_{med} is plotted vs. the mathematical product of N_{cc}^{II} and t^{II}, representing the number of rotations (see Fig. 5.7). The same approach was taken to present the results obtained with the helical

ribbon for large ranges of N_{cc}^{II} and t^{II}, included between 78 rpm and 172 rpm, and 75 s and 420 s respectively. Two series of data can be distinguished in Fig. 5.7 for the helical ribbon, because the duration of step I duration was modified for these two series of trials. For t^{I}=180s, the experimental points of the anchor and helical ribbon collapse on the same curve, whereas a shorter step I yields larger drop diameters, especially for low $N_{cc}^{II}*t^{II}$<400. Fig. 5.7 clearly shows that submicron droplet sizes can be produced with the anchor and the helical ribbon. The uniformity of the distributions obtained ranged respectively between 30% - 60% and 20% - 50% for the anchor and helical ribbon.

The PPs settings used to obtain the results presented in Figures 5.6 and 5.7 are reported in Table 5.2. The influence on d_{med} of these PPs was investigated with the anchor.

Table 5.2 PPs setting for the results presented in Figs. 5.6 and 5.7.

x_B^{II}	0.93
x_S^{II}	0.021
t^{I} (s)	180
M^{II} (kg)	4.3
T_B (°C)	99
CCD (CW or CCW)	CW
TD (CW or CCW)	CCW
N_{cc}^{I} (rpm)	25 (t^{I}=0s – 60s) 42 (t^{I}=60s – 120s) 60 (t^{I}=120s – 180s)
N_{PBT} (rpm)	850
Gap (-)	0.99
45SCR(with or without)	with

The rotational speed of the anchor during step I (N_{cc}^{I}) had negligible effect on d_{med} except when $N_{cc}^{II}*t^{II}<<N_{cc}^{I}*t^{I}$ and N_{cc}^{I} is large for the last part of step I. The turbine rotational speed (N_{PBT}) influenced d_{med} as it can be seen in Fig. 5.8. A significant difference in d_{med} was found between the trials in which the turbine was not used (0 rpm) by comparison with trials in the high speed range (>750 rpm). However, the extent of the d_{med} reduction seems to reach a plateau at higher turbine speeds. Changing the rotation direction of the anchor and PBT (separately) had a catastrophic effect for the emulsion formation, i.e. irregular emulsions were obtained due to poor mixing. The removal of the bottom scraper and increasing the distance between the tip of the anchor and the tank wall (Gap=0.95) had no effect on d_{med}.

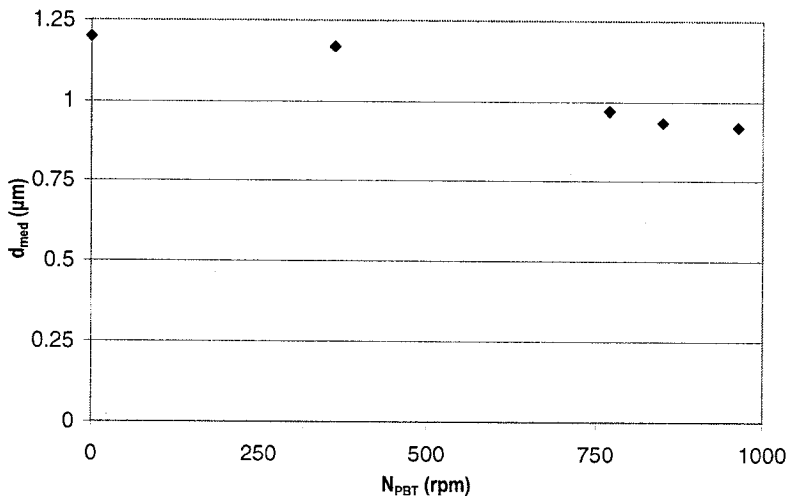


Figure 5.8 Effect of PBT turbine rotational speed on d_{med}.

As expected with the effective viscosity concept, an increase of the bitumen weight fraction in step II led to smaller droplet. This trend was observed until a critical

concentration was reached. This result is in line with other works on HIPR emulsification.[12-14] As reported in Table 5.3, increasing x_B^{II} from 0.93 to 0.94 did not allowed to reach smaller d_{med} and increasing further x_B^{II} caused the formation of significantly larger droplet by comparison with x_B^{II}=0.93 and 0.94.

Table 5.3 **Influence of x_B^{II} on d_{med} for high bitumen weight fraction at constant initial surfactant concentration in the continuous phase.**

x_B^{II}	d_{med} (μm)
0.93	0.96
0.94	0.97
0.95	1.18

For our application, this critical bitumen weight fraction is sufficiently high to take advantage of the high effective emulsion viscosity and elasticity of HIPR emulsion. Smaller droplets were produced by increasing x_S^{II} if this was not made at the expense of decreasing x_B^{II}, especially near x_{Bopt}. Thus, droplet size reduction via x_S^{II} could be made by increasing the surfactant concentration in the soap or at point A in Fig. 5.4. The strong effect of the surfactant concentration on d_{med} is in agreement with the results found in the literature.[4,13-15]

The effect of the emulsion mass in step II (M^{II}) was difficult to test separately, because it was nearly impossible to keep N_{cc}^{I} and t^{I} constants trials-to-trials. Nevertheless, we verified at posteriori with a prediction model (presented below) that M^{II} had a minor effect on d_{med}. As expected, a smaller mass of emulsion allowed decreasing d_{med}, because the energy was dissipated in reduced volume.

The range of bitumen temperature that can be worked out is limited by the boiling temperature of water. As it can be seen in Fig. 5.5, T_B most probably affects the dispersed phase viscosity. However, the effective emulsion viscosity might be influenced by the emulsification temperature directly related to the bitumen temperature. d_{med} decreased by 20% as the bitumen temperature was increased from 89°C to 100°C. If T_B had negligible effect on the effective viscosity, the larger droplet size obtained as μ_d increases (or T_B decreases) is line with experimental results on HIPR emulsification reported in the literature[4,17], but is opposite to the trend obtained for in-line production of bitumen emulsion with a rotor-stator.

5.6.1 Towards a prediction model of the average droplet size

Two models, one based on the deformation and a second on the energy, will now be proposed. Prior to the model establishment, a preliminary study is required to identify the range of dispersed phase concentration covered by the model.

By considering only the emulsion composition in step II, the effect of the composition was evaluated with a log-log regression analysis:

$$d_{med} \propto \left(x_B^{II}\right)^{\beta_1} \left(x_S^{II}\right)^{\beta_2} \qquad (120)$$

The values of β_1=-63.2 and β_2=-4.46 indicate that an increase in either the bitumen weight fraction or the surfactant concentration would lead to a decrease of d_{med}. However, this interpretation can be misleading because x_B^{II} and x_S^{II} are not independent. Due to the fact that the surfactant was exclusively dispersed in the continuous phase at a known weight fraction (y_S), x_S^{II} could be related to x_B^{II} by:

$$x_S^{II} = y_S\left(1 - x_B^{II}\right) \qquad (121)$$

The combination of eqs. (120) and (121) for a known y_S allowed to predict d_{med} with only x_B^{II}. It could also be demonstrated that a value of x_B exists for which d_{med} is minimized. This optimum weight fraction value can be determined with regression parameters of eq. (120) by:

$$x_{Bopt} = \frac{\beta_1/\beta_2}{\left(\beta_1/\beta_2 + 1\right)} \qquad (122)$$

Fig. 5.9 graphically shows the influence of x_B^{II} on the average droplet size predicted by the combination of eqs. (120)and (121) at y_S=0.30. For this work, eq. (122) yields x_{Bopt}=0.934. This value is in agreement with experimental results (see Table 5.3). The trials for which $x_B > x_{B\ opt}$ are not considered in the model, because a larger bitumen fraction than the eventual desired concentration (x_B^{IV}) are reached during step I-II to take advantage of the increase effective viscosity. As it can be seen in Fig. 5.9, this advantage is lost rapidly above the optimum bitumen weight fraction. The following stage of the modeling approach will focus on runs in which $x_B \leq x_{B\ opt}$.

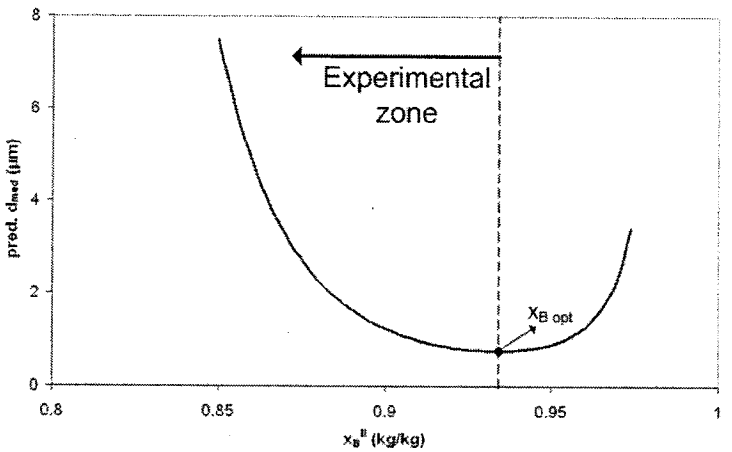


Figure 5.9 **Predicted median diameter by the combination of eqs. (120) and (121) for y_S=0.3.**

Deformation-based model

In rheology, the deformation can be readily obtained by integrating the deformation rate with time. For a constant and uniform shear rate in simple shear, the deformation is simply

$$\gamma = \dot{\gamma} t \tag{123}$$

According to the Couette analogy applied to a stirred tank, the average shear rate is directly proportional to the rotational speed of the agitator. Thus, the deformation during step II can be estimated by

$$\gamma = k_s N_{cc}^{II} t^{II} \tag{124}$$

where k_s is the shear constant as presented by Metzner and Otto[22].

The abscissa values of Fig. 5.7 is found on the right hand side of eq. (124) demonstrating that the deformation affects d_{med}. In the case where N_{cc} is not constant, eq. (124) can be rewritten as

$$\gamma = k_s \int_{t_{end}^{I}}^{t_{end}^{II}} N_{cc}(t)\,dt \tag{125}$$

Eq. (125) cannot be applied to step I because the composition evolves as explained in Fig. 5.4, and this affects d_{med}. To combine the effect of composition and deformation, an "efficiency" factor is introduced as

$$\zeta(t) = \exp\left[K \times x_B(t)\right] \tag{126}$$

where K is the efficiency constant. The assumption behind eq. (126) is that the bitumen concentration is the most influential parameter on the effective viscosity and its influence is non-linear as predicted by classic rheological models e.g. Krieger-Dougherty equation.[23]

The deformation for the entire length of steps I-II can be computed by multiplying the deformation by the efficiency factor. By combining eqs. (125) and (126), the corrected deformation is estimated as:

$$\gamma_{corr} = k_s \int_{0}^{t_{end}^{II}} N_{cc}(t)\zeta(t)\,dt \tag{127}$$

Given that γ_{corr} already depends on x_B, only one parameter is missing to cover the composition categories. To keep the independence between the variables, the surfactant content in the soap (y_S) was chosen.

The following model is proposed to describe the variation of d_{med} with γ_{corr} and y_S:

$$d_{med} = \beta_3 (\gamma_{corr})^{\beta_4} (y_S)^{\beta_5} \qquad (128)$$

In addition to the three fitting parameter of eq.(128), there is another dimensionless parameter hiding in γ_{corr}: K (k_s is included in the regression coefficient β_3). The strategy employed to determine these 4 parameters consists of finding a value of K for which the regression determination coefficient (R^2) is maximized (β_3, β_4 and β_5 are found by regression analysis). Table 5.4 gives a summary of the regression coefficients and K obtained at R^2_{max}. The regression was performed over 34 runs conducted with the anchor for which $x_B < x_{Bopt}$ for the entire length of steps I-II.

Table 5.4 Regression summary of eq. (128)

Regression parameters		Statistics			
		-95% CL*	+95% CL	t	p-value
β_3	40,100	8690	180,000	14.3	$<1x10^{-6}$
β_4	-0.62	-0.68	-0.57	-23.7	$<1x10^{-6}$
β_5	-4.88	-5.3	-4.46	-23.2	$<1x10^{-6}$
R^2_{max}	0.97				
K	22.93				
# runs	34				

The analysis provided by this model also allows inferring the significance level of β_3, β_4 and β_5 on d_{med} with the "p-value" statistics. The very low p-values obtained (see Table 5.4) confirm that γ_{corr} and y_S have a major effect on d_{med}. The sign of β_4 and β_5 indicates that an increase of γ_{corr} and/or y_S causes a decrease of the average droplet diameter. 5 process parameters listed in Fig. 5.5 are covered by the model of eq. (128), namely x_B, x_S, t^I, t^{II} and N_{cc}.

18 runs were conducted with the helical ribbon. To verify the applicability of eq. (128) for the helical ribbon, a covariance analysis was performed. A covariance analysis[24]

combines qualitative and quantitative variables in a single model to explain a quantitative variable. With two quantitative independent variables (γ_{corr} and y_S) and one binary qualitative variable (anchor or helical ribbon), the analysis showed that the difference between the d_{med} predicted by the anchor and the helical ribbon was statistically insignificant.

Energy-based model

Some authors have brought up the link between the droplet size and the energy dissipation for HIPR emulsion[15,17]. The energy draw in a stirred tank depends (in the laminar regime) on the agitator rotational speed and geometry, the agitation time and the effective viscosity. It can also be argued that key process parameters identified in this work are captured by the energy draw. Thus, a link can be expected between the average droplet size and the energy dissipated by the close-clearance impeller.

The energy (E) was estimated by the numerical integration of the power consumption (P) of the close-clearance impeller during step I-II. P was monitored with a torquemeter installed on the close-clearance impeller shaft (see Fig. 5.1). For some trials, the signal of the torquemeter was lost during the course of the experiment mainly due to torques measurements outside the maximum range. Nevertheless, 25 runs with the anchor and 7 runs with the helical ribbon could be processed. In a first attempt, the relation between d_{med} and the energy draw by the anchor (E_a) was investigated with a simple log-log regression. This model (results not shown) yielded a very poor $R^2(\approx 0.3)$. A second parameter was added to improve the relation between d_{med} with the energy:

$$d_{med} = \beta_6 (E_a)^{\beta_7} (y_S)^{\beta_8} \qquad (129)$$

The addition of y_S increased significantly R^2 (=0.93). Given the fact that the correlation between E_a and y_S is weak (r^2=0.04), we can postulate that the model given by eq. (129) is acceptable. The value of β_7 (see Table 5.5) indicates that the average droplet decreases as the energy dissipated by the anchor increases. The log-log slope for the effect of the energy on the average droplet size is then significantly larger than the -0.2 proposed by Briceno et al.[17].

Table 5.5 Regression summary of eq. (129).

Regression parameters		Statistics			
		-95% CL	+95% CL	t	p-value
β_6	7.7×10^{-3}	3.6×10^{-3}	1.6×10^{-2}	-13.5	$<1\times10^{-6}$
β_7	-0.46	-0.55	-0.37	-10.1	$<1\times10^{-6}$
β_8	-4.16	-4.77	-3.54	-14	$<1\times10^{-6}$
R^2	0.93				
# runs	25				

The lack of data with the helical ribbon makes this analysis difficult. To overcome this problem, another covariance analysis[24] was performed. With two quantitative independent variables (E and y_S) and one binary qualitative variable (anchor or helical ribbon), we demonstrated that for the same energy level (at constant y_S), the helical ribbon and the anchor yielded similar d_{med}.

5.7 Conclusion

The effect of process parameters on the average droplet size of a HIPR emulsion has been investigated in this paper. We have shown that HIPR emulsification can be used favorably to control the average droplet size in a 10L coaxial agitation system.

Moreover, the latter mixing system and the preparation method developed has allowed obtaining calibrated submicron bitumen droplet which is a very difficult task with emulsification devices currently used to produce bitumen emulsion. Two dynamic governing parameters are identified: the deformation based on the average shear rate of the close-clearance impeller and the energy dissipated by the close-clearance impeller. The models proposed are suitable for two geometries of close-clearance impeller: the anchor and the helical ribbon. Based on experimental evidence, the models can be improved by adding minor factors as the turbine speed and the bitumen temperature. The modeling method proposed is a first attempt towards the understanding of the phenomena underlying HIPR emulsification in conventional stirring system.

5.8 Acknowledgements

The technical assistance of Billy Servière and Éric Carbonneau is gratefully acknowledged.

5.9 Nomenclature

Latin symbols

C	Constant (-)
d	(average) droplet size (m)
d_{med}	Median volume diameter (μm)
d_{32}	Surface weighted mean diameter (μm)

D	Impeller diameter (m)
E	Energy (J)
Ê	Specific energy (J/kg^3)
K	Efficiency constant (-)
M	Mass of emulsion (kg)
N	agitator angular speed (1/s)
Q	Bitumen flowrate (kg/s)
t:	Time (s)
T	Temperature (^oC)
U	Uniformity (-)
x	Mass fraction in the emulsion(kg/kg)
y	Mass fraction in the soap (kg/kg)

Subscript

a	3-arms anchor
ag	agitation
B	Bitumen
c	Continuous phase
cc	close-clearance
d	Dispersed phase
eff	effective
max	maximum
opt	optimum

PBT	Pitch-blade turbine
S	Surfactant
W	Water

Superscripts

I	Step I of the preparation method
II	Step II of the preparation method

Greek symbols

$\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_8$	Regression coefficients
γ	Deformation (-)
$\dot{\gamma}$	Shear rate (1/s)
γ_{corr}	Composition-corrected deformation (-)
ε	Power dissipation (W/m^3)
ρ	Mass density (kg/m^3)
μ	Viscosity (Pa s)
φ	Dispersed phase volume fraction (-)
ζ	Efficiency-deformation correction factor (-)
Π	Tank diameter (m)

Abbreviations

45SCR	45° bottom scraper
CCD	Close-clearance impeller rotation direction
CCW	Counterclockwise
CL	Confidence limit

CW	Clockwise
DSD	Droplet size distribution
HIPR	High internal phase ratio
PP	Process parameters
rpm	Revolutions per minute
TD	Turbine rotation direction

Dimensionless numbers

Gap	$Gap = \frac{D}{\Pi}$
Capillary	$Ca = \frac{\mu_c \dot{\gamma} d}{2\sigma}$
Viscosity ratio	$p = \frac{\mu_d}{\mu_c}$
Power Number	$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$

5.10 Literature cited

(1) Gingras, J. P.; Tanguy, P. A.; Mariotti, S.; Chaverot, P. Effect of process parameters on bitumen emulsions. *Chem. Eng. Process.* **2005**, 44, 979.

(2) Jansen, K. M. B.; Agterof, W. G. M.; Mellema, J. Droplet breakup in concentrated emulsions. *J Rheol.* **2001**, 45, 227.

(3) Grace, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems

and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem. Eng. Commun.* **1982**, 14, 225.

(4) Mason, T. G. ; Bibette, J. Shear rupturing of droplets in complex fluids. *Langmuir.* **1997**, 13, 4600.

(5) Lissant, K. J. The Geometry Of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, 22, 462.

(6) Princen, H. M. The structure, mechanics, and rheology of concentrated emulsions and fluids foams. In *Encyclopedic handbook of emulsion technology*; Sjöblom, J., Ed.; Marcel Dekker: New-York, 2001; Chapter 11, 243.

(7) Mason, T. G. ; Rai, P. K. Shear-induced elastification of concentrated emulsions probed by sinusoidal amplitude variation rheometry. *J. Rheol.* **2003**, 47, 513.

(8) Zambrano, N. ; Tyrode, E.; Mira, I.; Marquez, L.; Rodriguez, M.-P.; Salager, J.-L. 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.* **2003**, 42, 50.

(9) Mira, I.; Zambrano, N.; Tyrode, E.; Marquez, L.; Pena, A. A.; Pizzino, A.; Salager, J.-L. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 2. Effect of the stirring intensity on the dynamic inversion

frontier. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 57.

(10) Tyrode, E.; Mira, I.; Zambrano, N.; Marquez, L.; Rondon-Gonzalez, M.; Salager, J.-L. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. Conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 4311.

(11) Tyrode, E.; Allouche, J.; Choplin, L.; Salager, J.-L. 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.* **2005**, 44, 67.

(12) Pate, J. E., Peters, J., Lutenske, N. E., and Pelletier, R. R. Process for preparing high internal phase ratio emulsions and latexes derived thereof. **US5539021** 1996.

(13) Leal Calderon, F., Bibette, J., and Guimberteau, F. Preparation of concentrated emulsions calibrated in a highly viscous phase, particularly bitumen emulsions. **WO9906139-A** 1999.

(14) Brocart, B. Étude de la mise en émulsion de fluides pétroliers en contexte industriel. Ph.D. Dissertation, Université de Montréal-École polytechnique de Montréal, Canada, 2006.

(15) Nunez, G., Marin, R., and Ventresca, M. L. Emulsion formation system and

mixing device. **US5399293** 1995.

(16) Fernandez, P.; Andre, V.; Rieger, J.; Kuhnle, A. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids Surf. , A .* **2004**, 251, 53.

(17) Briceno, M. ; Salager J.L.; Bertrand, J. 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.* **2001**, 79, 943.

(18) Gutierrez, X.; Silva, F.; Chirinos, M.; Leiva, J.; Rivas, H. Bitumen-in-water emulsions: An overview on formation, stability, and rheological properties. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2002**, 23, 405.

(19) Cuellar, I. ; Bullon, J.; Forgarini, A. M.; Cardenas, A.; Briceno, M. I. More efficient preparation of parenteral emulsions or how to improve a pharmaceutical recipe by formulation engineering. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 2127.

(20) Tjahjadi, M.; Ottino, J. M. Stretching and breakup of droplets in chaotic flows. *J. Fluid Mech.* **1991**, 232 , 191.

(21) Janssen, J. M. H.; Meijer, H. E. H. Droplet breakup mechanisms-stepwise equilibriun versus transient dispersion. *J. Rheol.* **1993**, 37, 597.

(22) Metzner, A. B.; Otto, R. E. Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChe J.* **1957**, 3, 3.

(23) Krieger, I. M.; Dougherty, T. J. A mechanism for non-Newtonian flow of suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology.* **1959**, 3, 137.

(24) Neter, J., Wasserman, W., Kutner, M. H., and Nachtsheim, C. J.; *Applied linear statistical models*; McGraw-Hill Irwin: Boston, 2005.

Chapitre 6 Article 3 : Inline bitumen emulsification using static mixers

Jean-Philippe Gingras[a], Louis Fradette[a] Philippe Tanguy[a] and Jacques Bousquet[b]

[a] URPEI – TOTAL Chair, Chemical Engineering Departement, École Polytechnique, Montreal, Canada, H3T 1J7.

[b] Total, Paris, France.

6.1 Abstract

Highly concentrated bitumen-in-water emulsions were produced with static mixers in continuous mode. The effect of the following process parameters on the average droplet size was studied: emulsion flowrate, static mixers configuration, surfactant concentration as well as bitumen type, concentration and temperature. Several static mixers configurations were investigated consisting of combinations of SMX and helical elements with empty sections. The drop size results revealed that the mean droplet size can be scaled with the energy or the power draw depending on the static mixers configuration. Moreover, it was shown that the energy draw could capture the effect of emulsion flowrate and bitumen concentration on the mean droplet size, whereas the power draw (or the specific power) captured the effect of emulsion flowrate and the bitumen temperature. It was also demonstrated that the specific energy, or pressure drop, was minimized when SMX mixers were inserted after helical mixers.

6.2 Keywords

Bitumen emulsions; mixing; concentrated emulsions; high internal phase ratio; static mixers.

6.3 Introduction

Bitumen emulsions for road surfacing are usually produced with rotor-stator technologies in continuous mode. These emulsions are stabilized oil-in-water dispersions that are liquid at ambient temperature and can be applied by means of a variety of cold methods. The typical dispersed phase content in the emulsion is 55 % to 70 %, and the average droplet size range between 5 μm and 50 μm, yielding a product with a viscosity less than 0.1 Pa.s particularly easy to manipulate as a paving material. A challenge related with the production of modern bitumen emulsions is to reach a droplet size of the order of 1 μm or less without changing the emulsion formulation.

Gingras et al.[1] conducted experimental trials on a bench-scale unit equipped with an in-line rotor-stator and an industrial formulation following the practice in the road industry. Rotor-stator devices are composed of a rotating blade impeller or toothed crown enclosed in static cage with small gaps, typically a slotted cylinder. The results revealed that the droplet size was limited by the short residence time, which promoted re-coalescence. The coalescing phenomenon was particularly pronounced when the residence time in the dispersing zone was of the same order of magnitude

than the droplet breakup time and the surfactant adsorption time. The study illustrated the lack of knowledge of the hydrodynamics in in-line rotor-stator geometries, explaining why the droplet size calibration and the process scale-up are often carried out by trials-and-errors in industry.

To overcome these difficulties, Gingras et al.[2] developed an innovative approach in which a high-internal-phase-ratio (HIPR) emulsion is processed in a coaxial mixer. HIPR emulsions are characterized by a network of polyhedral droplets.[3] This unconventional drop pattern confers viscoelastic and shear-thinning behaviors not seen with classical emulsions. HIPR based emulsification processes are particularly suitable to produce small droplet with conventional mixing technology, because their high effective viscosities during emulsification allows reaching high shear stresses without having to apply extremely large shear rates. This also implies that the viscous forces are dominant leading to a process operated in the laminar regime. The approach elaborated by Gingras et al.[2] consists of 2 steps, namely the formation of the right droplet size by mixing a HIPR emulsion at an optimized composition, and a water dilution stage at a concentration allowing emulsion pumpability. The HIPR emulsion is formed by gradually adding bitumen to an aqueous phase, followed by mixing during a few minutes to reach the desired droplet size range. By comparison with the conventional bitumen emulsification process [4-6], this approach is characterized by a longer residence time in the dispersing zone, a higher dispersed phase concentration (during emulsification) and lower shear rates. It should be mentioned that an important limitation of stirred tank technologies is the segregated zones that may appear within

the dispersion volume. These flow anomalies are a source of non-uniform droplet distributions throughout the vessel volume, which may yield to a polydisperse end-product and makes difficult the process scale-up. Due to their complex rheology, HIPR emulsions are particularly prone to segregations and cavern formation.[7]

It is clear from the above that a compromise must be established that combines the advantage of an in-line process where it is possible to emulsify in a smaller working volume per unit time and the stirred vessel approach with low hydrodynamic severity. Static mixers may be used for this purpose. Indeed, not only they offer the same advantages in terms of space requirement and throughput than rotor-stators, but added benefits include a shear level significantly lower,[8] a larger dispersion volume and well-established scale-up procedures[9]. A wide variety of geometries are available as reported in a recent review paper on static mixers.[10]

The objective of this paper is to investigate whether it is possible to obtain an HIPR bitumen emulsion in the micron range with static mixers in continuous mode and control the droplet size. Before describing the experimental approach that we developed, it seems appropriate to review briefly the literature on HIPR emulsions in order to put in evidence the main factors governing the droplet size.

