

Titre: Émulsification de pétrole brut lourd à des fins de transport
Title:

Auteur: Charles-Olivier Fournier
Author:

Date: 2007

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Fournier, C.-O. (2007). Émulsification de pétrole brut lourd à des fins de transport [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/8409/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8409/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Philippe A. Tanguy, & Louis Fradette
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉMULSIFICATION DE PÉTROLE BRUT LOURD
À DES FINS DE TRANSPORT

CHARLES-OLIVIER FOURNIER
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

AVRIL 2007



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: 978-0-494-47662-8

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-47662-8

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.

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.

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.

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

Ce mémoire intitulé :

ÉMULSIFICATION DE PÉTROLE BRUT LOURD
À DES FINS DE TRANSPORT

présenté par : FOURNIER Charles-Olivier

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

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

M. CHAOUKI Jamal, Ph.D., président

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

M. FRADETTE Louis, Ph.D., membre et co-directeur de recherche

M. PATIENCE Grégory S., Ph.D., membre

*À Élaine, pour l'inestimable soutien
qu'elle m'a apporté au cours de ce projet.*

*À Diane, Eugénie et Michel,
et aux membres du 3800.*

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Monsieur Philippe Tanguy, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son unité de recherche, la latitude qu'il m'a donnée dans la conduite de mes activités de recherche et le soutien financier qu'il m'a accordé.

J'aimerais aussi remercier mon co-directeur de recherche, Monsieur Louis Fradette, pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de mes travaux, pour sa disponibilité, pour son aide lors de la rédaction et pour les multiples discussions et réflexions qui ont su me faire progresser, tant sur le plan professionnel que personnel.

Je pense bien évidemment à Marlène et Josianne, toujours de bonne humeur et prêtes à me rendre service. Merci de votre patience.

Je suis également extrêmement reconnaissant envers Jean Huard, Carol Painchaud et Gino Robin pour leurs conseils et leur assistance technique tout au long du projet.

J'adresse également mes remerciements au centre CM² du département de génie des matériaux pour avoir mis à ma disposition des appareils de mesure.

Résumé

Le but du travail est d'établir une méthode de fabrication et de destruction d'émulsions huile dans eau stabilisées uniquement par des particules solides en vue de développer un procédé pour transporter le pétrole brut lourd sous forme d'émulsion. Le procédé de transport à pour objectif de réduire la viscosité du pétrole lourd afin d'en permettre le transport par pipeline. Les résultats expérimentaux ont permis de développer une méthode de fabrication d'émulsification de pétrole brut lourd dans de l'eau de procédé, stabilisée uniquement par des particules solides. Des formulations (pétrole brut lourd, eau et poudres) pour la fabrication d'émulsions de pétrole lourd stabilisées par différents types de poudres ont été déterminées. Lors des essais, il a été observé que l'utilisation de poudres polydispersées augmentait l'instabilité des émulsions fabriquées.

D'autre part, la destruction d'émulsions par centrifugation a été réalisée. Il a été trouvé que le temps de centrifugation nécessaire pour la destruction totale des émulsions diminue avec l'augmentation de la force centrifuge et ce, indépendamment de la taille des émulsions ou de la taille des particules utilisées. De plus, la force nécessaire pour détruire la totalité des émulsions en moins de deux minutes a été mesurée expérimentalement pour deux types d'émulsions. Par contre, il a été trouvé que la séparation des poudres du Zuata était impossible pour des forces de centrifugation inférieures à 10 000G.

L'angle de contact des poudres a été déterminé avec la méthode de la montée capillaire. Une nouvelle méthode pour déterminer le rayon effectif a été proposée et utilisée.

Cette méthode est basée sur l'équation de Blake-Kozeny modélisant l'écoulement dans un lit de poudre compact. La confrontation de cette méthode avec la littérature a permis de valider la méthode. L'utilisation de l'équation de Blake-Kozeny pour déterminer le rayon effectif améliore l'utilisation de la montée capillaire pour déterminer les angles de contact, rendant cette méthode plus rapide et plus simple à utiliser.

À travers les essais de fabrication d'émulsions, il est devenu évident que la viscosité de la phase dispersée jouait un rôle sur la stabilité des émulsions. Conséquemment, une étude de l'effet de la phase dispersée sur la fabrication d'émulsion a été effectuée. Pour le système étudié, il a été trouvé qu'il existait une viscosité limite de la phase dispersée au-delà de laquelle la fabrication d'émulsions n'était plus possible. De plus, les résultats ont permis de mettre en évidence un mécanisme de montée capillaire lors de l'adhésion de particules à l'interface eau/huile. Ainsi la viscosité de la phase dispersée amortit cette montée, retardant le mécanisme d'adhésion de la particule à l'interface et affectant le temps de stabilisation de l'émulsion. Des nouveaux paramètres doivent donc être pris en considération pour la fabrication d'émulsion: le temps de fabrication et la viscosité de la phase dispersée.

Abstract

The main objective of this work is to establish a method for fabrication and destruction of oil in water emulsions stabilized solely by solid particule serving as grounds for the development of an emulsified heavy crude oil transport process. The objective of this process transport is to reduce the heavy crude oil viscosity. A method for creating heavy crude oil in water emulsions solely stabilized by solid particles was developed. Furthermore, formulations (heavy crude oil, water and powder) for fabrication of heavy crude oil emulsions stabilized by three different types of powders were found. Also, it was found that a reduction in powder polydispersity increased the emulsions stability. Moreover, destruction of the emulsions was performed by centrifugation. It was showed that centrifugation time for total rupture of emulsions decreased as the centrifugal forces were increased, with no regard to emulsions or particles sizes. Also, the forces needed to break the emulsions within a two minutes time period were measured experimentally. On the other hand, it was found that powder separation from Zuata was impossible for centrifugal forces below 10000G.

Contact angles of powders were determined using the capillary rise method. A new method for capillary effective radius was proposed using the Blake-Kozeny equation describing the flow behaviour in a pack bed column. Confrontation of the method with literature enabled to validate the method.

A study of the effect of the dispersed phase viscosity on solid stabilized emulsions was also performed. For the studied system, it was demonstrated that a dispersed phase

limit viscosity existed, one beyond of which solid stabilized emulsions cannot be created. Moreover, results indicated the presence of capillary rise phenomena in solid particle adhesion at the water/oil interface. The viscosity of the dispersed phase acted as a damping factor for particle anchoring at the o/w interface, thus playing an important role in the emulsification. Hence, new parameters arose for solid stabilized emulsions: the dispersed phase viscosity and the emulsification time.

Tables des matières

DÉDICACE	IV
REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	VIII
TABLES DES MATIÈRES.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
LISTE DES FIGURES	XV
NOMENCLATURE.....	XVII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte et motivation	1
1.1.1 L'avenir du pétrole	1
1.1.2 Transport des pétroles non conventionnels	3
1.2 Objectif du travail	8
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	9
2.1 Qu'est-ce qu'une émulsion	9
2.2 Transport de pétrole brut sous forme d'émulsions.....	10
2.2.1 Transport de pétrole sous forme d'émulsions	10
2.2.2 Fabrication d'émulsions de pétrole brut.....	13
2.3 Émulsions stabilisées par des particules solides	16
2.3.1 Angle de contact à l'interface eau/huile.....	16
2.3.2 Adhésion de particules à l'interface eau/huile	20

2.4	Propriétés des émulsions stabilisées par des particules solides	22
2.4.1	Conditions de fabrication	22
2.4.2	Coalescence limitée.....	27
2.4.3	Stabilité de l'émulsion.....	28
2.5	Préparation des émulsions stabilisées par des particules solides	31
2.5.1	Préparation des émulsions.....	31
2.5.2	Rupture des émulsions	33
2.6	Mouillabilité des particules solides.....	36
2.6.1	Mesures d'angle de contact.....	36
2.6.2	Montée capillaire et équation de Washburn.....	41
2.7	Dispersion en régime turbulent	46
2.8	Bilan et Objectifs spécifiques.....	51
CHAPITRE 3	MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	55
3.1	Montage expérimental.....	55
3.1.1	Mesure d'angles de contact.....	55
3.1.2	Équipement pour étudier l'effet de la viscosité de la phase dispersée ..	57
3.1.3	Fabrication des émulsions	59
3.1.4	Caractérisation des émulsions	60
3.1.5	Destruction des émulsions.....	60
3.2	Stratégie d'expérimentation	61
3.2.1	Montée capillaire.....	61
3.2.2	Étude de l'effet de la viscosité de la phase dispersée sur la fabrication d'émulsions stabilisées par des particules solides.....	63
3.2.3	Fabrication des émulsions	67

3.2.4	Caractérisation des émulsions	69
3.2.5	Destruction des émulsions.....	70
CHAPITRE 4	RÉSULTATS	74
4.1	Présentation de l'article.....	74
4.2	Effect of dispersed phase viscosity on solid-stabilized oil-in-water émulsions.....	76
4.2.1	Abstract	77
4.2.2	Introduction.....	77
4.2.3	Materials and method.....	84
4.2.4	Contact angle method development.....	87
4.2.5	Results and discussion.....	95
4.2.6	Concluding Remarks.....	101
4.2.7	References	104
4.2.8	Tables	106
4.2.9	Figures.....	107
4.3	Complément de l'article.....	117
CHAPITRE 5	FABRICATION D'ÉMULSION DE ZUATA.....	119
5.1	Émulsions avec séparation des poudres	119
5.2	Émulsions sans séparation des poudres.....	125
CHAPITRE 6	DESTRUCTION D'ÉMULSION DE ZUATA.....	127
6.1	Caractérisation de l'émulsion.....	127
6.2	Centrifugation de l'émulsion.....	128
CHAPITRE 7	DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	135

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....139

Liste des tableaux

Tableau 3.1 – Configuration géométrique du système de mélange pour les essais de viscosité.....	58
Tableau 3.2 – Vitesses d’agitation pour les expérimentations de l’effet de la viscosité de la phase dispersée. Le nombre de Reynolds et la densité de puissance correspondants sont aussi indiqués.	66
Table 4.1 – Calculated effective radius and contact angle for distilled water.	106
Table 4.2 – Calculated effective radius and contact angle for acetone.....	106
Table 4.3 – Validation of proposed Washburn-Blake-Kozeny method with obtained and extrapolated values from experiments conducted by Siebold et al. [10].	106
Tableau 4.1 – Mouillabilité des poudres pour l’eau de procédé.	117
Tableau 5.1 – Résultats des essais de fabrication d’émulsions stabilisées par des poudres de fer.....	120
Tableau 5.2 – Résultats des essais de fabrication d’émulsions stabilisées par des poudres d’alumine.....	123
Tableau 5.3 - Résultats des essais de fabrication d’émulsions stabilisées par des poudres de coke de pétrole.....	125
Tableau 5.4 – Distribution de taille utilisée pour la caractérisation des poudres de coke de pétrole.....	126
Tableau 6.1 – Catégorie de taille (diamètre D des émulsions) pour les émulsions de Zuata stabilisées par des poudres de fer ou des poudres d’alumine.....	127
Tableau 6.2 – Force minimale pour obtenir 100% de destruction pour plusieurs tailles d’émulsions stabilisées par des particules d’alumine ou par des particules de fer.	131
Tableau 6.3 – Force nécessaire pour briser 100% des émulsions pour un temps de centrifugation de 2 minutes ou moins.	132

Liste des figures

Figure 1.1 – Catégories de pétrole non conventionnel selon leur viscosité, densité et degré API (Saniere et al., 2004)	2
Figure 1.2 – Section de l’écoulement annulaire pour le transport du brut. À gauche, écoulement lorsque la densité du brut est égale à la densité de l’eau. À droite, écoulement lorsque la densité du brut est inférieure à celle de l’eau : des zones de contact apparaissent avec la paroi, réduisant l’efficacité de lubrification et créant des ondulations à l’interface eau/huile (Bensakhria et al., 2004).	6
Figure 2.1 – Type d’émulsions selon l’angle de contact de la particule (Binks, 2002).	17
Figure 2.2 – Adhésion d’une particule à une gouttelette d’huile dispersée dans de l’eau. La particule pénètre dans l’huile jusqu’à ce qu’elle atteigne l’angle de contact correspondant à sa stabilité (Hey and Kingston, 2006).....	21
Figure 2.3 – Représentation des angles de contact à une interface solide (s), liquide (l) et vapeur (v). a) Une surface mouillable partiellement et hydrophobe ($\theta_e > 90^\circ$). b) Une surface mouillable partiellement et hydrophile ($\theta_e < 90^\circ$) c) une surface parfaitement mouillable ($\theta_e = 0^\circ$) (Holmberg et al., 2002).....	36
Figure 2.4 – Illustration des angles de contact dynamique : l’angle rentrant (θ_a) est l’angle maximum et l’angle sortant (θ_r) est l’angle minimum. La différence entre les deux l’hystérésis de l’angle de contact (Holmberg et al., 2002).	38
Figure 2.5 – Schéma de l’expérience sur la montée capillaire effectuée par Subrahmanyam et al. (Subrahmanyam et al., 1996).	40
Figure 3.1 – Montage expérimental de la montée capillaire.....	56
Figure 3.2 – Système de mélange pour les essais de viscosités.....	58
Figure 3.3 – Système de tamis utilisé pour la caractérisation des émulsions.	60
Figure 3.4 – Émulsion de Zuata 100% brisée sous forme de pâte.	71
Figure 3.5 – Émulsion de Zuata 100% brisée dans une éprouvette.	71
Figure 3.6 – Émulsion de Zuata 100% brisée suite à haute centrifugation.....	72
Figure 3.7 – Émulsions de Zuata dans eau de procédé stabilisées par des poudres d’alumines de (diamètre $> 710\mu\text{m}$).	72

Figure 4.1 – Wetting rates with distilled water.....	107
Figure 4.2 – Wetting rates with acetone.....	108
Figure 4.3 – Wetting rate for iron with acetone compared to the simulated Washburn equation.....	109
Figure 4.4 – Capillary rise for distilled water validating the Washburn equation.	110
Figure 4.5 – Capillary rise for acetone validating the Washburn equation.....	111
Figure 4.6 – Emulsified oil volume % as a function of Reynolds number for different o/w viscosity ratio p.	112
Figure 4.7 – Emulsified volume (%) of oil for o/w emulsions for different o/w viscosity ratios for different Reynolds numbers (agitation time of 10 seconds).....	113
Figure 4.8 – Predicted emulsified oil ratio limit as a function of Reynolds number Re for 10 seconds of mixing.....	114
Figure 4.9 – Emulsified oil volume as a function of mixing energy density E_v for corresponding o/w viscosity ration p.	115
Figure 4.10 – Values of c_E as a function of o/w viscosity ratio.	116
Figure 4.11 – Montée capillaire de l'eau de procédé pour différentes poudres.....	117
Figure 5.1 – Conditions de fabrication en fonction des ratios massiques pour les émulsions stabilisées par des particules de fer.....	121
Figure 5.2 – Émulsions stables de Zuata stabilisées par des particules de fer. Le diamètre des émulsions est supérieur à 1.4 mm.....	122
Figure 5.3 – Émulsions stables de Zuata stabilisées par des particules d'alumine Buehler. Le diamètre des émulsions est supérieur à 0.710 mm.	123
Figure 6.1 – Destruction d'émulsions par centrifugation pour trois tailles d'émulsions stabilisées par des particules de fer.	129
Figure 6.2 – Destruction d'émulsions par centrifugation pour trois tailles d'émulsions stabilisées par des particules d'alumine.	130
Figure 6.3 – Émulsions stabilisées par des particules de fer soumises à 10 000G.	134

Nomenclature

Symbol	Description	Unité
a_0	Rayon initial d'une gouttelette	(m)
b	Rayon d'une particule	(m)
c	Facteur géométrique décrivant un empilement de poudre	(-)
c_0	Constante	($\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-\frac{1}{2}}$)
c_1	Constante	($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}}$)
c_E	Constante	($\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-\frac{1}{2}}$)
C	Constante	(-)
d	Diamètre d'une gouttelette	(m)
d_{\max}	Diamètre maximal d'une gouttelette en milieu turbulent	(m)
D	Diamètre d'un agitateur	(m)
D_{50}	Diamètre moyen	(m)
D_s	Diamètre d'une émulsion stabilisée	(m)
E	Énergie	(J)
g	Accélération gravitationnelle	(N/kg)

h	Hauteur de la montée capillaire	(m)
h_{eq}	Hauteur d'équilibre de la montée capillaire	(m)
HLB_{solide}	Valeur de l'équilibre hydrophile/lipophile pour des émulsions stabilisées par des particules solides	(-)
K	Turtuosité	(-)
L	Hauteur de capillaire trempée dans un liquide	(m)
L_0	Longueur d'un tube	(m)
m	Masse	(kg)
m_p	Masse de poudre	(kg)
N	Vitesse d'agitation	(rps)
N_p	Nombre de puissance	(-)
p	Rapport entre la viscosité de la phase dispersée et de la phase continue	(-)
p^*	Constante fonction du degré de recouvrement de l'interface par des particules	(-)
p_c	Rapport limite entre la viscosité de la phase dispersée et de la phase continue	(-)
ΔP	Défini de pression	(Pa)

P_c^{\max}	Pression capillaire maximale	(Pa)
r	Rayon effectif du capillaire	(m)
R	Rayon d'une émulsion	(m)
R_C	Rayon d'un capillaire	(m)
R_D	Rayon dynamique moyen des pores	(m)
R_H	Rayon hydraulique	(m)
R_S	Rayon statique moyen des pores	(m)
R_V	Rayon d'un cylindre représentant un volume de vide	(m)
Re	Nombre de Reynolds	(-)
Re_λ	Nombre de Reynolds des tourbillons de turbulence	(-)
Re_g	Nombre de Reynolds d'une gouttelette	(-)
s_f	Recouvrement de surface	(m ² /kg)
t	Temps	(s)
v	Vitesse	(m/s)
v_λ	Vitesse caractéristique des tourbillons de turbulence	(m/s)
v_0	Vitesse superficielle	(m/s)

$\langle v \rangle$	Vitesse moyenne	(m/s)
V	Vitesse	(m/s)
V_d	Volume total de la phase dispersée	(m ³)
$V_{o/w}$	Volume d'huile émulsifiée	(m ³)
x	Rapport entre le rayon d'une particule et le rayon initial d'une gouttelette	(-)

Lettres grecques:

Symbol	Description	Unité
γ_c	Tension de surface liquide-vapeur critique	(J/m ²)
γ_{LV}, γ_L	Tension de surface liquide-vapeur	(J/m ²)
γ_{SL}	Tension de surface solide-liquide	(J/m ²)
γ_{SV}	Tension de surface solide-vapeur	(J/m ²)
ε	Densité de puissance	(J/m ³)
ε_b	Porosité d'un lit de poudre	(-)
ε_{eff}	Porosité effective	(-)

ε_p	Porosité d'une particule	(-)
ε_v	Porosité totale	(-)
η, μ	Viscosité	(Pa·s)
λ	Taille caractéristique des tourbillons de turbulence	(m)
λ_0	Taille limite (micro-échelle) des tourbillons de turbulence	(m)
μ_c	Viscosité de la phase dispersée	(Pa·s)
μ_d	Viscosité du fluide de la phase dispersée (gouttelette)	(Pa·s)
θ	Angle de contact	(°)
θ_{eq}	Angle de contact à l'équilibre	(°)
ρ	Densité	(kg/m ³)
ρ_c	Densité du fluide de la phase continue	(kg/m ³)
ρ_i	Densité du fluide de l'émulsion	(kg/m ³)
ρ_g	Densité d'une gouttelette	(kg/m ³)
σ	Tension interfaciale	(J/m ²)

Chapitre 1 Introduction

1.1 *Contexte et motivation*

1.1.1 L'avenir du pétrole

La demande énergétique mondiale est en forte croissance depuis des années. L'augmentation de la population, l'expansion fulgurante des économies chinoise et indienne ainsi que l'amélioration du niveau de vie expliquent la forte pression sur la demande en pétrole. Jumelées à ce phénomène, les réserves de pétrole dit conventionnel tirent à leurs fins. Ainsi, l'exploitation des pétroles non conventionnels, tels que les bitumes et les pétroles bruts lourds, se présente comme une solution future très intéressante pour l'exploitation pétrolière. Les réserves de pétrole non conventionnel sont énormes, pratiquement égales aux réserves de pétrole conventionnel, doublant ainsi les ressources disponibles de pétrole (Saniere et al., 2004). Malgré ce fait, les pétroles bruts non conventionnels ne représentent qu'une faible part de marché et ce, principalement dû au fait qu'elles ne sont qu'exploitées que depuis peu et à leur coût d'exploitation plus élevé.

Les pétroles non conventionnels ont subi des altérations provenant d'oxydation bactérienne. Leurs compositions chimiques diffèrent des pétroles conventionnels : déficit en composés légers, excès en asphaltènes et forte teneur en métaux lourds ainsi qu'en hétéroéléments. Ceci leur confère donc une plus grande viscosité et une plus grande densité, ce qui implique des défis techniques importants, tant au niveau de

l'exploitation que du transport. Il est possible de classer les pétroles non conventionnels en trois catégories selon leur degré API : les pétroles bruts lourds, les pétroles bruts extra lourds et les bitumes.

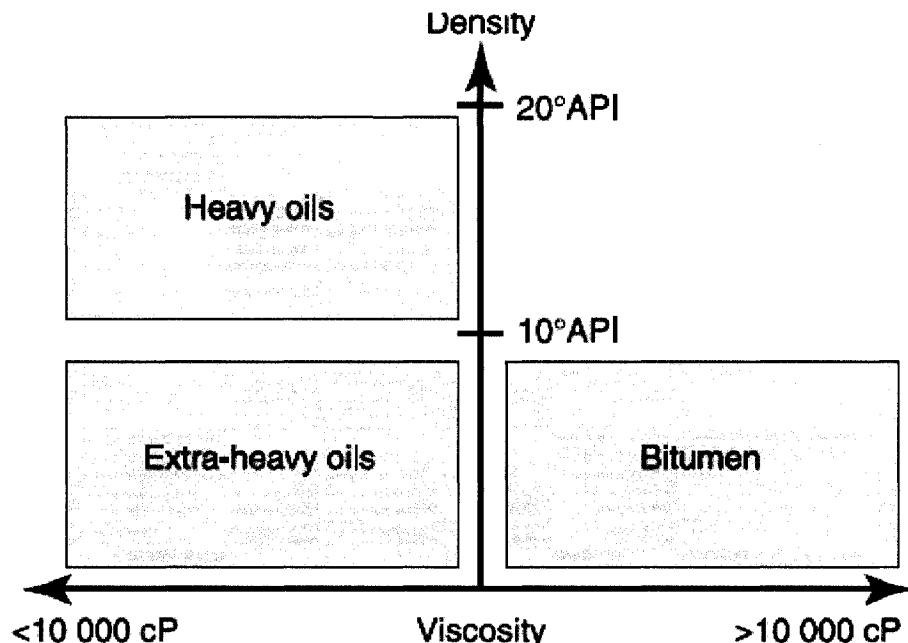


Figure 1.1 – Catégories de pétrole non conventionnel selon leur viscosité, densité et degré API (Saniere et al., 2004).