The literature on in-line HIPR emulsification is scarce. To the best of our knowledge, no scientific publication focuses on in-line HIPR emulsification based on static mixers with the exception of patents. Catafalmo et al.[11] described a 2-stage static mixer process for HIPR emulsions. The first stage of static mixers is required to pre-mix the immiscible phases while the average droplet size scales with the shear rate in

the second stage. The examples given in the patent report the use of SMX elements, but the inventors suggest that any commercially available static mixers can be employed for both stages. For the first stages, they recommend to keep the ratio between "the active surface" of the static mixer and the flowrate constant. For the second stage, the following relationship is proposed:

$$d = C_1 + \frac{C_2}{\dot{\gamma}} \tag{130}$$

In static mixer the shear rate corresponds to:

$$\dot{\gamma} = C_3 \frac{V}{D} = C_3 \frac{4Q}{\pi D^3} \tag{131}$$

where C_3 depends on the geometry of the static mixer and can be determined with the Metzner and Otto approach.[12]

A few articles have been published on the droplet size calibration in larger dispersion volume for HIPR emulsion, mostly in stirred vessels. A detailed summary of these studies is given elsewhere.[2] The objective herein is to review the parameters and models proposed to predict the droplet size. Briceno et al.[13] suggested the following relationship when the HIPR emulsion was formed in a tank equipped with a single Rushton turbine:

$$d_{32} = C_4(\varphi)\hat{E}^{-0.2} \tag{132}$$

It was shown that C_4 decreases as the dispersed phase concentration φ increases. In semi-batch mode, Gingras et al. [2] identified that the deformation based on the average

shear rate of the close-clearance impeller in a coaxial system is the governing parameter. A correlation that takes into account the effect of the deformation and the composition was proposed:

$$d_{med} = C_5 \gamma_{corr}^{-0.62} y_S^{-4.8} \qquad (133)$$

It should be noted that the deformation as defined in eq. (133) depends on φ. Alternatively, Gingras et al. [2] also linked the median diameter with the energy dissipated by the close-clearance impeller for a constant mass of emulsion, using:

$$d_{med} = C_6 E^{-0.42} y_S^{-4.2} \qquad (134)$$

As for eq. (133), the surfactant mass fraction was included along with dissipated energy to increase the correlation accuracy.

Adler-Nissen et al.[14] developed a close-clearance agitation geometry to study the effect of rotation speed on the droplet size in mayonnaise sauce (an HIPR emulsion) operated in batch mode. Several experiments were performed with the same agitation time yielding to the following model:

$$d_{med} = 11 \times \dot{\gamma}^{-0.66} \qquad (135)$$

The emulsification studies for in-line production of standard emulsions (non-HIPR) in laminar flows can also be helpful to identify the governing factors that control the droplet size. Karbstein and Schubert[15] combined the specific power and the residence

time in the dispersing zone to establish the mean specific energy ($\hat{E}$) in rotor-stator device:

$$\hat{E} = \bar{\varepsilon} \times \bar{t}_R = \frac{P}{Q} \tag{136}$$

which was related with the average droplet size in laminar flow by:

$$d = \frac{C_6}{\hat{E}} \tag{137}$$

where C_6 depends on the dispersed and continuous phase viscosities, the interfacial tension and others parameters not captured by the specific energy.

The limited number of publications on this topic includes the work of Grace [16] in which several liquid-liquid dispersions experiments at low dispersed phase concentration with Kenics static mixers were conducted. The numerous results presented graphically by Grace can be summarized by the following equations:

$$d = C_7 \left(\frac{\sigma}{\mu_c \dot{\gamma}} \right)^a \tag{138}$$

$$d = C_8 \Delta P^{-b} \tag{139}$$

Grace highlighted the different behavior of dispersions of low ($\eta<10^{-1}$) and high ($\eta>5$) viscosity ratio. At low η, in agreement with drop breakup models in quasi-static flow, a=1 was found, whereas, for $\eta>5$, a=0.5. These exponents were determined by modifying the flowrate (Q) on the same static mixer configuration. Grace also noticed that the length of static mixer and relaxation zone between mixers affected the mean droplet size. To keep using eq. (138) for the prediction of d, C_7 has to be estimated for

each configuration of static mixers. For $\eta>5$, he observed that the experimental points collapsed on a master curve when d was plotted vs. the pressure drop in the static mixer of various lengths without relaxation zone and that eq. (139) was more appropriate with b=0.5. Grace found that the relaxation zone led to smaller droplets for the same flowrate or pressure drop i.e. C_7 or C_8 decreased for static mixers assemblies with relaxation zones.

The effect of process parameters on the droplet size in laminar flow was also studied by Fradette et al. [17] for SMX elements. The following equation was proposed:

$$d = C_9 E^{-0.25} \tag{140}$$

where the energy dissipated was computed by:

$$E = \frac{\Delta p \pi D^2 L}{4} \tag{141}$$

It was found that C_9 increased as η decreased and φ increased. Interestingly, the master curve obtained by Grace with pressure drop (eq. (139)) as the predicting variable was more accurate (R^2 is larger) when the energy dissipated was taken as an independent variable. The exponent obtained in this case was -0.6.

The good fit obtained by Grace [16] and Fradette et al. [17] between the average droplet size and the energy shows that the approach of Karbstein and Schubert [15] for rotor-stators is also relevant for static mixers in laminar flows. This finding is contradictory with the dependence between the average droplet size and the shear rate

reported for HIPR emulsification with static mixers[11]. Therefore, many scenarios are conceivable to control the droplet size in HIPR emulsification with static mixer.

6.4 Methodology

The experiments were carried out with a single formulation. The dispersed phase was composed of various batches of bitumen PG 64-22 (McAsphalt, Canada). Although the bitumen grade was kept the same, the analysis of the batches revealed differences likely originating from variable sources of crude oil at the refining stage. The samples were classified in two categories, referred as i and ii. Bitumen ii was harder (more viscous) than bitumen i at room (and emulsification) temperature. The continuous phase, also called the "soap", comprised a fatty polyamine surfactant (CECA, France), tap water and hydrochloric acid to activate the surfactant hydrophilic head. The final pH of the soap was adjusted between 0.8 and 1. The surfactant concentration was estimated by assuming that the mass of surfactant was equal to the mass of fatty polyamine added during the soap preparation i.e. the water concentration included the tap water and the hydrochloric acid added during soap preparation. The concentrations of the three components (bitumen, water and surfactant) expressed on a weight basis are given in Table 6.1.

Table 6.1 Emulsion composition ranges investigated.

Weight fractions	MIN	MAX
Bitumen (x_B)	0.81	0.94
Surfactant (x_S)	0.017	0.053
Water (x_W)	0.04	0.13

An experimental setup allowing operation in a fully continuous mode was designed and built (Fig. 6.1). It comprised 3 parts: the bitumen heater, the soap preparation process, and the emulsification section. As it can be seen on Fig. 6.1, the bitumen and the soap sections can be operated in loop mode. For this purpose, a progressive cavity pump (PCM Moineau) is installed in the soap section, while a gear pump (Pulsafeeder Inc.) is used for the bitumen. Between the pump and the outlet of the loop, a Coriolis mass flowmeter (Micro Motion) and a 3-way valve are installed in sequence.

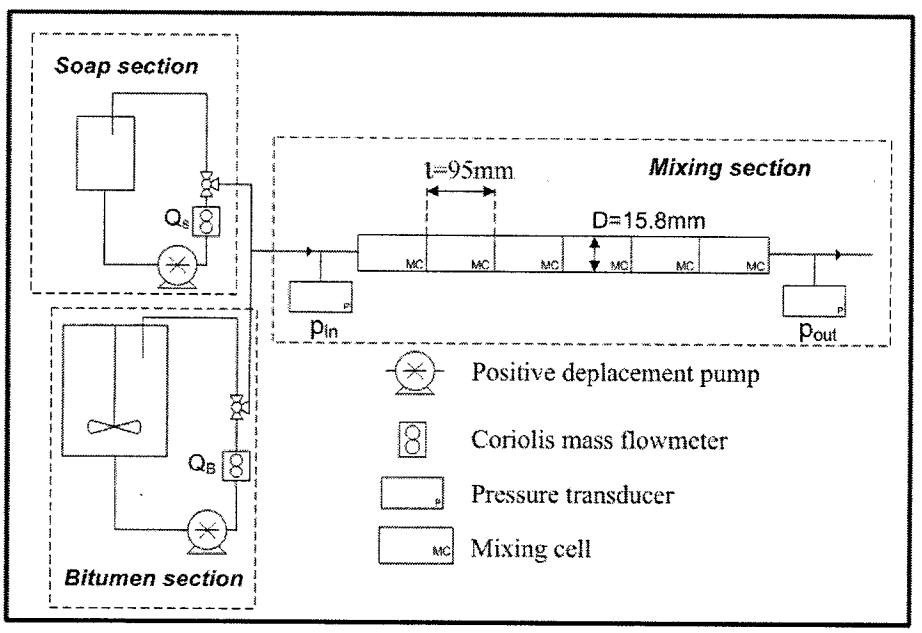


Figure 6.1 **Schematic representation of the bench-scale unit**

The 3-way valve gives the option of feeding the soap or the bitumen back to the storage tank or the mixing section. The emulsification takes place in the mixing section

by means of static mixers inserted in "mixing cells" where the bitumen and the soap are fed simultaneously. This mixing section is designed with 6 consecutive identical cells in which a static mixer assembly (an assembly is composed of several elements) can be inserted. The dimensions of a mixing cell are indicated in Fig. 6.1. Two types of static mixers were selected, namely helical elements (Statiflo International) and SMX elements (Sulzer).

The helical element has a geometry similar to the well known KM elements from Chemineer Inc. Each SMX is composed of 6 elements having a length equal to its diameter (L=D=15.8mm), while the helical has 4 elements with a length larger than its diameter (L/D=1.4). The pressure drop was monitored by means of two pressure transducers (Omega Engineering) installed upstream and downstream the mixing cells. The bitumen and mixing section piping, the mixing cells and the bitumen tank were all provided with heating systems. In our experiments, the emulsification temperature depended mainly on the bitumen temperature because there was no heating system in the soap loop. To prevent water evaporation, we ensured that the temperature at the outlet of the mixing section did not exceed 100°C, as no heat exchanger was installed before the outlet of the mixing section. The pressures and flowrates measurements were recorded with a data acquisition system during the bench-scale unit operation allowing the pressure drop (Δp) and the emulsion flowrate (Q_e) measurements by:

$$\Delta p = p_{in} - p_{out} \qquad (142)$$

$$Q_e = Q_B + Q_S \quad (143)$$

The total length (L) of static mixer was estimated by:

$$L = N_{SMX} D + 1.4 N_H D \quad (144)$$

where N_{SMX} and N_H are respectively the number of SMX and helical elements.

Each trial was started with the heating of bitumen until the desired bitumen temperature was obtained. To feed the mixing section, the ratio between the bitumen (Q_B) flowrate and the total flowrate (Q_B+Q_S) was first set at 0.75±0.05 to avoid high initial pressure peaks and the backflow of bitumen in the soap section. The flowrates were then adjusted at desired set point by modifying the rotational speed of the pumps in order to increase Q_B/Q_S gradually. Once a steady state operation was reached, a sample of about 500g of concentrated emulsion was taken in a 1L container. Tap water at 60°C was added directly in the container to dilute the bitumen emulsion to the concentration commonly used in road surfacing applications. This dilution was performed in batch mode with a commercial hand mixer at low rotational speed. It was verified that the dilution step did not influence the average droplet size (results not shown). The negligible effect of the dilution step on the droplets size had also been noticed in a coaxial mixer bench-scale unit [2].

Few drops of the diluted emulsion were dispersed in a solution slightly above the critical micellar concentration. These highly diluted emulsions were analyzed with a Mastersizer S (Malvern Instruments) to obtain the droplet size distribution (DSD). Many average diameters can be extracted from the DSD measurement. In this article,

we selected the volume median diameter (d_{med}) as the basis for the average droplet diameter. d_{med} is the diameter that corresponds to 50% on the volume cumulative distribution and is a reference mark widely used among bitumen emulsion practitioners. The polydispersity of the distributions was quantified by the ratio between the mean volume-weighted (d_{43}) and surface-weighted diameter (d_{32}). It should be noted that repeated measurements from the same sample led to DSD with very small deviation. We also verified that the delay between the sampling and the analysis had also no influence on the DSD.

6.5 Results

The effect of six experimental parameters (Table 6.2) on the emulsion droplet size was investigated for a total of 74 runs.

Table 6.2 Range or levels of experimental parameters investigated

Experimental parameters	Range or levels
Emulsion flowrate (Q_e)	90 – 370 kg/h
Emulsion bitumen concentration (x_B)	See Table 6.1
Mixing cells configuration (MCC)	A to J
Bitumen type	i and ii
Soap surfactant concentration (y_S)	26, 29 and 31 (wt%)
Bitumen temperature (T_B)	90 (L) and 97 (H) °C

Fig. 6.2 shows the mixing cells configuration (MCC) tested for various values of Q_e and x_B (other experimental parameters were initially kept constant). These MCC were chosen among the 3^6=729 possibilities (a cell can be empty or occupied by a SMX or a helical mixer). Many configurations were discarded due to the insufficient deformation forces created at the maximum HIPR emulsion flowrate allowed on the setup. A MCC

in which a helical mixer is inserted in each cell (a total of 24 elements) is an example of such inadequate MCC: for Q_e=350kg/h and x_B=0.9, an average droplet size of 25μm was obtained. It was established that at least two SMX mixers (12 elements) have to be inserted in a MCC in order to fall in an acceptable range of d_{med}. These observations are in agreement with a CFD work in which key hydrodynamic parameters were computed for SMX and helical mixers geometries.

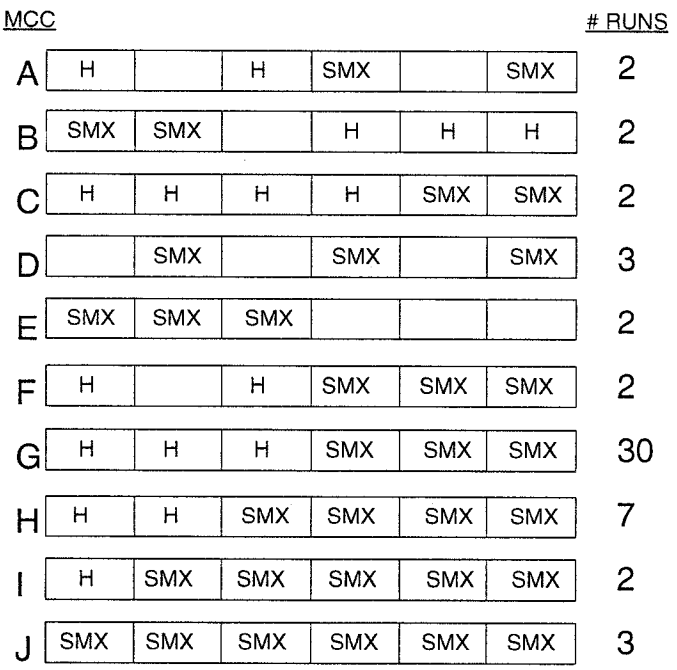


Figure 6.2 **Mixing cells configurations investigated.**

Rauline et al. [8] showed that respectively 2, 2½ and 4 helical elements have to be used to reach the same level of shear rate, distributive mixing and stretching of a single SMX element. The configurations shown in Fig. 6.2 were selected to highlight the effect of the number of elements, the relaxation cells (empty cells between mixers) and

the combination of helical and SMX mixer on the droplet size. The MCC G for which most of the runs were conducted will be taken as the reference MCC in the result analysis presented below.

The influence of Q_e on the mean diameter was captured by the pressure drop measurement. For the range of Q_e and x_B reported in Table 6.2, the energy dissipated in the static mixers (evaluated with eq. (141)) is plotted vs. d_{med} in Fig. 6.3 for MCC A to J. The dashed line in Fig. 6.3 is fitted on the data of reference MCC with a power trend showing that d_{med} decreases as E increases.

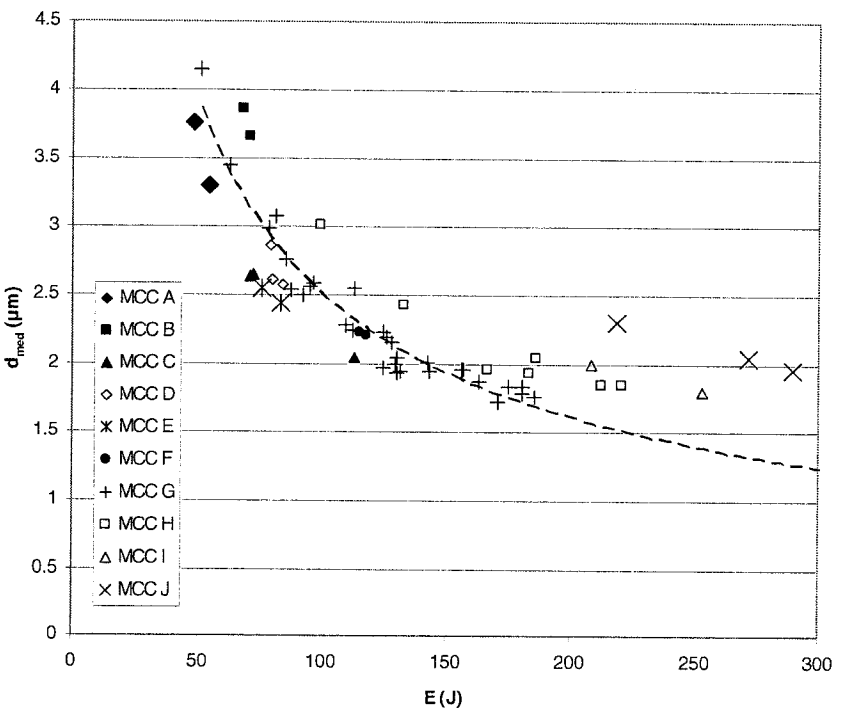


Figure 6.3 **Influence of the energy dissipated (E) on d_{med} for 10 mixing cells configurations (fitting curve on MCC G).**

Although the range of x_B values investigated is rather large, the experimental points collapse on the same curve for the reference MCC. This result shows that, for a given cell configuration, the average droplet size can be controlled by the emulsion flowrate and the bitumen concentration via the energy draw (or the pressure drop) measurements. However, the values of d_{med} obtained for a given level of energy for two different MCC are not necessarily similar. At E≈ 175 J, a plateau is reached even if more SMX are added to increase the energy dissipated. When the number of SMX (N_{SMX}) is significantly higher than the helical elements (N_H), larger values of d_{med} are obtained for the same energy consumption, by comparison with the cases where there is 2 or less SMX elements per helical elements in the mixing cells.

The same set of experimental data is plotted vs. the power draw in Fig. 6.4. The power draw in the static mixer has been estimated by Δp^*Q. It can be seen in Fig. 6.4 that the droplet size diameter decreases as the power is increased. The data corresponding to the configurations without empty cells (MCC C and MCC G to J) collapse on the same curve, and the diameters obtained fall below the experimental points of the other configuration for which larger values of d_{med} are obtained for the same power level.

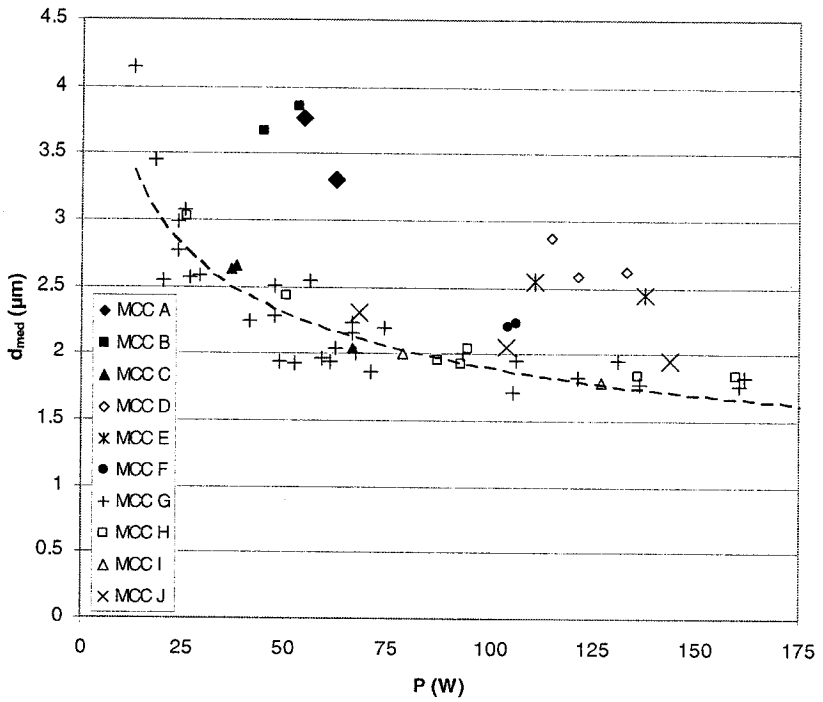


Figure 6.4 **Influence of the power dissipated (P) on d_{med} for 10 mixing cells configurations (fitting curve on MCC G).**

Fig. 6.5 shows that the polydispersity reaches a plateau when E>100 J. As for the effect of the power on d_{med}, the MCCs without empty cells collapse on the same curve when the polydispersity is plotted vs. E or P (see also Fig. 6.6). MCC with empty cells characterized by lower range of E yielded larger polydispersity. For the same level of energy, it is interesting to see that configurations A-D-E led to distributions with lower d_{med} and larger polydispersity by comparison with the reference configuration.

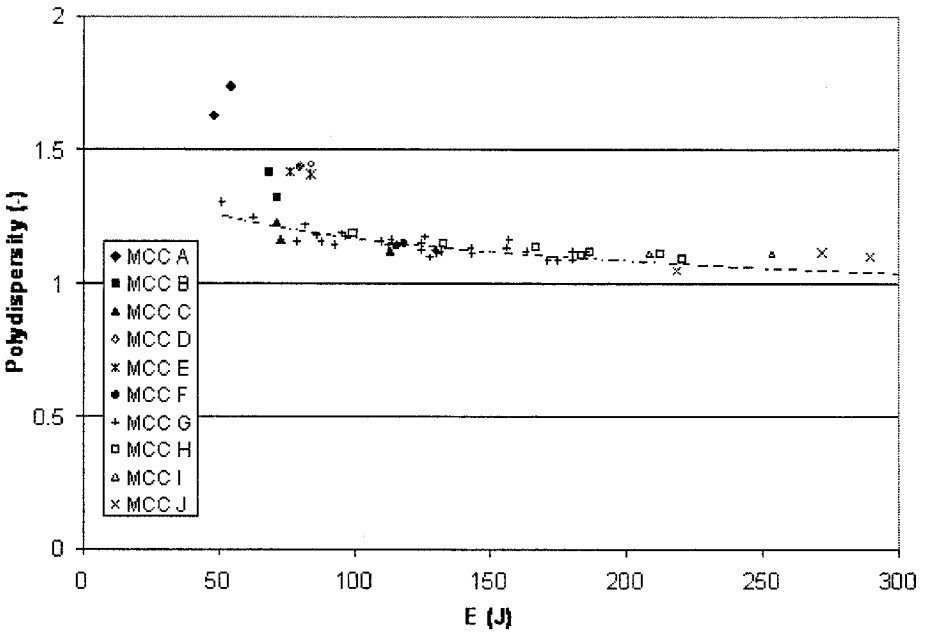


Figure 6.5 **Influence of the energy dissipated (E) on the polydispersity for 10 mixing cells configurations (fitting curve on MCC G).**

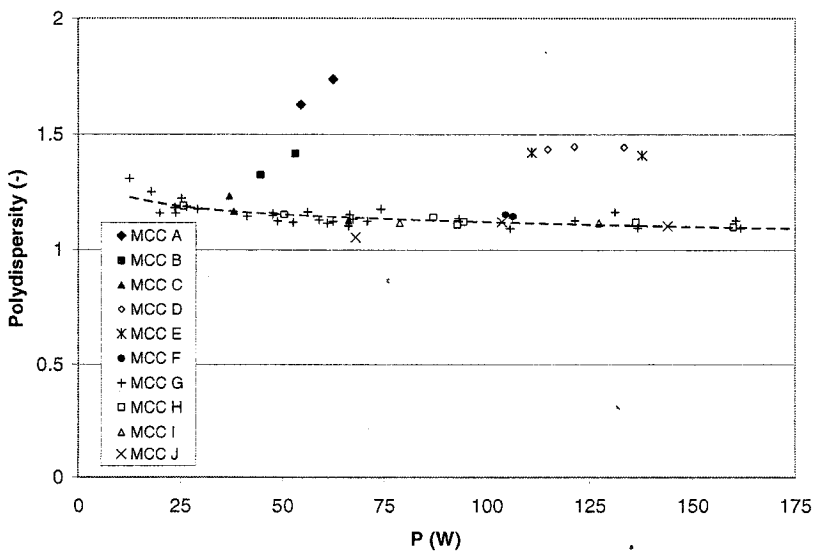


Figure 6.6 **Influence of the power (P) on the polydispersity for 10 mixing cells configurations (fitting curve on MCC G).**

Given that the maximum outputs of the pumps were reached in our trials, the results indicate that the design of mixing cells limits the median droplet size to around 1.7μm. The cause of this limitation will be discussed below.