Environ 87% des réserves de pétrole non conventionnel sont situées dans trois pays : au Canada (principalement dans les sables bitumineux), au Venezuela (principalement des réserves de pétrole brut lourd) et en Russie (principalement des réserves de pétrole brut extra-lourd). Par contre, le Canada et le Venezuela se trouvent en tête de liste en termes d'exploitation commerciale.

L'impact environnemental de l'exploitation des pétroles non conventionnels représente un enjeu important. L'exploitation des huiles lourdes et extra lourdes produit environ de 4 à 6 fois plus d'émissions de CO₂ que l'exploitation des pétroles conventionnels. De plus, l'exploitation des huiles lourdes et extra lourdes consomme plus d'énergie et nécessite une plus grande quantité d'eau.

1.1.2 Transport des pétroles non conventionnels

Tel que mentionné, les pétroles non conventionnels possèdent une viscosité élevée. Par conséquent, leur transport par pipeline représente un défi technique d'envergure. Des solutions pour réduire la viscosité du pétrole brut, sans trop modifier ses propriétés, doivent être envisagées. Cinq solutions sont possibles pour réduire la viscosité du pétrole (Saniere et al., 2004) : le chauffage du pipeline, la dilution, les émulsions huiles dans eau, l'écoulement annulaire et la valorisation partielle du brut. Chaque solution présente ses avantages et ses inconvénients techniques, et surtout, requiert des investissements différents.

La viscosité des bruts diminue rapidement avec l'accroissement de la température. Le chauffage du brut est donc une méthode pour favoriser l'écoulement du pétrole en réduisant sa viscosité. Un exemple connu d'un pipeline chauffé est celui d'Alyeska en Alaska. Ce pipeline d'environ 1 280 km est chauffé à une température de 50°C. Cependant, cette solution n'est pas sans contraintes techniques. D'abord, il existe des contraintes de conception : expansion des sections du pipeline, nombre important de stations de pompage et de chauffage, isolation du pipeline et pertes de chaleur, etc.

Ensuite, des problèmes d'opération s'en suivent : plus grande corrosion des tuyaux du pipeline due à une augmentation de température, changement des structures colloïdales dans le brut qui modifie les propriétés rhéologiques, entretien supplémentaire des infrastructures de chauffage, etc. D'ailleurs, cette solution pourrait augmenter la production de CO₂ liée à l'exploitation étant donné la production supplémentaire d'énergie pour chauffer le pipeline. Bien sûr, les quantités de CO₂ émises varient selon les méthodes utilisées pour chauffer le pipeline.

Une alternative au chauffage est la dilution du brut. Cette méthode consiste à mélanger le brut lourd avec un autre hydrocarbure plus léger, tel le naphte, le kéroène ou le brut léger. Cette méthode donne des résultats impressionnantes mais possède un désavantage important : la réduction du volume de brut pompé. Pour obtenir une viscosité acceptable pour le transport par pipeline, un mélange de 30% de diluant et de 70% de brut doit être réalisé. Cette méthode réduit donc les capacités de production, à moins d'augmenter les dimensions des pipelines, ce qui n'est pas nécessairement économique. De plus, une fois arrivé à destination, une séparation est nécessaire entre le brut et le diluant, ce qui entraîne des coûts supplémentaires, non seulement en infrastructures, mais aussi en énergie. En effet, la séparation thermique est la technique la plus souvent utilisée dans ce cas, engendrant des coûts énergétiques non négligeables. Cette méthode a comme avantage le recyclage du diluant utilisé. Cependant, dans la majorité des cas, le diluant est ramené par pipeline à contre-courant vers le site d'exploitation, ce qui a pour conséquence de ralentir le transport de brut. D'autres solutions

envisageables pour le recyclage du diluant sont le transport par camion ou la construction d'un deuxième pipeline dédiée au transport du diluant.

Une méthode alternative à la séparation est la valorisation sur le marché du brut dilué. Le prix varie selon la valeur marchande du diluant utilisé. Par exemple, cette solution est utilisée au Canada où un bitume dilué est produit et vendu. Dans tous les cas, la dilution du brut dépend grandement de la disponibilité et du coût des diluants utilisés. Étant donné que ces diluants sont des hydrocarbures, des questions de fiabilité économique à long terme peuvent être soulevées au sujet de cette solution.

Une troisième méthode pour réduire la viscosité est de valoriser partiellement le brut en augmentant son degré API. Pour ce, la composition chimique du brut est modifiée afin de réduire sa viscosité. Des procédés d'hydro-traitement traditionnels de raffineries sont alors utilisés. De plus, de récents travaux sur le rôle des asphaltènes dans la composition des bruts (Speight, 2004) ont ouvert la possibilité de combiner les hydro-traitements à des procédés pour retirer les asphaltènes, ce qui a amélioré grandement cette méthode (Saniere et al., 2004).

Une autre méthode de transport est l'écoulement annulaire. Contrairement aux autres, cette méthode ne réduit pas la viscosité du brut mais réduit plutôt la friction dans le pipeline. La perte de charge de l'écoulement est ainsi réduite. L'écoulement est lubrifié grâce à un film d'eau qui enrobe le brut transporté : le brut forme donc le cœur de l'écoulement et l'eau (lubrifiant) se retrouve en périphérie. Ainsi, la charge nécessaire pour l'écoulement est comparable à celle nécessaire à pomper uniquement

de l'eau. Pour lubrifier les parois, la fraction d'eau requise dans le pipeline est d'environ 10% à 30%. Les essais expérimentaux ont démontré qu'il était possible d'avoir une réduction de 90% de perte de charge par rapport à un écoulement non lubrifié (Bensakhria et al., 2004).

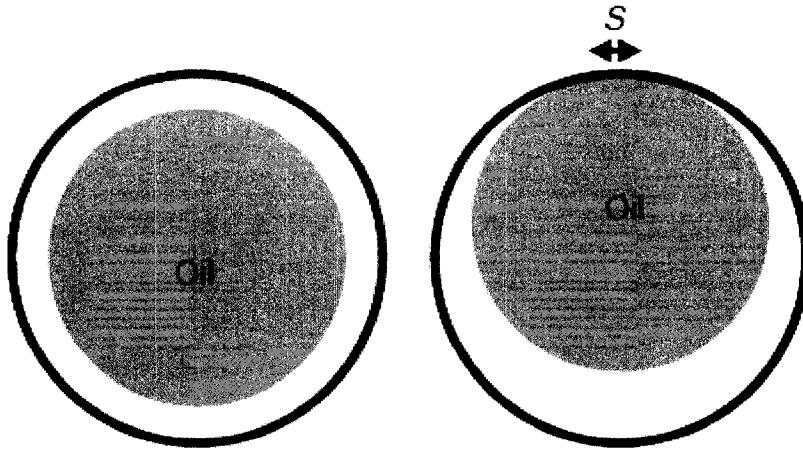


Figure 1.2 – Section de l'écoulement annulaire pour le transport du brut. À gauche, écoulement lorsque la densité du brut est égale à la densité de l'eau. À droite, écoulement lorsque la densité du brut est inférieure à celle de l'eau : des zones de contact apparaissent avec la paroi, réduisant l'efficacité de lubrification et créant des ondulations à l'interface eau/huile (Bensakhria et al., 2004).

Cette technique devient plus avantageuse lorsque le pétrole est lourd : plus la densité du brut se rapproche de celle de l'eau, moins il va avoir tendance à se frotter sur le haut de la paroi par flottaison, réduisant ainsi l'efficacité de la lubrification. D'autre part, le contact avec la paroi formera des ondulations à l'interface eau/pétrole, pouvant déstabiliser l'écoulement et créer une émulsion non désirée d'eau dans le brut. Cette méthode ne requiert pas l'ajout d'additifs chimiques et ne nécessite pas une grande quantité d'eau. En revanche, elle comporte de sérieux problèmes lors du démarrage et

de l'arrêt de l'écoulement. Sans compter que le pompage de l'écoulement est relativement complexe car le brut et l'eau doivent être pressurisés et injectés séparément. Ainsi, les inconvénients opérationnels outrepassent les avantages, plus particulièrement pour un pipeline couvrant de grandes distances et nécessitant plusieurs stations de pompage.

Finalement, il est possible de transporter le brut sous forme d'émulsions. Cette méthode consiste à disperser le brut sous forme de gouttelettes afin de le transporter dans de l'eau. L'écoulement dans le pipeline devient donc de l'eau et des gouttelettes de pétrole, réduisant ainsi la viscosité. Puisque les gouttelettes ne sont pas stables de nature, un agent stabilisateur doit être ajouté. Deux choix sont offerts : l'ajout d'agents chimiques (surfactants) ou l'ajout de poudres qui viennent se loger à l'interface eau/pétrole. Pour une émulsion stabilisée par un surfactant, la fraction de brut dans le pipeline sera d'environ 70% pour 30% d'eau et la viscosité de l'écoulement sera d'environ 50 à 200 celle de l'eau. Cette méthode est déjà utilisée au Venezuela sous le nom d'ORIMULSION®. Cependant, pour récupérer le brut émulsifié, il faut détruire l'émulsion, ce qui complexifie le processus étant donné la grande stabilité des émulsions stabilisées par des surfactants. Dans le cas de l'ORIMULSION®, un procédé de destruction d'émulsion n'a pas été développé : les émulsions de pétrole sont vendues comme carburant. L'étude des émulsions stabilisées par des particules est relativement nouvelle et peu de recherches ont été réalisées au sujet du transport de pétrole avec ce type d'émulsions. Étant donné que ces émulsions sont créées par un enrobage de particules autour d'une gouttelette de brut, elles permettent d'éviter le

contact entre le brut et les parois du pipeline. En conséquence, le transport par émulsions stabilisées par des particules solides pourrait s'avérer une solution attrayante : réduction de la viscosité de l'écoulement comparable à celle de l'eau, réduction de la friction, facilité de pompage, possibilité de séparation simple et absence d'additifs chimiques.

1.2 Objectif du travail

L'objectif de ce travail est d'établir une méthode de fabrication et de destruction d'émulsions huile dans eau stabilisées uniquement par des particules solides en vue de développer un procédé pour transporter le pétrole brut lourd sous forme d'émulsion. Dans ce travail, le pétrole à transporter est le Zuata provenant du Venezuela. Le travail consiste à démontrer la faisabilité de fabriquer des émulsions d'huile lourde (Zuata) dans l'eau (eau de procédé) à l'aide de particules solides et, ensuite, détruire ces émulsions afin de récupérer l'huile.

Chapitre 2 Revue de la littérature

2.1 *Qu'est-ce qu'une émulsion*

Une émulsion provient d'un mélange de deux liquides non miscibles (une phase huile et une phase eau). À l'état naturel, ces deux liquides forment deux phases distinctes. Sous l'effet de l'agitation, un des deux liquides se retrouve dispersé (phase dispersée) dans l'autre (phase continue). Ainsi, il est possible de disperser l'huile dans l'eau, formant ainsi des gouttelettes d'huile qui, une fois stabilisées, formeront des émulsions huile dans eau. À l'inverse, il est possible disperser de l'eau dans l'huile, formant ainsi des gouttelettes d'eau qui, une fois elles aussi stabilisées, formeront des émulsions eau dans huile.

La stabilisation des émulsions est essentiellement due à des phénomènes interfaciaux. Une fois dispersée, une gouttelette possède une tension de surface qui correspond à l'énergie requise pour maintenir la surface qu'elle possède en équilibre, en externe pour maintenir la ‘forme’ de la goutte intacte. Plus la tension de surface est faible, plus la surface requise pour maintenir l'énergie correspondant à la forme de la gouttelette sera faible. Ainsi, une gouttelette ayant une faible tension de surface aura tendance à être stable sous cette forme. À l'inverse, si la tension de surface est grande, la gouttelette cherchera donc à augmenter sa surface pour atteindre l'équilibre énergétique : elle n'aura d'autre choix que de s'allier avec une autre gouttelette, se fusionnant ainsi pour devenir une gouttelette plus grosse. Ce mécanisme représente la coalescence des

gouttelettes. Par le biais de la coalescence, ultimement, la totalité des gouttelettes se trouveront fusionnées et les deux phases mélangées se sépareront.

Pour créer une émulsion, il faut donc réduire la tension de surface des gouttelettes dispersées. L'approche traditionnelle des émulsions est d'ajouter un surfactant, une molécule de savon, qui vient s'attacher à la surface des gouttelettes, et par un phénomène physico-chimique vient réduire la tension de surface. Le sujet des émulsions stabilisées par des surfactants est amplement couvert dans la littérature, un bon ouvrage de référence est l'*Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology* (Dekker, 2001).

Dans le cas des émulsions stabilisées par des solides, des particules sont utilisées pour le rôle de surfactant. Cependant, ce n'est pas un abaissement de tension de surface qui vient stabiliser l'éмуision, mais bien une ‘coquille’ de particules qui enveloppe la gouttelette. Cette coquille de particule empêche ainsi les gouttelettes de coalescer. La stabilisation est donc d'ordre mécanique (empêchement stérique) plutôt que d'ordre chimique.

2.2 Transport de pétrole brut sous forme d'émulsions

2.2.1 Transport de pétrole sous forme d'émulsions

Les pétroles bruts, plus particulièrement les pétroles lourds, contiennent des grandes quantités d'asphaltènes qui sont des émulsifiants naturels. Les asphaltènes auront

tendance à former des émulsions indésirables d'eau dans huile dans le pétrole brut. Ces émulsions se forment tout au long des procédés pétroliers : forage, production, transport et raffinage. Les huiles brutes contiennent aussi d'autres tensioactifs : des résines, des acides gras, des acides naphténiques, des cristaux de cires, etc. Cependant aucun des ces tensioactifs peut produire une émulsion stable. Par contre, ces tensioactifs peuvent affecter la stabilité des émulsions créées. Toutefois, le facteur le plus significatif sur la stabilité est sans contredit le pH de l'eau (Langevin et al., 2004).

D'autre part, des particules sont aussi présentes dans le brut : silice, argiles, oxydes de fer, etc. Ces particules hydrophiles peuvent devenir hydrophobes au contact du brut et favoriser la création d'émulsions stables d'eau dans l'huile. Ainsi, les émulsions faites d'asphaltènes et de particules peuvent être très stables, ce qui rend la récupération d'huiles difficiles (Kokal, 2005).

La rhéologie de l'émulsion est bien sûr un paramètre important pour le transport par pipeline. La viscosité des émulsions varie selon plusieurs paramètres, les principaux étant la fraction d'huile émulsifiée dans la phase continue et la granulométrie des émulsions (Langevin et al., 2004). Un volume maximal de 70% de phases dispersées (pétrole brut) devrait être utilisé pour le transport par émulsions. Au-delà de cette valeur, la viscosité de l'émulsion dans le pipeline devient trop grande.

Des aspects pratiques relatifs au transport de pétrole brut par émulsion sont soulignés par Rimmer (Rimmer et al., 1992). La plupart des pipelines et des infrastructures de transport actuelles sont conçus pour le transport de pétrole léger et différents problèmes

peuvent survenir lors de transport de brut lourd par émulsions : le froid (gel), la corrosion et l'instabilité (durée de vie) des émulsions. Le problème du gel dans le pipeline peut être résolu en ajoutant de l'éthylène glycol à l'eau, permettant ainsi le transport des émulsions dans l'eau dans des conditions de froid extrêmes. Selon Rimmer, la corrosion du pipeline n'est pas un problème non plus car lors de leur passage dans le pipeline, les émulsions laissent une mince couche de pétrole (25 µm) sur les parois du tube, créant ainsi une couche protectrice. D'ailleurs, Rimmer souligne que le transport par émulsions ne devrait pas provoquer plus de corrosion que le passage de pétrole léger contenant de l'eau salée. La durée de vie des émulsions doit être telle que l'émulsion doit rester stable durant tout le trajet du transport dans le pipeline. Une bonne formulation d'émulsion permet de résoudre le problème. En réalité, ce sont plutôt les pompes ou les valves du pipeline qui risquent de déstabiliser les émulsions. C'est dans ces endroits où l'on retrouve les plus grands cisaillements. Salager recommande l'utilisation de pompes à vis pour tenter d'éviter le problème (Salager et al., 2001).

L'arrêt du pompage entraîne des difficultés d'exploitation. Il favorise le crémage, la sédimentation et voire même, après un certain temps, la destruction de l'émulsion dans le pipeline. Pour redémarrer la circulation, il faut typiquement une surpression de 200% pour une émulsion non brisée et d'environ 700% pour une émulsion brisée (Rimmer et al., 1992).

2.2.2 Fabrication d'émulsions de pétrole brut

Le transport de pétrole brut par émulsion nécessite la réalisation d'une émulsion huile dans eau. Langevin (Langevin et al., 2004) propose deux façons de réaliser une émulsion huile dans eau avec du pétrole brut. La première est d'ajouter un surfactant, naturel ou synthétique qui possède une valeur de HLB élevée. La méthode HLB (*Hydrophilic/Lipophilic Balance*) est une méthode qui a été développée pour permettre de trier les surfactants (Brochette, 1999). Cette méthode est basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés de mélanges des tensioactifs. La méthode HLB permet de choisir le surfactant adéquat pour un mélange sans avoir recours à une lourde démarche empirique. Pour une formulation de mélange, il existe une valeur HLB maximale qui impose une stabilité maximale de l'émulsion issue de ce mélange. En général, pour des émulsions pétrolières, des émulsifiants non ioniques sont utilisés car ils ne sont pas affectés par la salinité de l'eau de procédé. De plus, ils sont relativement peu coûteux et ne produisent pas de résidus organiques non désirables. La seconde façon est d'activer les surfactants naturels faisant partie de la composition de l'huile brute lourde. Par exemple, il est possible d'ajouter une base forte pour rendre les acides gras et les asphaltènes du brut plus hydrophiles.

Un procédé d'émulsification de brut lourd a été élaboré par Yaghi et Al-Bemani (Yaghi and Al-Bemani, 2002). Les émulsions sont fabriquées à l'aide d'eau de robinet, de kérósène ou de pétrole léger, d'un surfactant non ionique (Emulgen 120) et de pétrole

brut lourd. Pour fabriquer l'émulsion, le surfactant est d'abord dissous dans l'eau. Ensuite, du kérosène (ou pétrole léger) est introduit dans l'eau contenant le surfactant. Le mélange eau/surfactant/kérosène (pétrole léger) est ensuite introduit dans du pétrole brut préalablement chauffé à 85°C et ensuite mélangé. Chauffer initialement le brut réduit sa viscosité et facilite sa manipulation. Les résultats ont démontré que pour avoir une viscosité optimale pour le transport, un volume de 70% (à 30°C) de brut devrait être émulsifié dans l'eau (Yaghi and Al-Bemani, 2002). Cette viscosité est du même ordre que celle obtenue par dilution de 25-30% de pétrole léger ou par chauffage du brut à une température de 50°C.

Le procédé ORIMULSION® est un procédé développé par la société vénézuélienne PDVSA qui permet d'obtenir des émulsions de bitume (30% eau et 70% bitume). L'objectif du procédé est la fabrication d'émulsions stables qui sont vendues comme de combustible. Ce procédé ORIMULSION® est détaillé dans l'*Encyclopedic Handbook on Emulsion Technology* (Dekker, 2001).

Plusieurs brevets portant sur le sujet du transport du pétrole brut par émulsion ont été déposés. Le plus pertinent traitant d'émulsions stabilisées par des particules solides est le brevet WO03057793/CA2470440 (Bragg, 2003). Ce brevet propose la préparation d'une émulsion huile dans eau stabilisée par des particules solides spécifiquement pour l'extraction et le transport de pétrole. Il mentionne que les particules doivent être hydrophiles, et peuvent être un mélange d'argiles exfoliées, de silices et de solides carbonés. Le pH doit être entre 7.5 et 10, ce qui nécessite l'ajout d'une base (NaOH,

KOH, etc.) à raison de 0.0005% à 5% du poids de l'eau. Pour le transport par pipeline, la méthode de préparation consiste à mélanger le pétrole à l'eau dans un mélangeur statique, un mélangeur à pales ou un homogénéisateur selon une vitesse et une durée propres à chaque type de brut. La taille des émulsions obtenues varie entre 1 et 200 microns. L'émulsion peut être brisée par l'ajout d'un acide, et asséchée par des méthodes conventionnelles (coalescence électrostatique ou hydrocyclone par exemple).

Un impératif après le transport est d'être capable de briser les émulsions afin de pouvoir récupérer le pétrole brut transporté. Outre une viscosité la plus faible possible, les propriétés des émulsions transportées doivent être telles qu'elles permettront donc une destruction efficace après le transport, tout en ayant une grande stabilité dans des conditions dynamiques pour éviter les blocages lors d'arrêts du pipeline. Une combinaison de plusieurs techniques peut être nécessaire pour la destruction d'émulsions et la récupération de l'huile : augmentation de la température, ajout de démulsifiant dans le système, ajouts de solvants, ajouts de sels, modification du pH, utilisation d'un champ électrique, etc. En fait la destruction des émulsions peut s'avérer un procédé fort complexe.

Une méthode proposée (Langevin et al., 2004) pour briser les émulsions est un procédé combinant l'utilisation du NH₄OH et le chauffage de l'émulsion. Il faut d'abord d'utiliser du NH₄OH comme émulsifiant. Ensuite, il faut chauffer l'émulsion pour faire évaporer le NH₄OH et récupérer le brut transporté. Cependant, la destruction de ce type d'émulsion ne se fait pas facilement. Les émulsions sont généralement très

stables, en partie grâce aux asphaltènes et aux molécules présentes dans l'huile. De plus, l'inversion catastrophique (l'eau s'émulsifie dans l'huile) devient très difficile à éviter. Sans compter que la séparation de l'huile et de l'eau peut être problématique et ce, étant donné les densités très similaires entre les deux phases. Finalement, Yan et Masliyah proposent une méthode pour briser une émulsion huile dans eau par l'ajout progressif d'huile tout en agitant le système (Yan and Masliyah, 1996). Cependant, les émulsions étudiées étaient des émulsions faites avec une huile minérale (Bayol-35) et des particules d'argiles faites à partir de Kaolinite, d'asphaltènes extraites de sables bitumineux et d'heptol. Il serait intéressant de tester ce procédé avec des émulsions de pétrole.