The effect of bitumen type, soap surfactant concentration and bitumen temperature that were kept constant in the results of Figs. 6.3 and 6.4, were evaluated for Q=200 kg/h and x_B=0.9. The results summarized in Table 6.3 show that:

- The emulsification of the harder bitumen leads to larger droplet.
- The effect of y_s corresponds to the same findings than with the stirred tank emulsification[2,18], i.e. increasing y_s allows the formation of smaller droplets.
- Decreasing T_B from 97°C to 90°C leads to slightly smaller d_{med}.

Table 6.3 Effect of the bitumen type, y_S and T_B for Q_e=200kg/h, x_B=0.9 and the reference MCC.

Bitumen type	y_S (-)	T_B (°C)	d_{med} (μm)	d_{43}/d_{32} (-)
i	0.28	97	2.5	1.15
ii	0.28	97	2.9	1.17
ii	0.26	97	3.9	1.20
ii	0.31	97	1.9	1.11
ii	0.28	90	2.7	1.21

The above results seem to indicate that either the energy or the power could be used as a variable to predict the droplet size for a given MCC. However, it is not clear whether they are the unique factors or other governing factors like the specific energy, the shear rate could be considered to predict the average droplet size. To address these issues adequately, a statistical analysis has been carried out.

6.5.1 Average droplet size modeling

The modeling strategy employed is described in Fig. 6.7 for the 55 trials in which the bitumen type, y_S and T_B have been considered as constant. In a first attempt, d_{med} is correlated with three variables: the governing factor candidate, the MCCs and the x_B.

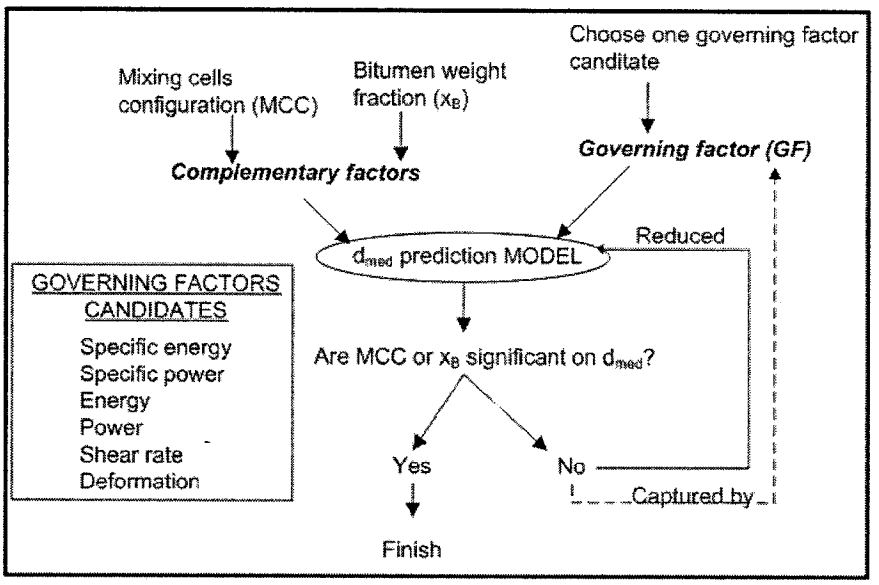


Figure 6.7 **Strategy for the identification of the key factors affecting the median droplet size.**

Afterwards, the model obtained is analyzed to verify if the variables are statistically significant. If a MCC or x_B is not significant, we can infer that the variable is captured by the governing factors. The best-case scenario would be that a governing factor

includes the effect of modifying the MCC, x_B and other critical process parameters on the average droplet size.

Table 6.4 **Governing factors candidates, calculations method for static mixers and ranges investigated in this work.**

Governing factors candidates	Expression for static mixers	Developed relationship for laminar flow	Range tested in this work
Specific energy	$\hat{E} = \Delta p$	$\hat{E} = \frac{4K_P \mu_{eff} Q_e L}{\pi D^4}$	4.73×10^6 - 26×10^6 Jm^{-3}
Specific power	$\varepsilon = \frac{4\Delta p Q_e}{\pi D^2 L}$	$\varepsilon = \frac{16K_P \mu_{eff} Q_e^2}{\pi^2 D^6}$	1.16×10^6 – 24.7×10^6 Wm^{-3}
Power	$P = \Delta p Q_e$	$P = \frac{4K_P \mu_{eff} Q_e^2 L}{\pi D^4}$	12.5 – 161.7 W
Energy	$E = \frac{\Delta p \pi D^2 L}{4}$	$E = \frac{K_P \mu_{eff} Q_e L^2}{D^2}$	48 – 285.5 J
Deformation	$\gamma = k_s \frac{L}{D}$		786 – 1620
Shear rate	$\dot{\gamma} = k_s \frac{V}{D} = k_s \frac{4Q_e}{\pi D^3}$		356 – 1447 s^{-1}

In addition to energy and power, 4 other governing factor candidates are considered based on models proposed in the literature to predict the droplet size. They are all listed in Table 6.4. Because most of these parameters are extracted from study involving mechanical agitation technologies, the second column shows the particular expression of these parameters for static mixers. Four of these parameters can be estimated with the pressure drop measurements. The pressure drop in a pipe (with or without static mixers) depends on the friction factor (f). In laminar flow, f is inversely proportional to the Reynolds number (Re). Therefore, the product of f and Re yields a parameter that depends on the static mixer geometry. This parameter can be expressed in a dimensionless form by:

$$K_P = \frac{D^2 \Delta p}{\mu V L} = \frac{\pi D^4 \Delta p}{4 \mu Q L} \qquad (145)$$

The replacement of Δp by the ratio deduced from eq. (145) gives the dependence of the listed governing parameters on the static mixer geometry and dimensions (D, L and K_P), the total emulsion flowrate ($Q=Q_e$) and the effective emulsification viscosity ($\mu=\mu_{eff}$). These relations are given in the third column of Table 6.4.

The governing factor candidates for which the estimation is not based on pressure drop measurements ($\dot{\gamma}$ and γ) depend on the geometrical constant of the static mixer k_s. The k_s values commonly found in the literature[19] for SMX and helical

elements are 40 and 22. If a single type of mixer is installed in the mixing cells, $\dot{\gamma}$ and γ can be easily determined. When both types of mixers are combined in the mixing cells, the shear rate is estimated as the maximum shear rate:

$$\dot{\gamma} = 40\frac{4Q_e}{\pi D^3} \tag{146}$$

if at least one SMX mixer is inserted in the mixing cells and

$$\dot{\gamma} = 22\frac{4Q_e}{\pi D^3} \tag{147}$$

otherwise.

The deformation is estimated as the total deformation caused by each elements. By combining the relationship of Table 6.4 and eq. (144), γ is evaluated by

$$\gamma = 45N_{SMX} + 22\times 1.4N_H \tag{148}$$

The range of each governing factor candidate is reported in the last column of Table 6.4.

A covariance analysis had to be performed, because MCC was a categorical factor, and x_B and the governing factor were continuous variables. A covariance model combines categorical factors and quantitative variables to predict quantitative response variable [20]. For the conditions described above, the covariance model is written as

$$\left[\ln\left(d_{med}\right)\right]_{ij} = \beta_0 + MCC_i + \beta_1\left(\left[\ln\left(GF_k\right)\right]_{ij} - \overline{\ln(GF_k)}\right) + \beta_2\left(\left[\ln\left(x_B\right)\right]_{ij} - \overline{\ln(x_B)}\right) \tag{149}$$

where β_0 is the overall mean, β_1 and β_2 are the regression coefficients.

The indices i, j and k stand for the i-th level of MCC (between A and J), j-th observation of the i-th level and k-th governing factor listed in Table 6.4. The

logarithmic form of the quantitative variables was chosen because most models and scaling laws to which our results will be compared have power law expression. Moreover, a good fit was obtained with a power law trend in Figs. 6.3 and 6.4. A crucial assumption of covariance models is the constant slopes for each level of the categorical factors. For eq. (149), this means that β_1 and β_2 are similar for each MCC. The covariance analysis for the model of eq. (149) was performed with a statistical software package (STATISTICA®). The covariance analysis of eq. (149) was performed successively for each governing parameters with the strategy of Fig. 6.7 and Table 6.5 highlights the key results. The effect of MCC could also be seen in Fig. 6.8 in which the d_{med} was evaluated (with the 95% confidence limit) for the average governing factor and x_B for each configuration.

Table 6.5 Key results of the covariance model of eq. (149)

GF in eq. (149)	Significant effect?			R^2	β_1 [-95%CL;+95%CL]	β_2 [-95%CL,+95%CL]
	GF	MCC	x_B			
Specific energy	Yes	Yes	No	0.97	-0.64 [-0.69;-0.59]	n/ap.
Energy	Yes	Yes	No	0.97	-0.64 [-0.69;-0.59]	n/ap.
Specific power	Yes	Yes	Yes	0.91	-0.28 [-0.31;-0.24]	-1.09 [-1.84;-0.34]
Power	Yes	Yes	Yes	0.91	-0.28 [-0.31;-0.24]	-1.09 [-1.84;-0.34]
Shear rate	Yes	Yes	Yes	0.82	-0.44 [-0.52;-0.34]	-1.84 [-2.88;-0.80]
Deformation	Yes	No	Yes	0.34	-0.67 [-0.39;-0.95]	-2.33 [-0.61;-4.05]

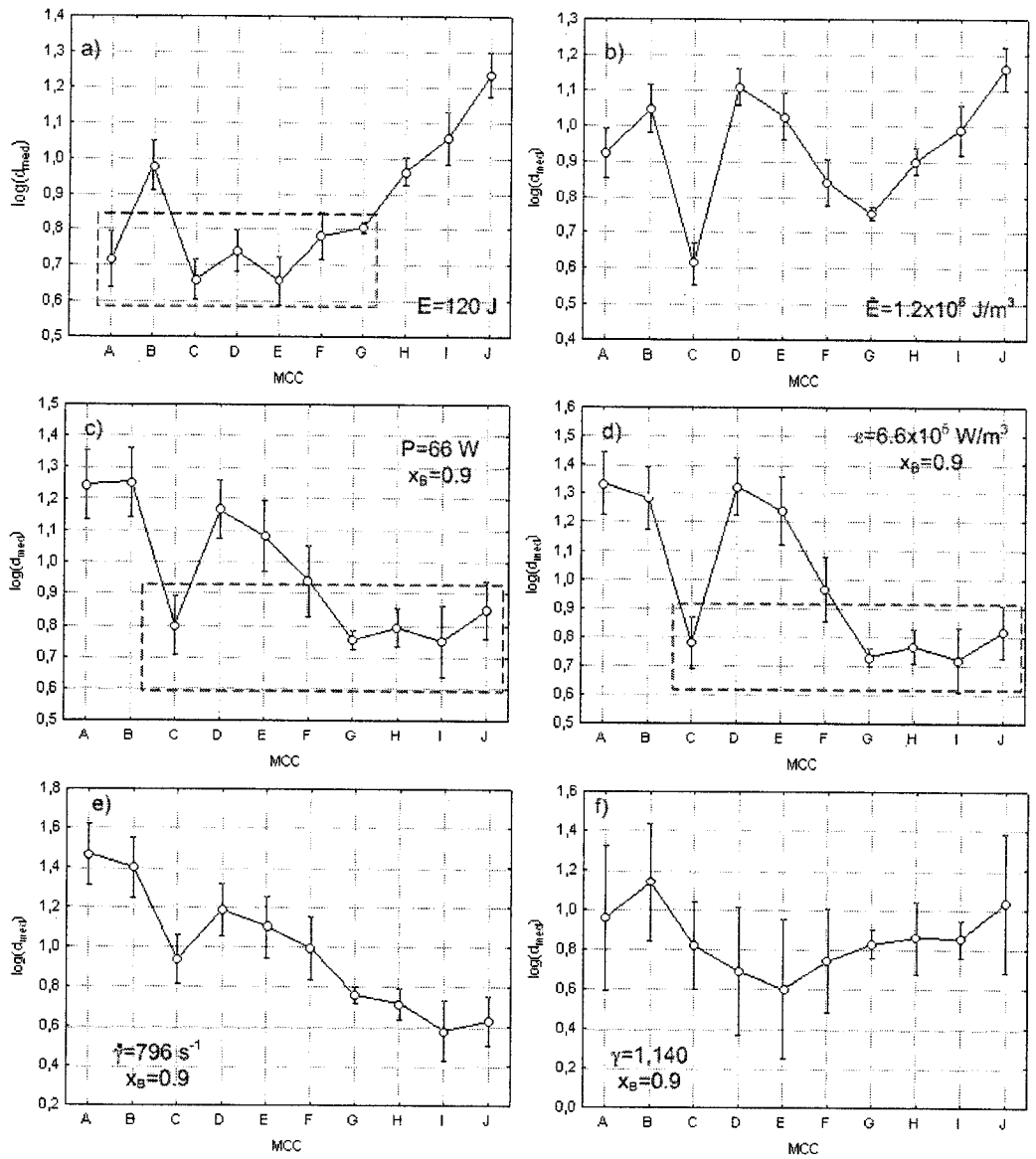


Figure 6.8 **d_{med} prediction by eq. (149) for the mixing cells configuration A to J for the a) energy b) specific energy c) power d) specific power e) shear rate f) deformation as governing factors.**

The best-case scenario mentioned above was not obtained in this work, because no governing factors captured the effect of (all) MCCs and x_B on d_{med}. On the other

hand, for a given configuration, it was shown that the energy (E) or the specific energy ($\hat{E}$) could be advantageously taken as governing parameters, because they captured the effect of x_B and yielded the highest R^2. The regression coefficient of E or $\hat{E}$ (-0.64) can be compared with those found in the literature (Table 6.6). For the same formulation of bitumen emulsion, the coefficient found with static mixers is higher than the one obtained in the coaxial mixer.

Table 6.6 **Log-log slopes for scaling relation between the average droplet size and the energy or specific energy found in the literature and in this work.**

Emulsification parameters	x
In-line rotor-stator in laminar flow [12]	1
Static mixer (helical) in laminar flow [13]	0.6
Static mixer (SMX) in laminar flow [14]	0.25
Coaxial mixer / HIPR emulsion [2]	0.42
Stirred-tank / HIPR emulsion [10]	0.2
This work	0.64

The discrepancy between the values reported in Table 6.6 can be attributed to the fact that several factors related with the emulsification process affect the exponent of the energy. Despite their slightly lower R^2, the P and ϵ are good predictors for a given configuration when the dispersed phase concentration is added as a complementary factor in the model. The scaling found between the mean droplet size and the deformation in the coaxial mixer cannot be applied to predict accurately d_{med} in static mixer given that a very low R^2 is obtained. The larger R^2 corresponding to energy-related factors can be explained by the fact that $\mu_{eff}*Q_e$ is directly proportional to the shear stress expression in laminar flow ($\mu\dot{\gamma}$).

For configurations A to G (group 1), the mean level of energy (120 J) yielded a d_{med} in a close range except for configuration B in which the SMX mixer were put before the helical mixer (see the square area in Fig. 6.8a). The same observations can also be made for configurations C and G to J (group 2) considering the power or the specific power (see the square area in Fig. 6.8c and Fig. 6.8d). This can be interpreted as if there was a critical threshold below which the d_{med} scales with the energy and above which the d_{med} scales with the power or specific power. For the MCC above this threshold (group 2), decreasing the droplet size by adding more static mixers is not an adequate approach. By analogy with the kinetic of emulsification in stirred vessels, we explained this behaviour by an equilibrium state between rupture and coalescence reached above the threshold. This assumption is strengthened by the fact that the specific power is commonly used to predict the drop size in stirred tank under equilibrium state.[21]

Interestingly, the specific energy cannot be taken as the grouping governing parameter for the MCC in group 1. This shows that before an equilibrium state is reached, the average droplet size scale with $L^{-1.2}$ rather than $L^{-0.6}$. Nevertheless, the results shown in Fig. 6.8b can be very useful from a practical standpoint. The energy cost for a continuous emulsification process with static mixer depends on the pumps power consumption. Like for static mixers, it can be evaluated by the product of the pressure drop and the flowrate. In most applications, the flowrates are set to reach the desired throughput of emulsion with a drop size target. Energy-saving can be made by minimizing the pressure drop across the mixers. The specific energy in static mixers

corresponds to the pressure drop across the MCC as indicated in Table 6.4. Among the MCC tested, MCC C should be chosen in this case, because a smaller droplet was predicted for some level of Δp (see Fig. 6.8b). Obviously, this choice will be adequate if the energy or the power dissipated is sufficient to reach the desired droplet size. An inspection of Fig. 8b reveals that the energy-efficient MCC are those in which helical mixers are in front of SMX mixer and $N_H \approx N_{SMX}$. This shows the benefits of adding low-shear mixer before high-shear mixer for HIPR emulsification. Given that the helical mixer is less efficient than SMX for dispersion applications in laminar flow, this result demonstrates that a premixing step is key aspect for HIPR emulsification with static mixers and is in agreement with the 2-stages approach proposed by Catafalmo et al.[11]. As it can also be seen in Fig. 6.8b for configuration B, the decrease in pressure drop expected by combining helical and SMX mixer can be lost by inserting the helical mixer after the SMX. These features could be explained by the fact that a progressive shear stress favors the formation of smaller droplets for HIPR emulsification. Only MCC D & E can be compared directly to investigate the effect of relaxation cells on d_{med}. As it can be seen in the various graphs of Figure 6.8, the confidence intervals overlap showing that there is no significant difference between a MCC with no relaxation zone and a MCC with two non-consecutive relaxation zones.

For the soap surfactant concentration (y_s), the bitumen temperature (T_b) and the bitumen type, the same approach was taken to verify if these experimental factors could be captured by the governing factors. Even if the soap surfactant concentration and the bitumen temperature can be treated as quantitative factors, they are considered

as categorical factors with respectively three and two levels (see Table 6.2). To scan these governing factors, the emulsion flowrate and the bitumen concentration were varied on the reference MCC. This implies that γ=constant, E=$\hat{E}$ and P= ε for each run. In order to determine if these process parameters could be captured by the governing factors candidates, the strategy similar to the one shown in Fig. 6.7 was performed with a covariance analysis. The results summarized in Table 6.7 demonstrate that the bitumen type and the y_S need to be added as complementary factors in the prediction model.

Table 6.7 **"Capture matrix" of the bitumen type, y_S and T_B for three governing factors candidates.**

Process parameters	Captured by		
	Energy	Power	Shear rate
Bitumen type	No	No	No
y_S	No	No	No
T_B	No	Yes	Yes

For T_B, the power and shear rate captured the effect of modifying the bitumen temperature, whereas more energy was required to reach the same d_{med} at lower bitumen temperature. This apparent discrepancy can be explained by the fact that T_B affects two parameters with antagonist effect on the droplet size: the effective viscosity (μ_{eff}) and the dispersed phase viscosity (μ_d). As observed for the effect of the bitumen type, no governing factor captured the effect the dispersed viscosity. The expected benefits of increasing the effective viscosity by decreasing the emulsification temperature is counterbalanced by the effect of increasing the dispersed phase viscosity.

In summary, a single model cannot be proposed due to the effect of the mixing cells configurations. Before the equilibrium state, the following equation is proposed:

$$d_{med} = C_{10}\left(y_S, T_B\right) E^{-0.64} \quad (150)$$

and at the equilibrium state:

$$d_{med} = C_{11}\left(y_S\right) P^{-0.28} x_B^{-1.09} \quad (151)$$

where C_{10} and C_{11} also depend on the bitumen type. Alternatively, P can be replaced by ε in eq. (151).

It should be recalled that HIPR emulsions with the same formulation, composition and temperature as those of this study were produced in a coaxial mixer [2]. Despite the significantly lower shear rate in the vessel, smaller droplets ($d_{med\ min}$=0.4μm) were obtained. The combination of an extended residence time in the dispersing zone and a low shear rate which enhance time dependent phenomena as the droplet breakup or the surfactant adsorbtion is the approach to use to obtain smaller droplets.

6.6 Conclusion

The aim of this article was to evaluate the capabilities of static mixer technology to produce micron range HIPR bitumen emulsions in continuous mode and identify the key factors controlling the average droplet size. Several static mixer configurations were considered based on SMX elements or a combination of helical and SMX elements. The results showed that in the range of experimental parameters

tested, the median volume diameters were included between 1.7 μm and 4.1 μm. A covariance analysis was carried out in which the mixing cells configurations were treated as categorical factor. It was shown that energy and power (or the specific power) are appropriate governing factors if the mixing cells configuration tested were divided in two groups. This transition was attributed to an equilibrium state in which the droplet are not affected by factors involving the residence time in the dispersing zone i.e. energy or specific energy. If the equilibrium state is not attained, the energy dissipated is the adequate factor to calibrate the average droplet size and otherwise, the power dissipated (or the specific power) is the right factor.

The main conclusion of this work is that the transposition from a stirred vessel to a continuous in-line emulsification process at HIPR conditions cannot be based on the shear stress especially if the residence time differs by few orders of magnitudes. A more conservative approach would be to decrease the residence by one order of magnitude or less and use very low-shear mixing device. A loop configuration could be designed for this purpose as it has been done successfully in other emulsification process.[22]

6.7 Acknowledgments

The authors would like to thank Matthieu Lelièvre for the technical assistance.

6.8 Nomenclature

E	Energy draw (J)

$\hat{E}$	Specific energy (J/m^3)
t_R	Residence time (s)
Q	Flowrate (m^3/s)
d	Droplet diameter (m)
$C_1, C_2, \ldots, C_{11}$	Constants
d_{43}	Mean volume-weighted diameter (m)
d_{32}	Mean surface-weighted diameter (m)
y	Soap weight fraction (kg/kg)
d_{med}	Median volume diameter (m)
Δp	Pressure drop (Pa)
p	Pressure (Pa)
P	Power draw (W)
L	Overall static mixer length (m)
D	Conduit diameter (m)
f	Fanning friction factor with inserts
V	Fluid velocity (m/s)
N	Number of static mixer elements
x	Weight fraction in the emulsion (kg/kg)
T	Temperature (^oC)
k_s	Shear rate constant

Greek symbols

ε	Specific power (W/m^3)

φ	Dispersed phase volume fraction
$\dot{\gamma}$	Shear rate (s^{-1})
γ	Deformation
μ	Viscosity (Pa s)
σ	Interfacial tension (N/m)
$\beta_0, \beta_1, \beta_2$	Regression coefficients
τ	shear stress (Pa)
η	Viscosity ratio

Subscripts

eff	Effective
e	emulsion
B	Bitumen
S	surfactant
H	Helical
corr	Corrected by the dispersed phase content

Superscripts

a,b	Log-log slope

Abbreviation

H	Helical
MCC	Mixing cells configuration
GF	Governing factor

DSD	Droplet size distribution

Dimensionless number

Re	Reynold number $= \frac{\rho V D}{\mu}$
K_P	Constant $= \mathrm{Re} \times 2f$

6.9 Literature cited

(1) Gingras, J. P.; Tanguy, P. A.; Mariotti, S.; Chaverot, P. Effect of process parameters on bitumen emulsions. *Chem. Eng. Process.* **2005**, 44, 979.

(2) Gingras, J.-P.; Fradette, L.; Tanguy, P. A.; Jorda, E. Concentrated bitumen-in-water emulsification in coaxial mixers. **Submitted to Ind. Eng. Chem. Res.** ,

(3) Princen, H. M. The structure, mechanics, and rheology of concentrated emulsions and fluids foams. In *Encyclopedic handbook of emulsion technology*; Sjöblom, J., Ed.; Marcel Dekker: New-York, 2001; Chapter 11, 243.

(4) Marchal, J. L., Yeadon, G., Lepert, A., Mourand, J., Rauline, A. J. M., Lapie, T., and Marchal, J. Bitumen emulsion with low average particle size - is prepd. by feeding bitumen, water and surfactant through static mixers. **EP283247-A2** 1988.

(5) Durand, G, Poirier, J. E., Richard, F, and Lenfant, M. Manufacturing Process and Emulsions Proporties. Proceedings of the 2rd World Congress on Emulsion, Bordeaux, France

(6) Poirier, J. E. Les émulsions de bitume et la matiere molle, que reste-t-il a comprendre? Proceedings of the 3rd world congress on emulsion, Lyon, France

(7) Cuellar, I.; Bullon, J.; Forgarini, A. M.; Cardenas, A.; Briceno, M. I. More efficient preparation of parenteral emulsions or how to improve a pharmaceutical recipe by formulation engineering. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 2127.

(8) Rauline, D.; Tanguy, P. A.; Le Blevec, J.-M.; Bousquet, J. Numerical investigation of the performance of several static mixers. *Can J Chem Eng* . **1998**, 78, 389 .

(9) Kruijt, P. G. M.; Galaktionov, O. S.; Andersen, P. D.; Peters, G. W. N.; Meijer, H. E. H. Analysing mixing in periodic flows by distribution matrices: mapping method. *AIChe J.* **2001**, 47, 105.

(10) Thakur, R. K.; Vial, Ch.; Nigam, K. D. P.; Nauman, E. B.; Djelveh, G. Static mixers in the process industries-A review. *Trans IChemE.* **2003**, 81, Part A, 787.

(11) Catafalmo, V., Shiveley, T. M., Blum, G. L., Lipic, P. M., and Desmarais, T. A. Apparatus and process for in-line preparation of HIPEs. **WO0127165** 2001.

(12) Metzner, A. B.; Otto, R. E. Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChe J.* **1957**, 3, 3.

(13) Briceno, M. ; Salager J.L.; Bertrand, J. 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.* **2001**, 79, 943.

(14) Adler-Nissen, J.; Mason, S. L.; Jacobsen, C. Apparatus for emulsion production in small scale and under controlled shear conditions. *Food Bioprod. Process.* **2004**, 82, 311.

(15) Karbstein, H.; Schubert, H. Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions. *Chemical Engineering and Processing.* **1995**, 34, 205.

(16) Grace, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem. Eng. Commun.* **1982**, 14, 225.

(17) Fradette, L.; Tanguy, P. A.; Choplin, L. Liquid/Liquid viscous dispersions with a SMX static mixer. *Submitted to Chemical Engineering Research and Design.*

(18) Nunez, G., Marin, R., and Ventresca, M. L. Emulsion formation system and mixing device. **US5399293** 1995.

(19) Fradette, L. Étude de dispersion dans un mélangeur statique SMX. Ph.D. Dissertation, École Polytechnique de Montréal - Université de Montréal, Canada, 1999.

(20) Neter, J., Wasserman, W., Kutner, M. H., and Nachtsheim, C. J.; *Applied linear statistical models*; McGraw-Hill Irwin: Boston, 2005.

(21) Chen, H. T. ; Middleman, S. Drop size distribution in agitated liquid-liquid systems. *AIChE J.* **1967**, 13, 995.

(22) Brocart, B. ; Tanguy, P. A.; Magnin, C.; Bousquet, J. Design of in-line emulsification processes for water-in-oil emulsions. *J of Dispersion Sci and Tech.* **2002**, 23, 45.

Chapitre 7 Aspects méthodologiques complémentaires

La granulométrie de l'émulsion se situe au cœur de l'objectif général de cette thèse. Ce chapitre vise donc à décrire exhaustivement la méthodologie employée pour mesurer la granulométrie des émulsions de bitume. Plusieurs techniques sont disponibles pour évaluer la taille des gouttelettes de dispersion liquide-liquide ou émulsions (microscopie, tamisage, spectroscopie de laser, tomographie, etc.). Dans plusieurs travaux, notamment ceux portant sur la dispersion sans tensioactif, il est nécessaire de mettre en place des systèmes de mesures au sein même de la zone de dispersion, aussi appelés « en ligne ». Les émulsions, dont la granulométrie demeure fréquemment quasi inchangée pour plusieurs heures, permettent d'utiliser des méthodes de mesure en différé. Ces dernières possèdent l'avantage de simplifier la conception du banc d'essai et d'utiliser des équipements commerciaux dont la fiabilité est reconnue et éprouvée. Dans le cadre de cette thèse, nous avons supposé que les émulsions étaient suffisamment stables pour assurer une mesure adéquate de la granulométrie par une méthode différée au moyen d'un granulomètre laser. La mesure dans ce type d'équipement est basée sur le spectre de diffraction générée par le passage du laser au travers d'un échantillon d'émulsion. Une étude approfondie conduite par un consortium européen dans le cadre du projet OPTEL a démontré qu'une telle technologie de mesure de la granulométrie est fiable pour des émulsions de bitume employées pour applications routières (Eckmann et al. 2001).

Tous les résultats présentés dans cette thèse sont exécutés sur le même instrument conçu par la société Malvern Instruments : le Mastersizer S. L'annexe 4 présente son principe de fonctionnement. La mesure de la granulométrie au moyen du Mastersizer S doit être effectuée sur des échantillons dont la concentration de la phase dispersée est largement inférieure à celle de l'émulsion obtenue sur les bancs d'essai ou l'émulsion « finale ». De plus, cette concentration ciblée dépend de la granulométrie et ne peut pas être déterminée a priori. Les paragraphes suivants décrivent le protocole de dilution utilisée pour tous ces essais.

Les étapes nécessaires pour obtenir une émulsion dont la concentration concorde avec la plage de mesure du granulomètre sont schématisées à la figure 7.1. Sur chacun des trois bancs d'essai, 100mL à 800mL d'émulsion finale dont la fraction massique en bitume est comprise entre 55 % et 70 % sont récupérés. Quelques gouttes de cette émulsion sont ensuite transférées dans une solution contenant un mélange d'eau et de tensioactif, appelé « savon pour granulométrie ». Le tensioactif utilisé dans ce savon est identique à celui utilisé durant le procédé d'émulsification. Pour minimiser les phénomènes de coalescence, la concentration en tensioactif dans ce mélange est maintenue à 1±0,2%, soit à une concentration légèrement supérieure à la CMC permettant ainsi de minimiser la coalescence attribuable aux phénomènes de déplétion.

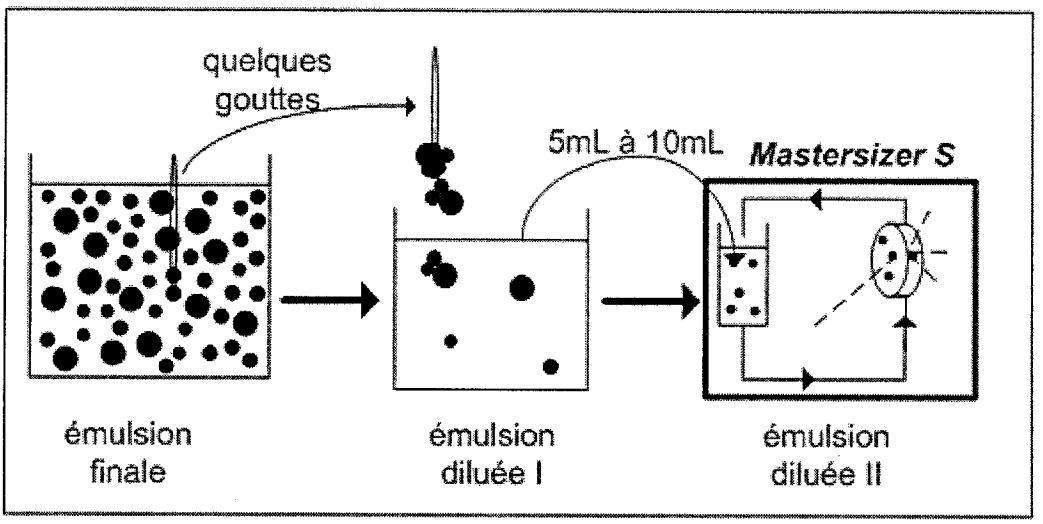


figure 7.1 **Protocole de dilution de l'émulsion et mesure de la granulométrie au moyen du Mastersizer S.**

Tel qu'indiqué à la figure 7.1, la première étape de la dilution s'effectue en ajoutant quelques gouttes de l'émulsion finale à 100 mL du savon pour granulométrie avec un bâtonnet. Les gouttelettes de bitume incluses dans chaque goutte d'émulsion finale ne s'homogénéisent pas immédiatement dans le savon, c'est-à-dire que les forces d'attraction entre les gouttelettes de bitume ne se dissipent pas instantanément au contact du mélange tensioactif-eau. Pour accélérer ce processus très lent dominé par la diffusion induite par le mouvement brownien, les gouttelettes de bitume sont homogénéisées par agitation manuelle modérée à l'aide d'un bâtonnet durant une dizaine de secondes. L'émulsion diluée I est ainsi obtenue.

La seconde étape de dilution s'effectue sur le granulomètre. Ce dernier est notamment équipé d'une boucle permettant de faire circuler le produit à analyser dans la cellule de mesure traversée par le rayon laser. La circulation en continu est assurée par un petit réservoir d'alimentation muni d'un agitateur et d'une pompe dont les vitesses sont ajustées simultanément par l'opérateur (régler à « 1200 RPM »). L'émulsion diluée II est ainsi obtenue sur le granulomètre en versant 5mL à 10mL de l'émulsion diluée I dans le réservoir d'alimentation rempli à environ 90 % du savon pour granulométrie dont la composition est décrite ci-dessus. Préalablement, le mélange eau-tensioactif est mis en circulation dans la boucle entre le réservoir de dispersion et la cellule de mesure afin de réduire la probabilité de re-floculation des gouttelettes dans la cellule de mesure lors de l'insertion de l'émulsion diluée I. L'opération en boucle (avec la phase continue uniquement) s'avère également requise pour réaliser les ajustements préliminaires à la mesure sur le Mastersizer S.

La quantité d'émulsion diluée I nécessaire est dictée par « l'obscuration » engendrée par l'émulsion diluée II dans la cellule de mélange du granulomètre. Ainsi, la concentration en bitume requise dans l'émulsion diluée II dépend de sa granulométrie. Lorsque la teneur en bitume ou l'obscuration désirée est atteinte dans le granulomètre, la mesure est effectuée et après quelques secondes, une distribution volumique ainsi qu'une série de paramètres de la distribution, dont les diamètres moyens, sont fournies. Même si le résultat fourni par le Mastersizer S constitue la moyenne de plusieurs centaines de mesures consécutives du spectre de diffraction, les résultats rapportés dans

cette thèse sont les valeurs moyennes de 3 à 5 mesures distinctes sur l'appareil. Nous avons d'ailleurs constaté que les variations du diamètre moyen sont majoritairement comprises à l'intérieur du niveau de précision garantie par le fabricant, soit de 2 % (sur le diamètre médian volumique). Une distribution typique est présentée à la figure 7.2.

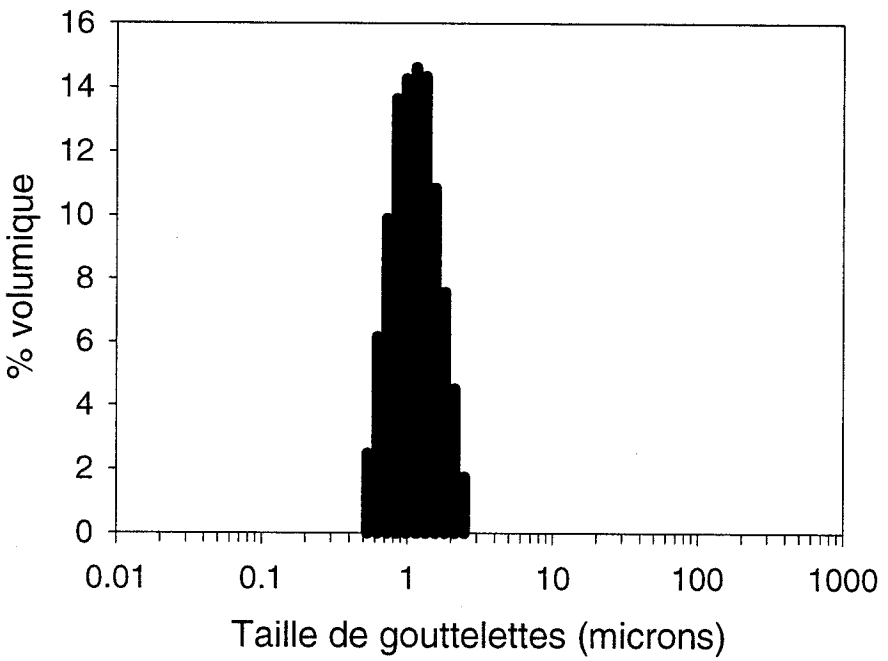


figure 7.2 **Distrubution de taille de gouttelettes typique du Mastersizer S.**

La validité du résultat présentée à la figure 7.2 pour ce travail suppose que le protocole de dilution assure que la distribution obtenue est fortement représentative de celle de l'émulsion finale. Pour s'en assurer, certaines étapes du protocole pouvant potentiellement affecter la granulométrie de l'émulsion ont été délibérément conduites de façon différente à celles décrites ci-dessus (tableau 7.1).

tableau 7.1 **Mesures entreprises pour tester la fiabilité du protocole de dilution**

Les quelques millilitres ont été récupérés en trempant uniquement le bâtonnet sur le dessus de l'émulsion finale ou au fond du contenant pour un même échantillon.
L'homogénéisation est effectuée de manière vigoureuse avec un bâtonnet durant une trentaine de secondes.
La vitesse de pompe et d'agitation dans le réservoir d'alimentation est augmentée de 10 %.
Les mesures sont reprises en vidangeant la boucle du granulomètre et en reprenant la dernière étape de dilution avec un nouvel échantillon de 5mL à 15mL de l'émulsion diluée I.
Un autre opérateur effectue le protocole de dilution et la mesure.

Nous avons alors constaté que les accrocs volontaires au protocole n'ont pas conduit à un effet significatif sur la granulométrie, c'est-à-dire que le diamètre moyen demeure à l'intérieur d'une variation de 2 %. Le même constat est aussi valide pour la durée des étapes critiques du protocole. En retardant délibérément le délai entre les étapes critiques rapportées à la figure 7.3, aucune différence significative sur la granulométrie n'a été constatée. La figure 7.3 montre aussi la durée normale entre ces étapes critiques de la dilution ainsi que le délai maximal testé en deçà duquel le diamètre moyen se situe toujours à l'intérieur de cette variation de 2 %.

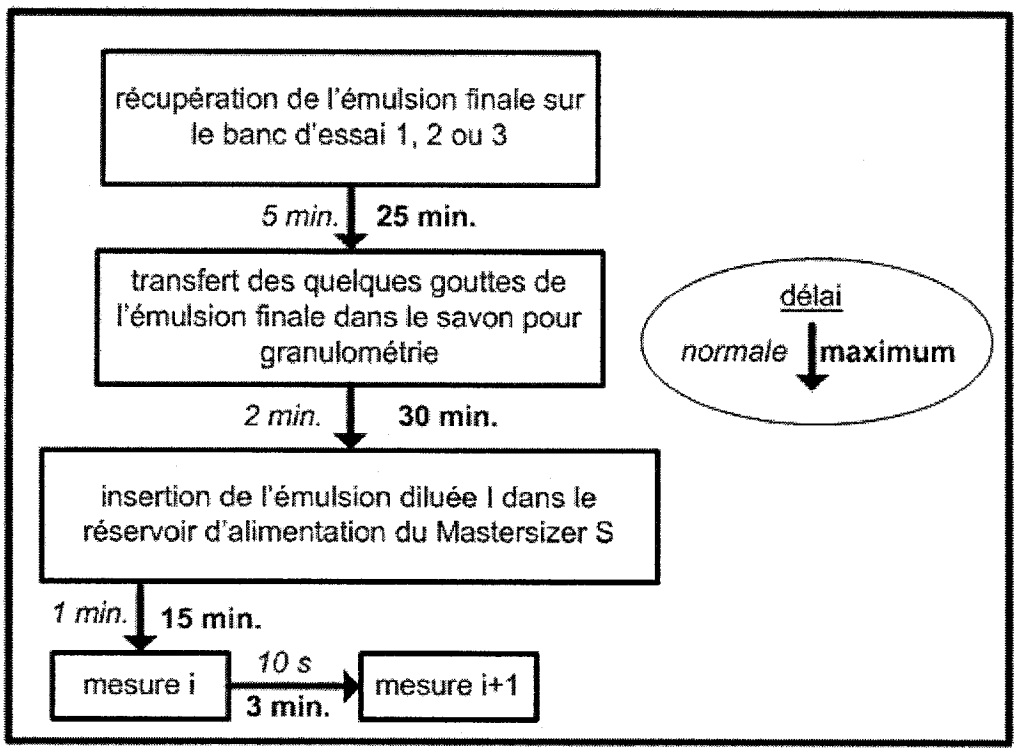


figure 7.3 **Délais classiques et maximaux du protocole de dilution assurant une mesure adéquate.**

Chapitre 8 Discussion générale

Selon ce que nous avons déjà exposé, le contenu de chacun des chapitres 4 à 6 s'aligne sur les trois objectifs spécifiques. L'analyse des résultats sur chaque banc d'essai s'effectue essentiellement en regard de technologies ou des conditions d'émulsification équivalentes à celle étudiée au chapitre correspondant. Le présent chapitre prend en considération une vision plus générale basée sur l'ensemble des résultats de ce travail et ceux retrouvés dans la littérature. L'émulsification sur les bancs d'essai sera ainsi comparée afin de comprendre, en premier lieu, pourquoi l'opération conduit à des tailles de gouttelettes différentes. L'analyse portera ensuite sur l'origine de l'effet notable de la concentration en tensioactif sur d. Finalement, on tentera d'établir le processus de formation d'une émulsion fortement concentrée en phase dispersée selon les méthodes présentées dans ce travail et en lien avec les résultats élémentaires sur la rupture en régime laminaire.

Le tableau 8.1 met en relief des estimations des paramètres-clés sur chacun des bancs d'essais au cours de l'étape d'émulsification. L'annexe 3 décrit la démarche employée afin de les évaluer. Les valeurs dissemblables entre les bancs d'essai illustrent à quel point le choix de la technologie de mise en émulsion influence les conditions du procédé et, en définitive, le diamètre moyen de l'émulsion.

tableau 8.1 Paramètres-clés des expérimentations conduites aux chapitres 4 à 6 sur les bancs d'essai

Banc d'essai	μ_{eff}	Re	Régime	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	τ (Pa)	t_R (s)	x_B / x_T
1	0,02	800	Laminaire /transitoire	10000	200	0,2 à 0,6	120
2	30	0,02	Laminaire	90	2700	60 à 600	45
3	3	3	Laminaire	800	2400	1 à 4	45

La comparaison entre la viscosité effective dans le mélangeur coaxial et dans le mélangeur rotor-stator est particulièrement frappante. En effet, au moins trois ordres de grandeur séparent la viscosité effective dans le rotor-stator de celle du mélangeur coaxial. Un tel fossé se traduit par une contrainte de cisaillement plus élevée dans le mélangeur coaxial, malgré un taux de cisaillement considérable. En mettant en contraste les contraintes de cisaillement estimées dans les mélangeurs coaxial et statiques, force est de constater que la différence des tailles moyennes ne s'explique pas uniquement par τ. Les contraintes de cisaillement plus élevées sur les bancs d'essai 2 et 3 découlent en majeure partie de la concentration plus élevée en bitume. Une application directe de ce dernier résultat privilégierait l'augmentation de la teneur en phase dispersée (φ), afin de réduire le diamètre à un taux de cisaillement donné. Cette approche s'applique uniquement lorsque le phénomène de rupture domine celui de la coalescence. φ est un paramètre particulièrement dépendant de cet équilibre dynamique. Pour une gamme de teneurs en bitume typique (entre 55 % et 75 %), la coalescence est prépondérante dans le mélangeur rotor-stator, tandis que pour le mélangeur coaxial, cette prédominance n'apparaît pas avant une fraction massique de

0,95. La concentration en tensioactif pourrait aussi intervenir pour réguler cette compétition. En effet, l'excès de tensioactif pourrait favoriser la stabilisation des surfaces nouvellement formées. Cette possibilité explique sans doute la nécessité d'utiliser une phase aqueuse concentrée en tensioactif pour atteindre des tailles de l'ordre du micron sur les bancs d'essai 2 et 3. Même en rapportant cette teneur par un rapport tenant compte de la fraction massique en bitume (voir tableau 8.1), la concentration en tensioactif demeure plus élevée pour l'émulsification en phase concentrée. En fait, la teneur en tensioactifs dans la phase aqueuse est de l'ordre de 0,5 % sur le banc d'essai 1 et de 30 % sur les suivants. Que serait-il advenu si cette phase aqueuse concentrée avait été mise en œuvre sur le banc d'essai 1? Il est évidemment hasardeux de répondre à cette question sans avoir conduit d'expérimentations. La dominance de la coalescence aurait, selon toute vraisemblance été amoindrie, résultant ainsi en production de gouttelettes de tailles inférieures. Étant donné que le temps de résidence demeurerait inchangé, on peut supposer qu'une taille de gouttelettes légèrement supérieure aux mélangeurs statiques aurait été obtenue. En résumé, tout indique que des phénomènes dynamiques et transitoires reliés à la composition interviennent au cours de l'émulsification sur une géométrie donnée de façon à influencer significativement le diamètre moyen.

L'approche classique considère que le tensioactif influence la taille des gouttelettes par la tension interfaciale. En condition statique et à l'équilibre, la tension interfaciale est constante lorsque la concentration en tensioactifs est supérieure à la CMC. Selon ce

résultat, une teneur en tensioactifs supérieure à la CMC ne devrait pas influencer le diamètre moyen. Or, cette méthode basée sur des mesures statiques à l'équilibre s'avère peu performante afin de représenter adéquatement l'effet de la concentration en tensioactifs sur les interfaces au cours du procédé d'émulsification. Sur les bancs d'essais 2 et 3, la concentration de tensioactifs dans le savon est un paramètre critique pour contrôler le diamètre. En effet, l'augmentation de la concentration en tensioactifs résulte en une diminution fortement non linéaire du diamètre moyen, et ce, pour des fractions massiques de tensioactifs dans la phase aqueuse comprises entre 0,25 à 0,33. Ces valeurs sont largement supérieures à la CMC qui est de l'ordre de 0,001 pour le tensioactif utilisé (donnée fournie par le fabricant du tensioactif). Dans la littérature, cette influence de la concentration en tensioactif sur d dans les émulsions concentrées est expliquée par l'augmentation de τ par la viscosité de la phase continue (Mason et Bibette 1997). Ce raisonnement est cohérent avec l'approche de la viscosité effective, car la viscosité d'une émulsion augmente avec la viscosité de la phase interne (Krieger et Dougherty 1959, Nunez et al. 2000). L'énergie dissipée durant l'émulsification, qui dépend de viscosité effective en régime laminaire, aurait donc dû englober l'effet de l'augmentation de la concentration en tensioactif. Or, sur les bancs d'essai 2 et 3, ce dernier paramètre doit être combiné à l'énergie dissipée pour obtenir un modèle performant. Ce résultat semble démontrer que des phénomènes liés à la physico-chimie favorisent la diminution du diamètre. Les émulsions concentrées comportent des excès de surface (présence de gouttelettes non sphériques) au repos et en présence d'une contrainte externe, cette aire interfaciale excédentaire ne peut que s'accroître,

notamment si des mécanismes de rupture capillaire se produisent. Ainsi, il est fortement plausible que l'excès de tensioactif permette une stabilisation de gouttelettes fortement déformées en écoulement, entraînant ainsi la formation de gouttelettes plus petites.

La ligne tracée sur les courbes de Grace à la figure 8.1 représente l'évolution générale de Ca et p pour les étapes I et II du procédé d'émulsification développé sur le banc d'essai 2. Comme il est suggéré par Jansen et al. (2001), on considère que Ca et p sont évalués en tenant compte de la viscosité effective. Initialement, le rapport de viscosité et Ca se situent à leur niveau maximum. Malgré un taux de cisaillement et une viscosité effective relativement faibles au démarrage, on anticipe que Ca se rapproche de son niveau maximum, car la taille des gouttes est très élevée.

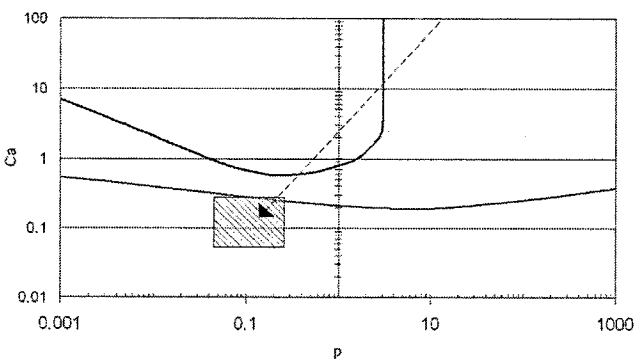


figure 8.1 **Représentation schématique de l'évolution de Ca et p selon le procédé développé sur un mélangeur coaxial.**

La valeur initiale de p est supérieure à 4 et indique que la dispersion initiale de bitume s'effectue par des composantes élongationnelles de l'écoulement. L'effet de confinement dans l'entrefer entre l'agitateur et la paroi de la cuve ou la réorientation de

gouttes fortement déformées expliqueraient aussi possiblement cette formation de l'émulsion dans de telles conditions. Subséquemment, l'ajout de bitume entraîne la diminution progressive de p. Au fur et à mesure que la viscosité effective augmente, la taille des gouttelettes est réduite par une contrainte de cisaillement croissant graduellement. Lorsque la viscosité effective se rapproche de celle du bitume, les grosses gouttes de bitume sont déformées jusqu'à ce qu'elles atteignent la dimension critique pour ensuite se rompre par le mécanisme capillaire. Durant cette période, l'action présumée du tensioactif est cruciale pour les raisons déjà évoquées. Ce processus s'enchaîne durant l'étape II jusqu'à ce que le nombre capillaire se rapproche du nombre capillaire critique (indiqué par les courbes de Grace) résultant en une rupture, de type binaire, mois efficace en termes de taille et de nombre de gouttelettes. En considérant les valeurs typiques inscrites au tableau 8.1 pour le banc d'essai 2, le calcul du Ca final s'effectue en estimant la tension interfaciale à 0,01 Nm^{-1} (valeur fournie par le fabriquant du tensioactif). Comme l'indique la zone hachurée sur la figure 8.1, le Ca final est de l'ordre d'un dixième. D'après les courbes de Grace, l'émulsification à la fin de l'étape II se situerait dans des conditions sous-critiques. Il faut également souligner que Ca final dépend de valeurs numériques approximatives. De plus, le taux de cisaillement est estimé par une méthode qui fournit sa valeur moyenne. Il est fort probable que des sections de la cuve soient caractérisées par un taux de cisaillement supérieur à celui rapporté au tableau 8.1, notamment dans l'entrefer. L'élaboration d'un modèle basé sur la déformation (ou le nombre de tours) de l'agitateur raclant peut s'expliquer par la particularité du système de mélange. En

effet, il est fortement probable que le temps de séjour dans ces zones pour lesquelles la contrainte de cisaillement est élevée soit proportionnel à la vitesse de rotation. De plus, cette inhomogénéité de l'écoulement pourrait promouvoir la cinétique d'adsorbtion après le séjour dans les zones à haut niveau de cisaillement.

Même si le procédé d'émulsification avec les mélangeurs statiques ne comporte pas une étape d'ajout graduel de la phase dispersée, la même dynamique de réduction de Ca et p est présente. Au fur et à mesure que le produit séjourne dans les mélangeurs statiques, d est réduit considérablement et la viscosité effective augmente. Ainsi, la valeur établie à partir de la perte de charge est une moyenne. L'efficacité énergétique accrue des configurations de mélangeurs de type hélices, placés en amont de SMX, confirme l'importance de ce « parcours » à travers les courbes de Grace. Sachant que les mélangeurs hélices causent un taux de déformation inférieur aux mélangeurs SMX, cette disposition des mélangeurs reproduit une étape de prémélange.