2.3 Émulsions stabilisées par des particules solides

2.3.1 Angle de contact à l'interface eau/huile

Tel que mentionné, les émulsions stabilisées par des particules solides sont créées grâce à des particules solides, souvent colloïdales, qui viennent se loger à l'interface eau/huile, prévenant ainsi la coalescence. Tout comme les émulsions stabilisées par des surfactants, deux types d'émulsions sont possibles : huile dans eau et eau dans huile. Dans ce cas, le paramètre dictant le comportement des émulsions sera la mouillabilité de la poudre. Cette propriété est caractérisée par l'angle de contact θ que fera la particule avec l'interface eau/huile (Binks, 2002). Pour une particule

hydrophile, l'angle de contact sera $\theta < 90^\circ$ et favorisera des émulsions huile dans eau, tandis que pour des particules hydrophobes, l'angle de contact sera $\theta > 90^\circ$ et favorisera des émulsions eau dans huile. Une poudre ayant un angle de contact $\theta \approx 90^\circ$ pourra favoriser les deux types d'émulsions.

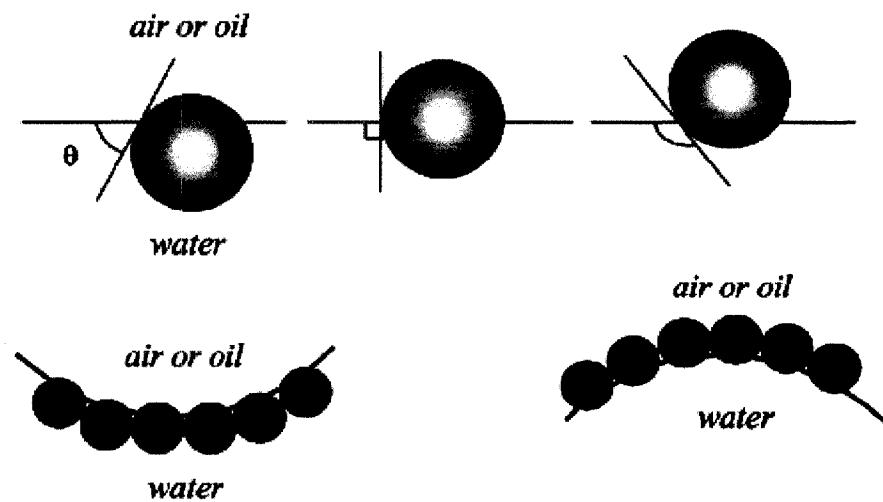


Figure 2.1 – Type d'émulsions selon l'angle de contact de la particule (Binks, 2002).

Ainsi, des particules hydrophiles auront tendance à déformer l'interface eau/huile de sorte que les gouttelettes d'huile se retrouveront ‘entourées’ de particules et, à l'inverse, des particules hydrophobes auront tendance à déformer l'interface eau/huile de sorte que les gouttelettes d'eau seront ‘entourées’ de particules.

D'autre part, l'énergie E requise pour déloger une particule de rayon b de l'interface eau/huile est définie par (Binks, 2002) :

$$E = \pi b^2 \sigma (1 \pm \cos(\theta))^2 \quad (2.1)$$

où σ est la tension interfaciale entre l'eau et l'huile, le signe plus s'applique lorsque la particule est délogée dans l'huile et le signe négatif s'applique lorsque la particule est délogée dans l'eau. L'équation (2.1) indique donc que l'énergie nécessaire pour déloger la particule sera maximum pour $\theta = 90^\circ$. Ainsi, une particule ayant un angle de contact $\theta = 90^\circ$ aura une énergie d'adhésion à l'interface maximale. De plus, si la particule est très hydrophile ($\theta \approx 0^\circ$), elle aura tendance à vouloir toujours rester dans l'eau et à ne jamais aller se loger à l'interface eau/huile ($E \approx 0$). Il en est de même pour une particule très hydrophobe ($\theta \approx 180^\circ$) qui aura une préférence à toujours rester dans l'huile.

D'autre part, les travaux de Kaptay (Kaptay, 2006) au sujet de la stabilité maximale des émulsions stabilisées par des particules solides ont démontré qu'il était possible qu'une particule hydrophobe stabilise une émulsion eau dans huile. L'analyse de Kaptay est fondée sur l'équation (2.1) et sur la pression capillaire maximale P_c^{\max} dans une émulsion de rayon R définie tel que :

$$P_c^{\max} = p^* \frac{2\sigma}{R} \quad (2.2)$$

où p^* est une valeur positive fonction du degré de recouvrement de l'interface par les particules, de l'angle de contact et de l'empilement des particules à l'interface. Ce modèle considère que l'émulsion sera stable uniquement si la pression capillaire maximum est positive et qu'en plus, cette pression est plus forte que la somme des autres pressions environnantes (ex : gravité) qui tentent de comprimer l'émulsion. En se basant sur cette hypothèse et en faisant l'analyse des valeurs de p^* pour des scénarios d'empilement différents, Kaptay a démontré que, pour une adhésion de particules à l'interface sous forme d'une couche unique, des émulsions huile dans eau étaient possibles uniquement si $15^\circ < \theta < 90^\circ$ et que des émulsions eau dans huile étaient possibles uniquement si $90^\circ < \theta < 165^\circ$. De plus, si l'adhésion des particules à l'interface se fait sous forme d'une couche double, une émulsion huile dans eau stable pouvait être créée pour $15^\circ < \theta < 129.3^\circ$ et une émulsion eau dans huile créée pour $50.7^\circ < \theta < 165^\circ$. Pour les deux types d'empilements, l'angle de contact optimum donnant une stabilité maximale pour les émulsions huile dans eau est situé dans l'intervalle $70^\circ < \theta < 86^\circ$ et dans le cas des émulsions eau dans huile, l'angle de contact est dans l'intervalle $94^\circ < \theta < 110^\circ$. Ainsi, une poudre ayant un angle de contact inclus dans l'intervalle de stabilité maximale devra être choisie pour la conception d'un procédé utilisant des émulsions stabilisées par des particules solides.

D'autre part, Kruglyakov et Nushtayeva (Kruglyakov and Nushtayeva, 2004) proposent un équivalent à la méthode HLB pour le choix des poudres. Cette méthode utilise les angles de contact et est basée sur le quotient du travail de mouillage de la poudre à

l'interface par rapport à son transfert à partir de sa phase d'équilibre vers le milieu continu :

$$HLB_{solide} = \left(\frac{1 + \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta)} \right)^2 \quad (2.3)$$

Cette méthode permet de tenir compte des hystérosis dans les angles de contact. Ces variations peuvent causer de graves instabilités dans les émulsions. D'ailleurs, les auteurs ont étudiés la stabilité des émulsions en fonction de HLB_{solide} et de la pression capillaire des émulsions.

Finalement, il est possible de faire varier la mouillabilité des poudres par des traitements chimiques en surface. Par exemple, il est possible de faire varier les propriétés des poudres de silice en faisant varier le rapport entre les groupes silanol et siloxane en surface (Binks and Clint, 2002).

2.3.2 Adhésion de particules à l'interface eau/huile

Un modèle décrivant l'adhésion d'une particule solide à une gouttelette a été élaboré par Hey et Kingston (Hey and Kingston, 2006). Basé sur l'équation (2.1), ce modèle définit la stabilité maximale de la particule à l'interface comme étant l'angle de contact correspondant à l'énergie maximale nécessaire pour déplacer la particule dans le milieu où elle préfère être mouillée. Pour une interface plane, cet angle correspond à $\theta = 90^\circ$.

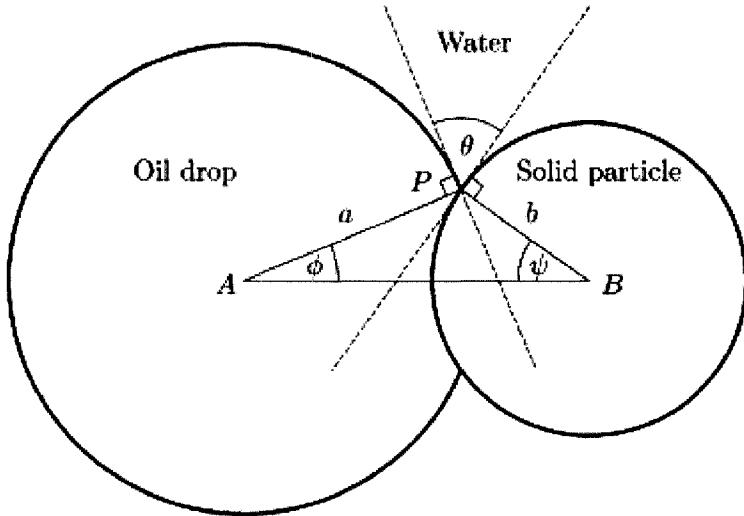


Figure 2.2 – Adhésion d'une particule à une gouttelette d'huile dispersée dans de l'eau. La particule pénètre dans l'huile jusqu'à ce qu'elle atteigne l'angle de contact correspondant à sa stabilité (Hey and Kingston, 2006).

Au début, une particule de rayon b entre en contact avec une gouttelette de rayon initial a_0 . Dictée par sa mouillabilité, au contact de la gouttelette, la particule pénètre dans l'huile jusqu'à ce qu'elle atteigne l'angle de contact correspondant à une stabilité énergétique (énergie d'interface à l'équilibre). Ainsi, à un angle de contact donné correspond une distance de ‘pénétration’ dans la gouttelette. et plus la particule va pénétrer à l’intérieur de la gouttelette, plus le volume de celle-ci va augmenter et donc, plus son rayon va augmenter. L’angle de contact correspondant à la stabilité maximale est donc lié à la taille de la particule et à la taille de la gouttelette :

$$\cos(\theta) = \frac{(1 - (1 + x^3)^{2/3})}{x^2} \quad (2.4)$$

où $x = b/a_0$. Dans le cas limite où $x \ll 1$, l'équation (2.4) devient :

$$\theta = (90 + 120x/\pi)^\circ \quad (2.5)$$

Ce qui donne l'angle de stabilité maximal pour l'adhésion de la particule à l'interface.

Le problème des émulsions stabilisées par des particules solides se résume donc à être capable d'aller déposer une particule sur une gouttelette, pour que celle-ci pénètre dans la gouttelette de sorte qu'elle atteigne un angle de contact avec l'interface lui permettant d'adhérer de façon stable à l'interface.

2.4 Propriétés des émulsions stabilisées par des particules solides

2.4.1 Conditions de fabrication

Il est possible de fabriquer des émulsions dans un système sous certaines conditions. Mis à part la mouillabilité de la poudre, d'autres facteurs peuvent affecter la fabrication et la stabilité des émulsions. Ces conditions peuvent se résumer ainsi: poudre partiellement mouillée par l'eau et par l'huile, phase dans laquelle les poudres sont dispersées, tailles des particules et interactions entre particules (Arditty et al., 2003) .

Les particules doivent être partiellement mouillables par l'eau et par l'huile pour avoir une stabilisation de l'émulsion efficace. Tel que mentionné précédemment, ceci est caractérisé par une particule ayant un angle de contact avoisinant $\theta \approx 90^\circ$ (caractérisant une faible hydrophilie/hydrophobie). De plus, Horozov et al. (Horozov et al., 2006) ont démontré que le taux d'adhésion de particules lors de la formation d'une mono couche à une interface eau/octane (eau/huile) était le plus élevé pour des particules ayant des angles de contact d'environ $\theta \approx 90^\circ$ et que ce taux était fortement réduit pour des particules ayant de faibles ou de fortes hydrophobicités. Ainsi, l'adhésion des particules à l'interface eau/huile se fera plus rapidement pour une poudre partiellement mouillable par les deux phases.

La phase continue de l'émulsion est celle dans laquelle la particule est préalablement mouillée et dispersée. Ainsi, une émulsion huile dans eau sera préférablement créée si les poudres sont dispersées dans l'eau et, vice-versa, une émulsion eau dans huile sera préférablement créée si les poudres sont dispersées dans l'huile. Ceci, bien entendu, si la mouillabilité permet de disperser les poudres dans le milieu choisi. Par ailleurs, la fraction d'eau dans l'huile joue aussi un rôle important étant donné le phénomène d'inversion catastrophique. En effet, ce phénomène très connu par lequel une émulsion s'inverse (une émulsion huile dans eau devient eau dans huile et vice-versa) est aussi observé dans les émulsions stabilisées par des particules solides. Tout comme les émulsions stabilisées par des surfactants, l'inversion de phase se produit lorsqu'on augmente le volume de la phase dispersée. Les travaux de Aveyard et al. (Aveyard et al., 2003) ont démontré qu'il était possible d'obtenir des émulsions stables (durée de

vie de plus de 3 ans) par inversion de phase. De plus, les propriétés de l'inversion catastrophique dépendent aussi de l'état initial du système, c'est-à-dire de la phase dans laquelle les poudres ont été dispersées. Ainsi, pour un même système, le volume de phase dispersée critique pour l'inversion de phase sera différent si la poudre est préalablement dispersée dans l'eau ou dans l'huile. Par exemple, pour des émulsions d'eau et de toluène, l'inversion de phase se fait pour une fraction volumique d'eau équivalente à 0.35 si les particules sont dispersées dans l'eau et pour une fraction volumique d'eau de 0.60 si les particules sont dispersées dans l'huile (Aveyard et al., 2003). L'inversion de phase se produira donc à des fractions volumiques de phase dispersée différentes pour des émulsions huile dans eau et eau dans huile. L'inversion de phase des émulsions stabilisées par des particules présente la surprenante possibilité de faire les deux types d'émulsions avec une même eau, huile et poudres. Ceci ouvre donc la porte à d'éventuelles applications industrielles.

La taille des particules doit être considérablement plus faible que la taille des émulsions. Ceci est logique, étant donné que les particules doivent couvrir la phase dispersée et adhérer à la surface par une légère pénétration. La taille des émulsions créées augmente avec la taille des particules utilisées (Binks and Whitby, 2005). Plus la taille des particules est petite, plus les émulsions auront tendance à être stables. Ceci est logique car, pour une même concentration de poudres, il y aura plus de particules dispersées pour une granulométrie plus faible et donc, plus de poudre disponible pour couvrir la surface de la phase dispersée.

Les interactions entre les particules doivent être faibles : des particules ayant tendance à fortement floculer entre elles ont tendance à faire des émulsions moins stables. Les interactions entre les particules proviennent de la différence entre les forces de London-van der Waals (attractives) et les forces coulombiennes (répulsives) des particules (Wypych, 2000). Ces forces sont d'autant plus grandes que les particules se rapprochent. Le bilan entre ces forces indique si les particules seront attirées l'une vers l'autre ou si elles seront repoussées. Il est possible d'avoir un ‘contrôle’ sur les interactions en modifiant l’environnement dans lequel les particules sont situées : soit par cisaillement (mélange) de l’environnement des particules pour vaincre la barrière de répulsion ou en variant la concentration d’ions dans l’environnement des particules pour stimuler les forces d’attractions (Wypych, 2000). Sous l’effet des interactions, les particules peuvent s’agglomérer ou former des floculats (flocculation). Subséquemment, la flocculation des particules réduit la quantité de particules disponibles pour couvrir la surface des gouttelettes. De plus, une bonne dispersion des particules est essentielle pour permettre d’avoir une forte probabilité de rencontre entre les particules et les gouttelettes. La stabilité des émulsions huile dans eau est très dépendante de la salinité de l’eau et il existe un intervalle de salinité correspondant à une stabilité maximale (Aveyard et al., 2003). Il est possible de stabiliser temporairement les émulsions en contrôlant le pH et la salinité (ajout d’électrolyte) de la phase continue : ceci affecte les charges et la flocculation des particules (Binks and Whitby, 2005). De plus l’addition de solvants dans la phase continue peut changer la

polarité des particules et, du coup, améliorer leur capacité à stabiliser l'émulsion (Binks and Whitby, 2005).

Par ailleurs, la polarité de l'huile utilisée lors d'émulsions huile dans eau peut aussi favoriser la formation d'émulsions. Par exemple, l'ajout de solvant polaire dans l'huile peut changer la mouillabilité des particules situées à l'interface eau/huile, favorisant ainsi la création d'émulsions (Binks and Whitby, 2005). Une huile non polaire favorise la formation d'émulsions eau dans huile et une huile polaire favorise la formation d'huile dans eau (Binks and Clint, 2002). De même, les particules ayant une mouillabilité partielle aux deux liquides ($\theta \approx 90^\circ$) seront plus sensibles à l'effet de la polarité de l'huile (Binks and Whitby, 2003). Par exemple, des particules de silice sont plus hydrophobes à des interfaces eau/'huiles polaires' qu'à des interfaces eau/'huiles non polaires'. Ainsi, il peut s'avérer difficile de fabriquer des émulsions 'huile polaire' dans eau avec des particules de silice (Binks and Whitby, 2003). Il peut donc s'avérer difficile de stabiliser des émulsions huile dans eau avec des huiles polaires et des particules ayant une mouillabilité 'intermédiaire'.

Binks et Whitby ont trouvé que l'addition de surfactants cationiques améliore aussi la stabilité de l'émulsion et ce, fort probablement à cause de l'adsorption des molécules de surfactant à l'interface liquide-liquide et solide-liquide (Binks and Whitby, 2005).

En résumé, les deux critères importants pour la fabrication d'émulsions stabilisées par des particules solides sont : la mouillabilité partielle de la particule aux deux phases et des interactions faibles entre les particules (Binks and Whitby, 2005). Ces deux

propriétés offrent l'avantage qu'elles peuvent être modifiées avec des traitements chimiques de surface, ouvrant donc la porte à plusieurs développements industriels.

2.4.2 Coalescence limitée

La concentration initiale de particules joue aussi un rôle prépondérant sur la stabilité de l'émulsion. En effet, la quantité de poudre présente doit être suffisamment élevée (concentration limite) pour pouvoir recouvrir assez de surface de la phase dispersée pour en prévenir la coalescence. Lorsque les conditions de mélange sont les mêmes, l'augmentation de la concentration de poudre couvrant la phase dispersée va réduire la taille des émulsions créées et ce, jusqu'à une concentration limite (Aveyard et al., 2003). Au-delà de la concentration limite, l'excès de particules ne contribue plus à stabiliser l'émulsion car la couverture de surface maximale requise pour avoir une émulsion stable a été atteinte. Cependant, l'augmentation de la concentration de particules dans la phase continue augmente la probabilité de collision entre la phase dispersée et la particule, ce qui favorise la création d'émulsion.

D'autre part, si la concentration de poudre dans le système est inférieure à la concentration limite, il y aura début de coalescence. Cependant, les poudres dans le système iront se loger quand même à l'interface. Au fur et à mesure que la coalescence progresse, la gouttelette atteindra éventuellement une surface pour laquelle la quantité de poudre située à l'interface sera suffisante pour la stabiliser. La coalescence sera donc arrêtée et il y aurait création d'une émulsion stable. C'est le phénomène de la coalescence limitée. Il est donc possible de fabriquer des émulsions même si la

quantité de poudre présente dans le système ne permet pas de stabiliser toute la phase dispersée présente dans le système.

Pour une émulsion monodisperse, il existe une relation entre la taille des émulsions et la quantité de poudre utilisée (Arditty et al., 2003) :

$$\frac{1}{D_s} = \frac{s_f m_p}{6V_d} \quad (2.6)$$

où D_s est le diamètre de l'émulsion, m_p la masse de poudre dans le système, V_d le volume de la phase dispersée et s_f le recouvrement de surface des poudres utilisées. Il est possible d'utiliser cette équation pour prédire le volume d'huile émulsifiée, si l'on connaît la taille des émulsions, le taux de recouvrement et la masse de poudre à l'interface. Le diamètre des gouttelettes peut aussi être prédit par les conditions de mélange (rupture en milieu laminaire, rupture en milieu turbulent, etc.). De plus, il a été démontré par Arditty et al. que s_f augmente avec l'intensité d'agitation, laissant croire que l'intensité d'agitation pouvait favoriser l'adhésion des particules à l'interface eau/huile.

2.4.3 Stabilité de l'émulsion

Une fois formée, il existe certains mécanismes qui rendent l'émulsion instable. La connaissance de ces phénomènes permet d'améliorer la fabrication ou d'en permettre la

destruction. Les principaux mécanismes sont le crémage ou sédimentation, le mûrissement d’Ostwald et la coalescence.

Le crémage est la montée à la surface des émulsions et la sédimentation correspond au phénomène inverse. La vitesse V de crémage/sédimentation dans un fluide de densité ρ et de viscosité η est donnée par :

$$V = \frac{2R^2(\rho_i - \rho)g}{9\eta} \quad (2.7)$$

où R est le rayon de l’émulsion, ρ_i la densité du fluide de l’émulsion et g la gravité.

Si $\rho_i > \rho$, l’émulsion crème et si $\rho_i < \rho$ l’émulsion sédimente. Plus il y a crémage/sédimentation, plus la fraction volumique de la phase dispersée (émulsion) se concentre. Si cette fraction atteint localement 60%, les émulsions se déforment, perdant ainsi leur forme sphérique pour devenir polyédriques (Langevin et al., 2004). Avec le temps, ces déformations entraînent la rupture de l’émulsion. Cependant, si les émulsions ont une taille faible (rayon inférieur au μm), elles ne sont pas sujettes au crémage ou à la sédimentation. La gravité n’a plus d’effet sur ces émulsions.

Le mûrissement d’Ostwald est un phénomène qui dépend de la granulométrie des gouttelettes et de la pression de Laplace. Lorsque deux gouttelettes de tailles différentes se rapprochent, il survient un transfert de molécules entre les gouttelettes dû à la différence de pression de Laplace. Ce transfert s’effectue de la plus petite taille

vers la plus grande et, finalement, les deux gouttelettes se retrouvent ‘fusionnées’ étant donné le transfert de matière. Cependant, ce phénomène est négligeable si la taille des émulsions est supérieure à 1 μm ou si la phase continue et la phase disperse sont très immiscibles (Arditty et al., 2003). Sous ces conditions, le phénomène n'affectera pas la stabilité des émulsions. Ainsi, la rupture des émulsions sera contrôlée uniquement par la coalescence.