Chapitre 9 Conclusion et recommandations

Nous avons développé dans cette thèse trois montages expérimentaux permettant d'étudier l'influence des paramètres de procédés sur la granulométrie d'émulsions de bitume. Ces montages se différencient notamment par la technologie de mise en émulsion et par le mode opératoire.

La concentration en bitume relativement élevée requise pour la fabrication de recouvrement routier, a d'abord semblé limitante pour atteindre les tailles submicroniques visées. En effet, une augmentation du diamètre moyen des gouttelettes avec la fraction massique de bitume est constatée lorsque le procédé d'émulsification s'apparente ceux exploités à l'échelle industrielle pour lesquels des mélangeurs rotors-stator / en ligne sont opérés en mode continu. Or, en effectuant le passage sur une géométrie de mélange en cuve agitée de type coaxial, nous avons constaté que l'effet de la concentration sur le diamètre moyen s'est inversé. De plus, nous avons démontré qu'à des taux de déformation significativement inférieurs à ceux typiquement appliqués sur des mélangeurs rotors-stators, des gouttelettes de tailles moyennes inférieures et submicroniques sont obtenues. Pour y arriver, des émulsions fortement concentrées en phase dispersée dans lesquelles les gouttelettes perdent leur forme sphérique sont mélangées dans un mélangeur coaxial. Celui-ci est également utilisé afin de diluer cette émulsion fortement concentrée. Un procédé d'émulsification de bitume permettant d'atteindre des tailles submicroniques a donc été développé dans le cadre de ce travail.

Nous avons utilisé cette approche avec des mélangeurs statiques dont le temps de séjour et le taux de cisaillement se situent à un niveau intermédiaire entre ceux des mélangeurs coaxial et rotor-stator étudiés. En ajoutant des mélangeurs statiques, nous avons constaté une limitation du diamètre au-dessus de la barre du micron.

Force est de constater que le taux de cisaillement développé par des géométries de mélange, ne s'avère pas le paramètre clé pour maîtriser la taille des gouttelettes. Il apparaît également qu'une étape de durée significative durant laquelle le taux de cisaillement est relativement faible est nécessaire pour atteinte la réduction de la taille des gouttelettes. Ces observations sont cohérentes avec les modèles de prédiction du diamètre moyen élaborés sur chacun des bancs d'essai. Basés sur plusieurs paramètres critiques, ces modèles permettent d'envisager la calibration du diamètre moyen pour des conditions d'émulsification peu rapportées dans la littérature. Les limites d'applications de ces modèles de prédiction résident du fait qu'ils ont été développés pour des géométries de mélange avec quelques variations et pour une formulation constante.

Cette thèse représente une étape initiale dans la compréhension des phénomènes influençant la taille des gouttelettes d'émulsions de bitumes concentrées, lorsque celles-ci sont fabriquées à grande échelle. L'expérimentation sur des bancs d'essai a été l'approche privilégiée et pourrait être poursuivie en vérifiant si les modèles proposés

dans chacune des parties de ce travail s'appliquent pour diverses géométries de mise en émulsion, méthodes d'incorporation des phases, modes opératoires ou formulations.

Afin de produire des gouttelettes de bitume submicroniques à l'échelle industrielle, nous recommandons de mettre en œuvre le procédé d'émulsification en cuve agitée, plus spécifiquement dans un mélangeur coaxial. Cependant, le passage du banc d'essai 2 à l'unité de production n'est pas conseillé. Il est indispensable de conduire une étape expérimentale sur une unité pilote, dont le volume de la cuve d'émulsification se situe entre deux et trois ordres de grandeur supérieurs à ceux que nous avons testés. Le développement d'un procédé d'émulsification sur des mélangeurs statiques opérés en mode batch ou semi-continu pourrait également s'avérer une configuration appropriée pour produire des gouttelettes de bitume submicroniques à grande échelle. L'étape de dilution de l'émulsion concentrée, essentielle à l'obtention de la teneur en bitume visée, devrait aussi faire l'objet d'une étude approfondie. L'objectif d'un tel travail pourrait résider dans la compréhension de l'influence des paramètres de procédé sur le taux de récupération de l'émulsion de bitume.

Enfin, des travaux pourraient être axés sur la simulation du procédé d'émulsification en phase concentrée, lesquels pourrait également apporter un éclairage supplémentaire à l'influence des paramètres de procédés sur la granulométrie. Cette démarche représente un défi de taille, soit le suivi des interfaces de millions de gouttelettes successivement déformées et rompues en phase concentrée. À ce jour, les techniques de simulation de

l'écoulement liquide-liquide dans les conditions que nous avons étudiées ne sont pas suffisamment développées pour atteindre les objectifs poursuivis dans cette thèse (Devals et al. 2005). Le couplage du bilan de population et de la simulation numérique de l'écoulement (Agterof et al. 2003, Tanguy et al. 2001) constitue alors une méthode plus réaliste, car elle assimile l'émulsion à un fluide monophasique dont la viscosité évolue au cours du procédé.

Liste des références

ADLER-NISSEN, J., MASON, S.L., JACOBSEN, C. 2004. "Apparatus for emulsion production in small scale and under controlled shear conditions". *Food Bioprod. Process.*82:311-319.

AGTEROF, W.G.M., VAESSEN, G.E.J., HAAGH, G.A.A.V., KLAHN, J.K., JANSSEN, J.J.M. 2003. "Prediction of emulsion particle sizes using a computational fluid dynamics approach". *Colloids Surf. B Biointerfaces* .31:1-4. 141-148.

BALDYGA, J., BOURNE, J.R., PACEK, A.W., AMANULLAH, A., NIENOW, A.W. 2001 . "Effect of agitation and scale-up on drop size in turbulent dispersions: Allowance for intermittency". *Chemical Engineering Science*. 56:11. 3377-3385.

BENTLEY, B.J., LEAL, L.G. 1986. "Experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows". *Journal of Fluid Mechanics*. 167:241-283.

BRICENO, M., SALAGER J.L., BERTRAND, J. 2001. "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.*79:8. 943-948.

BROCART, B., TANGUY, P.A. "Comparaison of mixing technologies for the production of concentrated emulsions". *Submitted to Chem Eng Res Des.*

BROCART, B., TANGUY, P.A., MAGNIN, C., BOUSQUET, J. 2002. "Design of in-line emulsification processes for water-in-oil emulsions". *J of Dispersion Sci and Tech.*23:45-53.

BROCART, B. 2006. *Étude de la mise en émulsion de fluides pétroliers en contexte industriel.* Thèse de doctorat, École polytechnique de Montréal.

CALABRESE, R.V. 1999. "Assessment of rotor-stator mixing devices". *The 17th Biennal North American Mixing Conference*. Banff, Canada.

CALABRESE, R.V., CHANG, T.P.K., DANG, P.T. 1986. "Drop breakup in turbulent stirred-tank contractors. Part I: Effect of dispersed-phase viscosity". *AIChE Journal*. 32:4. 657-666.

CALABRESE, R.V., FANCIS, M.K., KEVALA, K.R., MISHRA, V.P., PADRON, G.A., PHONGIKAROON, S. 2001. "Fluids dynamics and emulsification in high shear mixers". *Third world congress on emulsion* . Lyon, France.

CATAFALMO, V., SHIVELEY, T.M., BLUM, G.L., LIPIC, P.M., DESMARAIS, T.A. 2001. *Apparatus and process for in-line preparation of HIPEs.* BrevetWO0127165.

CHEN, H.T., MIDDLEMAN, S. 1967b. "Drop size distribution in agitated liquid-liquid systems". *AIChE J.*13:5. 995-989.

CHESTERS, A.K. 1991. "Modelling of coalescence processes in fluid-liquid

dispersions. A review of current understanding". *Chemical Engineering Research & Design*. 69:4. 259-27.

COULALOGLOU, C.A., TAVLARIDES, L.L. 1977. "Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions". *Chem. Eng. Sci.*32:11. 1297-1289.

CUELLAR, I., BULLON, J., FORGARINI, A.M., CARDENAS, A., BRICENO, M.I. 2005. "More efficient preparation of parenteral emulsions or how to improve a pharmaceutical recipe by formulation engineering". *Chem. Eng. Sci.*60:8-9. 2127-2134.

DANOV, K. D., KARLCHEVSKY, P.A., IVANOV, I.B. 2001. "Dynamic porcesses in surfactant-stabilized emulsions". *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. J. Sjöblom. New York : Marcel Dekker. 621-659.

DAS, A.K., MUKESH, D., SWAYAMBUNATHAN, V., KOTKAR, D.D., GHOSH, P.K. 1992. "Concentrated emulsions. 3. Studies on the influence of continuous-phase viscosity, volume fraction, droplet size, and temperature on emulsion viscosity". *Langmuir.*8:10. 2427-2436.

DAVIES, J.T. 1985. "Drop sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates". *Chemical Engineering Science*. 40:5. 839-842.

DAVIES, J.T. 1987. "Physical interpretation of drop sizes in homogenizers and agitated tanks". *Chemical Engineering Science*. 42:7. 1671-1676.

DEROUSSEL, P., KHAKHAR, D.V., OTTINO, J.M. 2001. "Mixing of viscous immiscible liquids. Part 1: Computational models for strong-weak and continuous flow systems". *Chem Eng Sci.*56:19. 5511-5529.

DEVALS, C., HENICHE, M., BERTRAND, F., HAYES, R.E., TANGUY, P.A. 2005. "A finite element strategy for the solution of interface tracking problems". *Int. J. Numer. Meth. Fluids.*49:12. 1305-1327.

DOLMAZZONE, C. 2000. "Génération mécanique des émulsions". *Oil & Gas Sci. Tech. - Rev. IFP.*55:3. 281-305.

DURAND, G., POIRIER, J.E., RICHARD, F., LENFANT, M. 1997. "Manufacturing Process and Emulsions Proporties". *2nd World Congress on Emulsion.* Bordeaux, France.

ECKMANN, J.J., LE BEC, S., VERLHAC, P., LEAL-CALDERON, F., DICHARRY, C. 2001. "Mesure et prédiction de la distribution granulométrique des émulsions de bitume". *Revue générale des routes et aérodromes.*794:

ELMENDORP, J.J., MAALCKE, R.J. 1985. "Study on polymer blending microrheology". *Polym. Eng. Sci.*25:16. 1041-1045.

FERNANDEZ, P., ANDRE, V., RIEGER, J., KUHNLE, A. 2004. "Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion". *Colloids Surf., A* .251:1-3. 53-58.

FOUCAULT, S., ASCANIO, G., TANGUY, P.A. 2005 . "Power characteristics in

coaxial mixing: Newtonian and non-newtonian fluids". *Ind. Eng. Chem. Res.* 44:14 . 5036-5043.

FRADETTE, L. 1999. *Étude de dispersion dans un mélangeur statique SMX.* Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.

FRADETTE, L., TANGUY, P.A., CHOPLIN, L. "Liquid/Liquid viscous dispersions with a SMX static mixer". *Submitted to Chemical Engineering Research and Design.*

GRACE, H.P. 1982. "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems". *Chem. Eng. Commun.* 14:3-6. 225-277.

GUTIERREZ, X., SILVA, F., CHIRINOS, M., LEIVA, J., RIVAS, H. 2002. "Bitumen-in-water emulsions: An overview on formation, stability, and rheological properties". *J. Dispersion Sci. Technol.* 23:1-3. 405-418.

HINZE, J.O. 1955. "Fundamentals of hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes". *AIChE J.* 1:3. 289-295.

JANSEN, K.M.B., AGTEROF, W.G.M., MELLEMA, J. 2001. "Droplet breakup in concentrated emulsions". *J Rheol.* 45:1. 227-236.

JANSSEN, J.J.M., BOON, A., AGTEROF, W.G.H. 1994. "Droplet break-up in simple shear-flow in the presence of emulsifiers". *Colloid Surface A.* 91:141-148.

JANSSEN, J.M.H., MEIJER, H.E.H. 1993. "Droplet breakup mechanisms-stepwise equilibriun versus transient dispersion". *J. Rheol.*37:4. 597-608.

KARBSTEIN, H., SCHUBERT, H. 1995. "Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions". *Chemical Engineering and Processing.*34:3. 205-211.

KEVALA, K.R., MISHRA, V.P., KIGER, K.T., CALABRESE, R.V. 2004. "Measurements and simulation of turbulent flow in an il-ilne rotor-stator mixer". *ISMIP 5*. Sevilla, Spain.

KHAN, M.R. 1996. "Rheological properties of heavy oils and heavy oil emulsions". *Energy Souc.*18:4. 385-391.

KOLMOGOROV, A.N. 1949. "The breakup of droplet in turbulent stream". *Dokl. Akad. Nauk.* 66:825-828.

KRIEGER, I.M., DOUGHERTY, T.J. 1959. "A mechanism for non-Newtonian flow of suspensions of rigid spheres". *Transactions of the Society of Rheology.*3:137-152.

KRUIJT, P.G.M., GALAKTIONOV, O.S., ANDERSEN, P.D., PETERS, G.W.N., MEIJER, H.E.H. 2001. "Analysing mixing in periodic flows by distribution matrices: mapping method". *AIChe J.*47:105-115.

KRUIJT-STEGEMAN, Y.W., VAN DE VOSSE, F.N., MEIJER, H.E.H. 2004. "Droplet behavior in the presence of insoluble surfactants". *Phys. fluids.*16:8.

2785-2796.

KUMAR, S., GANVIR, V., SATYANAND, C., KUMAR, R., GANDHI, K.S. 1998. "Alternative mechanisms of drop breakup in stirred vessels". *Chemical Engineering Science.*53:18. 3269-3280.

LACHAISE, J., MENDIBOURE, B., DICHARRY, C., MARION, G., BOURREL, M., CHENEVIERE, P. et al. 1995. "Simulation of emulsification by turbulent stirring". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 94:2-3. 189-195.

LAGISETTY, J.S., DAS, P.K., KUMAR, R., GANDHI, K.S. 1986. "Breakage of viscous and non-newtonian drops in stirred dispersions". *Chem. Eng. Sci.*41:1. 65-72.

LE CORROLER, A. 2000. Use of Bitumen Emulsion in Europe. In *European Asphalt Pavement Association.* [En ligne]. http://www.eapa.org/content/bitumen.htm (Page consultée le 13 6 2004)

LEAL CALDERON, F., BIBETTE, J., GUIMBERTEAU, F. 1999. *Preparation of concentrated emulsions calibrated in a highly viscous phase, particularly bitumen emulsions.* BrevetWO9906139-A.

LESUEUR, D., KERZREHO, J.P., SUCH, C., LEROUX, C., LEBEC, S., BRION, Y. et al. 2002. "Résultats de l'expérimentation Optel sur le manege de fatigue de

LCPC". *Revue générale des routes et aérodromes*. 803:

LI, H.Z., FASOL, C., CHOPLIN, L. 1997. "Pressure drop of Newtonian and non-Newtonian fluids across a Sulzer SMX static mixer". *Trans IChemE.*75:A8. 792-796.

LISSANT, K.J. 1966. "The Geometry Of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions". *J. Colloid Interface Sci.*22:462-466.

LIU, S. 2005. *Laminar mixing in an SMX static mixer.* Thèse de doctorat, McMaster University.

MARCHAL, J.L., YEADON, G., LEPERT, A., MOURAND, J., RAULINE, A.J.M., LAPIE, T., MARCHAL, J. 1988. *Bitumen emulsion with low average particle size - is prepd. by feeding bitumen, water and surfactant through static mixers.* BrevetEP283247-A2.

MASON, T.G., BIBETTE, J. 1997. "Shear rupturing of droplets in complex fluids". *Langmuir.*13:17. 4600-4613.

MASON, T.G., BIBETTE, J., WEITZ, D.A. 1995. "Elasticity of compressed emulsions". *Physical Review Letters.*75:10. 2051.

MASON, T.G., RAI, P.K. 2003. "Shear-induced elastification of concentrated emulsions probed by sinusoidal amplitude variation rheometry". *J. Rheol.*47:2. 513-533.

METZNER, A.B., OTTO, R.E. 1957. "Agitation of non-Newtonian fluids". *AIChe J.*3:3-10.

MIDDLEMAN, S. 1974. "Drop size distributions produced by turbulent pipe flow of immiscible fluids through a static mixer". *Ind Eng Chem Proc Des Dev.*13:78-83.

MIGHRI, F., AJJI, A., CARREAU, P.J. 1997. "Influence of elastic properties on drop deformation in elongational flow". *J. Rheol.*41:5. 1183-2001.

MIGHRI, F., CARREAU, P.J., AJJI, A. 1998. "Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow". *J Rheol.*42:6. 1477-1490.

MIRA, I., ZAMBRANO, N., TYRODE, E., MARQUEZ, L., PENA, A.A., PIZZINO, A. et al. 2003. "Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 2. Effect of the stirring intensity on the dynamic inversion frontier". *Ind. Eng. Chem. Res.*42:1. 57-61.

NARSIMHAN, G., RAMKRISHNA, D., GUPTA, J.P. 1980. "Analysis of drop size distributions in lean liquid-liquid dispersions". *AIChE J.*26:6. 991-1000.

NETER, J., WASSERMAN, W., KUTNER, M.H., NACHTSHEIM, C.J. 2005. *Applied linear statistical models*. Boston : McGraw-Hill Irwin.

NIENOW, A.W. 2002. "Break-up and coalescence and catastrophic inversion in turbulent contactors". *Third World Congress on Emulsions*. Lyon, France.

NUNEZ, G., MARIN, R., VENTRESCA, M.L. 1995. *Emulsion formation system and mixing device*. BrevetUS5399293.

NUNEZ, G.A., BRICENO, M., MATA, C., RIVAS, H., JOSEPH, D.D. 1996. "Flow characteristics of concentrated emulsions of very viscous oil in water". *J Rheol.*40:3. 405-422.

NUNEZ, G.A., SANCHEZ, G., GUTIERREZ, X., SILVA, F., DALAS, C., RIVAS, H. 2000. "Rheological behavior of concentrated bitumen in water emulsions". *Langmuir.*16:16. 6497-6502.

OLDSHUE, J.Y. 1983. *Fluid Mixing Technology*. New York : McGraw-Hill.

OTTINO, J.M., DEROUSSEL, P., HANSEN, S., KHAKAR, D.V. 2000. "Mixing and dispersion of viscous liquids and powered solids". *Adv. in Chem. Eng.*25:105-204.

PACEK, A.W., CHAMSART, S., NIENOW, A.W., BAKKER, A. 1999. "Influence of impeller type on mean drop size and drop size distribution in an agitated vessel". *Chemical Engineering Science*. 54:19. 4211-4222.

PAHL, M.H., MUSCHELKNAUTZ, E. 1982. "Static mixers and their applications". *Int. Chem. Eng.*22:197-205.

PAL, R. 2001. "Novel viscosity equations for emulsions of two immiscible liquids". *J Rheol.*45:2. 509-520.

PAL, R. 2003. "Viscous behavior of concentrated emulsions of two immiscible Newtonian fluids with interfacial tension". *J. Colloid Interf. Sci.*263:1. 269-305.

PATE, J.E., PETERS, J., LUTENSKE, N.E., PELLETIER, R.R. 1996. *Process for preparing high internal phase ratio emulsions and latexes derived thereof.* BrevetUS5539021.

POIRIER, J.E. 2002. "Les émulsions de bitume et la matiere molle, que reste-t-il a comprendre?". *3rd world congress on emulsion.* Lyon, France.

PRINCEN, H. M. 2001. "The structure, mechanics, and rheology of concentrated emulsions and fluids foams". *Encyclopedic handbook of emulsion technology.* J. Sjöblom. New-York : Marcel Dekker. 243-278.

PRINCEN, H.M., KISS, A.D. 1989. "An experimental study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions". *J Colloid Interface Sci.*128:1. 176-187.

RAULINE, D., TANGUY, P.A., LE BLEVEC, J.-M., BOUSQUET, J. 1998. "Numerical investigation of the performance of several static mixers". *Can J Chem Eng* .78:389-395.

RUMSCHEIDT, F.D., MASON, S.G. 1961. "Particles motions in sheared suspensions. XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow". *J. Colloid Sci.*16:238-261.

SALAGER, J. L., BRICENO, M.I., BRACHO, C.L. 2001. "Heavy hydrocarbon

emulsions-Making use of the state of the art in formulation engineering". *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. J. Sjöblom. New York : Marcel Dekker. 455-495.

SALAGER, J.L., MINANA-PEREZ, M., PEREZ-SANCHEZ, M., RAMIREZ-GOUVEIA, M., ROJAS, C.I. 1983. "Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part III: The two kinds of emulsion inversion". *Journal of Dispersion Science and Technology*. 4:3. 313-329.

SALAGER, J.L., PEREZ-SANCHEZ, M., GARCIA, Y. 1996. "Physiochemical parameters influencing the emulsion drop size". *Colloid Polym. Sci.*274:1. 81-84.

SALAGER, J.-L., MARQUEZ, L., PENA, A.A., RONDON, M., SILVA, F., TYRODE, E. 2000. "Current phenomenological know-how and modeling of emulsion inversion". *Ind Eng Chem Res.*39:8. 2665-2676.

SALAGER, S.E., TYRODE, E.C., CELIS, M.-T., SALAGER, J.-L. 2001. "Influence of the stirrer initial position on emulsion morphology. Making use of the local water-to-oil ratio concept for formulation engineering purpose". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 40:22. 4808-4814.

SANCHEZ, M.C., BERJANO, M., GUERRERO, A., GALLEGOS, C. 2001. "Emulsification rheokinetics of nonionic surfactant-stabilized oil-in-water emulsions". *Langmuir.*17:18. 5410-5416.

SCHUBERT, H. 2000. "Mechanical emulsification - new developments and trends". *AIChE Meeting*. Los Angeles, USA.

SCHUBERT, H., ARMBRUSTER, H. 1992. "Principles of formation and stability of emulsions". *Int. Chem. Eng.*32:1. 14-28.

SCHWARTZ, L.W., PRINCEN, H.M. 1987. "Theory of extensional voscosity for flowing foams and concentrated emulsions". *J Colloid Interface Sci.*118:1. 201-211.

SHINNAR, R. 1961. "On behaviour of liquid dispersions in mixing vessels". *J. Fluid Mech.*10:Part 2. 259-275.

SMOLUCHOWSKI, M. 1917. "Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen". *Z. Phys. Chem.* 92:129.

SPROW, F.B. 1967. "Distribution of drop sizes produced in turbulent liquid-liquid dispersion". *Chemical Engineering Science*. 22:3. 442-435.

STEGEMAN, Y.W., VAN DE VOSSE, F.N., MEIJER, H.E.H. 2002. "On the applicability of the Grace curve in practical mixing operations". *Can. J Chem. Eng.* 80:4. 632-637.

STONE, H.A., LEAL, L.G. 1989. "Relaxation and breakup of an initially extended drop in an otherwise quiescent fluid". *J. Fluid. Mech.*198:399-427.

TANGUY, P.A., BROCART, B., BERTRAND, F., BOUSQUET, J. 2001. "A simulation approach of emulsification". *Third World Congress on Emulsions.* Lyon, France.

TAYLOR, G.I. 1932. "The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid". *Proc. Royal Soc. London Ser. A.* 138:41-48.

TAYLOR, G.I. 1934. "The formation of emulsions in definable fields of flow". *Proc. R. Soc. London Ser. A.*146:501-523.

THAKUR, R.K., VIAL, CH., NIGAM, K.D.P., NAUMAN, E.B., DJELVEH, G. 2003. "Static mixers in the process industries-A review". *Trans IChemE.*81, Part A:787-826.

TJAHJADI, M., OTTINO, J.M. 1991. "Stretching and breakup of droplets in chaotic flows". *J. Fluid Mech.*232:Nov. 191-219.

TOKITA, N. 1977. "Analysis of morphology formation in elastomer blends". *Rubber Chem. Technol.* 50:292.

TOMOTIKA, B. 1936. "Breakup of a drop of viscous liquid immersed in another viscous fluid which is extending at a uniform rate". *Proc. Royal Soc. London Ser. A.* 153:302-318.

TYRODE, E., ALLOUCHE, J., CHOPLIN, L., SALAGER, J.-L. 2005. "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.*44:1. 67-74.

TYRODE, E., MIRA, I., ZAMBRANO, N., MARQUEZ, L., RONDON-GONZALEZ, M., SALAGER, J.-L. 2003. "Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. Conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes". *Ind. Eng. Chem. Res.*42:19. 4311-4318.

VANANROYE, A., VAN PUYVELDE, P., MOLDENAERS, P. 2006. "Effect of confinement on droplet breakup in sheared emulsions". *Langmuir.*22:9. 3972-3974.

WALSTRA, P., SMULDERS, P.E.A. 1998. "Emulsion formation". *In modern aspects of emulsion science*. B. Binks. Cambridge : 56-99.

WIERINGA, J.A., VAN DIEREN, F., JANSSEN, J.J.M., AGTEROF, W.G.M. 1996. "Droplet breakup mechanisms during emulsification in colloid mills at high dispersed phase volume fraction". *Chemical Engineering Research & Design, Transactions of the Institute of Chemical Engineers, Part A*. 74:A5. 554-562.

ZAMBRANO, N., TYRODE, E., MIRA, I., MARQUEZ, L., RODRIGUEZ, M.-P., SALAGER, J.-L. 2003. "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.*42:1. 50-56.

ZHOU, G., KRESTA, S.M. 1996 . "Impact of tank geometry on the maximum turbulence energy dissipation rate for impellers". *AIChE Journal*. 42:9. 2476-2490.

Annexes

Annexe 1 Caractérisation de l'écoulement laminaire

Les écoulements laminaires sont caractérisés par le tenseur du gradient de la vitesse :

$$\bar{\bar{L}} = \frac{1}{2}\left[\left(\nabla \underline{v} + \nabla \underline{v}^T\right) + \left(\nabla \underline{v} - \nabla \underline{v}^T\right)\right] \tag{152}$$

Ce tenseur peut être divisé en un tenseur de déformation (symétrique) et de vorticité (antisymétrique). Par exemple, pour un écoulement 2D, le tenseur du taux de déformation s'exprime comme :

$$\bar{\bar{L}} = \frac{G}{2}\begin{pmatrix} 1+\Lambda & 1-\Lambda & 0 \\ -1+\Lambda & -1-\Lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \bar{\bar{D}} + \bar{\bar{\omega}} \tag{153}$$

où G est le taux de déformation en s^{-1}. Ces écoulements peuvent être caractérisés par le paramètre Λ. Ce dernier est nul pour un écoulement cisaillant, Λ=1 pour un écoulement élongationnel et Λ=-1 pour un écoulement rotationnel. Pour un écoulement donné laminaire donné, Λ se retrouve donc entre -1 et 1. Ainsi, le tenseur de déformation s'exprime par :

$$\bar{\bar{D}} = \frac{G}{2}\begin{pmatrix} 1+\Lambda & 0 & 0 \\ 0 & -1-\Lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{154}$$

Le taux de cisaillement est défini par :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2\bar{\bar{D}} : \bar{\bar{D}}} = (1+\Lambda)G \tag{155}$$

L'équation (155) démontre que le taux de cisaillement est nul en écoulement rotationnel et deux fois plus élevé en écoulement élongationnel qu'en écoulement cisaillant pour un taux de déformation (G) donné. Un autre paramètre compris entre 0 et 1 est fréquemment employé pour caractériser l'écoulement laminaire : l'efficacité élongationnelle. Cette dernière est donnée par :

$$\alpha = \frac{\left|\bar{\bar{D}}\right|}{\left|\bar{\bar{D}}\right| + \left|\bar{\bar{\omega}}\right|} \qquad (156)$$

Annexe 2 Brevet

Déposé à Institut de la propriété industrielle (France) en décembre 2005.

Numéro d'application : FR-0512826.

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE EMULSION CALIBREE

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une émulsion calibrée, notamment d'une émulsion bitumineuse ; elle concerne également les émulsions préparées selon ce procédé.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les émulsions sont composées de phases liquides immiscibles stabilisées par un ou plusieurs tensioactifs. La nécessité d'assurer une performance accrue et d'étendre les champs d'application des émulsions s'effectue par la calibration de leur granulométrie. C'est ainsi que, dans le cas du bitume émulsifié, l'amélioration des propriétés de l'émulsion, notamment dans le domaine du revêtement routier (facilité et sécurité de mise en œuvre, homogénéité après le séchage...), passe par l'obtention d'une granulométrie plus fine que celle actuellement produite sur les unités industrielles. Par granulométrie plus fine, on entend une réduction de la taille moyenne des gouttelettes et de leur polydispersité par rapport aux procédés existants.

Deux méthodes sont *a priori* envisageables pour modifier la granulométrie d'une émulsion :

1) le changement des paramètres physico-chimiques de l'émulsion ;
2) le changement du procédé de fabrication, ou procédé d'émulsification.

Toutefois, les applications spécifiques des émulsions limitent souvent les modifications liées aux paramètres physico-chimiques, si bien que la modification du procédé d'émulsification reste pratiquement la seule possibilité pour atteindre cet objectif.

Les procédés d'émulsification sont généralement développés et mis à l'échelle en régime turbulent. L'état de l'art de l'émulsification dans ce régime a conduit à l'identification d'un critère de dimensionnement qui relie la taille moyenne des gouttelettes à la puissance dissipée au sein du mélangeur. Les développements technologiques relatifs aux procédés d'émulsification se sont donc orientés vers la maximisation et/ou le contrôle de la puissance dissipée au sein des géométries de mélange. Typiquement, la puissance dissipée localement varie entre 10^4 W/m^3 et 10^7 W/m^3 et la vitesse périphérique du mobile d'agitation est supérieure à 10 m/s. Selon l'approche décrite plus haut, la réussite de l'objectif de contrôle et de réduction de la granulométrie repose sur la conception d'équipements plus performants (pièces rotatives à haute vitesse sur des géométries munies d'entrefers généralement inférieurs à 1 mm). Une telle conception génère des complications mécaniques importantes d'autant plus considérables sur les unités industrielles. De plus, cette intensification de la puissance dissipée s'accompagne souvent d'une diminution importante du temps de séjour dans la zone de cisaillement accentuant ainsi les phénomènes de re-coalescence des gouttelettes et limitant l'effet attendu de la puissance dissipée sur le

diamètre moyen des gouttelettes. C'est pourquoi les procédés classiques d'émulsification disponibles à l'échelle industrielle demeurent largement insatisfaisants.

Par ailleurs, il faut noter que la production d'émulsions à forte concentration en phase dispersée (c'est-à-dire à plus de 70 % environ de phase dispersée) fait généralement appel à des techniques spécifiques.

A titre d'exemple de procédé d'émulsification en régime concentré, le document GB 1283462 propose un système pour la production continue d'une émulsion d'huile dans l'eau, comprenant un batteur rotatif de type planétaire, et dans lequel les phases destinées à être émulsionnées et l'émulsion formée sont respectivement introduites et retirée en continu.

Le document US 3565817 donne un autre exemple de procédé de production d'une émulsion concentrée en continu, dans lequel le cisaillement doit être maintenu à une valeur suffisante pour réduire la viscosité de l'émulsion mais inférieure au point d'instabilité de l'émulsion.

Les documents EP 0156486 et EP 0162591 décrivent des procédés de préparation d'émulsions concentrées, sous un taux de cisaillement compris entre 10 et 1000 s^{-1}, mais qui, en pratique, permettent seulement d'obtenir des gouttelettes de taille typique 2 µm à 50 µm.

Le document US 4746460 décrit un procédé de préparation d'émulsion concentrée produite à partir d'une mousse obtenue en battant une solution aqueuse avec un gaz.

Le document US 5250576 décrit une application plus particulière de procédé de préparation d'émulsions

concentrées, dans laquelle l'émulsion est stabilisée par une réticulation de polymères.

Dans le document US 5399293, une émulsion concentrée est formée en continu en soumettant le liquide à deux forces de cisaillement distinctes et successives avec un mélangeur à arbre unique. Toutefois, il apparaît dans les exemples que le système ne permet pas d'obtenir des gouttelettes de taille inférieure à 3 µm.

Le document US 5539021 présente un autre procédé de préparation d'émulsion concentrée, dans lequel le paramètre important est le réglage des débits respectifs des deux phases à émulsionner, qui sont mélangées en continu.

Le document US 5827909 décrit un procédé continu de préparation d'émulsion, dans lequel une partie de l'émulsion est retirée de la zone de mélange puis réinjectée dans la zone de mélange. Ce procédé est plus particulièrement dédié aux émulsions destinées à subir une polymérisation ultérieure.

Le document WO 99/06139 propose de mélanger une première phase visqueuse à émulsionner (de viscosité comprise entre 1 et 5000 Pa.s) avec une deuxième phase non-miscible avec la première, à raison de 75 à 95 % en poids de première phase et à un taux de cisaillement compris entre 250 et 2500 s^{-1}. Le procédé décrit dans ce document est discontinu, c'est-à-dire que les deux phases sont mises en présence en une seule fois.

Toutefois, les procédés décrits dans les documents ci-dessus restent délicats à mettre en œuvre. En particulier, les émulsions concentrées présentent des problèmes importants d'instabilité et des risques élevés d'inversion de phase (c'est-à-dire des risques de passage d'une émulsion de type « huile dans l'eau » à une émulsion

de type « eau dans l'huile ») ; elles présentent également des difficultés spécifiques liées à leur comportement rhéologique non newtonien et élastique.

Il existe donc un besoin d'amélioration des procédés connus, qui permette de préparer de manière plus fiable et plus reproductible des émulsions à granulométrie contrôlée (et la plus réduite possible) en terme de diamètre moyen des gouttelettes et de polydispersité, notamment à une échelle de production commerciale ou industrielle.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention fournit donc un procédé semi continu de préparation d'une émulsion de gouttelettes d'une phase A dans une phase B, comprenant les étapes suivantes :

(i) mélange d'une quantité de phase A et d'une quantité de phase B au moyen d'un système de mélange à arbres multiples comprenant au moins un agitateur raclant, de manière à obtenir une dispersion de la phase A dans la phase B avec une concentration volumique de la phase A supérieure à 74 % ;

(ii) dilution de la dispersion obtenue à l'étape (i) par ajout d'une quantité supplémentaire de phase B, et mélange au moyen dudit système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir une émulsion de gouttelettes d'une phase A dans une phase B.

De préférence, ledit système de mélange à arbres multiples comprend en outre au moins un agitateur non raclant.

De préférence, dans le procédé selon l'invention, le diamètre moyen des gouttelettes de l'émulsion est contrôlé par un ajustement de la déformation appliquée lors du mélange de l'étape (i).

De préférence, dans le procédé selon l'invention, le mélange de l'étape (i) est effectué à un taux de déformation compris entre 5 et 150 s^{-1}.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, le système de mélange à arbres multiples est coaxial.

De préférence, dans le procédé selon l'invention, la vitesse de rotation du ou des agitateurs raclants subit une augmentation au cours de l'étape (i).

De préférence, dans le procédé selon l'invention, le ou les agitateurs raclants sont utilisés à une vitesse périphérique inférieure ou égale à 3 m/s, en particulier inférieure ou égale à 2,5 m/s.

De préférence, dans le procédé selon l'invention, le ou les agitateurs non raclants sont utilisés à une vitesse périphérique inférieure ou égale à 15 m/s, en particulier inférieure ou égale à 12 m/s lors de l'étape (i).

De préférence, dans le procédé selon l'invention, les agitateurs raclants et non raclants peuvent tourner en mode corotatif ou contrarotatif.

Avantageusement, le procédé tel que défini ci-dessus est tel que :

- la vitesse moyenne de rotation du ou des agitateurs raclants est plus petite lors de l'étape (ii) que lors de l'étape (i) ; et
- la vitesse moyenne de rotation du ou des agitateurs non raclants est plus grande lors de l'étape (ii) que lors de l'étape (i).

Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré :

- la vitesse de rotation du ou des agitateurs raclants lors de l'étape (ii) est plus de cinq fois inférieure à la vitesse de rotation

du ou des agitateurs raclants lors de l'étape (i) ; et

- la vitesse de rotation du ou des agitateurs non raclants lors de l'étape (ii) est plus de deux fois supérieure à la vitesse de rotation du ou des agitateurs non raclants lors de l'étape (i).

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, le diamètre moyen des gouttelettes de l'émulsion est inférieur à environ 1 micron.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, l'émulsion présente une polydispersité inférieure à 0,4, de préférence inférieure à 0,3 et de manière plus particulièrement préférée d'environ 0,2.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, à l'étape (i), la phase A est ajoutée à la phase B à un débit massique compris entre 0,01 fois et 3 fois la masse de la phase B par seconde.

Selon un mode de réalisation alternatif, à l'étape (i), la phase B est ajoutée à la phase A à un débit massique compris entre 0,0001 fois et 0,1 fois la masse de la phase A par seconde.

De préférence, dans le procédé selon l'invention, la phase A est une phase hydrophile et la phase B est une phase hydrophobe ou la phase A est une phase hydrophobe et la phase B est une phase hydrophile.

De manière plus particulièrement préférée, la phase A est un bitume et la phase B est une solution aqueuse ou la phase A est une solution aqueuse et la phase B est un bitume.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique, et permet plus particulièrement de préparer de manière plus fiable et

plus reproductible des émulsions à granulométrie contrôlée (et la plus réduite possible) en terme de diamètre moyen des gouttelettes et de polydispersité, notamment à une échelle de production commerciale ou industrielle. Il faut d'ailleurs souligner la simplicité de mise en œuvre du procédé de la présente invention sur des unités industrielles. La présente invention permet notamment de limiter les risques d'inversion de l'émulsion ainsi que de limiter les inconvénients relatifs au comportement rhéologique non newtonien et élastique des émulsions concentrées.

Le but de l'invention est atteint en utilisant un système de mélange à arbres multiples (comprenant un ou plusieurs agitateurs raclants) pour effectuer le mélange sous une déformation contrôlée de la phase A et de la phase B, aussi bien au cours de l'étape de préparation de la dispersion intermédiaire concentrée en phase A que lors de l'étape de dilution pour aboutir à l'émulsion finale souhaitée.

Le procédé selon l'invention présente également les différences techniques avantageuses suivantes par rapport aux procédés connus de préparation d'émulsions fortement concentrées :

- dans le procédé selon l'invention le mélange des deux phases est semi continu, c'est à dire qu'il est entamé au cours de leur mise en présence progressive, alors que, dans les techniques connues, soit les deux phases sont mises en présence en une seule fois et sont mélangées seulement après cette mise en présence, soit le procédé de préparation est de type purement continu ;

- dans le cadre de l'invention, le mélangeage des phases immiscibles est effectué au moyen d'un système de mélange à arbres multiples qui comprend un ou plusieurs agitateurs raclants et de préférence un ou plusieurs agitateurs non raclants, dont les vitesses de rotation respectives à chaque étape sont prédéfinies, et qui peuvent notamment fonctionner en mode corotatif ou contrarotatif ;
- le procédé selon l'invention permet de préférence de contrôler précisément le diamètre moyen des gouttelettes au moyen du seul paramètre de la déformation totale appliquée lors du mélange, ledit paramètre étant ajusté en fonction de la concentration des phases à l'aide d'un modèle de calibration phénoménologique ; en revanche, dans les techniques connues, ce contrôle se fait, plus ou moins efficacement, par l'intermédiaire d'un ensemble de paramètres tels que le taux de cisaillement, les concentrations respectives des phases, la teneur en tensioactif et l'énergie dissipée lors du mélange, dont la connaissance ne permet pas de prédire a priori la taille de gouttelettes de manière simple.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Les **figures 1A à 1D** sont des vues schématiques en coupe représentant divers systèmes de mélange à arbres multiples susceptibles d'être utilisés dans l'invention.

Les **figures 2 à 4** représentent le profil granulométrique d'émulsions de bitume dans l'eau obtenues respectivement selon les protocoles des exemples 1 à 3. En abscisse figure le diamètre des gouttelettes en µm, et en

ordonnée figure le pourcentage volumique correspondant aux différentes tailles de gouttes (profil de distribution de taille).

La **figure 5** représente le diamètre médian des gouttelettes d'une émulsion de bitume dans l'eau obtenue au moyen d'un système de mélange coaxial (diamètre donné en microns en ordonnée), en fonction de la déformation appliquée à l'émulsion (en abscisse), elle-même proportionnelle au temps de mélange, et ce à taux de déformation constant. □ : résultats obtenus pour un taux de déformation de 85 s^{-1} ; O : résultats obtenus pour un taux de déformation de 50 s^{-1}. La courbe en pointillés correspond à un modèle phénoménologique.

EXPOSE DETAILLE DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention a donc pour objet un procédé semi continu de préparation d'une émulsion de gouttelettes d'une phase A dans une phase B, comprenant les étapes suivantes :

(i) mélange d'une quantité de phase A et d'une quantité de phase B au moyen d'un système de mélange à arbres multiples comprenant au moins un agitateur raclant, de manière à obtenir une dispersion de la phase A dans la phase B avec une concentration volumique de la phase A supérieure à 74 % ;

(ii) dilution de la dispersion obtenue à l'étape (i) par ajout d'une quantité supplémentaire de phase B, et mélange au moyen dudit système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir une émulsion de gouttelettes d'une phase A dans une phase B.

Les phases A et B représentent deux liquides non miscibles susceptibles de donner lieu à une émulsion. La phase A est la phase qui est destinée à former les gouttelettes, ou micelles ; elle est également appelée

phase dispersée. La phase B est la phase dite continue, destinée à former le milieu interstitiel entre les gouttelettes. L'une ou l'autre des phases ou les deux peuvent contenir un ou des tensioactifs. De préférence, les tensioactifs sont contenus dans la phase B continue.

Par « procédé semi continu » on entend qu'une première partie des produits impliqués dans la préparation est introduite initialement dans un récipient servant à mettre en œuvre le procédé, et qu'une seconde partie des produits est ensuite ajoutée au cours du procédé lui-même. Un tel procédé semi continu se distingue d'une part d'un procédé discontinu, dans lequel la totalité des produits serait mise en présence en une seule fois dans un récipient, et d'autre part d'un procédé continu, dans lequel les produits impliqués dans la préparation seraient continûment introduits et le produit final continûment retiré du récipient, sans interruption. Des exemples de procédé continu sont fournis par les documents sus-cités GB 1283462, US 5539021, US 5827909 ou US 5399293, tandis qu'un exemple de procédé discontinu est fourni par le document WO 99/06139. Il faut souligner que, dans les procédés discontinus, le mélange des produits peut être délicat à effectuer et que, dans les procédés continus, où l'on travaille avec des récipients de volume plus réduit, des problèmes de rhéologie délicats peuvent se poser.

Les deux étapes du procédé selon l'invention sont effectuées dans un même récipient ou cuve.

Par « système de mélange à arbres multiples » on entend un mélangeur qui comprend au moins deux arbres, de préférence de deux à cinq arbres. Sur chaque arbre sont montés un ou plusieurs agitateurs ou mobiles d'agitation. Ledit système de mélange comprend donc au moins deux mobiles d'agitation ou agitateurs, pouvant tourner de

manière indépendante les uns des autres. Des arbres confondus sont aussi possibles. Un système de mélange à arbres multiples permet d'éviter les cavernes et les zones mortes créées par une circulation inadéquate des fluides, et est bien adapté au mélange de fluides dont la rhéologie est complexe ou évolue au cours du mélange.

La littérature des systèmes de mélange à arbres multiples comprend notamment les ouvrages suivants :

- *Mixing : Theory and Practice*, de Uhl et Gray, édité par Academic Press (New York, 1996) ;
- *Mixing in the Process Industries 2nd Edition*, de Harnby, Edwards et Nienow, édité par Butterworth Heinemann (Oxford, 1992) ;
- *Fluid Mixing Technology*, de Bates, Fondy, Fenic et Oldshue, édité par Chemical engineering (New York, 1983) ;
- *Handbook of Industrial Mixing : Science and Practice*, édité par Paul, Atiemo-Obeng et Kresta, publié chez John Wiley & Sons (New Jersey, 2004)

Par « agitateur raclant » on entend un mobile d'agitation qui se caractérise par un rapport entre l'entrefer et le diamètre de la cuve compris entre 0 et 0,1, et de préférence entre 0 et 0,05. L'entrefer est la distance minimale entre l'extrémité périphérique de la pale (ou autre partie rotative) d'un mobile d'agitation et la paroi de la cuve.

La géométrie de l'agitateur raclant induit généralement un débit tangentiel (en particulier dans le cas d'un mobile de type ancre ou cadre). L'agitateur raclant peut également avoir une géométrie qui combine des débits tangentiel et axial (cas d'un mobile de type hélicoïde).

De préférence, à l'étape (i) une phase est progressivement ajoutée, ou encore incorporée graduellement (sur une durée d'au moins quelques secondes, voire d'au moins quelques minutes), à l'autre phase, tout en opérant un mélange au moyen du système de mélange à arbres multiples. En pratique, l'une des deux phases est initialement disposée dans un récipient tel qu'une cuve, puis l'autre phase est versée ou injectée dans la première (par exemple au niveau du haut, du bas ou du milieu du récipient). Le mélange de l'étape (i) peut se poursuivre au-delà du processus d'incorporation, c'est-à-dire même une fois que celui-ci est achevé. Le mélange présente l'intensité et la durée suffisante pour obtenir la granulométrie d'émulsion souhaitée (en terme de taille moyenne et de polydispersité des gouttelettes).

Les quantités de phase A et B destinées à être mises en présence et mélangées sont telles que la phase A représente plus de 74 % en volume de l'ensemble des deux phases à l'issue de l'étape (i). La concentration volumique de 74 % représente l'empilement théorique maximal de gouttelettes sphériques. Au-delà de ce seuil, certaines gouttelettes ou la totalité d'entre elles perdent leur forme sphérique pour prendre une forme polyédrique. Ainsi, le mélange des phases A et B obtenu présente une forte viscosité effective, ce qui permet, même avec une faible vitesse de rotation des mécanismes d'agitation utilisés, de rompre efficacement les gouttelettes jusqu'à la taille désirée.

La dispersion obtenue à l'étape (i) est une émulsion intermédiaire, et l'émulsion obtenue à l'étape (ii) est l'émulsion finale. Toutefois, l'émulsion intermédiaire elle-même peut avantageusement être récupérée pour être utilisée, dans la mesure où elle peut présenter des

caractéristiques satisfaisantes pour certains besoins spécifiques. L'émulsion finale, pour sa part, présente la concentration en phase dispersée voulue, qui peut être inférieure à 74 %vol, et même aussi petite qu'on le souhaite. L'ajout de la quantité supplémentaire de phase continue B lors de l'étape (ii) est de préférence progressif, et se fait sous agitation au moyen du même système de mélange qui est utilisé dans l'étape (i). Le mélange de l'étape (ii) peut se poursuivre après que l'ajout de la quantité supplémentaire de phase B est achevé.

La phase B continue qui est ajoutée à l'étape (ii) peut contenir des tensioactifs. La dilution prévue à l'étape (ii) assure la relaxation des gouttelettes de forme polyédrique (diminution de l'aire interfaciale). La phase B ajoutée s'introduit entre les gouttelettes. Au cours de cette étape une force importante est fournie afin de contrer la pression de disjonction qui assure la stabilité des films des émulsions concentrées, d'où l'importance d'effectuer un mélange pendant l'étape (ii).

De préférence, le système de mélange peut également comprendre un ou plusieurs agitateurs non raclants, caractérisés par un rapport entre l'entrefer et le diamètre de la cuve supérieur à 0,1. Pour les agitateurs non raclants, sont privilégiées les différentes géométries de mobiles à débit axial et / ou radial. On peut citer par exemple les hélices, les disques de dispersion, les turbines à débit radial ou mixte.

Les **figures 1A à 1D** donnent une représentation schématique, en coupe, de divers systèmes de mélange à arbres multiples susceptibles d'être utilisés pour mettre en œuvre le procédé de la présente invention.

La **figure 1A** représente un système de mélange dans une cuve ou récipient (1), comprenant deux arbres (2a, 2b) sur un même axe mais pouvant tourner indépendamment l'un de l'autre. Il s'agit d'un système coaxial. Sur chaque arbre (2a, 2b) est monté un agitateur respectif (3a, 3b). L'un des agitateurs (3a) est un agitateur raclant, de type ancre, tandis que l'autre agitateur (3b) est un agitateur non-raclant, de type disque de dispersion, hélice ou turbine.

Dans le système de mélange à arbres multiples de la **figure 1B**, les deux arbres (2a, 2b) sont situés sur deux axes distincts et parallèles. Il s'agit d'un système non-coaxial. Les deux agitateurs respectifs (3a, 3b) montés sur les deux arbres (2a, 2b) sont encore de type différent, raclant pour l'un (3a) et non raclant pour l'autre (3b).

Le système de mélange représenté à la **figure 1C** comporte trois arbres (2a, 2b, 2c) situés sur trois axes distincts et parallèles, et sur lesquels sont montés trois agitateurs respectifs (3a, 3b, 3c), dont l'un (3a) est de type raclant et les deux autres (3b, 3c) sont de type non raclant.

Le système de mélange représenté à la **figure 1D** diffère des précédents en ce qu'il comporte deux agitateurs raclants (3a, 3a') montés sur des arbres respectifs non coaxiaux (2a, 2a'). Contrairement aux exemples précédents, seule une partie de la périphérie de ces agitateurs raclants (et non la totalité) est située à proximité immédiate de la paroi de la cuve (1). Dans ce cas, l'entrefer des agitateurs raclants (3a, 3a') correspond à la distance minimale entre la périphérie des agitateurs et la paroi de la cuve. Comme dans les autres exemples de système de mélange, le rapport entre

l'entrefer et le diamètre de la cuve est compris entre 0 et 0,1, de préférence entre 0 et 0,05. Le système de mélange de la **figure 1D** est également équipé de deux agitateurs non raclants (3b, 3c) montés de manière coaxiale sur des arbres respectifs (2b, 2c).

Il importe de noter que les dispositifs ci-dessus ne sont que quelques exemples parmi les très nombreuses géométries possibles pour le système de mélange à arbres multiples pouvant être utilisé selon l'invention, que l'homme du métier connaît à travers les brevets ou publications du domaine. Ainsi, afin d'illustrer simplement la diversité des systèmes de mélange à arbres multiples existants, on peut citer le système de mélange du document US 3861656, qui comprend un agitateur raclant de type cadre et, à l'intérieur de la trajectoire balayée par l'agitateur raclant, un ensemble décentré de deux vis très proches qui constituent un ensemble coordonné d'agitateurs non raclants. A titre d'illustration supplémentaire, on peut également se reporter aux documents US 4854720, US 4197019, US 4403868, EP 1121193 ou US 5611619.

En outre, dans le cadre de l'invention, l'arbre ou les arbres supportant le ou les agitateurs non raclants ne sont pas nécessairement verticaux et parallèles, mais peuvent au contraire être inclinés. En particulier, il est possible d'utiliser une cuve munie d'un seul agitateur raclant dans laquelle un agitateur auxiliaire est installé en position oblique et clampé sur le bord de la cuve.

De préférence, le diamètre moyen des gouttelettes de l'émulsion est contrôlé par un ajustement de la déformation appliquée lors du mélange de l'étape (i). En effet, comme cela est décrit ci-après (exemple 4), pour un type particulier de système de mélange à arbres multiples

donné, il est possible d'obtenir une calibration par une approche phénoménologique permettant de relier le diamètre moyen des gouttelettes de l'émulsion à la déformation totale qui est appliquée lors de l'étape (i). Grâce à cette calibration, il est possible d'obtenir une émulsion de granulométrie souhaitée en ajustant comme unique paramètre la déformation totale appliquée lors de l'étape (i), pour une concentration des phases donnée.

De préférence, le mélange est effectué à un taux de déformation compris entre 5 et 150 s^{-1} à l'étape (i). On rappelle que le taux de déformation $\dot{\gamma}$ est relié à la déformation totale γ par la relation : $\gamma = \dot{\gamma} \times t$ où t est le temps de séjour dans la zone de déformation maximale.