Le mécanisme de coalescence a comme origine la formation d'un trou à l'interface entre deux gouttelettes. Si le trou atteint une grandeur critique, il s'agrandit et les gouttelettes se déforment sous l'effet de la tension interfaciale. Il s'ensuit donc que les deux gouttelettes se fusionnent donnant ainsi naissance à une nouvelle gouttelette possédant une surface inférieure aux deux autres. La coalescence peut être spontanée ou induite, soit par compression ou par cisaillement des émulsions. Dans les émulsions stabilisées par des particules solides, le taux de coalescence diminue avec la taille des émulsions (Langevin et al., 2004). De plus, puisque les particules restent à l'interface eau/huile, la coalescence peut être arrêtée si le taux de recouvrement des particules est tel que l'émulsion en coalescence devient stable. C'est d'ailleurs le phénomène de la coalescence limitée.

2.5 Préparation des émulsions stabilisées par des particules solides

2.5.1 Préparation des émulsions

Plusieurs procédés de préparation d'émulsions stabilisées par des particules peuvent être trouvés dans la littérature.

Une méthode proposée est d'utiliser une combinaison de particules et de surfactant pour fabriquer des émulsions. Des émulsions d'huile (hexane) dans eau ont été préparées par Giermanska-Kahn et al. (Giermanska-Kahn et al., 2002) en utilisant soit des particules de latex (160 nm) ou des particules de silice (40 nm). La procédure était la suivante : une émulsion d'hexane dans eau a d'abord été stabilisée par un surfactant (dodecylbenzene sulfonate de sodium) dilué dans l'eau. Le système contenait une fraction massique de 75% d'hexane dispersé dans une solution d'eau et de surfactant. Cette solution d'eau et de surfactant contenait une fraction massique de surfactant égale à 30%. L'émulsion a ensuite été cisaillée dans un mélangeur Couette (vitesse de cisaillement de $13\ 000\ s^{-1}$) afin d'obtenir une émulsion uniforme. Ensuite, les émulsions ont été introduites dans un milieu (eau) contenant des particules solides et le surfactant a été progressivement enlevé (sur une période de 10 jours) du milieu par dialyse. Les émulsions ainsi créées sont stables (plusieurs mois) et peuvent contenir une fraction d'huile allant jusqu'à 90% du volume (Giermanska-Kahn et al., 2002). Fait important à relever, l'eau utilisée est une eau ultra pure, l'huile utilisée est un hexane pur ($>99\%$ n-hexane) et les particules utilisées ont été lavées et leur mouillabilité a été contrôlée.

Un autre procédé de fabrication d'émulsion huile dans eau a été élaboré par Binks et Whitby (Binks and Whitby, 2005). Les poudres ont été préalablement dispersées dans l'eau où le pH et les concentrations d'électrolytes ont été contrôlés. Les émulsions ont été préparées en ajoutant des petits volumes d'huile tout en cisaillant l'eau avec un mélangeur de type Ultra-Turrax (homogénéisateur) tournant à 13 000 rpm pendant 2 minutes. Des émulsions huile dans eau ont été réalisées avec de l'eau ultra purifiée et avec des huiles peu visqueuses et ultra pures (toluène, heptane, myristate d'isopropyle et méthylmyristate). Des particules de silice ayant des tailles variées (3.5 nm à 101 nm) et de faible polydispersité ont été utilisées.

Ce même procédé a été repris pour fabriquer des émulsions eau dans huile avec des particules de bentonite (Binks et al., 2005) et pour fabriquer des émulsions eau dans un décanol avec des particules de silice hydrophobes (Binks and Whitby, 2003). Les constituants utilisés sont toujours de qualité ultra pure.

Un procédé de fabrication d'émulsion huile dans eau tirant profit de la coalescence limitée a été proposé par Arditty et al. (Arditty et al., 2003). Dans ce procédé, les poudres sont préalablement dispersées dans une petite cuve (de taille variant entre 20 cm³ et 50 cm³) contenant de l'eau ultra pure. Une quantité d'huile (huile silicone pure) est introduite dans la cuve. Le système contient des fractions massiques de 50% d'huile et 50% de solution eau/poudre. Étant donné sa petite taille, la cuve est agitée manuellement en secouant rigoureusement celle-ci. Le cisaillement est suffisant pour permettre d'obtenir des émulsions d'environ 0.1mm à 1mm de diamètre.

D'autre part, Yan et Masliyah (Yan and Masliyah, 1996) ont fabriqué des émulsions huile dans eau en utilisant des argiles à base d'asphaltènes. Les argiles ont d'abord été mises en suspension dans de l'eau pure (obtenue par osmose inverse) et mélangées avec un homogénéisateur pendant 30 minutes à une vitesse de 3 000 rpm. Ensuite, une huile minérale légère a été introduite et mélangée pendant 10 minutes à une vitesse de 3 000 rpm avec le même homogénéisateur que précédemment. La fraction volumique d'huile dans le système était de 0.126.

2.5.2 Rupture des émulsions

Peu de travaux dans la littérature couvrent le sujet de la destruction des émulsions huile dans eau stabilisées par des particules solides et de la séparation de l'eau, de l'huile et des poudres.

Dans les émulsions stabilisées par des particules solides, par définition, les particules qui se logent à l'interface eau/huile rendent l'interface très rigide et empêchent la coalescence (Arditty et al., 2004). Il existe donc une couche interfaciale rigide à l'interface eau/huile. À l'opposé, pour séparer les émulsions, il doit y avoir coalescence. Par conséquent, pour que la coalescence se produise, cette interface rigide doit être déformée. Même si les particules sont très difficiles à déloger de l'interface, elles possèdent de très grandes interactions latérales (Binks, 2002). La seule façon de produire la coalescence des émulsions est donc de déformer les gouttelettes suffisamment pour agrandir leur surface totale (Arditty et al., 2005). Durant cette étape, les particules à l'interface se déplacent latéralement et la déformation crée des

zones de surface ‘non protégées’ par les particules. Il est donc possible de déformer l’interface par compression, soit par centrifugation ou par agitation à de très hauts cisaillements (Arditty et al., 2004). Par exemple, une émulsion d’huile de silicone (Rhodorsil 47) dans eau stabilisée par des particule de 25nm (Klébosol 30R25), possédant un rayon de 1 µm, a été détruite par centrifugation pendant 1h sous une pression d’environ $\sim 10^5$ Pa (Arditty et al., 2004).

Des émulsions d’hexane dans l’eau stabilisée par des particules de latex ont centrifugé pendant 1h sous une force de 16 000G par Giermanska-Kahn et al. (Giermanska-Kahn et al., 2002). Les particules de latex ont pu être séparées des émulsions. Ainsi, l’hexane a monté à la surface et les particules ont sédimenté.

Tel que mentionné, Yan et Masliyah (Yan and Masliyah, 1996) ont brisé des émulsions huile-dans-eau stabilisée par des particules d’argiles avec l’addition d’huile dans le système tout en agitant. Pour la séparation, l’émulsion est préalablement concentrée en diminuant le volume d’eau. Ensuite, l’émulsion est reposée pendant 10 minutes. L’émulsion est ensuite déposée dans une cuve (bécher 600 ml) équipée de quatre chicanes et est mélangée avec un agitateur à pales (40 mm de diamètre) à une vitesse de 300 rpm. Ensuite, de l’huile fraîche est introduite. Dans ce contexte, le terme ‘huile fraîche’ désigne une huile ou un hydrocarbure léger utilisés pour briser l’émulsion. L’huile fraîche peut donc être une huile différente de celle utilisée pour l’émulsion. Lors d’addition d’huile fraîche, il y avait formation de floculats ayant une concentration d’argile supérieure aux émulsions initiales, rendant la tâche de les briser

difficile. Par contre, il a été possible de centrifuger les floculats sous une accélération de 948G, permettant ainsi de récupérer 25% de l'huile comprise dans les floculats. Cependant, les floculats étaient toujours constitués d'émulsions (environ 100 μ m) (Yan and Masliyah, 1996). Aussi, la destruction des émulsions est favorisée si l'on utilise une huile fraîche à base de solvant, car les argiles se désadsorbent plus de l'interface eau/huile.

Une autre méthode utilisée pour briser les émulsions est l'utilisation d'un champ magnétique. Pour ce faire les émulsions doivent être stabilisées par des particules magnétisables. Par exemple, des émulsions décane dans eau stabilisées par des particules paramagnétiques (carbonyle de fer) ont été brisées complètement sous l'effet d'un champ magnétique de 128.9 kA/m de (Melle et al., 2005). Dans ce cas, l'émulsion était préparée avec une fraction massique d'huile de 50%, une fraction massique de poudre de 2% et avec de l'eau ultra pure (eau Milli-Q). La taille des particules de la poudre variait entre 200 et 4000 nm, donnant une distribution de gouttelettes variant entre 400 et 1300 μ m. Les résultats ont montré que l'effet du champ magnétique pour briser les émulsions était indépendant de la taille des gouttelettes. Bien entendu, la force appliquée sur les particules est proportionnelle au gradient du champ, et non au champ.

2.6 Mouillabilité des particules solides

2.6.1 Mesures d'angle de contact

Tel que mentionné, l'angle de contact de la particule utilisée pour les émulsions est le paramètre ayant le plus d'influence sur les émulsions stabilisées par des particules solides. Par conséquent, la mesure de cet angle relève d'une grande importance.

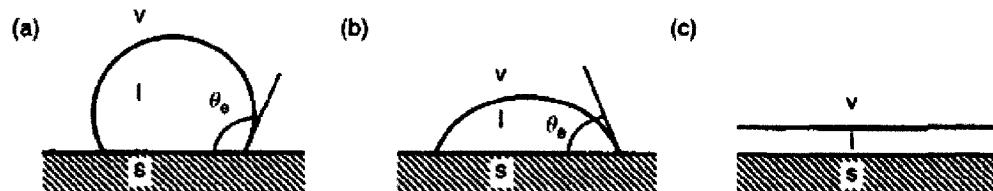


Figure 2.3 – Représentation des angles de contact à une interface solide (s), liquide (l) et vapeur (v). a) Une surface mouillable partiellement et hydrophobe ($\theta_e > 90^\circ$). b) Une surface mouillable partiellement et hydrophile ($\theta_e < 90^\circ$) c) une surface parfaitement mouillable ($\theta_e=0^\circ$) (Holmberg et al., 2002).

Un phénomène régi par trois interfaces se produit lorsqu'une goutte tombe sur une surface. L'équilibre est dicté par les trois tensions de surface : tension solide-liquide, liquide-vapeur et solide-vapeur. L'équilibre mécanique entre la ligne triple entre les trois phases fixe la valeur de l'angle de contact où l'interface liquide-vapeur est en contact avec l'interface solide. Cet angle est l'angle de contact tel que défini par Young (Holmberg et al., 2002).

$$\cos(\theta_{eq}) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.8)$$

où θ_{eq} est l'angle de Young (à l'équilibre), γ_{SV} la tension de surface solide-vapeur, γ_{SL} la tension de surface solide-liquide et γ_{LV} la tension de surface liquide-vapeur. La Figure 2.3 illustre les cas possibles d'angle de contact. Ainsi, l'angle de contact dépend des propriétés de l'interface et caractérise donc la mouillabilité de la surface par un liquide. Ainsi, un liquide peut entièrement s'étaler au contact de l'interface (surface mouillable complètement) ou offrir une résistance au liquide, formant ainsi un angle de contact non nul.

L'angle de Young est par définition un angle à l'équilibre. Il est donc statique. Il suppose une surface homogène. Or, la plupart des surfaces réelles sont hétérogènes, voire même rugueuses. Ainsi, pour une surface, un intervalle d'angle de contact existe étant donné la morphologie de la surface. Plus particulièrement, lorsqu'une goutte est déposée ou enlevée d'une surface, l'angle observé augmente ou diminue. L'angle de contact maximum (lors du dépôt de la goutte) est nommé l'angle rentrant et l'angle minimum (lors du retrait de la goutte) est appelé l'angle sortant. La différence entre l'angle rentrant et l'angle sortant est l'hystérésis de l'angle de contact. Ces types d'angles sont dits dynamiques.

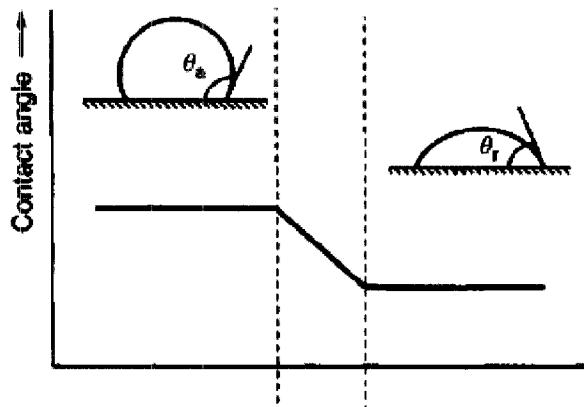


Figure 2.4 – Illustration des angles de contact dynamique : l’angle rentrant (θ_a) est l’angle maximum et l’angle sortant (θ_r) est l’angle minimum. La différence entre les deux l’hystérésis de l’angle de contact (Holmberg et al., 2002).

Ainsi, lorsqu’un liquide entrera en contact avec une surface hétérogène et/ou rugueuse, il y aura présence d’angles dynamiques. Ainsi, toute mesure d’angle de contact devra être faite avec réserve, s’il est impossible de connaître les propriétés de surface du solide. Pour plus de détails sur le sujet des angles de contact et sur les propriétés des surfaces, le lecteur est invité à consulter le *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (Holmberg et al., 2002).

Plusieurs méthodes ont été documentées au sujet des mesures de l’angle de contact sur une surface solide (Holmberg et al., 2002). Cependant, ces méthodes deviennent souvent inadéquates en ce qui a trait à la mesure d’angle de contact de poudres (Prestidge and Tsatouhas, 2000, Buckton et al., 1995).

Une façon simple et relativement rapide de mesurer la mouillabilité des poudres est d’utiliser la méthode de la montée capillaire. Cette méthode consiste à compacter des

poudres dans un capillaire, créant ainsi un lit de poudres, pour ensuite tremper le capillaire dans un liquide. La vitesse de montée du liquide dans le capillaire permet de déterminer l'angle de contact des poudres par rapport au liquide utilisé. Cette méthode mesure donc, à travers une pénétration de liquide, un angle dynamique.

Des travaux concernant la montée capillaire ont été effectués par Quéré (Quere, 1997). Ces travaux donnent une bonne description du phénomène de la montée capillaire. Le phénomène est divisé en deux régimes : un premier régime inertiel en début de montée, décrivant une montée linéaire et dominé par des forces d'inertie et un second régime visqueux en fin de montée, amortissant la montée et dominé par des forces visqueuses. Cependant, cette cinétique de montée est différente dans le cas d'une montée dans un lit de poudres. Le régime inertiel n'est jamais observé et ce, en raison du faible taux de pénétration du liquide (Siebold et al., 2000).

Subrahmanyam et Prestidge (Subrahmanyam et al., 1996) ont développé une méthode pour déterminer l'angle de contact de poudre à l'aide de la montée capillaire.

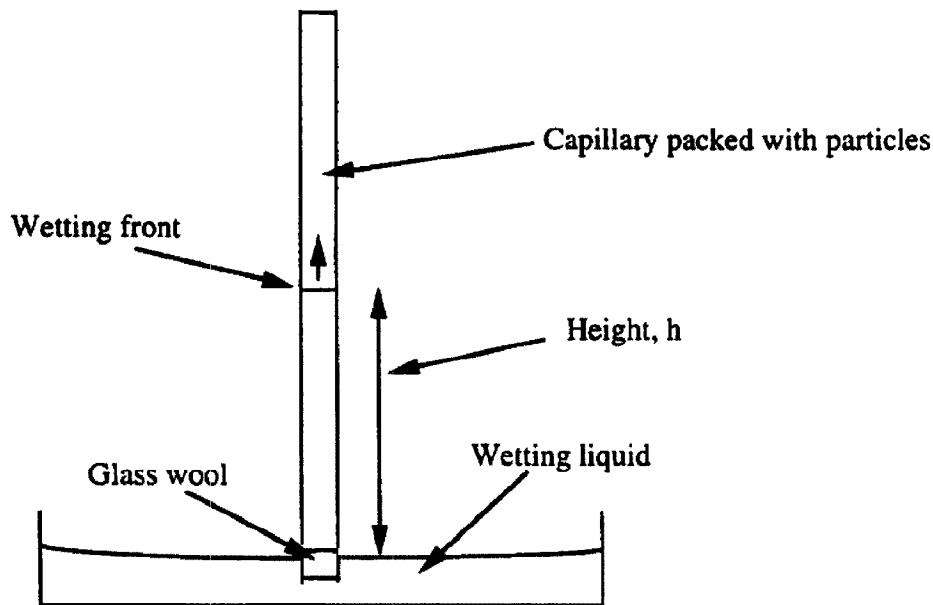


Figure 2.5 – Schéma de l’expérience sur la montée capillaire effectuée par Subrahmanyam et al. (Subrahmanyam et al., 1996).

La méthode consiste à insérer une laine minérale à l’embouchure du capillaire pour ensuite remplir le dit capillaire de poudre. L’extrémité du capillaire bouchée par la laine est ensuite insérée dans un liquide et le front de la montée du liquide est mesuré en fonction du temps. L’insertion de la laine minérale empêche la fuite de particules dans le liquide une fois celles-ci mouillées, protégeant ainsi l’intégrité du lit de poudres. Cette méthode a permis d’obtenir des mesures avec une bonne précision. Cependant, il a été trouvé que la reproductibilité de la méthode dépend de l’hydrophobicité des particules, des liquides utilisés et du remplissage du lit de poudre. En fait, le taux de pénétration du liquide dans le lit de poudre dépend grandement du rayon effectif des pores du lit et donc, de la porosité du lit. Par conséquent, la hauteur atteinte lors de la montée est grandement influencée par le remplissage du lit. Un

remplissage de lit est donc un critère primordial en ce qui a trait à la reproductibilité de la méthode. Sur ce, une procédure de préparation de lit standardisée a été élaborée par Wolfrom et al. (Wolfrom et al., 2002). De plus, Siebold et al. (Siebold et al., 1997) ont proposé une procédure très rigoureuse et contrôlée pour la préparation de lit de poudre dans des capillaires dans le but d'en faire des mesures d'angles de contact. Cependant, ces procédures demandent une très grande minutie et peuvent s'avérer, sur le plan expérimental, très longues à réaliser.

2.6.2 Montée capillaire et équation de Washburn

L'équation de Washburn décrit la cinétique de la montée capillaire. Elle est basée sur l'équation de Poiseuille, décrivant la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un tube cylindrique, où le différentiel de pression est considéré comme étant la somme entre la pression capillaire et la pression hydrostatique. La hauteur h de la montée en fonction du temps t est donnée par :

$$h^2 = \frac{r\gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} t \quad (2.9)$$

où r est le rayon effectif du capillaire, γ_{LV} la tension de surface du liquide, θ l'angle de contact et η la viscosité du liquide. Lorsqu'un capillaire est rempli d'un lit de poudre, le lit de poudre est lui-même considéré comme étant une somme de petits capillaires parallèles de rayon constant. De plus, dans le cas où une section du

capillaire est trempée d'une hauteur L dans un liquide, l'équation de Washburn devient (Siebold et al., 1997) :

$$h^2 + 2hL = \frac{r\gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} t \quad (2.10)$$

Les équations (2.9) et (2.10) sont toutes deux valides pour un écoulement laminaire en régime permanent, pour une vitesse nulle à l'interface solide/liquide, si aucune pression externe n'est appliquée et si les forces gravitationnelles sont négligeables. D'autre part, le rayon effectif est défini tel que :

$$r = \frac{R_D^2}{R_S} \quad (2.11)$$

où R_S est le rayon statique moyen des pores du lit et R_D le rayon hydrodynamique moyen des pores du lit. Le rayon statique moyen des pores est égal au rayon géométrique des pores et tandis que le rayon hydrodynamique moyen dépend en plus de la tortuosité K des pores. D'ailleurs, les deux rayons sont reliés à la tortuosité :

$$K = \sqrt{\frac{R_S}{R_D}} \quad (2.12)$$

Dans le cas où aucune poudre n'est présente dans le capillaire, le rayon du capillaire R_C est égal au rayon statique moyen. À l'équilibre, lorsque le capillaire a atteint la hauteur d'équilibre h_{eq} , l'équation (2.9) devient :

$$h_{eq} = \frac{2\gamma_{LV} \cos(\theta_{eq})}{R_s \rho g} \quad (2.13)$$

où θ_{eq} est l'angle de contact à l'équilibre. Il est à noter que l'angle de contact à l'équilibre est un angle statique tandis que l'angle de contact θ mesuré pendant la montée est un angle dynamique. Il est donc possible que la valeur des deux angles soit différente étant donné la présence d'hystérésis pour les angles dynamiques. Cependant, cette mesure peut être difficile à effectuer car il est possible que la hauteur d'équilibre soit beaucoup plus grande que la hauteur totale du lit. Une méthode possible pour stabiliser la montée est d'ajouter une contre-pression externe en contre-courant pour ralentir la montée. Par contre, il faut modifier l'équation de Washburn en conséquence. La précision de la mesure peut être améliorée si la masse de liquide imbibée est mesurée au lieu de la hauteur de la montée. Sachant que la masse d'une forme cylindrique est donnée par :

$$m = \varepsilon_{eff} \rho \pi R_C^2 h \quad (2.14)$$

où ε_{eff} est la porosité effective de l'empilement et R_c le rayon du capillaire, l'équation (2.9) devient alors :

$$m^2 = c \frac{\rho^2 \gamma_{LV} \cos(\theta)}{2\eta} t \quad (2.15)$$

où $c = r \varepsilon_{eff}^2 \pi^2 R_c^4$ est un facteur géométrique qui demeure constant si l'empilement du lit demeure constant. Même si cette méthode améliore la précision de la mesure, la très grande dépendance du facteur géométrique sur la porosité du lit rend les résultats difficiles à répéter, sans compter les complications expérimentales dues à la reproduction de l'empilement.