Dans le système de mélange à arbres multiples, les arbres peuvent être centrés ou excentrés par rapport à la cuve dans laquelle s'effectue le mélange. Selon un mode de réalisation particulier, le système de mélange est coaxial. Il s'agit d'une configuration comprenant au moins deux arbres centrés dont l'un est de préférence muni d'un agitateur raclant et l'autre de préférence muni d'un agitateur non raclant. Dans ce cas, le rapport entre le diamètre de l'agitateur non raclant et celui de la cuve est de préférence compris entre 0,2 et 0,6, et plus particulièrement entre 0,3 et 0,5.

Les agitateurs raclants et non raclants peuvent tourner en mode corotatif ou contrarotatif, c'est-à-dire respectivement dans le même sens ou en sens contraire.

Lors de l'étape (i), le ou les agitateurs raclants ont un rôle de premier plan. Ils sont de préférence utilisés à une vitesse périphérique comprise entre 0,05 m/s et 3 m/s. L'utilisation du ou des agitateurs raclants à ces vitesses assure une déformation suffisante pour provoquer la rupture des gouttelettes. De préférence,

la vitesse de rotation du ou des agitateurs raclants subit une augmentation au cours de l'étape (i), ce qui permet de limiter les pertes de produit à l'étape (ii) et d'améliorer la qualité du mélange lors de l'étape (i).

Un ou des agitateurs non raclants peuvent également être utilisés pendant l'étape (i), auquel cas ils ont pour rôle d'améliorer la distribution spatiale des phases A et B dans les zones propices à la déformation des gouttelettes créées par le ou les agitateurs raclants. Dans ce cas, leur vitesse périphérique moyenne est typiquement inférieure à 12 m/s.

Toujours dans ce cas, la contribution du ou des agitateurs non raclants à la déformation de l'émulsion à teneur élevée en phase dispersée est négligeable par rapport à celle du ou des agitateurs raclants. Le taux de déformation induit par un mélangeur à arbres multiples est donc assimilé à celui appliqué par le ou les agitateurs raclants. Or le taux de déformation moyen créé par un agitateur est relié à la vitesse de rotation N de cet agitateur (en tours par seconde) par la formule : $\dot{\gamma} = K_S \times N$ où K_S est une constante qui dépend de la géométrie de l'agitateur.

Sachant que le K_S de l'agitateur raclant est connu, en adaptant la vitesse de rotation de l'agitateur raclant et le temps de mélange de l'émulsion intermédiaire, on impose une déformation donnée, et donc on atteint une granulométrie souhaitée (voir **figure 5** notamment). A titre d'exemple, pour les géométries de mélange évoquées plus haut pour l'agitateur raclant, K_S varie généralement entre 15 et 70, de préférence entre 20 et 45. La densité de puissance maximale de l'agitateur raclant durant le mélange de l'émulsion à teneur élevée en phase dispersée est comprise dans une plage de 10 à 100 fois inférieure à

celle des mobiles d'agitation opérés en régime turbulent (10^3 W/m^3 à 10^5 W/m^3).

Lors de l'étape (ii), le pompage et la circulation générés par le système de mélange maximisent la relaxation de la forme des gouttelettes. A cet effet, les agitateurs non raclants sont privilégiés ; ils sont alors opérés sur une plage de vitesse comprise entre 0 et 15 m/s. Le ou les agitateurs raclants, qui jouent un rôle moins primordial à cette étape en raison du débit tangentiel qu'ils induisent, peuvent néanmoins être avantageusement combinés avec les agitateurs non raclants afin d'optimiser la relaxation des gouttelettes. Dans ce cas la vitesse périphérique du ou des agitateurs raclants est inférieure à celle des agitateurs non raclants, et est comprise entre 0 et 2 m/s.

Le rôle de premier plan accordé aux agitateurs raclants et non raclants, respectivement à l'étape de mélange de l'émulsion concentrée et à l'étape de dilution, justifie que :

- la vitesse moyenne de rotation du ou des agitateurs raclants est inférieure, et en particulier inférieure d'un facteur supérieur à 5, lors de l'étape (ii) par rapport à l'étape (i) ; et
- la vitesse moyenne de rotation du ou des agitateurs non raclants est supérieure, et en particulier supérieure d'un facteur supérieur à 2, lors de l'étape (ii) par rapport à l'étape (i).

Il faut noter que la vitesse du ou des agitateurs non raclants peut être nulle dans l'étape (i) et non nulle dans l'étape (ii), et que la vitesse du ou des agitateurs raclants peut être non nulle dans l'étape (i) et nulle dans l'étape (ii).

De préférence, la dispersion obtenue à l'issue de l'étape (i) présente une fraction massique de tensioactifs comprise entre 0,005 et 0,05, bien qu'une plage différente de fraction massique de tensioactifs puisse être avantageusement utilisée selon la composition de l'émulsion. Il est à noter qu'un défaut ou un excès de tensioactifs peut avoir pour conséquence une instabilité de l'émulsion (coalescence rapide) ou une inversion des phases. Il faut encore souligner que la fraction massique de tensioactif devant être utilisée dépend de la concentration en phase dispersée à l'étape (i). Des tensioactifs peuvent être inclus ou non à la phase continue B qui est ajoutée lors de l'étape (ii). Les tensioactifs pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention sont notamment les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères.

De préférence, l'émulsion finale présente une taille de gouttelettes moyenne inférieure à environ 1 micron et une polydispersité inférieure à 0,4 (ou 40 %), de préférence à 0,3 (ou 30%), et de manière plus particulièrement préférée d'environ 0,2 (ou 20 %). Par « polydispersité » on entend le rapport entre l'écart type de la distribution granulométrique et le diamètre moyen des gouttelettes.

Deux modes alternatifs avantageux sont possibles pour la réalisation de l'étape (i) :

- selon le premier mode, la mise en présence progressive de l'étape (i) consiste en un ajout de la phase A à la phase B à un débit massique compris entre 0,01 fois et 3 fois la masse de la phase B par seconde ;
- selon le deuxième mode, la mise en présence progressive de l'étape (i) consiste en un ajout de

la phase B à la phase A à un débit massique compris entre 0,0001 fois et 0,1 fois la masse de la phase A par seconde.

Dans le premier cas, la phase dispersée est donc versée ou injectée dans la phase continue et dans le deuxième cas c'est la phase continue qui est versée ou injectée dans la phase dispersée.

Par ailleurs, la phase A peut être une phase hydrophile et la phase B une phase hydrophobe (ou lipophile), ou bien la phase A peut être une phase hydrophobe et la phase B une phase hydrophile. On parle d'émulsions de type « eau dans l'huile » dans le premier cas, et d'émulsions de type « huile dans l'eau » dans le deuxième cas. De manière préférée, c'est la phase A qui est hydrophobe et la phase B hydrophile.

Chaque phase hydrophile ou hydrophobe comprend au moins un composé hydrophile ou hydrophobe respectivement, et peut par exemple comprendre un mélange de composés hydrophiles ou hydrophobes respectivement, ou bien être constituée d'un seul composé hydrophile ou hydrophobe respectivement.

Des exemples de phases hydrophiles possibles sont l'eau et les solutions aqueuses.

Des exemples de phases hydrophobes possibles sont les huiles, les hydrocarbures.

Plus particulièrement, parmi les composés susceptibles d'être dispersés selon l'invention, figurent :

- dans le cas des matériaux hydrophobes, les esters de colophane, la lanoline, les bitumes, les cires, les polybutadiènes, et de manière générale les polymères hydrophobes ou lipophiles,

- dans le cas des matériaux hydrophiles, les polyéthylènes glycols, les sucres, les gélatines et leurs mélanges.

L'invention peut donc être appliquée à des domaines aussi divers que l'agroalimentaire, la pharmacologie, la cosmétique et à la majorité des domaines industriels.

De manière particulièrement préférée, la phase dispersée A est un bitume et la phase continue B est une solution aqueuse ou la phase dispersée A est une solution aqueuse et la phase continue B est un bitume. L'émulsion de bitume calibrée ainsi préparée peut être utilisée dans le cadre de l'industrie du revêtement routier, notamment pour fabriquer des tapis routiers par répandage (et éventuellement compactage) de matériaux obtenus par enrobage ou par mise en contact de granulats, de matériaux de recyclage, d'agrégats d'enrobé (ou mélange de ces produits) et d'une émulsion bitumineuse telle que fabriquée selon l'invention. On entend par « agrégats d'enrobés » tous matériaux provenant de la destruction de tapis d'enrobés et par matériaux de recyclage tout type de matériaux issus de la récupération de déchets industriels susceptibles d'êtres recyclés dans la fabrication d'enrobés routiers (matériaux de démolition, mâchefer, laitiers sidérurgiques, pneus...). Les émulsions selon l'invention peuvent aussi être utilisées en répandage direct pour des applications routières telles que les couches d'accrochage, les enduits superficiels ou l'imprégnation de sols.

En dehors de l'industrie routière, les émulsions de bitume selon l'invention peuvent être utilisées avantageusement dans le domaine de l'étanchéité et des adhésifs pour l'industrie du bâtiment.

L'une des phases ou les deux peuvent être chauffées avant ou pendant le processus d'émulsification. Ainsi, dans le cas d'une émulsion de bitume, le bitume est avantageusement porté à une température comprise entre 70 et 105°C afin de le fluidifier avant le mélange et d'assurer une température de mélange suffisamment élevée durant l'étape (i). La température en question est fonction du grade de pénétrabilité du bitume utilisé, et de son éventuelle modification par polymères. De manière générale, il peut être souhaitable de ne pas dépasser une certaine température afin d'éviter l'évaporation de l'eau. Toutefois, il est également possible d'utiliser le procédé selon l'invention sous pression, pour travailler avec des bitumes de pénétrabilité très basses ou des bitumes modifiées par polymères.

Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'une émulsion de bitume calibrée, comprenant les étapes suivantes :

(a) ajout d'une quantité de bitume de température comprise entre 70 et 105°C à une quantité de solution aqueuse contenant des tensioactifs à un débit massique compris entre 0,01 fois et 3 fois la masse de solution aqueuse par seconde, simultanément à un mélange du bitume et de la solution aqueuse au moyen d'un système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir un pré-mélange de solution aqueuse et de bitume, dans lequel la fraction volumique du bitume est supérieure à 74 % ;

(b) mélange supplémentaire du pré-mélange précédent au moyen du système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir une dispersion du bitume dans la solution aqueuse ;

(c) ajout graduel d'une quantité supplémentaire de solution aqueuse à la dispersion obtenue précédemment, simultanément à un mélange de la dispersion de bitume dans la solution aqueuse au moyen du système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir une dispersion diluée du bitume dans la solution aqueuse ;

(d) mélange supplémentaire de la dispersion diluée obtenue précédemment au moyen du système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir l'émulsion de gouttelettes de bitume dans la solution aqueuse ;

dans lequel le système de mélange à arbres multiples comprend au moins un agitateur raclant et au moins un agitateur non raclant fonctionnant en mode contrarotatif et produit un taux de déformation compris entre 5 et 150 s^{-1}, et dans lequel :

- la vitesse de rotation du ou des agitateurs raclants est plus petite lors des étapes (c) et (d) que lors des étapes (a) et (b) ; et
- la vitesse de rotation du ou des agitateurs non raclants est plus grande lors des étapes (c) et (d) que lors des étapes (a) et (b).

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'invention concerne un procédé de préparation d'une émulsion de bitume calibrée, comprenant les étapes suivantes :

(a) ajout d'une quantité de solution aqueuse contenant des tensioactifs à une quantité de bitume de température comprise entre 70 et 105°C à un débit massique compris entre 0,0001 fois et 0,1 fois la masse de solution aqueuse par seconde, simultanément à un mélange du bitume et de la solution aqueuse au

moyen d'un système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir un pré-mélange de solution aqueuse et de bitume, dans lequel la fraction volumique du bitume est supérieure à 74 %;

(b) mélange supplémentaire du pré-mélange précédent au moyen du système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir une dispersion du bitume dans la solution aqueuse ;

(c) ajout graduel d'une quantité supplémentaire de solution aqueuse à la dispersion obtenue précédemment, simultanément à un mélange de la dispersion du bitume dans la solution aqueuse au moyen du système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir une dispersion diluée du bitume dans la solution aqueuse ;

(d) mélange supplémentaire de la dispersion diluée obtenue précédemment au moyen du système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir l'émulsion de gouttelettes de bitume dans la solution aqueuse ;

dans lequel le système de mélange à arbres multiples comprend au moins un agitateur raclant et au moins un agitateur non raclant fonctionnant en mode contrarotatif et produit un taux de déformation compris entre 5 et 150 s^{-1}, et dans lequel :

- la vitesse de rotation du ou des agitateurs raclants est plus petite lors des étapes (c) et (d) que lors des étapes (a) et (b) ; et
- la vitesse de rotation du ou des agitateurs non raclants est plus grande lors des étapes (c) et (d) que lors des étapes (a) et (b).

Avantageusement, l'émulsion de bitume calibrée obtenue selon l'un des procédés précédents est

caractérisée par une taille de gouttelettes moyenne inférieure à environ 1 micron et une polydispersité inférieure à 0,4.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : émulsification de bitume selon un protocole n°1 d'incorporation de bitume dans de l'eau

L'émulsion est composée de bitume de grade PG 64-22, d'eau et de suif dipropylène triamine oxypropylée en tant que tensioactif (commercialisé par CECA sous le nom Polyram SL). Le système de mélangeage comprend un agitateur raclant qui est une ancre à 3 bras. Le rapport entre le diamètre de cet agitateur et la cuve est de 0,99. Le système de mélangeage comprend en outre un agitateur non raclant sous forme d'une turbine avec 6 pales inclinées de 45°. Le rapport entre le diamètre de la turbine à pales inclinées et la cuve est de 0,33. Le rapport entre la hauteur de la turbine et le diamètre de cuve est de 0,2. Le diamètre de la cuve est de 254 mm.

295 g de phase hydrophile contenant 30 % massique de tensioactif est introduite dans la cuve dont la paroi a été préchauffée à 85°C pendant environ 5 minutes avant de débuter l'incorporation du bitume. Grâce à une pompe à engrenages qui relie la cuve d'émulsification et une cuve de stockage du bitume, le bitume est alimenté dans le bas de la cuve d'émulsion. Le débit de bitume est maintenu à 22 g/s durant 180 secondes. La température du bitume injecté est de 98°C. Durant l'incorporation du bitume, la vitesse de l'ancre est augmentée de façon croissante de 15 tours/min à 60 tours/min dans le sens horaire. La

turbine est utilisée durant l'incorporation du bitume à une vitesse moyenne de 770 tours/min dans le sens antihoraire. L'émulsion concentrée en phase dispersée ainsi obtenue est mélangée en imposant une vitesse de 90 tours/min dans le sens horaire à l'ancre durant 120 secondes. La turbine est également utilisée pour mélanger l'émulsion concentrée en phase dispersée à une vitesse moyenne de 770 tours/min dans le sens antihoraire.

De l'eau est ajoutée au contenu de la cuve après 300 secondes depuis le début de l'incorporation du bitume, et ce durant 50 secondes à un débit moyen de 33,1 g/s. Au moment de l'incorporation de l'eau, la vitesse de l'ancre est abaissée à 10 tours/min dans le sens horaire et la vitesse de la turbine est graduellement augmentée jusqu'à 1620 tours/min dans le sens antihoraire. Ces vitesses respectives des agitateurs sont conservées pendant 240 secondes afin d'obtenir le produit final. Une petite quantité de l'émulsion dite finale est alors prélevée et diluée dans une solution d'eau et de tensioactif Stabiram MS3 commercialisé par CECA. L'émulsion très diluée ainsi obtenue est introduite dans un Mastersizer S (Malvern Instruments) afin de mesurer la granulométrie. La granulométrie obtenue est présentée à la **figure 2**.

Exemple 2 : émulsification de bitume selon un protocole n°2 d'incorporation d'eau dans du bitume

Les phases hydrophiles et hydrophobes et la géométrie du système de mélangeage coaxial sont similaires à celles décrites à l'exemple 1. 4 kg de bitume sont introduits dans la cuve d'émulsification. Le bitume est chauffé jusqu'à 95°C dans cette même cuve au moyen de bandes chauffantes situées sur les parois de la cuve sous agitation au moyen de l'ancre opérée à 20 tours/min dans

le sens horaire. Lorsque la température est stabilisée à 95±1°C la vitesse de l'ancre est portée à 55 tours/min dans le sens horaire. Le procédé d'émulsification débute lors de l'introduction de 295 g en dix secondes d'un mélange eau/tensioactif, contenant 30,5 % massique de tensioactif, par le dessus de la cuve. La turbine est mise en marche 25 secondes après le début de l'émulsification (début de l'injection du savon) à une vitesse de 760 tours/min dans le sens antihoraire jusqu'à l'introduction de l'eau. La vitesse de l'ancre est augmentée à 70 tours/min dans le sens horaire après 60 secondes depuis le début de l'émulsification. De la même façon, la vitesse de l'ancre est portée à 90 tours/min et 105 tours/min dans le sens horaire après 120 secondes et 180 secondes.

De l'eau est ajoutée au contenu de la cuve après 240 secondes depuis le début de l'émulsification, et ce, durant 50 secondes à un débit moyen de 33,1 g/s. Au moment de l'incorporation de l'eau, la vitesse de l'ancre est abaissée à 10 tours/min dans le sens horaire et la vitesse de la turbine est graduellement augmentée jusqu'à 1600 tours/min dans le sens antihoraire. Ces vitesses respectives des agitateurs sont conservées pendant 240 secondes afin d'obtenir le produit final. Une petite quantité de l'émulsion dite finale est alors prélevée et diluée dans une solution d'eau et de tensioactif Stabiram MS3 commercialisé par CECA. L'émulsion très diluée ainsi obtenue est introduite dans le Mastersizer S (Malvern Instruments) afin de mesurer la granulométrie. La granulométrie obtenue est présentée à la **figure 3**.

Exemple 3 : émulsification de bitume selon une deuxième version du protocole n°1 d'incorporation de bitume dans de l'eau (autre type de mélangeur)

Les phases hydrophiles et hydrophobes et l'agitateur non raclant du mélangeur coaxial sont similaires à ceux décrits aux exemples 1 et 2. La géométrie de l'agitateur raclant est un double ruban hélicoïdal. La hauteur du ruban est de 254 mm avec un pas de 152 mm et une largeur de 25,4 mm. Le rapport entre le diamètre du ruban hélicoïdal et la cuve est de 0,98. Le diamètre de la cuve est de 254 mm.

295 g d'un mélange tensioactif/eau contenant 29,5 % massique en tensioactif est introduit dans la cuve dont la paroi a été préchauffée à 85°C pendant environ 5 minutes avant de débuter l'incorporation du bitume. Grâce à une pompe à engrenages qui relie la cuve d'émulsification et une cuve de stockage du bitume, le bitume est alimenté dans le bas de la cuve d'émulsion. Le débit de bitume est de 22 g/s et l'alimentation de la phase dispersée est arrêtée après 180 secondes. La température du bitume injecté est de 98°C. Durant l'incorporation du bitume, la vitesse de l'ancre est augmentée de façon croissante de 15 tours/min à 60 tours/min dans le sens horaire. La turbine est utilisée durant l'incorporation du bitume à une vitesse moyenne de 670 tours/min dans le sens antihoraire. L'émulsion concentrée en phase dispersée est mélangée durant 120 secondes en imposant une vitesse de 90 tours/min dans le sens horaire à l'ancre. La turbine est également utilisée durant le mélange de l'émulsion concentrée en phase dispersée à une vitesse moyenne de 670 tours/min dans le sens antihoraire.

De l'eau est ajoutée au contenu de la cuve après 300 secondes depuis le début de l'incorporation du bitume, et ce, durant 50 secondes à un débit moyen de 33,1 g/s. Au moment de l'incorporation de l'eau, la vitesse du ruban hélicoïdal est abaissée à 10 tours/min dans le sens

antihoraire et la vitesse de la turbine est graduellement augmentée jusqu'à 1600 tours/min dans le sens horaire. Ces vitesses respectives des agitateurs sont conservées pendant 240 secondes afin d'obtenir le produit final. Une petite quantité de l'émulsion dite finale est alors prélevée et diluée dans une solution d'eau et de tensioactif Stabiram MS3 commercialisé par CECA. L'émulsion très diluée ainsi obtenue est introduite dans le Mastersizer S (Malvern Instruments) afin de mesurer la granulométrie. La granulométrie obtenue est présentée à la **figure 4**.

Exemple 4 : calibration du diamètre des gouttes de l'émulsion

La **figure 5** représente l'influence de la déformation (proportionnelle au temps de mélange) sur le diamètre médian volumique des gouttes dans un système de mélange coaxial pour deux taux de déformation distincts. Le procédé de fabrication, le système de mélange coaxial et la composition de l'émulsion sont ceux qui sont décrits à l'exemple 1. La courbe en pointillé de la **figure 5** présente le modèle phénoménologique développé pour prédire le diamètre médian volumique en fonction de la déformation pour une composition de l'émulsion à teneur en phase dispersée donnée (pour un mélangeur coaxial). Par conséquent, grâce à une lecture de la **figure 5**, l'homme du métier est en mesure d'adapter le procédé de préparation d'une émulsion selon l'invention, et en particulier d'adapter les paramètres de temps de mélange et de vitesse de rotation des agitateurs, afin de préparer une émulsion dont les gouttelettes présentent un diamètre moyen prédéfini souhaité.

REVENDICATIONS

1. Procédé semi continu de préparation d'une émulsion de gouttelettes d'une phase A dans une phase B, comprenant les étapes suivantes :
   (i) mélange d'une quantité de phase A et d'une quantité de phase B au moyen d'un système de mélange à arbres multiples comprenant au moins un agitateur raclant, de manière à obtenir une dispersion de la phase A dans la phase B avec une concentration volumique de la phase A supérieure à 74 % ;
   (ii) dilution de la dispersion obtenue à l'étape (i) par ajout d'une quantité supplémentaire de phase B, et mélange au moyen dudit système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir une émulsion de gouttelettes d'une phase A dans une phase B.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le système de mélange à arbres multiples comprend en outre au moins un agitateur non raclant.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le diamètre moyen des gouttelettes de l'émulsion est contrôlé par un ajustement de la déformation appliquée lors du mélange de l'étape (i).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le mélange de l'étape (i) est

effectué à un taux de déformation compris entre 5 et 150 s^{-1}.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le système de mélange à arbres multiples est coaxial.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la vitesse de rotation du ou des agitateurs raclants subit une augmentation au cours de l'étape (i).

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le ou les agitateurs raclants sont utilisés à une vitesse périphérique inférieure ou égale à 3 m/s, en particulier inférieure ou égale à 2,5 m/s.

8. Procédé selon l'une des revendications 2 à 7, dans lequel le ou les agitateurs non raclants sont utilisés à une vitesse périphérique inférieure ou égale à 15 m/s, en particulier inférieure ou égale à 12 m/s lors de l'étape (i).

9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, dans lequel les agitateurs raclants et non raclants peuvent tourner en mode corotatif ou contrarotatif.

10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9 dans lequel :

- la vitesse moyenne de rotation du ou des agitateurs raclants est plus petite lors de l'étape (ii) que lors de l'étape (i) ; et
- la vitesse moyenne de rotation du ou des agitateurs non raclants est plus grande lors de l'étape (ii) que lors de l'étape (i).

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel :
- la vitesse de rotation du ou des agitateurs raclants lors de l'étape (ii) est plus de cinq fois inférieure à la vitesse de rotation du ou des agitateurs raclants lors de l'étape (i) ; et
- la vitesse de rotation du ou des agitateurs non raclants lors de l'étape (ii) est plus de deux fois supérieure à la vitesse de rotation du ou des agitateurs non raclants lors de l'étape (i).

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le diamètre moyen des gouttelettes de l'émulsion est inférieur à environ 1 micron.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'émulsion présente une polydispersité inférieure à 0,4, de préférence inférieure à 0,3 et de manière plus particulièrement préférée d'environ 0,2.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel, à l'étape (i), la phase A est ajoutée à la phase B à un débit massique compris

entre 0,01 fois et 3 fois la masse de la phase B par seconde.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel, à l'étape (i), la phase B est ajoutée à la phase A à un débit massique compris entre 0,0001 fois et 0,1 fois la masse de la phase A par seconde.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, dans lequel la phase A est une phase hydrophile et la phase B est une phase hydrophobe ou dans lequel la phase A est une phase hydrophobe et la phase B est une phase hydrophile.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel la phase A est un bitume et la phase B est une solution aqueuse.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel la phase A est une solution aqueuse et la phase B est un bitume.

ABREGE

L'invention concerne un procédé semi continu de préparation d'une émulsion de gouttelettes d'une phase A dans une phase B, comprenant les étapes suivantes :

(i) mélange d'une quantité de phase A et d'une quantité de phase B au moyen d'un système de mélange à arbres multiples comprenant au moins un agitateur raclant, de manière à obtenir une dispersion de la phase A dans la phase B avec une concentration volumique de la phase A supérieure à 74 % ;

(ii) dilution de la dispersion obtenue à l'étape (i) par ajout d'une quantité supplémentaire de phase B, et mélange au moyen dudit système de mélange à arbres multiples, de manière à obtenir une émulsion de gouttelettes d'une phase A dans une phase B.