La difficulté de l'utilisation de l'équation de Washburn réside dans la détermination du rayon effectif du capillaire. Une façon de contourner cette difficulté est d'utiliser un liquide qui mouille parfaitement les poudres ($\cos(\theta)=1$) et de l'utiliser comme référence. En comparant la montée capillaire avec un liquide de référence, sous les mêmes conditions d'empilement de poudres, l'équation (2.9) devient :

$$\cos(\theta_n) = \frac{(h^2/t)_n (\gamma_{LV})_w (\eta)_n}{(h^2/t)_w (\gamma_{LV})_n (\eta)_w} \quad (2.16)$$

où l'indice n se réfère au liquide que l'on mesure (qui ne mouille pas parfaitement les poudres) et l'indice w se réfère au liquide qui mouille parfaitement la poudre. De cette façon, l'aspect géométrique de l'équation disparaît. Cependant il est primordial que les propriétés de l'empilement demeurent constantes lors des mesures entre la référence et le liquide que l'on mesure. Le choix du liquide de référence se fait à l'aide d'un diagramme de Zisman (Prestidge and Tsatouhas, 2000). Lorsqu'un liquide entre en contact avec un solide, il existe une tension de surface liquide-solide critique γ_c pour laquelle le liquide va toujours s'étaler sur la surface. Tout liquide ayant une tension de surface inférieure à γ_c sera donc un liquide qui mouille parfaitement le solide. Le diagramme de Zisman permet déterminer la valeur de γ_c pour un solide en comparant la montée de divers liquides ayant des tensions de surfaces différentes (Holmberg et al., 2002). Malgré le fait que cette méthode permet de calculer un angle de contact sans considération géométrique, cette méthode dépend grandement sur le choix du liquide de référence, ce qui peut s'avérer laborieux.

Une autre méthode pour déterminer le rayon effectif est de combiner des mesures statiques et dynamiques en utilisant d'abord l'équation (2.13) pour déterminer le rayon statique du lit lorsque l'équilibre est atteint. Une fois le rayon statique connu, il est possible de trouver le rayon effectif du capillaire, si la turtuosité du lit est connue, en utilisant les équations (2.11) et (2.12). Cependant, Siebold (Siebold et al., 2000) a démontré que cette méthode est inappropriée car elle tend à surestimer la valeur de l'angle de contact calculée. Ceci est dû en partie à la dépendance de l'angle de contact

dynamique sur la vitesse de montée. Une autre méthode proposée est d'utiliser (2.9) ou (2.10) pour faire un graphe entre $r \cos(\theta)$ et la vitesse de montée du liquide à différents instants. Ensuite, par extrapolation, il est possible de déterminer r pour une vitesse de montée nulle (correspondant à $\cos(\theta)=1$).

Toutes les méthodes proposées afin de déterminer le rayon effectif du capillaire sont basées sur l'hypothèse que l'empilement du lit demeure constant. Un empilement de lit constant est associé à une hauteur de lit uniforme, après un certain nombre de tapotages du capillaire (Siebold et al., 1997). Mentionnons que cette hypothèse est douteuse car une hauteur uniforme après un tapotage n'implique pas un lit de poudres uniforme. En réalité, le lit de poudre est en fait plus qu'une simple somme de capillaires parallèles de rayon constant. Le lit est plutôt un réseau très complexe de cavernes poreuses interconnectées (Siebold et al., 1997). Malgré le fait que le modèle du lit de poudre décrit par une somme de capillaires parallèles puisse être adéquat pour développer un modèle mathématique, il n'est peut être pas adéquat en ce qui a trait à la répétitivité de l'empilement du lit.

2.7 Dispersion en régime turbulent

Le nombre de Reynolds décrivant l'écoulement dans un réacteur agité est décrit par :

$$\text{Re} = \frac{\rho ND^2}{\mu} \quad (2.17)$$

où ρ est la densité du fluide, N la vitesse de l'agitateur, D le diamètre de l'agitateur et μ la viscosité du fluide. Dans le cas où l'agitateur est une turbine Rushton, la consommation de puissance dans le réacteur est donné par le nombre de puissance N_p est donnée par :

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (2.18)$$

où P est la puissance dissipée par l'agitateur..

Dans le cas d'une turbine, l'écoulement est en régime laminaire pour $Re < 10$, en régime transitoire pour $10 < Re < 10^4$ et en régime turbulent pour $Re > 10^4$. En régime turbulent, l'écoulement est caractérisé par son aspect chaotique : il est composé d'un écoulement moyen auquel se superposent des tourbillons. Ces tourbillons sont caractérisés par leur propre vitesse et une distance sur laquelle cette vitesse varie. Ces gros tourbillons contiennent la plus grande partie de l'énergie cinétique de l'écoulement. La superposition de gros tourbillons donne naissance à des tourbillons plus petits, de taille caractéristique λ et de vitesse caractéristique v_λ . Il est possible de leur associer un nombre de Reynolds tel que :

$$Re_\lambda = \frac{\rho v_\lambda \lambda}{\mu} \quad (2.19)$$

où ρ est la densité du fluide et μ la viscosité du fluide. Le nombre Re_λ décroît à mesure que la taille et la vitesse des tourbillons décroissent. Par conséquent, il existe une taille limite λ_0 tel que :

$$\text{Re}_{\lambda_0} = \frac{\rho v_{\lambda_0} \lambda_0}{\mu} \approx 1 \quad (2.20)$$

Cette taille limite λ_0 est nommée micro-échelle de la turbulence. À cette échelle, les forces visqueuses commencent à agir et les tourbillons associés sont accompagnés de dissipation d'énergie sous forme thermique. Le terme cascade d'énergie est utilisé pour désigner le transfert d'énergie cinétique des grandes échelles de turbulences vers les petites échelles et la dissipation d'énergie thermique à partir de la micro-échelle. Par un même argument d'échelle, il est possible de relier la vitesse caractéristique à la densité d'énergie dissipée ε dans l'écoulement :

$$v_\lambda \approx \left(\frac{\varepsilon \lambda}{\rho} \right)^{1/3} \quad (2.21)$$

L'énergie dissipée par unité de volume et de temps lors de la mise en émulsion varie entre 10^6 W/m^3 et 10^{12} W/m^3 (Brocart, 2006).

Il existe deux mécanismes de ruptures de gouttelettes en milieu turbulent : celui du régime inertiel et celui du régime visqueux. Ces deux régimes se distinguent principalement par rapport à la micro-échelle de la turbulence de l'écoulement. Le régime inertiel s'applique si la gouttelette est considérée plus grande que la micro-échelle de la turbulence tandis que le régime visqueux s'applique pour une gouttelette qui n'est pas plus petite que la micro-échelle de la turbulence, là où le nombre de Reynolds de la gouttelette est inférieur à 1 et où les forces visqueuses agissent sur elle.

Lorsque des émulsions huile dans eau sont effectuées en régime turbulent, c'est le régime inertiel qui domine. Tel que mentionné, dans ce régime, la taille de la gouttelette est considérée plus grande que la micro-échelle de la turbulence. La gouttelette est donc susceptible d'être brisée par les variations de pression causées par les tourbillons. Une gouttelette de diamètre d dans un écoulement turbulent subira donc une différence de pression de la part des tourbillons. Cette différence de pression déformerai la gouttelette et ira jusqu'à la rompre si cette pression est supérieure à la pression de Laplace de la gouttelette. Ainsi, le diamètre maximum d_{\max} pouvant exister dans l'écoulement turbulent est donné par :

$$d_{\max} = C \varepsilon^{-2/5} \sigma^{3/5} \rho_c^{-1/5} \quad (2.22)$$

où C est une constante de l'ordre de l'unité, ε la densité d'énergie dissipée dans l'écoulement, σ la tension interfaciale et ρ_c la densité du fluide de la phase continue.

Il est à noter que ce régime de rupture n'intervient que si l'écoulement autour de la gouttelette est turbulent, ce qui se traduit en nombre de Reynolds sur la gouttelette :

$$\text{Re}_g = \frac{\rho_g v d}{\mu_g} \gg 1 \quad (2.23)$$

où v est la vitesse caractéristique de la gouttelette, ρ_g la densité de la gouttelette et μ_d la viscosité de la phase dispersée. Cette condition sur Re_g en impose une sur le diamètre des gouttes formées par ce mécanisme :

$$d \gg \frac{\rho v^2}{\sigma} \quad (2.24)$$

Brocart a comparé des émulsions de bitume et de diesel à haute puissance dissipée (Brocart, 2006). En comparant le diamètre des émulsions avec la théorie de rupture en milieu turbulent (équation (2.22)) et le diamètre des émulsions obtenu par l'équation, Brocart a trouvé que le diamètre maximum calculé par la théorie de rupture est plus petit que le diamètre minimum et est du même ordre de grandeur, voire même plus petit que la micro-échelle. Brocart conclut qu'il y a moyen de s'interroger sur la validité de cette théorie et, dans ce cas, envisager d'autres modes de rupture en milieu turbulent (Brocart, 2006).

2.8 Bilan et Objectifs spécifiques

Cette analyse de la littérature permet d'identifier les conditions ‘idéales’ pour fabriquer des émulsions stabilisées par des particules solides :

- Utiliser une poudre dont les particules ont des interactions très faibles entre elles pour éviter la flocculation, qui nuirait à la stabilité de l’émulsion et qui augmenterait la viscosité de la phase dispersée (formation de gel).
- Utiliser une poudre hydrophile, caractérisée par un angle de contact $\theta < 90^\circ$. Préférablement l’angle devrait se situer entre $70^\circ < \theta < 86^\circ$ (en supposant une adhésion sous forme de monocouche car les interactions particules sont faibles) pour avoir une stabilité maximale.
- La concentration de poudre devrait être telle qu’elle permet d’assurer une assez grande probabilité de rencontre avec les gouttelettes d’huile dispersées et d’obtenir une granulométrie d’émulsions supérieure à $1 \mu\text{m}$ afin d’éviter le mûrissement d’Ostwald. Un choix de taille de poudre de l’ordre du $100 \mu\text{m}$ devrait aider à prévenir ce phénomène, étant donné que la taille des émulsions est toujours supérieure à la taille des poudres qui la stabilisent. Cependant, la taille des poudres ne devrait pas être trop grande afin de ne pas miner la stabilité des émulsions.

- La fraction d'huile ajoutée ne devrait pas être très grande afin de prévenir l'inversion catastrophique.
- L'intensité du mélange devrait être telle qu'elle permette le cisaillement adéquat afin de bien disperser l'huile introduite.

L'utilisation de la montée capillaire semble être une méthode rapide et efficace pour déterminer l'angle de contact de poudres. Cependant, cette méthode dépend grandement des propriétés de l'empilement des poudres et donc, du rayon effectif du capillaire. D'ailleurs, les méthodes proposées tendent à supposer un empilement constant. Étant donné qu'il peut s'avérer fort difficile de répéter exactement la même structure de l'empilement, une méthode pour estimer l'écoulement à travers le lit poreux afin d'estimer le rayon effectif améliorerait grandement la détermination d'angles de contact à l'aide de l'équation de Washburn.

Des procédés de fabrication d'émulsions de pétrole lourd dans de l'eau ont été trouvés dans la littérature scientifique. Le seul cas pertinent traitant d'émulsions de pétrole stabilisées par des particules est le brevet WO03057793/CA2470440 déjà cité. Dans ce brevet, une méthode de fabrication d'émulsions est proposée. Cependant, cette méthode nécessite l'ajout d'une base afin de contrôler le pH de la phase continue (le pH doit être entre 7.5 et 10). Ainsi, aucun des procédés de fabrication d'émulsion de pétrole trouvés dans la littérature ne traite d'émulsions uniquement stabilisées par des particules sans l'ajout d'additifs chimiques.

Parallèlement, plusieurs méthodes de destruction et de séparation des émulsions stabilisées par des particules ont été trouvées : par centrifugation, par additif chimique, par addition d'huile fraîche et par l'utilisation d'un champ magnétique. La séparation par champ magnétique pose deux problèmes : la restriction du choix de poudres à des matériaux magnétiques et la création d'un champ magnétique assez puissant pour déloger une particule ‘collée’ à un fluide très visqueux comme une huile lourde. Ces deux contraintes peuvent s'avérer problématiques en milieu industriel, plus particulièrement en termes de coût. L'addition d'huile fraîche peut aussi causer des problèmes. D'abord, il y a l'apparition potentielle de floculats qui peut s'avérer problématique : ceci peut engendrer des pertes de brut après le transport, ce qui est inacceptable. Ensuite, il y a le risque de créer une émulsion d'eau dans l'huile, soit par inversion catastrophique ou par une stabilisation d'asphaltènes comprises dans le brut. Par conséquent, la séparation par centrifugation semble la solution à privilégier.

La littérature scientifique au sujet des émulsions stabilisées par des particules solides traite uniquement de cas où les constituants sont très purs. L'eau est ultra purifiée, les huiles utilisées sont pures et très peu visqueuses et les poudres utilisées sont pures, propres et le plus souvent monodispersées. Ces conditions sont très loin des conditions que l'on rencontre en milieu industriel. Plus important encore, aucune étude n'a été menée sur les émulsions huile dans eau faisant intervenir des huiles très visqueuses. Il devient donc important dans le cadre de notre objectif principal d'examiner le rôle de la viscosité de la phase dispersée sur la fabrication et la stabilisation d'émulsions stabilisées par des particules solides.

Les objectifs spécifiques suivants peuvent donc être énoncés :

- Développer ou au moins améliorer une méthode pour déterminer l'angle de contact des poudres;
- Établir le rôle de la viscosité de la phase dispersée sur la stabilité des émulsions stabilisées par des particules solides et déterminer l'effet de la viscosité de la phase dispersée sur le procédé de fabrication des émulsions;
- Développer une méthode de fabrication et de destruction des émulsions d'huile lourde dans de l'eau de procédé stabilisée uniquement par des particules solides.

Chapitre 3 Méthodologie expérimentale

3.1 Montage expérimental

3.1.1 Mesure d'angles de contact

Le montage expérimental pour la montée capillaire est divisé en deux systèmes : un premier où sont installés les capillaires dans lesquels se produit la montée de liquide (système capillaire) et un second qui filme l'expérience (système d'acquisition).

Le système capillaire est constitué de capillaires, d'une règle métallique millimétrique, d'un support muni d'une tige et de pinces, d'un bêcher cylindrique 600ml (diamètre de 8.0 cm et hauteur de 12.0 cm) et d'un bêcher rectangulaire (largeur de 10.5 cm, longueur de 15.6 cm et hauteur de 11.5 cm). Les capillaires sont des tubes en verre dont le diamètre est ~ 0.8-1.0cm. Chaque série de mesure utilise 3 capillaires. Des lampes ont été installés aux alentours du système afin d'avoir un éclairage adéquat.

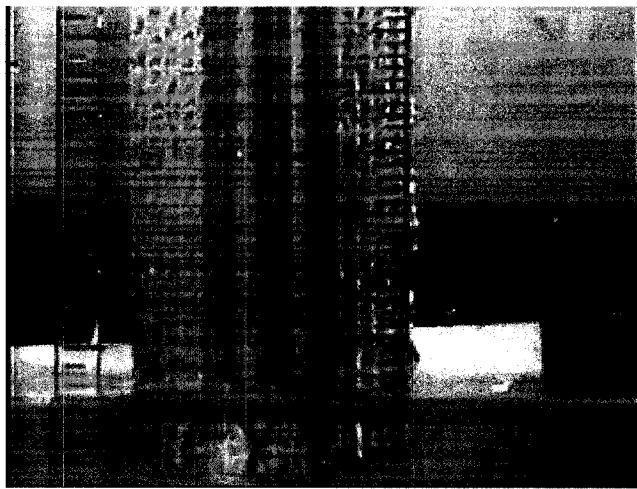


Figure 3.1 – Montage expérimental de la montée capillaire.

Les capillaires sont fixés sur la règle millimétrique à l'aide d'un ruban adhésif. La règle permet de mesurer la hauteur de la montée à un temps donné. La règle est ensuite fixée verticalement sur la tige du support avec une pince. La tige et les capillaires sont donc parallèles. Le bêcher de 600 ml est déposé à l'intérieur du bêcher rectangulaire afin d'éviter des distorsions géométriques lors de l'acquisition de données avec les caméras. Le bêcher rectangulaire est déposé en dessous de la règle ayant les capillaires, de manière à ce que les capillaires soient à l'intérieur du bêcher de 600 ml.

Le système d'acquisition est constitué d'une caméra couleur CCD de modèle Hitachi VK-C370 montée sur un trépied, d'un magnétoscope modèle Hitachi DA4 MX431, d'un moniteur Sony Trinitron PVM-1351Q, d'un ordinateur muni d'une carte vidéo IEEE1334 (Firewire) et d'une caméra vidéo Sony MiniDV DCR-TRV33.

La caméra CCD Hitachi est utilisée pour filmer les montées capillaires : elle est branchée au magnétoscope Hitachi qui fait l'acquisition de données sur bande magnétique. Lors de l'expérience, il est possible de voir ce que la caméra CCD Hitachi filme à travers le moniteur Sony Trinitron. Ainsi, il est possible d'ajuster le zoom de la caméra Hitachi pour obtenir une résolution et une qualité d'image adéquates. Une fois l'expérimentation (montée capillaire) terminée, la bande magnétique est transférée sur support informatique à l'aide de la caméra Sony MiniDV. Le magnétoscope Hitachi est branché sur la caméra Sony MiniDV qui est connectée, à l'aide du câble Firewire, sur la carte vidéo de l'ordinateur. Le logiciel Windows Media Player permet ensuite de convertir les images sur bande magnétique (analogique) en format numérique (.avi). Il est à noter qu'un système d'acquisition vidéo est nécessaire étant donné la grande rapidité de la montée du liquide.

3.1.2 Équipement pour étudier l'effet de la viscosité de la phase dispersée

Le montage expérimental de l'étude de l'effet de la viscosité de la phase dispersée est aussi divisé en deux systèmes : un système de mélange et un système d'acquisition.

Le système de mélange est constitué d'une cuve de 600 ml (diamètre de 8 cm, hauteur de 12.0 cm) munie d'une chicane et d'un bêcher rectangulaire (largeur de 10.5 cm, longueur de 15.6 cm et hauteur de 11.5 cm). Le bêcher cylindrique a été déposé dans le bêcher rectangulaire afin d'éviter des distorsions optiques. Le système d'agitation est constitué d'un mélangeur Turbotest (VMI Rayneri) muni d'un agitateur simple (arbre rigide) et d'une turbine Rushton (diamètre de 6.5 cm). L'agitateur est relié à un

moteur CC muni d'un contrôleur. Un couplemètre (plage de mesure de 0,1 à 1,42 N·m) est installé entre le moteur CC et l'arbre d'agitation. Des lampes sont installées autour du système de mélange pour permettre une bonne résolution lors de l'acquisition de données.

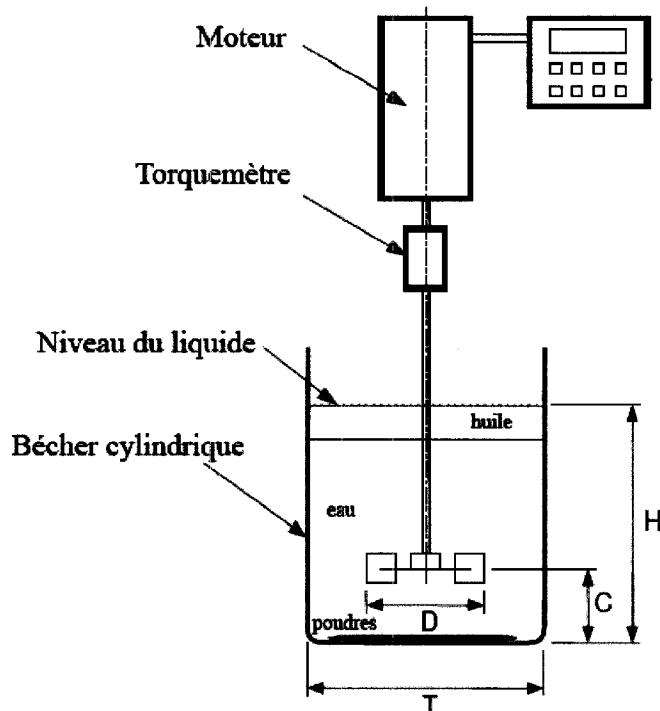


Figure 3.2 – Système de mélange pour les essais de viscosités.

Tableau 3.1 – Configuration géométrique du système de mélange pour les essais de viscosité.

H/T	D/T	C/D
0,57	0,81	0,20

Le système permet d'observer l'effet de la viscosité de la phase dispersée sur la fabrication d'émulsions huile dans eau stabilisées par des particules. Il permet d'effectuer des essais de fabrication d'émulsions huile dans eau stabilisées par des particules solides, à formulation constante, pour des huiles de viscosité différentes et pour des vitesses d'agitation différentes.

Un système de mesure similaire à celui utilisé pour la mesure d'angles de contact est utilisé. Le système est constitué d'une caméra vidéo Sony Handycam (zoom numérique 800X) montée sur trépied et branchée par un câble IEEE1334 à un ordinateur muni d'une carte de saisie. Ainsi, la saisie d'images se fait directement sur format numérique. Les images sont saisies à l'aide du logiciel Windows Media Player. Une règle millimétrique a été utilisée comme référence d'échelle pour faire les mesures avec le zoom.

3.1.3 Fabrication des émulsions

Le système de mélange utilisé pour fabriquer les émulsions est un système comprenant une cuve de forme demi-sphérique (3.8 L) équipée d'un mélangeur de type Kenmore Speed Hand Mixer avec deux agitateurs ‘batteurs à main’ (mixettes). L'eau utilisée est une eau de procédé et l'huile utilisée est le pétrole brut lourd Zuata. Les poudres utilisées sont des poudres de fer et des poudres d'alumine. Des fractions massiques de Zuata inférieures à 10% et des fractions massiques de poudre inférieures à 5% sont utilisées. Le Zuata est placé dans un bêcher métallique (1 000 ml) et est préalablement chauffé dans un four pendant 3 heures. Le Zuata obtenu est à une température

d'environ 45°C à 55°C. L'eau de procédé est chauffée à environ 35°C grâce à une plaque chauffante.

3.1.4 Caractérisation des émulsions

Les émulsions sont caractérisées selon leur taille (diamètre) à l'aide d'un système de tamis. Ceci est possible étant donné la taille des émulsions fabriquées (~1 mm). Le système de tamis est composé de tamis de 1.4 mm, 710 µm et 500 µm.



Figure 3.3 – Système de tamis utilisé pour la caractérisation des émulsions.

3.1.5 Destruction des émulsions

La destruction des émulsions est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse Sigma Bioblock Scientific (type 4-15). Le système expérimental est relativement simple : les émulsions sont insérées dans des éprouvettes qui sont elles-mêmes introduites dans la

centrifugeuse. Finalement, la centrifugeuse permet de contrôler deux paramètres : le temps de centrifugation et la force (en G) de centrifugation.

3.2 Stratégie d'expérimentation

3.2.1 Montée capillaire

Avant d'effectuer les mesures de montée capillaire, la mesure des rayons capillaires et la préparation des lits de poudres doivent être effectuées.

La mesure des rayons des capillaires a été réalisée en filmant la section transversale des capillaires avec la caméra CCD Hitachi. Une référence (règle de 1 mm) a été filmée en même temps. Une fois les images saisies, elles ont été numérisées en utilisant le logiciel Windows Media Player. Ensuite, les images du film numérisé (.avi) ont été converties en photos numériques (.jpg). Les photos ont ensuite été traitées avec logiciel Adobe Photoshop 7.0 et le rayon des capillaires a pu être mesuré et calculé à l'aide de la référence.

Une fois le rayon mesuré, le lit de poudre a pu être préparé. D'abord, une laine minérale (approximativement 4 mm de longueur) a été introduite dans une extrémité du capillaire afin d'empêcher la ‘fuite’ de poudre lors de la montée de liquide. Une fois la laine insérée, la poudre a été introduite dans le capillaire. Le capillaire a ensuite été légèrement tapoté pendant 2 minutes afin d'obtenir une hauteur et un lit de poudre le

plus uniforme possible. Ensuite, le capillaire a pu être installé sur le montage expérimental (Figure 3.1).

Une fois le montage capillaire effectué avec les capillaires préparés, la hauteur de la laine et de la colonne de poudre a été mesurée en filmant l'ensemble du capillaire. Ensuite, afin d'obtenir une résolution adéquate permettant de suivre la montée du liquide le zoom de la caméra a ajusté de sorte qu'une hauteur d'environ 3-4 mm sur le capillaire est filmée. Cette hauteur débute à l'interface laine minérale/lit de poudre.

Le liquide de la montée est versé dans le bêcher de 600 ml (où sont situés les capillaires). Le volume de liquide versé correspond à celui dont le niveau du liquide est égal à la hauteur de la laine. Ainsi, la section submergée dans le liquide est égale à la hauteur de la laine. La montée capillaire est ensuite filmée. Une fois la montée terminée, les images sont converties en format numérique selon la procédure mentionnée précédemment. Les images des montées capillaires sont ensuite traitées (ralenties) afin de pouvoir mesurer la hauteur de la montée en fonction du temps.

Les poudres utilisées pour la montée sont :

- Des poudres de fer Atomet 95 provenant de Poudre Métallique du Québec (QMP). Ces poudres sont constituées de 99.9% de Fe, possèdent une masse volumique de 2.25 g/cm^3 , un diamètre moyen D_{50} de $34 \mu\text{m}$ (déterminé à l'aide d'un Mastersizer S de Malvern Instruments) et une surface spécifique BET de $0.70 \text{ m}^2/\text{g}$

- Des poudres d'alumine PM20 provenant d'Alumine Durmax. Ces poudres sont constituées de 99.6% d' Al_2O_3 , possèdent une masse volumique de 0.45 g/cm^3 et un diamètre D_{50} de $4 \mu\text{m}$ (fourni par le distributeur).
- Des poudres d'alumine Micropolish Alumina Polishing (grade B 0.005 μm Gamma 40-6301) de Buehler. Ces poudres sont constituées de 70% à 100% d' Al_2O_3 , possèdent une masse volumique de 3.85 g/cm^3 et un diamètre de $0.05 \mu\text{m}$ (fourni par le distributeur).
- Du coke de pétrole provenant de Syncrude Canada.

Les liquides utilisés pour la montée sont :

- De l'eau distillée : masse volumique de 1.0 g/cm^3 , viscosité de $1.0002 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et tension de surface de $72.8 \text{ mN}^{-1}\cdot\text{m}$.
- De l'acétone : masse volumique de 0.79 g/cm^3 , viscosité de $0.327 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et tension surface de $23.7 \text{ mN}^{-1}\cdot\text{m}$.
- De l'eau de procédé venant du champ de Zuata. Cette eau est typique de l'eau qui sera utilisée pour le transport par pipeline. Le pH de cette eau est de 8.95.

3.2.2 Étude de l'effet de la viscosité de la phase dispersée sur la fabrication d'émulsions stabilisées par des particules solides

Pour observer l'effet de la viscosité de la phase dispersée, des émulsions huile dans eau ont été effectuées avec des huiles de même nature mais ayant des viscosités différentes. La stratégie d'émulsification, tirant profit du phénomène de coalescence limitée, est la

suivante : disperser les poudres dans un volume d'eau puis rajouter l'huile. Ensuite, mélanger à vitesse d'agitation constante pendant 10 secondes. Après 10 secondes d'agitation, seulement une fraction de l'huile est émulsifiée. Ensuite, mesurer le volume d'huile non émulsifiée (en %), ce qui permet de mesurer le volume d'huile émulsifiée (en %). Mélanger ensuite pour une autre vitesse d'agitation pendant 10 secondes. Mesurer le volume d'huile non émulsifiée et ainsi de suite pour une plage de vitesse d'agitation donnée. Le volume d'huile non émulsifiée a été mesuré en comparant la hauteur d'huile à la hauteur initiale d'huile. La hauteur d'huile après agitation a été mesurée 3 minutes après la fin de l'agitation pour permettre aux émulsions instables de coalescer. Pour toutes les huiles et vitesses d'agitations, la coalescence était terminée bien avant 3 minutes.

Des huiles de silicium 200R de Dow Corning de viscosités différentes ont été utilisées pour fabriquer des émulsions huile dans eau. Les viscosités des huiles sont de 50 cSt (masse volumique de 0.96 g/cm³), de 350 cSt (masse volumique de 0.97 g/cm³), de 1000 cSt (masse volumique de 0.97 g/cm³) et de 5000 cSt (masse volumique de 0.97 g/cm³). L'eau utilisée est de l'eau distillée ayant un pH de 6.57 et ayant une conductivité de 1900 µS/cm à 25°C (équivalent à une fraction massique de 0.1 % de NaCl dissout dans l'eau). La poudre de fer a été utilisée pour stabiliser les émulsions. Cette poudre a été choisie pour deux raisons : son caractère hydrophile (valeur d'angle de contact) et pour sa masse volumique. En effet, la haute masse volumique des poudres forçait les émulsions à sédentifier dans le fond de la cuve, libérant ainsi l'interface eau/huile non émulsifiée. Ceci permet donc d'améliorer la résolution pour

la mesure de la hauteur non émulsifiée. Les émulsions ont été préparées avec 83.4 % en masse d'eau, 12.5 % en masse d'huile et 4.2 % en masse de poudres.

Les poudres ont été préalablement dispersées dans l'eau. L'huile a été insérée tranquillement avec une seringue et une période de 30 minutes de repos a été appliquée pour permettre à l'huile de se distribuer uniformément à la surface de l'eau. Les vitesses d'agitations utilisées sont indiquées dans le Tableau 3.2. En deçà de 85 tours/min, le cisaillement du fluide n'était pas assez important pour disperser le l'huile et ce, pour toutes les huiles utilisées. Ainsi, il n'y avait pas d'émulsions créées pour des vitesses en-deçà de 85 tours/min. Étant donné la faible fraction d'huile incluse dans le système, le nombre de Reynolds a été calculé selon (2.17) en fonction de la densité et de la viscosité de l'eau. La puissance spécifique ε a été calculée suivant la formule (2.18) pour le volume total du système eau-huile.

Tableau 3.2 – Vitesses d’agitation pour les expérimentations de l’effet de la viscosité de la phase dispersée. Le nombre de Reynolds et la densité de puissance correspondants sont aussi indiqués.

Tours/min (min^{-1})	Tours/sec (s^{-1})	Re	Puissance spécifique ε (W/m^3)
0	0,0	0	0,0
57	0,9	3990	23,4
85	1,4	5985	78,9
170	2,8	11969	630,9
198	3,3	13964	1001,8
227	3,8	15959	1495,4
255	4,2	17954	2129,2
283	4,7	19949	2920,7
340	5,7	23939	5047,0
397	6,6	27929	8014,4
453	7,6	31918	11963,2
482	8,0	33913	14349,4
510	8,5	35908	17033,5

La hauteur initiale de l’huile a été calculée pour le volume d’huile dans une géométrie cylindrique de rayon équivalent à celui de la cuve (bécher de 600 ml, diamètre de 6.5 cm).

L’expérimentation a été filmée avec le système d’acquisition. Un zoom sur la hauteur initiale d’huile a été effectué à l’aide de la caméra Sony et l’échelle mesurée à l’aide de la règle millimétrique. Les images de l’expérimentation ont été traitées à l’aide du logiciel Adobe Photoshop 7.0 suivant la même procédure que celle utilisée pour la

mesure des rayons des capillaires (section 3.2.1). La hauteur d'huile a été mesurée en comparant à la hauteur initiale.

3.2.3 Fabrication des émulsions

Les essais de fabrication d'émulsions (Zuata dans eau de procédé) sont basés sur le protocole proposé par Binks et Whitby (Binks and Whitby, 2005). Un volume d'eau de procédé est introduit dans une cuve demi-sphérique. Ensuite les poudres sont introduites dans l'eau de procédé, puis l'eau de procédé est agitée à une vitesse d'agitation de 120 tours/min. Le Zuata est ensuite versé tranquillement de façon à laisser s'écouler un mince filet de Zuata dans la cuve en agitation. Pour empêcher le filet d'huile visqueuse de se concentrer près des agitateurs, l'insertion de l'huile est faite dans un endroit éloigné des agitateurs. De cette manière, l'huile tombe à la surface de l'eau et est dispersée par le cisaillement de l'eau. Le temps d'agitation est de 2 minutes. De plus, puisque la viscosité du Zuata augmente avec l'abaissement de la température, il est préférable que la totalité du volume de Zuata soit versée dans la cuve en dedans de 1 minute.

Étant donné qu'aucune méthode de préparation d'émulsion de pétrole lourd stabilisée uniquement par des particules solides n'a été trouvée dans la littérature scientifique, une phase exploratoire pour trouver les conditions de fabrication a du être réalisée. Tel que vu précédemment, plusieurs facteurs peuvent affecter la stabilisation d'émulsions par des particules solides. Cependant, les contraintes suivantes nous limitent dans le choix des paramètres à faire varier :

- Eau de procédé : étant donné que l'eau de procédé doit être utilisée telle quelle, il nous est impossible de faire varier le pH et la conductivité de l'eau. Ainsi, il est impossible de modifier les interactions entre les particules dispersées.
- Zuata : le but du procédé est d'émulsifier le Zuata sans l'ajout d'agents chimiques modifiant ses propriétés. Ainsi, aucun surfactant ou même additif modifiant la polarité du Zuata ne peut être utilisé.
- Poudres : les poudres utilisées doivent tenir compte d'une réalité économique. Considérant l'ampleur de la production pétrolière (milliers de barils produits par puits), les poudres utilisées devront être peu coûteuses et la plus faible quantité possible doit être utilisée pour la fabrication. De plus, la préparation des poudres avant la fabrication doit être minimale, à savoir qu'aucun nettoyage et aucune altération chimique modifiant les propriétés de surface ne doivent être effectués.

Ces contraintes limitent donc le nombre de paramètres possibles pour la fabrication des émulsions. Pour des raisons économiques liées au développement et à la mise en application du procédé, il est plus avantageux de réaliser des essais en faisant varier la formulation de l'émulsion. Ainsi, lors de essais de fabrication d'émulsions de Zuata, les paramètres suivant ont été variés :

- Fraction massique (% en masse) de Zuata
- Fraction massique (% en masse) de poudres
- Type de poudre : fer, alumine et coke de pétrole.

Fait important à noter, la viscosité du Zuata est ~25 Pa·s à 37°C et sa densité est légèrement supérieure à l'eau distillée pour des températures supérieures à ~10°C.

3.2.4 Caractérisation des émulsions

La caractérisation des émulsions a pour but d'étudier l'influence de la taille des gouttelettes sur la capacité de déstabilisation par centrifugation.

Les émulsions ont été diluées dans de l'eau de procédé (environ 1 litre) une fois qu'elles ont été fabriquées. Ensuite, les émulsions ont été réfrigérées pendant 8 heures (température ~4-5°C) avant d'être tamisées, ceci pour augmenter la rigidité de l'interface afin que les émulsions ne se détruisent pas au contact de l'air et des tamis. De plus, les tamis ont également été réfrigérés pendant 8 heures à la même température afin de minimiser le réchauffement des émulsions lors du contact avec le tamis. Après que les émulsions ont été tamisées dans le système de tamis (voir Figure 3.3), les émulsions ont été déposées dans des bocaux dûment identifiés.

Point important à souligner : même s'il a été possible de séparer les émulsions en catégorie de taille, il a été impossible de calculer la masse de ces émulsions. Ainsi, une distribution de taille n'a pu être établie. Ce problème est principalement dû à :

- La résolution des appareils de mesure de la masse;
- La perte de poudres et de Zuata lors des essais de fabrication (agitateurs, fond et parois de cuve, etc.) et dans les tamis.

Ces facteurs engendraient des aberrations lors des bilans de masses, donnant parfois des masses d'émulsions négatives ! Cependant, pour les besoins de la caractérisation dans l'optique du projet, il n'était pas nécessaire d'établir une distribution de taille d'émulsions.

3.2.5 Destruction des émulsions

Pour les besoins du procédé de transport, les émulsions doivent être détruites à la fin du transport et le Zuata, l'eau de procédé et les poudres doivent pouvoir être séparés. La littérature (section 2.5.2) propose essentiellement trois choix pour la rupture des émulsions stabilisées par des particules solides : par centrifugation, par champ magnétique ou par l'addition d'huiles fraîches.

Pour l'expérimentation, il a été nécessaire de définir un standard pour le bris total des émulsions (correspondant à 100% des émulsions brisées dans l'éprouvette centrifugée). Ce standard est défini comme suit : ‘un groupe d'émulsions est considéré à 100% rompu s'il n'y a plus d'émulsion en suspension et qu'il est impossible de recréer une suspension à la suite d'une agitation manuelle’. Voici des figures démontrant l'état des émulsions une fois brisées :

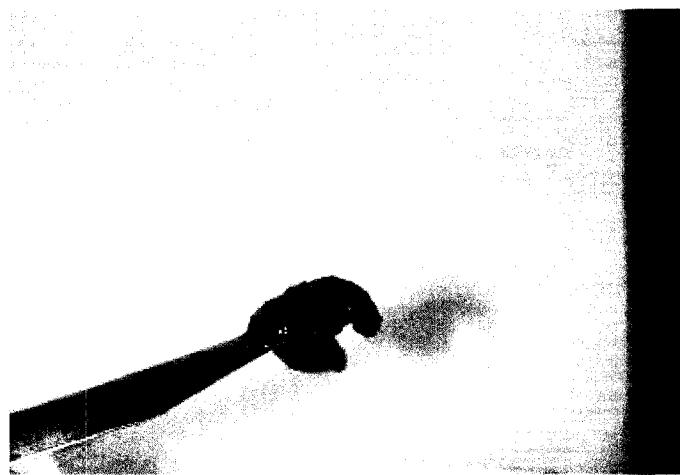


Figure 3.4 – Émulsion de Zuata 100% brisée sous forme de pâte.



Figure 3.5 – Émulsion de Zuata 100% brisée dans une éprouvette.



Figure 3.6 – Émulsion de Zuata 100% brisée suite à haute centrifugation.

Pour fin de comparaison, voici une émulsion fraîchement fabriquée :

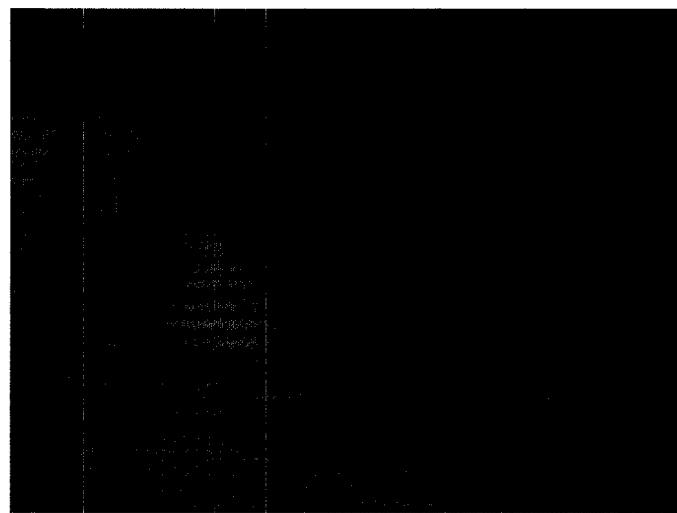


Figure 3.7 – Émulsions de Zuata dans eau de procédé stabilisées par des poudres d'alumines de (diamètre > 710µm).

Avant de débuter les essais de destruction, les émulsions ont été chauffées jusqu'à 40°C (au bain-marie). Les essais de séparation ont été effectués pour les différentes tailles d'émulsions obtenues selon la procédure suivante : les éprouvettes ont été soumises à une force de centrifugation pour un temps donné. Une fois le cycle terminé, l'état des émulsions est vérifié. Si 100 % des émulsions ne sont pas brisées, une autre centrifugation est refaite, soit en faisant varier le temps pour la même force centrifuge, soit en faisant varier la force centrifuge pour le même temps.

Fait important à souligner : pour le développement du procédé, il est important de connaître la force centrifuge nécessaire pour briser et séparer les constituants pour un délai inférieur à 2 minutes. Dans le contexte industriel, ce délai est le maximum permis pour ne pas entraîner des conséquences néfastes dans l'ensemble de la production. Ainsi, cette question doit trouver réponse à travers les essais expérimentaux.

Chapitre 4 Résultats

4.1 Présentation de l'article

La littérature scientifique au sujet des émulsions stabilisées uniquement par des particules solides traite presque exclusivement de cas utilisant des huiles très pures, légères et très peu visqueuses, d'eau ultra purifiée et des poudres nanométriques pures et propres. Les émulsions sont fabriquées en laboratoire dans un environnement contrôlé. De plus, l'orientation des recherches portes sur l'étude des phénomènes physico-chimiques plutôt que sur celle des problèmes pouvant surgir lors d'éventuelles applications.

Ainsi, la question suivante se pose : quel sera le comportement des émulsions stabilisées par des particules dans des conditions 'réelles' trouvées en milieu industriel? Que se passe-t-il si les émulsions doivent être fabriquées à partir de matériaux contenant des impuretés ou en présence d'huiles très visqueuses?

À travers nos essais de fabrication d'émulsions de Zuata dans de l'eau de procédé stabilisées uniquement par des particules solides, il est devenu évident que la viscosité de la phase dispersée jouait un rôle dans le processus de stabilisation et de création d'émulsions. La viscosité de la phase dispersée pourrait même devenir une barrière potentielle à l'émulsification. Sous les mêmes conditions de mélange, il était possible de fabriquer des émulsions avec des huiles de viscosités relativement différentes et que sous ces mêmes conditions, il était impossible de fabriquer des émulsions de Zuata

dans de l'eau de procédé. Ainsi, cet article se veut une étude pour corroborer l'hypothèse d'un effet de la viscosité de la phase dispersée sur les émulsions stabilisées par des particules solides et pour permettre de comprendre l'impact de cette hypothèse dans un développement de procédé de fabrication d'émulsions.

Parallèlement, déterminer adéquatement la mouillabilité d'une poudre est une tâche difficile. Plusieurs méthodes ont été élaborées, mais il semble exister un manque au sujet d'une méthode simple, rapide et sans lourdeur expérimentale. L'utilisation de la montée capillaire pour déterminer l'angle de contact semble efficace, mais implique de déterminer correctement le rayon effectif du capillaire. Les techniques proposées pour déterminer ce rayon capillaire peuvent être fastidieuses, voire même questionnables. Ainsi une méthode permettant de déterminer rapidement et adéquatement le rayon effectif du capillaire serait grandement bénéfique.

4.2 Effect of dispersed phase viscosity on solid-stabilized oil-in-water emulsions

Fournier C.-O., Fradette L., Tanguy P.A.

*Dept of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique of Montreal,
C.P. 6079 Stn CV, Montreal, H3C 3A7 Canada*

Keywords:

Pickering, emulsions, viscosity, contact angle

Submitted: Journal of Colloid and Interface Science (April 2007)

4.2.1 Abstract

The role of the dispersed phase viscosity in solid stabilized oil-in-water emulsions was studied in order to produce Pickering emulsions with very viscous oils. Solid stabilized model emulsions were prepared using silicon oils widely differing in viscosity, iron powders and distilled water. Emulsification in controlled conditions show that the viscosity of the dispersed phase acted as a damping factor for particle anchoring at the o/w interface, thus playing an important role in the emulsification process. Furthermore, results indicate the existence of a dispersed phase viscosity limit for a given agitation time, beyond which emulsification becomes impossible. A relation between the emulsified oil volume, the o/w viscosity ratio, mixing power density, and agitation time was also proposed for the studied system. Prior to creating emulsions, the wetting behaviour of the solid particles was determined using a new method combining the well-known capillary rise and the chemical engineering theory for packed beds. The comparison of the experimental results with some results from the literature show an excellent contact angle agreement thus confirming the potential of the method to accurately measure the wetting behaviour of powders by means of a very simple technique.

4.2.2 Introduction

Studies on emulsions stabilized solely by solid particles are increasingly reported in the literature for their scientific interest and clear potential for industrial applications. The preparation and properties of solid stabilized emulsions have been reviewed in details

by Aveyard et al. [1]. Some general rules concerning solid stabilized emulsions have also been summarized by Arditty et al. [2]. They can be listed as follows:

- the solid particles used must be partially wettable by both phases;
- the continuous phase of the preferred emulsion is the one in which the particles are preferentially dispersed, even though oil/water ratio plays an important role;
- the particle size must be considerably smaller than the emulsion droplet;
- and the interactions between the particles must be weak (flocculation) to obtain efficient stabilization.