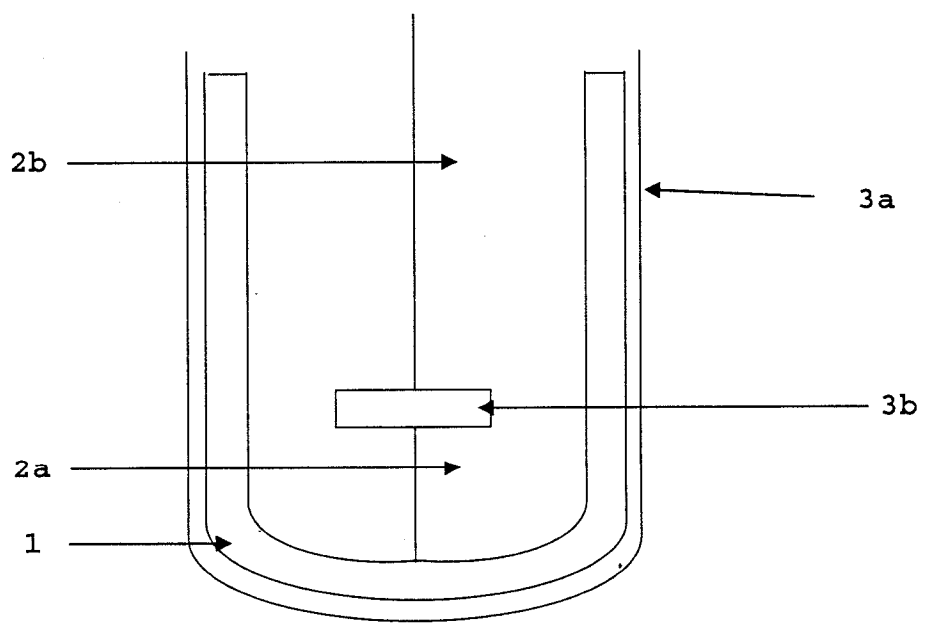


Figure 1A

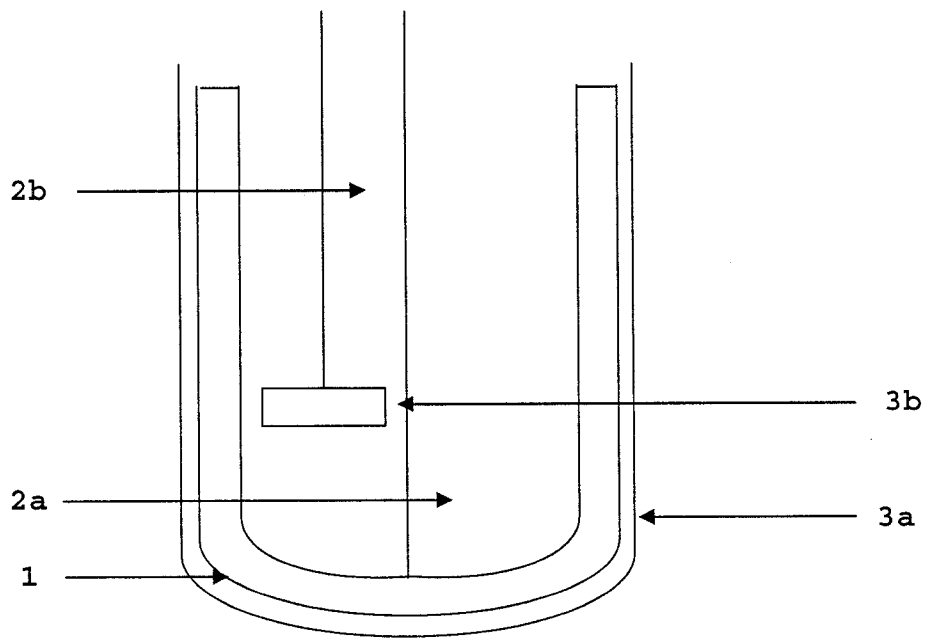


Figure 1B

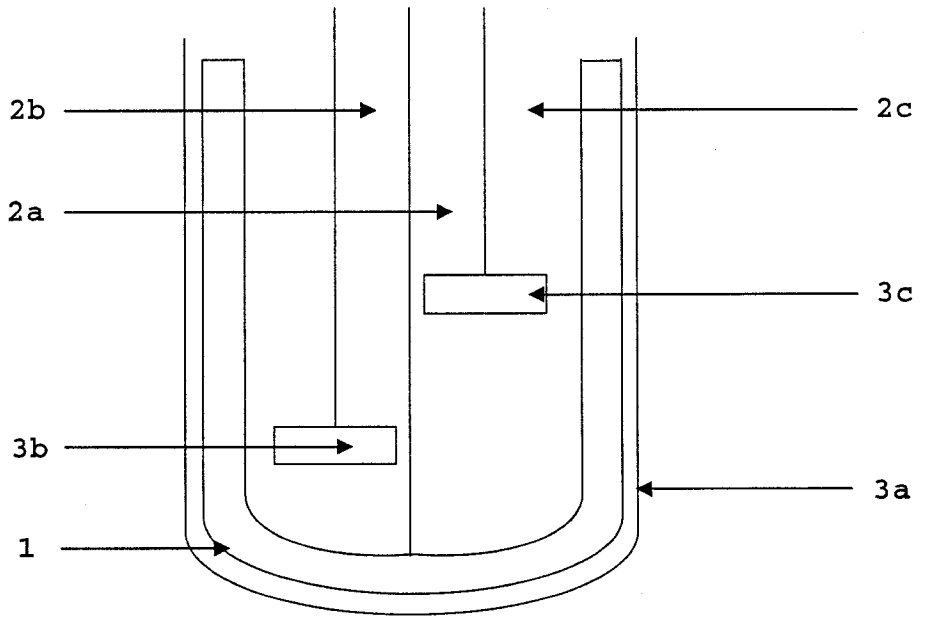


Figure 1C

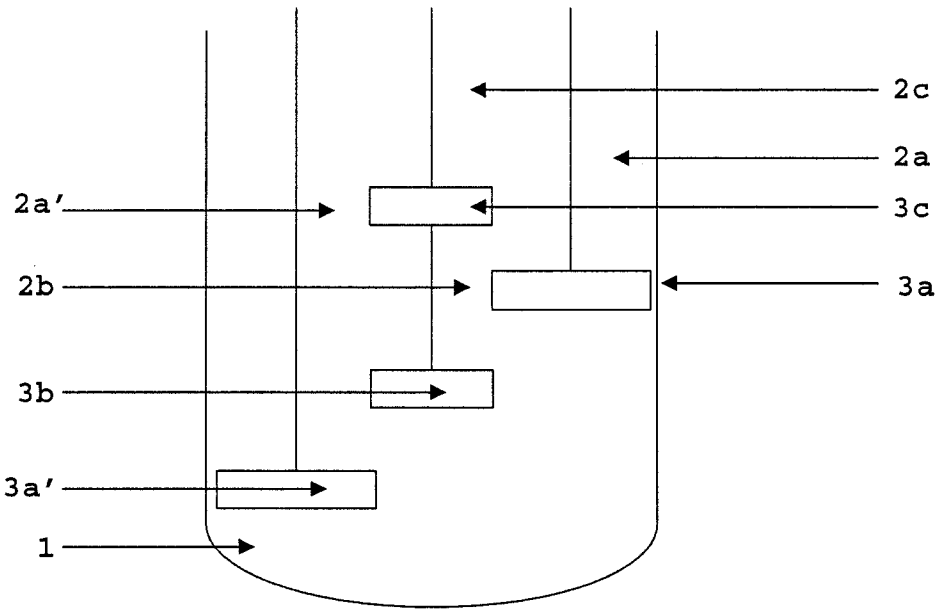


Figure 1D

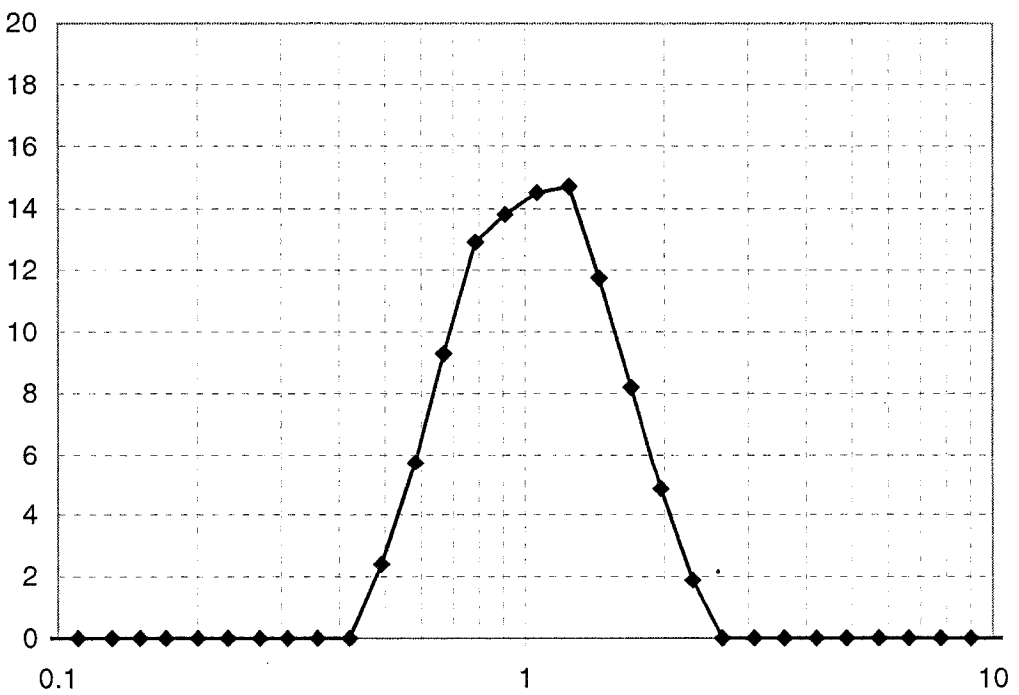


Figure 2

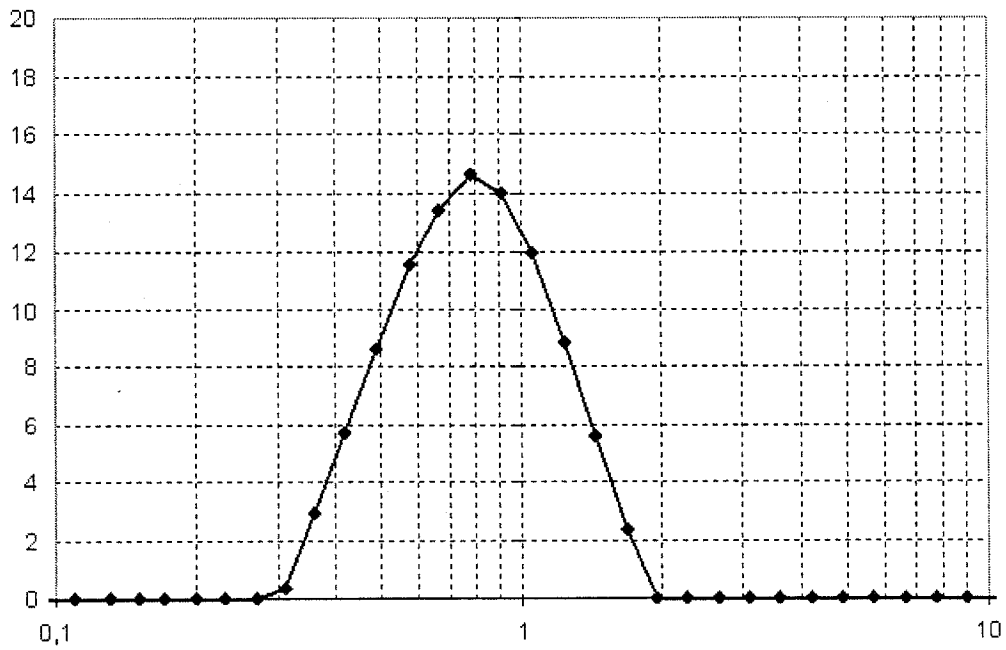


Figure 3

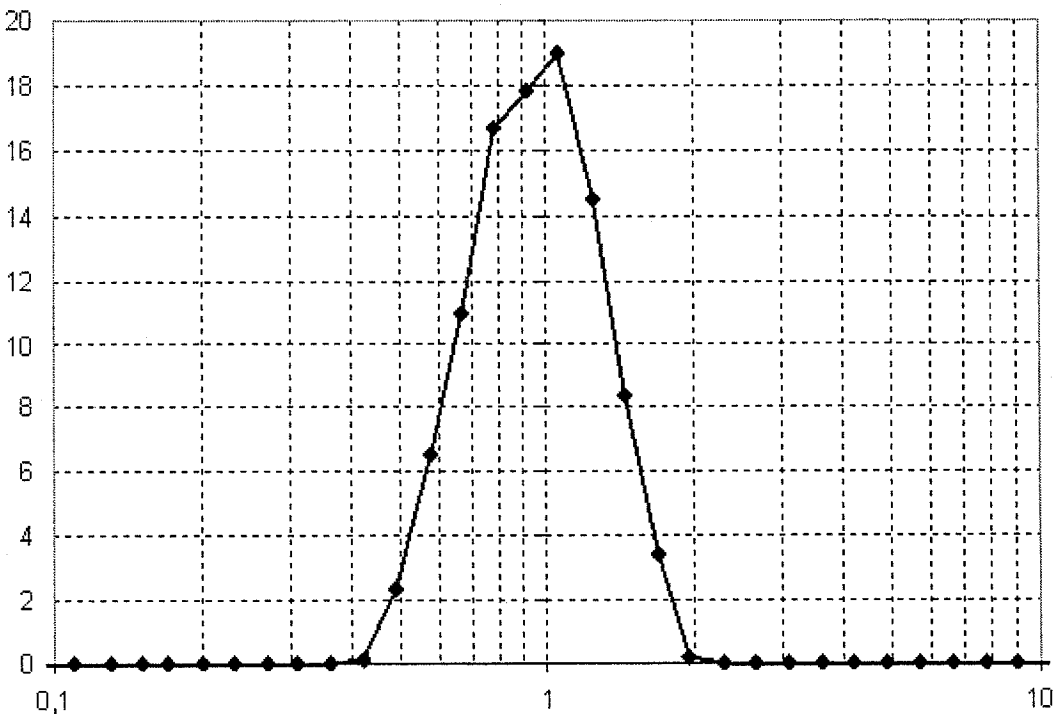


Figure 4

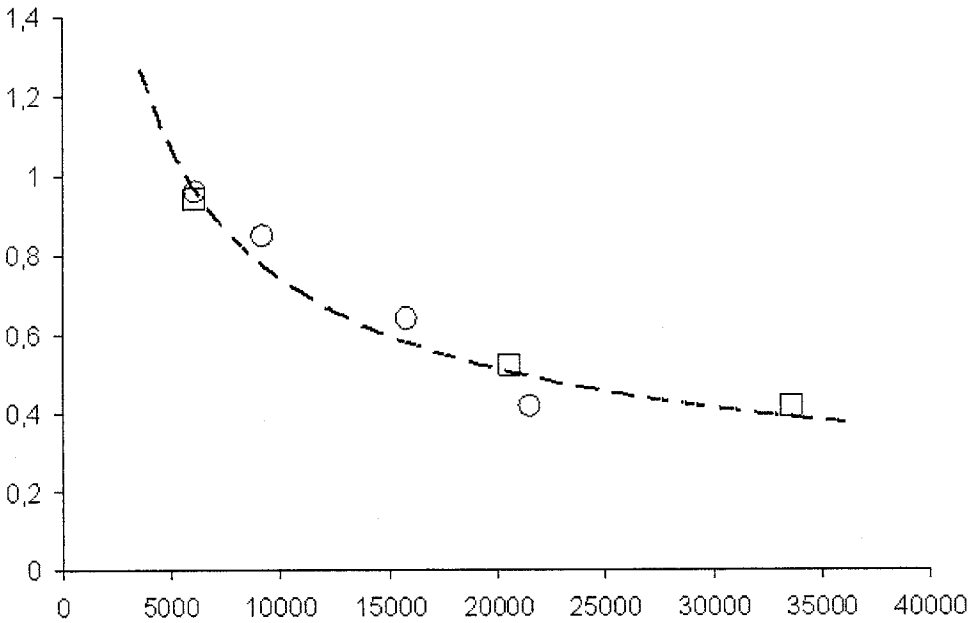

1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
35000
40000

Figure 5

Annexe 3 Méthode d'estimation des éléments du tableau 8.1

Viscosité effective (μ_{eff})

La viscosité effective est évaluée différemment en fonction du banc d'essai. Pour le banc d'essai 1, μ_{eff} est basée sur des mesures expérimentales de la viscosité de l'émulsion finale dans une géométrie Couette. Un plateau newtonien est atteint pour la plage du taux de cisaillement supérieure du rhéomètre. Nous avons alors estimé la viscosité effective à une valeur typique d'un plateau newtonien mesuré. Pour les bancs d'essai 2 et 3, μ_{eff} est respectivement basée sur les mesures de la puissance dissipée de l'agitateur raclant et la perte de charge à travers les mélangeurs statiques. L'estimation de μ_{eff} s'effectue au moyen du K_P pour les bancs d'essai 2 et 3. Le K_P est estimé à 400 pour l'ancre et le ruban hélicoïdal à la suite d'expérimentations avec du sirop de glucose. En prenant une puissance typique obtenue durant l'étape II (200W), une viscosité effective de 30 Pa s est obtenue. Pour les mélangeurs statiques, le K_P est estimé à ceux retrouvés dans la littérature pour les éléments de type SMX et hélicoïdal, soient 1200 et 200.

Nombre de Reynolds

Pour tous les bancs d'essai, Re est estimé avec la viscosité effective. Étant donné que la vitesse en bout de pale du rotor est élevée, Re est estimé avec l'équation (65) pour un entrefer de 1,2mm pour le banc d'essai 1. Quant au banc d'essai 2, Re est estimé avec l'équation (62) en considérant uniquement une vitesse typique de l'agitateur raclant durant l'étape II et son diamètre. Pour les mélangeurs statiques, l'équation (67) a été employée.

Taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$)

Pour le banc d'essai 1, ce paramètre est évalué par l'équation (53). Quant aux bancs d'essai 2 et 3, le taux de cisaillement est estimé par l'approche de Metzner et Otto. Il est donc nécessaire de déterminer le k_s de chacune des géométries. Pour le mélangeur coaxial, k_s est estimé à 35 d'après des mesures expérimentales dans la cuve en utilisant uniquement l'agitateur raclant avec fluide non newtonien. Encore une fois, on considère une vitesse typique de l'étape II pour établir $\dot{\gamma}$. Pour les mélangeurs statiques, k_s est estimé à 40, soit une valeur typique retrouvée dans la littérature pour un SMX. $\dot{\gamma}$ est estimé au moyen de l'équation (58) à environ $800s^{-1}$.

Contrainte de cisaillement (τ)

La contrainte de cisaillement est estimée en multipliant la viscosité effective (μ_{eff}) par le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$).

Temps de séjour (t_R)

Pour les bancs d'essai 1 et 3, t_R est estimé par le rapport entre le volume de dispersion et un débit d'émulsion typique. Pour le mélangeur rotor-stator, le volume de dispersion est évalué à 30mL en considérant le volume à l'intérieur du stator. Quant aux mélangeurs statiques, le volume est estimé par le volume des cellules dans lesquelles les mélangeurs sont insérés.

Annexe 4 Spectroscopie de diffraction laser : principe de fonctionnement du Mastersizer S

Le fonctionnement d'un granolumètre laser s'appuie sur le fait qu'un rayon incident à une gouttelette est diffracté selon un angle qui dépend en partie de la dimension de cette gouttelette. La distribution de taille est évaluée en analysant le spectre de diffraction créé par une population de gouttelettes soumise à un rayon laser. Généralement, plus la longueur d'onde du rayon lumineux est faible, meilleure est la capacité du système à capter la présence de gouttelettes plus petites. Cette technologie de mesure est uniquement exploitable si les indices de réfraction des phases continue et dispersée sont différents.

Un granulomètre intègre également la transformation d'un spectre de diffraction en une distribution de taille. Évidemment, cette étape s'effectue en mettant en oeuvre des modèles de la physique optique. Sur les granulomètres commerciaux, deux approches, respectivement basées sur les modèles optiques de Fraunhofer et de Mie, sont exploitées pour faire ce passage crucial. Il a été clairement démontré que la portée de ces deux modèles théoriques n'est pas équivalente. En effet, le modèle de Fraunhofer considère que le spectre de diffraction provient uniquement de la lumière déviée sur la surface des gouttelettes, c'est-à-dire que la lumière est totalement absorbée par la particule. Cette hypothèse s'avère acceptable lorsque la longueur d'onde du rayon est significativement inférieure aux diamètres des gouttelettes. Ceci se traduit par une

restriction émise par le fabricant du Mastersizer S à l'effet que ce modèle optique s'applique à des gouttelettes dont la taille est inférieure à 10 μm. Cette recommandation s'est avérée exacte pour des émulsions de bitume (Eckmann et al. 2001). À mesure que cette taille diminue, la lumière est non seulement diffractée en surface, mais aussi réfractée en traversant les gouttelettes. Dans ce cas, il faut alors se rabattre sur une résolution exacte des équations de Maxwell pour des formes sphériques, aussi appelée modèle optique de Mie. L'utilisation de cette approche requiert cependant d'inclure les indices de réfraction des phases continues et dispersées ainsi que l'absorbance de la phase dispersée (ou l'indice de réfraction imaginaire). Les indices de réfraction réels et imaginaires typiques de bitumes (utilisés à titre de liant routier) se situent généralement entre 1,54 et 1,64 ainsi que 0,004 et 0,008 (Eckmann et al. 2001). En modifiant ces paramètres optiques de ± 0,05 et ± 0,002, il a été observé que ces variations n'engendraient aucune différence significative sur la distribution donnée par le granulomètre laser (Eckmann et al. 2001). Force est de constater que le modèle de Mie est plus performant que celui de Fraunhofer. L'utilisation répandue de ce dernier au cours des dernières décennies pour la spectroscopie de laser s'explique par la difficulté reliée à la mesure d'angles de diffraction importants ($>10^{o}$) générée par de petites gouttelettes.

En pratique, l'émulsion n'est pas statique dans la cellule de mélange et les gouttelettes ne se retrouvent pas toutes dans le même plan, car la distance entre vitres de la cellule de mélange est largement supérieure à la dimension caractéristique des gouttelettes.

Cette caractéristique géométrique s'avère nécessaire pour minimiser l'interaction que pourrait avoir un entrefer réduit dans la cellule de mélange sur la granulométrie. Pour s'affranchir de ces deux contraintes susceptibles d'affecter le spectre de diffraction, des lentilles de Fourier sont mises à profit. Dans le Mastersizer S, la boucle de circulation décrite au chapitre 7 peut alors être utilisée pour évaluer la distribution de tailles tout en utilisant les modèles optiques décrits ci-dessus pour interpréter le spectre de diffraction. Le Mastersizer S permet deux dispositions d'une lentille de Fourier. Dans la configuration classique, la lentille de Fourier, parallèle à la cellule de mesure, est placée en arrière de celle-ci. En fait, une telle configuration assure que le spectre de diffraction ne dépend pas de la distance entre la lentille de Fourier et le détecteur (il dépend en fait de la distance focale de la lentille de Fourier), mais elle est inadaptée pour mesurer des angles de diffraction très élevés. Ceci s'explique par l'apparition d'aberration dans le spectre. La combinaison du modèle optique de Fraunhofer et de la disposition de « Fourier classique » n'est pas étonnante compte tenu qu'ils sont inapplicables pour mesurer des granulométries comprenant des gouttelettes de petites tailles auxquelles sont associés des angles de diffraction élevés. Pour contourner cette difficulté et mettre en pratique le modèle optique de Mie, la configuration, appelée « Fourier inverse », dans laquelle la lentille de Fourier est placée en avant de la cellule de mélange est exploitée. En plus de permettre une mesure adéquate des angles de diffraction élevée, elle demeure fiable quant à sa capacité à mesurer des gouttelettes en mouvement. Cependant, le spectre dépend de la distance entre la gouttelette et le détecteur. En maintenant une distance entre la cellule de mesure et le détecteur

largement supérieure à celle de l'épaisseur entre les vitres, on s'assure de minimiser l'erreur associée à ce facteur. Néanmoins, cette source de variation augmente lorsque le diamètre des gouttelettes diminue.

Le Mastersizer S permet un assemblage avec ces deux configurations. Dans le cadre de cette thèse, la configuration optique de Fourier inverse ainsi que le modèle de Mie ont été employée systématiquement pour toutes les mesures effectuées avec des indices de réfraction réelle de 1,33 et 1,62 des phases continue et dispersée et un indique de réfraction imaginaire de 0,005 pour le bitume. La source lumineuse est un laser He-Ne d'une longueur d'onde de 633nm. L'appareil est équipé de détecteurs capables de mesurer des angles de diffraction variant entre 0,01° à 135° correspondant à des diamètres de 0,05µm à 900µm. Les détecteurs sont compartimentés de manière à transposer l'intensité de l'énergie à différentes plages de taille de gouttelettes. Le résultat fourni par le Mastersizer S est donc un pourcentage sur chacune de ces plages de taille par rapport au volume total occupé par les gouttelettes. Un détecteur central mesurant la lumière non diffractée permet de mesurer l'obscuration, assurant ainsi que l'interaction entre les gouttelettes permet l'application du modèle de Mie. Le délai étant excessivement court pour effectuer une seule mesure, soit de l'ordre de 10 ms, la circulation en boucle permet de faire plusieurs dizaines de mesures consécutives afin de fournir un résultat adéquat.

Plusieurs paramètres, dont les diamètres moyens, peuvent être extraits du résultat généré par le Mastersizer S. Les diamètres moyens au sens large font référence à deux appellations, médian et moyen, et peuvent être basés sur le volume, la surface, la longueur ou le nombre. Le diamètre médian est la taille séparant la population en deux groupes égaux sur l'une des bases évoquées ci-dessus, tandis que le diamètre moyen se réfère à la définition fondamentale d'une valeur moyenne. Selon cette approche, une distribution de gouttelettes peut s'exprimer selon 8 diamètres moyens (au sens large du terme). Les diamètres médian et moyen volumiques peuvent être estimés directement du résultat fourni par le Mastersizer S. En posant l'hypothèse que les gouttelettes sont sphériques, les 6 autres valeurs caractéristiques s'avèrent faciles à obtenir. D'ailleurs, le Mastersizer S les rend accessibles en quelques secondes après la mesure ainsi qu'une panoplie d'autres paramètres, dont ceux permettant de quantifier la dispersion de la taille des gouttelettes autour du diamètre moyen.