However, the wettability of the particle used for creating such emulsions is the central property governing the phenomenon [1, 3]. Hence, the proper selection of powders is a critical step in making solid stabilized emulsions. As a general rule, an hydrophobic particle (contact angle $\theta > 90^\circ$) will create a water-in-oil emulsion while an hydrophilic particle (contact angle $\theta < 90^\circ$) will create and oil-in-water emulsion. However, this rule may change depending on the number of layers that the solid particles will form at the oil-water interface. Based on energy and maximum capillary pressure considerations, Kaptay [4] showed that for an emulsion stabilized by a single layer of particles, the contact angle for o/w emulsions must be $15^\circ < \theta < 90^\circ$ and for w/o emulsions, the contact angle must be $90^\circ < \theta < 165^\circ$. For emulsion stabilized by a double layer of particles, o/w emulsions are stable for contact angle values of $15^\circ < \theta < 129.3^\circ$ and w/o emulsions are stable for contact angles values of $50.7^\circ < \theta < 165^\circ$. Furthermore, the interval of optimum contact angle, for both single

and double particles layer appears to be between 70° and 86° for o/w emulsions and between 94° and 110° for w/o emulsions.

Previous experiments [2] showed that emulsions can be prepared by using a vessel where the constituents can be mixed by hand or by a mixer. The Reynolds number describing flow behaviour in the agitated tank is given by:

$$\text{Re} = \frac{\rho N D^2}{\mu} \quad (4.1)$$

where ρ is the density of the fluid, N the rotational speed, D the impeller diameter and μ the viscosity of the fluid. The power number N_p of the agitator is given by:

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (4.2)$$

where P is the power dissipated by the agitator in the tank. When using a Rushton turbine for example, the value of N_p is equal to 5.5 in the turbulent regime and allows for an easy prediction of the power required in given conditions.

Solid stabilized emulsions can be obtained through the limited coalescence process [2]. In a limited coalescence situation, the solid content is initially insufficient to fully cover the available dispersed phase surface. Coalescence starts and then is halted when the

available dispersed surface is sufficiently covered by solids for stabilization, thus creating stable emulsions. Arditty et al. [2] showed that, for a monodisperse size distribution, a linear relationship exists between the inverse droplet size and the total amount of solid particles.

$$\frac{1}{D_s} = \frac{s_f m_p}{6V_d} \quad (4.3)$$

where D_s is the droplet size, m_p the initial mass of particle, V_d is the volume of the dispersed phase and s_f the particle surface coverage. It has been shown that the surface coverage in (4.3) increases as the mixing intensity increases [2]. A possible explanation is that the high energy of agitation may provide better particle anchoring at the interface, thus increasing the surface coverage value of particles.

Furthermore, Arditty et al. [2] also used different oil viscosities (ranging from 10 cP to 350 cP) to study solid stabilized emulsions, but found no apparent effect of o/w ratio on the emulsions formation by limited coalescence and the stability of the emulsions. In addition, their experiments were only conducted with nano size particles.

The energy of attachment of a particle to a liquid-liquid interface, oil and water, is related to the interfacial tension γ_{ow} and the particle's contact angle θ at the interface [3]. The energy needed to remove a particle of radius b is:

$$E = \pi b^2 \gamma_{ow} (1 \pm \cos(\theta))^2 \quad (4.4)$$

where the minus sign is for removal into the water phase and the plus sign is for removal in the oil phase. The maximum stability of the particle at the oil-water interface is attained for the angle corresponding to the maximum value of the energy necessary to move the particle in which it is preferably wetted [5]. This angle then corresponds to $\theta = 90^\circ$ for a planar interface.

Hey et Kingston [5] described a model for solid stabilized emulsions formation based on energy considerations. In the beginning, a solid particle of radius b comes into contact with a oil droplet of initial radius a_0 . Driven by the forces governed by its contact angle value, the particle will penetrate the oil droplet until it reaches a stability contact angle value (corresponding to the total interfacial energy at the equilibrium). The more the particle will penetrate into the oil droplet, the more the droplet volume will increase. The maximum stability contact angle is then related to the size of the particle and to the size of the oil droplet by means of:

$$\cos(\theta) = \frac{(1 - (1 + x^3)^{2/3})}{x^2} \quad (4.5)$$

where $x = b/a_0$. In the case where $x \ll 1$, the maximum stability angle given by (4.5) is :

$$\theta = (90 + 120x/\pi)^\circ \quad (4.6)$$

Thus, the limited coalescence process will also be halted when the droplet size corresponding to a stability contact angle (preferably the maximum stability contact angle) is reached, at the same time corresponding to a particle penetration depth into the droplet.

The contact angle of a particle is the key parameter governing solid stabilized emulsions. The ability to measure the contact angle is of great importance in applications or processes that would involve solid stabilized emulsions. Many well documented methods already exist regarding direct measurement of a liquid contact angle to solid surface [6]. However, those methods are often found to be inadequate when dealing with porous solid particles [7, 8].

A quick and direct way of measuring the contact angle of powders is by capillary rise experiments. In essence, a capillary is filled with powders, thus creating a packed bed, then dipped into a liquid and the contact angle can be given by measuring the wetting rate and by using the well known Washburn equation. Consequently, the capillary rise method is a liquid penetration technique that measures a dynamic contact angle value.

Quéré [9] studied the capillary rise for low viscosity liquid in an empty capillary tube. His work gives a good description of capillary rise phenomena. Quéré showed that two regimes existed in the capillary rise phenomena: at early stage of the rise, the

phenomenon was governed by inertial forces (linear behaviour) at then, in the later part of the rise, was governed by viscous forces (damping the rise, where oscillations can occur at low viscosity). However, when dealing with a packed bed capillary, the kinetics are different, due in part to low liquid penetration rates [10].

Subrahmanyam et al. [11] used a method to measure contact angles using capillary rise. In their experiment, a capillary filled with powders, with a mineral wool inserted in the bottom end, was dipped into a liquid and the liquid front was measured as a function of time. This method yielded reproducible results and good accuracy. The authors also found that the reproducibility and applicability of the method depended on the hydrophobicity of the particles, the liquid used and the efficiency of column packing. In fact, the liquid penetration rate into the packed bed depends significantly on the effective radius of the pores of the bed, i.e. its porosity. Thus, the height reached during the rise is widely influenced by the packing of the bed and uniform packing is essential for reproducibility of the method [11]. Wolfrom et al. [12] proposed a standardized procedure for preparing a packed bed powder for use in capillary rise experiments. In addition, Siebold et al. [13] proposed a controlled methodology to ensure packed bed uniformity.

However, creating uniformly packed bed requires experimental precautions and can be quite cumbersome. In this context, a method to calculate the flow through a porous bed to compensate for non uniform bed packing would be an improvement.

Following along the line of Hey and Kingston [5] and pushing further their reasoning implies that when dealing with highly viscous oil, the viscous forces within the drop could create resistance to particle penetration. According to this, the viscosity would act as a damping factor, reducing the particle penetration rate. Consequently, the particle would need more time to achieve its stability contact angle, thus indicating that emulsification time would play an important role in creating solid stabilized o/w emulsion using highly viscous oils. In a process design perspective using solid stabilized emulsions, the resulting time effect is clearly an important parameter that has to be investigated.

The purpose of this work is to investigate this issue and clarify the effect of a high o/w viscosity ratio on the solid stabilized o/w emulsions generation.

4.2.3 Materials and method

The powders used for contact angle measurements were iron powders (Atomet 95 provided by QMP (Montreal) with Fe content of +99.9%, D_{50} of 34 μm and density of 2.25 g/cm^3) and two types of aluminium oxide powders (PM20 provided by Alumines Durmax with Al_2O_3 content of 99.6%, with D_{50} of 4 μm and density of 0.45 g/cm^3 and Micropolish Alumina Polishing (grade B 0.05 μ Gamma 40-6301) from Buehler with Al_2O_3 content of 70-100%, D_{50} of 0.05 μm , density of 3.85 g/cm^3). The size distribution of the iron powder was determined using a Mastersizer S (Malvern Instruments, UK) while the other powders size distribution were given by the supplier. For liquids, distilled water (density of 1.0 g/cm^3 , viscosity of 1.002 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ and surface

tension γ_L of 72.8 mN·m⁻¹) and acetone (density of 0.79 g/cm³, viscosity of 0.327 mPa·s and γ_L of 23.7 mN·m⁻¹) were used.

The experiments were conducted using glass capillaries. The measurement of the capillary radius was performed using a Hitachi VK-C370 CCD color camera. Capillary radius were determined by video recording the empty capillary cross section with a know reference (mm ruler). The video recordings were converted into picture using Windows Media Player, and using Adobe Photoshop 7.0 individual images were processed to determine the capillary diameter. The powder bed was created by first inserting glass wool (of approximately 4 mm in length) at the bottom of the capillary and then by inserting powders in the capillary. Once the powder was inserted, the capillary was gently tapped for 2 minutes, to ensure powder uniformity. The glass wool prevents powder loss when liquid comes in contact with the powder bed. Three capillary powder beds were then attached at the same height to a metallic ruler with a tape. The ruler was also fixed to a small shaft using a lab grip and then introduced into a beaker. Liquid was introduced into the beaker, up to the glass wool height. Because of rapid liquid rise into the powder bed, the experiment was video recorded using a Hitachi VK-C370 CCD color camera. The individual images were then processed so as to obtain capillary rise measurements.

The oil used for creating oil in water emulsions were Dow Corning 200R Silicon oil with viscosities of 50 cSt (density of 0.96 g/cm³), 350 cSt (density of 0.97 g/cm³), 1000 cSt (density of 0.97 g/cm³) and 5000 cSt (density of 0.97 g/cm³). The powders

used were the same iron powders as before. Distilled water was used as continuous phase for the emulsion. The distilled water conductivity was 1990 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at 25°C (corresponding to 0.1 wt% of NaCl in distilled water) with a pH of 6.57.

The experiments were conducted using a 600 ml baffled stirred vessel (8 cm in diameter) with a single off-centered shaft equipped with a Rushton turbine (6.5 cm in diameter). Emulsions were prepared using 83.4 wt% of distilled water, 12.5 wt% of oil and 4.2 wt% of iron powder. Under those conditions, the amount of powders is sufficient to create emulsions. Emulsions were prepared by first adding in the vessel the powder into the water and then by slowly introducing the oil at the water surface, to be followed by agitation. A rest period of 30 minutes was used prior to start of mixing, so as to ensure that oil had uniformly distributed itself at the water interface. Emulsions were made at different mixing intensities for different viscosities, and the emulsified oil volume fraction was measured as a function of mixing intensity for each of the mentioned oil viscosities. The mixing process consisted of mixing the system for 10 seconds at a given mixing intensity, followed by a rest period for unemulsified oil to coalesce and then mixing again for 10 seconds at higher mixing intensity and so on. The percentage of emulsified oil volume was measured by comparing oil height 3 minutes after the end of each mixing stage. Mixing intensities varied from a range of 0 to 17 kW/m^3 . The experiment was video recorded with a video camera linked to a computer with via IEEE1334 (Firewire) cable. Images were analyzed using Windows Media Player and Adobe Photoshop 7.0 software.

4.2.4 Contact angle method development

According to the Washburn equation describing the kinetics in a capillary rise, the liquid penetration rate is given by:

$$h^2 = \frac{r\gamma_L \cos\theta}{2\eta} t \quad (4.7)$$

where h is the liquid front height at time t , r the effective capillary radius, γ_L the liquid surface tension, θ the contact angle and η the liquid viscosity. For a powder filled capillary, the porous bed is then considered to be a bundle of similar parallel capillaries of constant radius [13]. Furthermore, in the case where the lower end the capillary tube is being dipped into a liquid with immersion depth of L , equation (4.7) is slightly modified and becomes [13]:

$$h^2 + 2hL = \frac{r\gamma_L \cos\theta}{2\eta} t \quad (4.8)$$

However, the following restrictions [13] apply to both equations (4.7) and (4.8): a steady-state laminar flow, a zero velocity at the solid/liquid interface, no externally applied pressure and negligible gravitational differences. The effective radius is defined as [13]:

$$r = \frac{R_D^2}{R_S} \quad (4.9)$$

where R_D is the mean hydrodynamic radius of the pores and R_S is the mean static radius of the pores. As mentioned by Siebold et al. [10], the mean static radius is equal to the geometrical radius of the pores and the hydrodynamic radius depends also on the tortuosity K of these pores. Both radius are related to tortuosity [10]:

$$K = \sqrt{\frac{R_S}{R_D}} \quad (4.10)$$

It is worth mentioning that in the case where no powder bed is present in the capillary (empty capillary) the mean static radius is equal to the capillary radius R_C . Also, at equilibrium $h = h_{eq}$ and equation (4.7) becomes:

$$h_{eq} = \frac{2\gamma_L \cos(\theta_{eq})}{R_S \rho g} \quad (4.11)$$

However, the measured contact angle is different than the one measured with equation (4.7). At equilibrium, the contact angle is a static angle while the contact angle during the rise is a dynamic angle. Nevertheless, if the equilibrium height is reached, it

becomes possible to measure the mean static radius. However, equation (4.11) may be difficult to use experimentally, like in cases when the equilibrium height is too high to be reached experimentally. To circumvent this problem, Siebold et al. [10] proposed to add external counter pressure to stabilize the rise.

Moreover, the accuracy of the measurement can be improved if the mass of liquid in the capillary is instead measured as a function of time [12, 13]. Knowing that, for a cylindrical geometry, the mass m is given by:

$$m = \varepsilon \rho \pi R_c^2 h \quad (4.12)$$

then, equation (4.7) becomes:

$$m^2 = c \frac{\rho^2 \gamma_L \cos(\theta)}{2\eta} t \quad (4.13)$$

where $c = r \varepsilon^2 \pi^2 R_c^4$ is a geometrical factor and is constant as long as the packing of the bed remains similar. Even though this method improves accuracy, the high dependence of the geometrical factor on the bed porosity can give rise to experimental complications, as for constant bed packing is needed.

The difficulty of using the Washburn equation comes from the need of an accurate determination of the effective radius of the porous bed. One way of circumventing this

problem is to find a liquid that perfectly wets the powder (liquids for which $\cos(\theta) = 1$) and use it as a reference [7]. By comparing the wetting rate with a reference liquid, equation (4.7) becomes:

$$\cos(\theta_n) = \frac{(h^2/t)_n (\gamma_L)_w (\eta)_n}{(h^2/t)_w (\gamma_L)_n (\eta)_w} \quad (4.14)$$

where the subscript n is for the non-perfectly wetting liquid and the subscript w is for the perfectly wetting liquid. As it can be seen, equation (4.14) eliminates the geometrical aspect in the Washburn equation. By measuring the wetting rates of different liquids through the powder bed, the powder critical surface tension of wetting (γ_c) can be determined with a Zisman plot [7]. The reference liquid (perfectly wetting) is then chosen to be one with a surface tension lower than γ_c . Even though this method is useful [7], the contact angle measurement depends significantly on the determination of a reference liquid, which can become fastidious and time consuming. Moreover, questions about the uniformity and the constancy of properties between the reference bed and the measured bed could also be raised.

Siebold et al. [10] proposed two methods for estimating the effective radius. One method is to use both static and dynamic method. If the equilibrium height can be reached for a packed bed, then it is possible to use (4.11) to calculate R_s and then determine r using (4.9) and (4.10). However, they showed that this method to

estimate the pore dimensions is not appropriate and tend to overestimate the calculated contact angle, mostly in part because of the contact angle strong dependence to liquid rising velocity. The second method proposed is to use equation (4.7) or (4.8) and plot the values of $r \cos(\theta)$ as a function of the liquid wetting front rate for different liquids at a constant time. The value of r can then be extrapolated where the wetting rate is at zero velocity ($\cos(\theta)=1$).

The above methods to determine to effective radius are based on the assumption that the packing of the bed remains constant. Concerns about packing may be raised, as equal height of packing does not necessarily mean equal packing. As mentioned by Siebold et al. [13], the pore channels within the bed are interconnected in a more complex network than a simple bundle of capillaries and the pore shapes are also more complicated than the simple capillary bundle model. Even if the mentioned model is good for modeling the flow in the bed, it may not be adequate for constant packing consideration, providing the difficulty of exactly reproducing the same packing network. Hence, a method for determining the effective radius based on the flow behaviour in a packed bed of powder, independent of constant packing consideration would improve repeatability and reduce experimental procedures. This would also lead to significant improvements for effective radius determination.

For a packed column of powders, the porosity of a cylindrical column is given by:

$$\varepsilon_v = \left(\frac{R_v}{R_c} \right)^2 \quad (4.15)$$

where R_v is the radius of a cylinder representing the volume of the void, R_c the radius of the capillary and ε_v the total voidage defined as [14]:

$$\varepsilon_v = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p \quad (4.16)$$

where ε_b is the void fraction of packing (porosity of the packed bed) and ε_p the internal porosity (porosity of the powder used for packing). As the static radius corresponds to an equilibrium radius when the packing is totally filled with liquid [13] and that, under those conditions, part of the total voidage has been filled by liquid, then we can assume that the effective total voidage and the effective porosity of the bed ε_{eff} is:

$$\varepsilon_{eff} = \left(\frac{R_s}{R_c} \right)^2 \quad (4.17)$$

Thus,

$$R_s = \sqrt{\varepsilon_{eff}} R_c \quad (4.18)$$

The effective porosity associated with the flow rate in a porous bed will therefore give the value of R_s .

The ‘tube bundle’ model can be used to describe the flow in packed bed. The capillary rise is then described by a laminar flow in a cylindrical tube, that is the Hagen-Poiseuille law. If we consider the powder bed to be the sum of very complex cross sections of hydraulic radius R_H where

$$R_H = \frac{D_{50} \varepsilon_{eff}}{6(1 - \varepsilon_{eff})} \quad (4.19)$$

with D_{50} the powder bed particles mean diameter and ε_{eff} the bed effective porosity, then the Hagen-Poiseuille law becomes:

$$v_0 = \frac{\Delta P}{L_0} \frac{D_{50}^2}{72\eta} \frac{\varepsilon_{eff}^3}{(1 - \varepsilon_{eff})^2} \quad (4.20)$$

where ΔP is the pressure difference in the tube for the length L_0 and v_0 the superficial velocity equal to $v_0 = \langle v \rangle \varepsilon_{eff}$. Considering that only hydrostatic pressure acts on the

flow, and making corrections for tortuosity using a factor of $K = 25/6$ [15], equation (4.20) becomes:

$$v = \rho g \frac{D_{50}^2}{150\eta} \frac{\varepsilon_{eff}^3}{(1 - \varepsilon_{eff})^2} \quad (4.21)$$

Equation (4.21) is the Blake-Kozeny equation describing the flow in a cylindrical tube packed with spheres. In the case of a capillary rise in a powder bed, equation (4.21) becomes:

$$\frac{h}{t} = \rho g \frac{D_{50}^2}{150\eta} \frac{\varepsilon_{eff}^3}{(1 - \varepsilon_{eff})^2} \quad (4.22)$$

Thus, knowing the velocity of the capillary rise enables to determine the bed effective porosity and through equations (4.9), (4.10) and (4.18):

$$r = \frac{\sqrt{\varepsilon_{eff}} R_C}{K^4} \quad (4.23)$$

Thus, using the Blake-Kozeny equation one can quickly determine the porous bed effective radius, leading to the determination of the effective radius of the bed. This is the method used in the rest of this paper.

4.2.5 Results and discussion

Figure 4.1 shows the wetting rates of the powders by distilled water. As it can be seen, the relationship of h versus t appears linear, which could contradict the Washburn equation. One should note, however, that measurements were carried out for a short height and for a relatively short period of time. Therefore, the linear approximation is in fact an approximation of a small segment of a curve described by the relationship between h versus \sqrt{t} . This explanation is validated with wetting rates for acetone in Figure 4.2 and Figure 4.3, where it can be seen that for iron powders, the liquid rise follows the Washburn equation. Knowing the wetting rates with each liquid, the corresponding bed porosity can be calculated by solving (4.22) numerically. The results for effective radius are given in Table 4.1 and Table 4.2. Results in Figure 4.4 and Figure 4.5 show that the modified liquid penetration rate varies linearly with the time for all measured capillary rises, validating the use of equation (4.8). The results for contact angles are also given in Table 4.1 and Table 4.2. Results show that all powders are hydrophilic, thus making solid stabilized oil in water emulsions more favorable. One can notice that the measured contact angles for all powders are, within experimental errors, included in the optimum contact angle interval for o/w emulsions defined by Kaptay [4]. Thus, all studied powders are good choices for making o/w emulsions.

In order to validate the method, the Washburn-Blake-Kozeny equation was compared with experimental values obtained by Siebold et al. [10] for glass beads bed in contact

with various alkanes. For the validation, the wetting rates (h/t) were determined using the capillary rise rates (h^2/t) to calculate the values of $h^2(t)$ up to the equilibrium height. Values of h/t were then extrapolated using the least square method. It was assumed that the capillaries were not dipped into the liquids ($L = 0$). The results in Table 4.3 show that the contact angles calculated with the Washburn-Blake-Kozeny equation are all equal to the contact angles values obtained by Siebold et al. [10], except for octane. This very good agreement is taken as a validation of the contact angle measurements made with the Washburn-Blake-Kozeny method presented herein.

For the emulsification study, iron powders were chosen for their contact angle and density values in order to simplify height measurements. The high density of the powders attached at the o/w interface increases the weight of the o/w emulsions, thus increasing the sedimentation of the emulsions and consequently, making the oil/water interface height measurements more accurate. Because of the low oil dispersed phase fraction, the overall mixing fluid density and viscosity are considered to be equal to those of the water. As a result, Reynolds numbers were computed for each of the mixing intensities and compared with the emulsified oil %. In this context, the Renoylds number is also used as dimensionless agitation speed number, since only N is varying with emulsified oil %. Also, it is assumed that the fabricated emulsions are all destroyed by shear forces in the vessel during mixing. Indeed, the energy required to separate a particle at the interface is of the order of $\sim 10^{-13}$ J and the mixing energy shearing the oil droplets is $\sim 10^1$ J. Figure 4.6 shows that the emulsified oil fraction

increases with the Reynolds number, as expected. However, Figure 4.6 also shows that the rate (slope) decreases as the o/w viscosity ratio increases, indicating that the dispersed phase viscosity is affecting the emulsion formation process. Moreover, this effect is clearly seen for o/w viscosity ratio of 970 in Figure 4.7. Another remark is the existence of a threshold value of Re for emulsification. Figure 4.6 shows that this threshold appears to be independent of o/w viscosity ratio.

Following these observations, the o/w viscosity limit ratio was predicted by performing a simple linear regression (weighted least square method) on the emulsified oil volume fraction as function of o/w viscosity ratio for different Reynolds number. The value of o/w viscosity limit ratio, corresponding to the o/w viscosity ratio for beyond which no oil is emulsified, were computed and plotted as a function of Re. Results shown in Figure 4.8 indicate that, for the current system and for a mixing time of 10 seconds, the o/w viscosity limit ratio tends towards an asymptotic value of ~1250-1400. Hence, it is believed that, for 10 seconds of mixing, it would not be possible to create an o/w emulsion, with the current o/w fraction, with an o/w viscosity ratio beyond 1400. For the current system, this would correspond to a viscosity of ~1.40 Pa·s. The emulsification time clearly plays an important role, leading to believe that viscosity of the dispersed phase slows down the emulsion stabilization process, thus acting as a damping factor. It is worth noting that the emulsification with ~5 Pa·s oil (5000 cSt) was never successful during our experiments.

The energy densities in the vessel were then calculated using the power densities ε for a mixing time of 10 seconds. Figure 4.9 shows that the emulsified oil volume varies linearly with the square root of the energy density, the slope being a function of o/w viscosity ratio. The following relation can be derived:

$$V_{o/w} = c_E \sqrt{\varepsilon \Delta t} \quad (4.24)$$

where $V_{o/w}$ is the volume of emulsified oil, ε the mixing power density, Δt the agitation time and c_E an emulsification coefficient function of the o/w viscosity ratio p , defined as:

$$p = \frac{\mu_d}{\mu_c} \quad (4.25)$$

where μ_d is the viscosity of the dispersed phase (oil) and μ_c the continuous phase (water). From (4.24), it can be seen that the emulsified oil volume depends on \sqrt{t} , in agreement with a capillary rise phenomenon. From the oil droplet perspective, when encountering a particle at the o/w interface, the oil will tend to engulf the solid particle when it comes in contact with it. The oil flow will then act as capillary rise, not only engulfing the particle, but also penetrating through the pores of the particle. For this flow behaviour, the viscous force will then cause a time delay for the complete

attachment of the particle at the interface, thus affecting the stability and formation of the emulsion. The capillary rise kinetics is described by the Washburn equation. As can be seen from (4.7) capillary rise h^2 is linear with \sqrt{t} . This capillary rise effect would also indicate why previous work made by Arditty et al. [2] exhibited no effect of viscosity. Apart from the fact that Arditty et al. [2] did not make experiments for o/w viscosity ratio beyond a value of 350, the capillary effect is faster as the radius of the capillary is getting smaller. While Arditty et al. [2] experimented with nano size particles, our experiments dealt with micron-size particles. Therefore, the capillary effect is longer, making it more likely to be observed experimentally.

Figure 4.10 shows the values of c_E as a function of o/w viscosity ratio. It can be seen that the value of c_E decreases as the o/w viscosity ratio increases, again leading to o/w viscosity limit ratio. A linear prediction gives an o/w viscosity limit ratio of ~ 1345 . This value is roughly the same as that previously found, indicating that the linear behaviour holds, and leading to confirm this value as the o/w viscosity limit ratio for our system. The presence of this o/w limit confirms our hypothesis, namely that the dispersed phase viscosity acts as a barrier to emulsification. The limit is governed by equilibrium between the anchoring time needed for the particle to attach itself at the interface and the shear forces in the fluid that can remove the particle from the interface. Furthermore, in order to reach a maximum stability contact angle or even a minimum stability contact angle, the particle needs to overcome the viscous forces within the oil droplet in order to achieve the associated penetration length. The

damping effect created by dispersed phase will affect emulsion stability by creating a competition between two phenomena: limited coalescence and viscous penetration. If the coalescence rate is such that the particle does not have sufficient time to properly attach itself at the interface in order to prevent coalescence, the emulsion will not be created even though the proper wetting conditions are present. Subsequently, using a linear relation between c_E and p as shown in Figure 4.10, it is possible to write:

$$c_E = c_0 \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_c} \right) \quad (4.26)$$

where c_0 is a number describing the system conditions and p_c the o/w viscosity limit ratio. Since c_0 is proper to the system, it is believed that it will increase with the agitation time. Equation (4.24) then becomes:

$$V_{o/w} = c_0 \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_c} \right) \sqrt{\varepsilon \Delta t} \quad (4.27)$$

Furthermore, knowing that $\text{Re} \propto \sqrt{\varepsilon}$, equation (4.27) becomes:

$$V_{o/w} = c_1 \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_c} \right) \text{Re} \sqrt{\Delta t} \quad (4.28)$$

Results shown in Figure 4.6, Figure 4.7 and Figure 4.9 corroborate (4.27) and (4.28). Therefore, using relations (4.27) and (4.28), for the studied system, it is possible to predict the emulsified oil volume for o/w emulsion for an emulsion time of 10 seconds. Consequently, the identical results obtained with this second approach make us comfortable about the results previously obtained, regarding the existence of an o/w viscosity limit ratio for emulsification using solid particles. For the studied system and for the stated agitation time, this value is ~1345.

4.2.6 Concluding Remarks

Contact angles of powders were determined using Washburn equation for capillary rise in packed powder beds. The effective bed radius was determined using the Blake-Kozeny equation, thus reducing the experimental time and procedures to obtain its value. The combined method of using Washburn and Blake-Kozeny equations together provided a convenient way to determine the powder contact angle with a liquid and offers an interesting opportunity for experimenters dealing with the wettability of powdered materials. This method was applied to many powder characterizations in a context of solid stabilized o/w emulsions. The method proposed was confronted with literature results and a very close agreement was found, revealing its full potential for easy and reproducible results. Finally, it is worth mentioning that the precision of the method could be largely improved if weights were measured instead of heights and if smaller capillaries would have been used.

The role of the dispersed phase viscosity in solid stabilized o/w emulsions was also studied. Experiments were conducted for a series of o/w viscosity ratio under different mixing intensities for a fixed agitation time. Results showed that the dispersed phase viscosity ratio plays a role in the emulsion stabilization, as the volume of emulsified oil reduces as the dispersed phase viscosity increases under identical mixing conditions. The emulsification time is believed to play a critical role in the stabilization of highly viscous o/w emulsions, as the viscosity of the dispersed phase introduces a damping factor for particle anchoring at the o/w interface. This phenomenon is believed to become increasingly important with particles above the micron size such as the ones used in the present study and has never been reported in the literature, where published studies use much smaller particles in the nm range. Furthermore, for a given agitation time, it would appear that a o/w viscosity limit ratio exists, suggesting the presence of a viscosity barrier for solid stabilized emulsification at constant mixing intensities. The design of applications related to solid-stabilized emulsions will probably have to integrate the time parameter for solid particles anchoring at a o/w interface when very viscous oils are present such as those found in the industrial world.

Finally, experiments showed that a relation exists between emulsified oil volume, o/w viscosity ratio, power density (or Reynolds number) and agitation time. The results presented above also suggest the presence of a capillary action between the dispersed phase (oil) and the particle at the interface. Further experiments will be needed to fully

validate the observations presented above, as for the time influence of on the emulsification coefficient c_E is not known.

4.2.7 References

- [1] R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 100-102, pp. 503-546, 2003.
- [2] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, and F. Leal-Calderon, "Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions," *European Physical Journal E*, vol. 11, pp. 273-81, 2003.
- [3] B. P. Binks, "Particles as surfactants--similarities and differences," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 7, pp. 21-41, 2002.
- [4] G. Kaptay, "On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 282-283, pp. 387-401, 2006.
- [5] M. J. Hey and J. G. Kingston, "Maximum stability of a single spherical particle attached to an emulsion drop," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, pp. 497-499, 2006.
- [6] K. Holmberg, D. O. Shah, and M. J. Schwuger, *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. Chichester, England ; New York: Wiley, 2002.
- [7] C. A. Prestidge and G. Tsatouhas, "Wettability studies of morphine sulfate powders," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 198, pp. 201-212, 2000.

- [8] G. Buckton, P. Darcy, and D. McCarthy, "The extent of errors associated with contact angles 3. The influence of surface roughness effects on angles measured using a Wilhelmy plate technique for powders," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 95, pp. 27-35, 1995.
- [9] D. Quere, "Inertial capillarity," *Europhysics Letters*, vol. 39, pp. 533-8, 1997.
- [10] A. Siebold, M. Nardin, J. Schultz, A. Walliser, and M. Oppliger, "Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 161, pp. 81-87, 2000.
- [11] T. V. Subrahmanyam, C. A. Prestidge, and J. Ralston, "Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles," *Minerals Engineering*, vol. 9, pp. 727-741, 1996.
- [12] R. L. Wolfrom, S. Chander, and R. Hogg, "Evaluation of capillary rise methods for determining wettability of powders," *Minerals and Metallurgical Processing*, vol. 19, pp. 198-202, 2002.
- [13] A. Siebold, A. Walliser, M. Nardin, M. Oppliger, and J. Schultz, "Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 186, pp. 60-70, 1997.
- [14] R. H. Perry, J. O. Maloney, and D. W. Green, *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [15] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. New York: Wiley, 1960.

4.2.8 Tables

Table 4.1 – Calculated effective radius and contact angle for distilled water.

	r (μm)	θ (°)
Iron	1 - 8	67 ± 8
Alumininum Oxide (Buehler)	2 - 9	84 ± 6
Alumininum Oxide (PM20)	2 - 9	66 ± 6

Table 4.2 – Calculated effective radius and contact angle for acetone.

	r (μm)	θ (°)
Iron	1 - 8	54 ± 8
Alumininum Oxide (Buehler)	2 - 9	82 ± 6
Alumininum Oxide (PM20)	2 - 9	82 ± 6

Table 4.3 – Validation of proposed Washburn-Blake-Kozeny method with obtained and extrapolated values from experiments conducted by Siebold et al. [10].

	Siebold et al. [10]		Washburn-Blake-Kozeny	
	r (μm)	θ (°)	r (μm)	θ (°)
Pentane (C5)	0,173 ± 0,003	39	0,4 ± 0,2	37 ± 3
Hexane (C6)	0,173 ± 0,003	36	0,4 ± 0,2	38 ± 3
Octane (C8)	0,173 ± 0,003	27	0,4 ± 0,2	37 ± 4
Decane (C10)	0,173 ± 0,003	22	0,4 ± 0,2	24 ± 10
Dodecane (C12)	0,173 ± 0,003	21	0,4 ± 0,2	26 ± 12
Hexadecane (C16)	0,173 ± 0,003	18	0,4 ± 0,2	33 ± 23

4.2.9 Figures

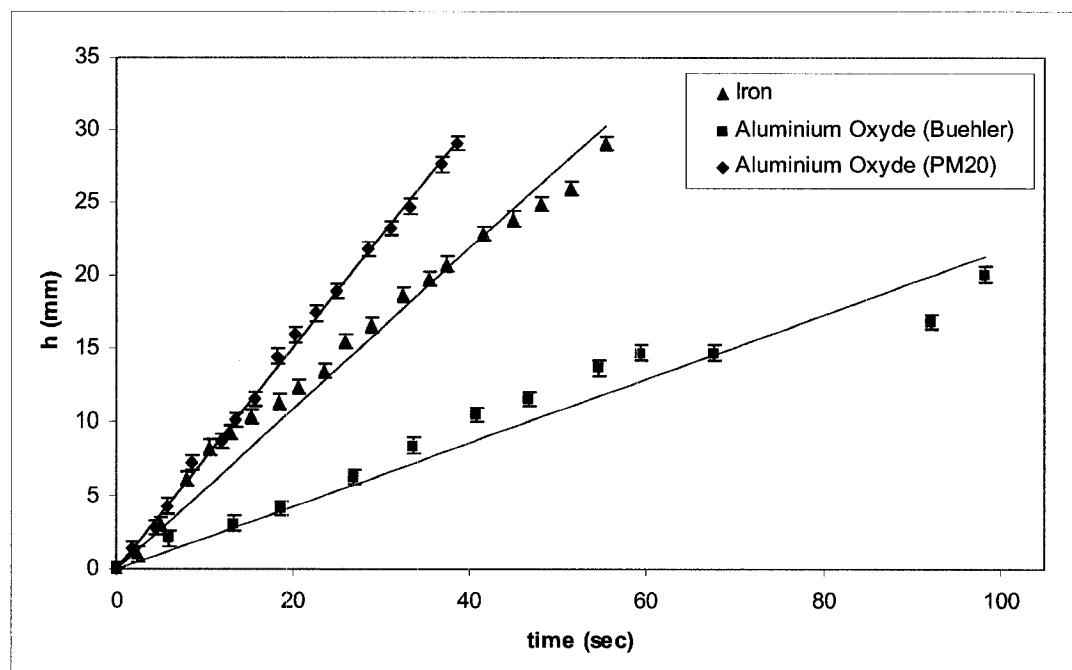


Figure 4.1 – Wetting rates with distilled water.

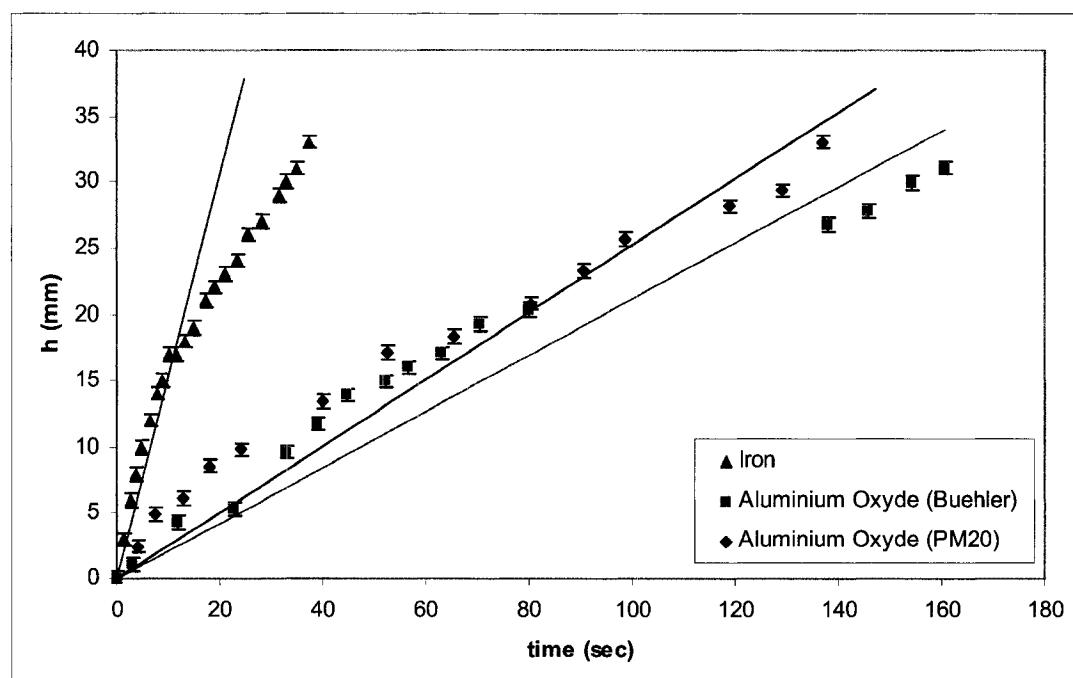


Figure 4.2 – Wetting rates with acetone.

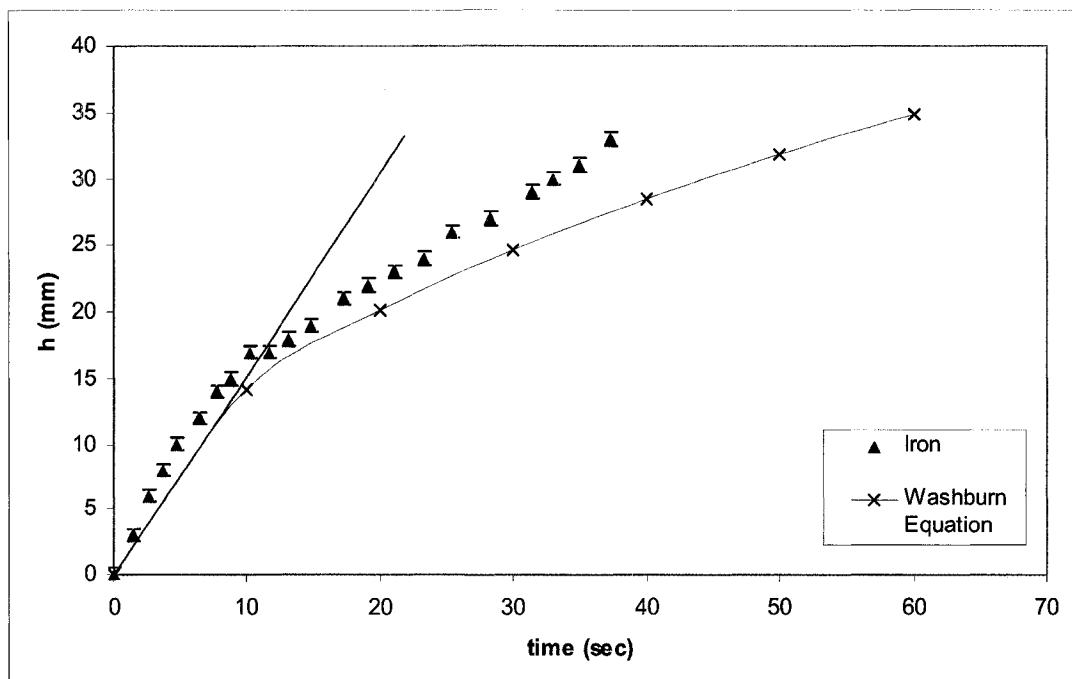


Figure 4.3 – Wetting rate for iron with acetone compared to the simulated Washburn equation.

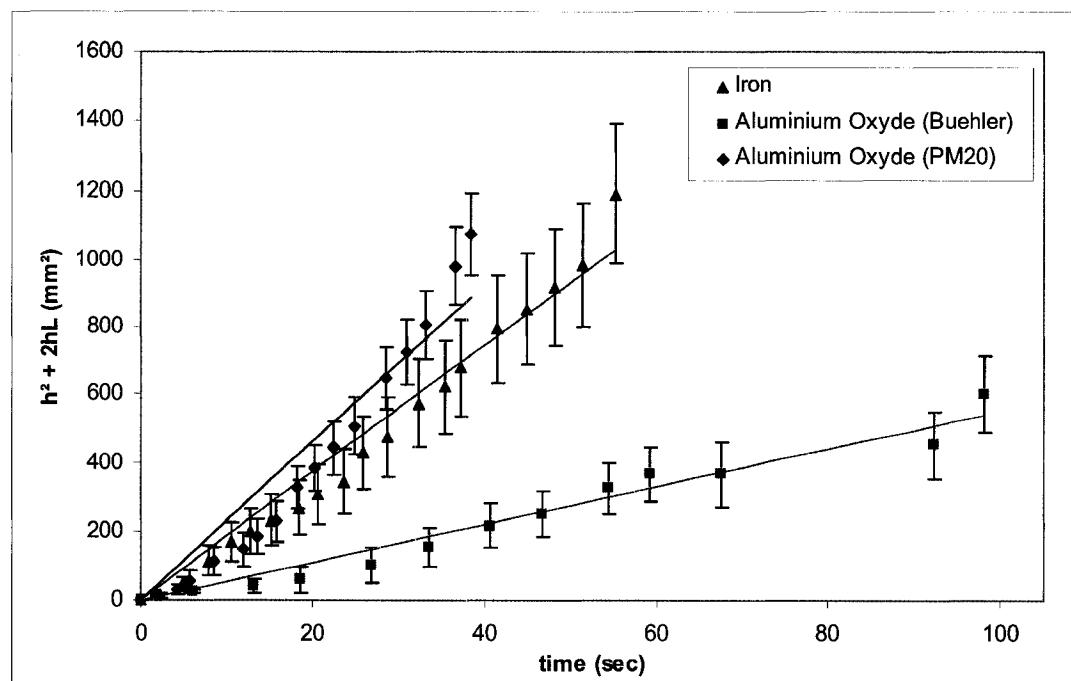


Figure 4.4 – Capillary rise for distilled water validating the Washburn equation.

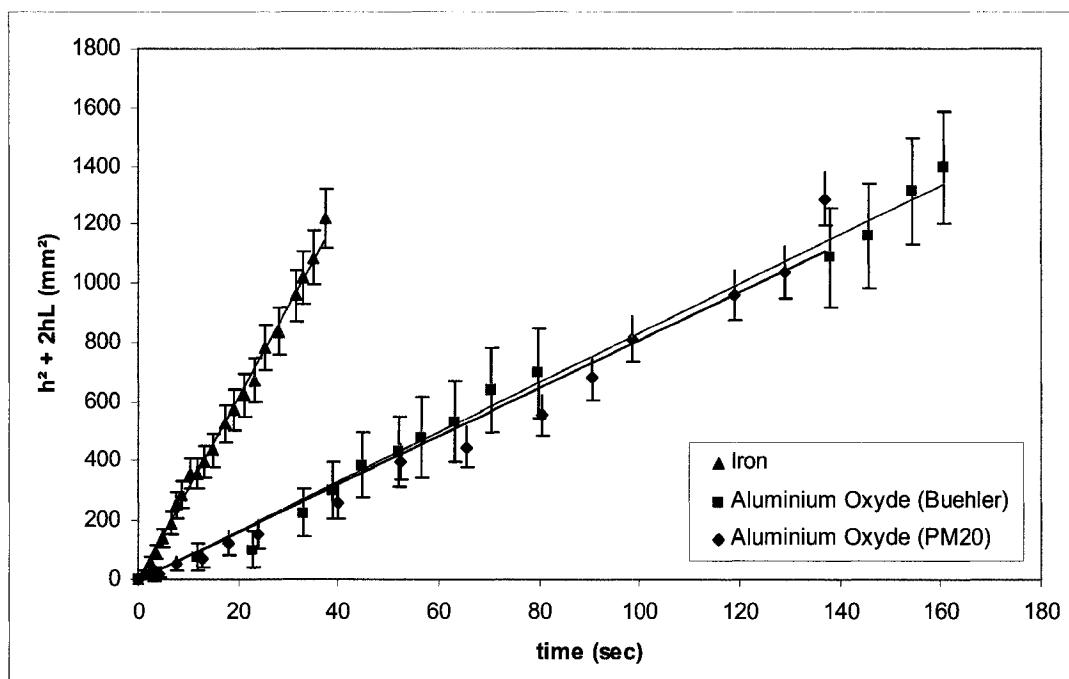


Figure 4.5 – Capillary rise for acetone validating the Washburn equation.

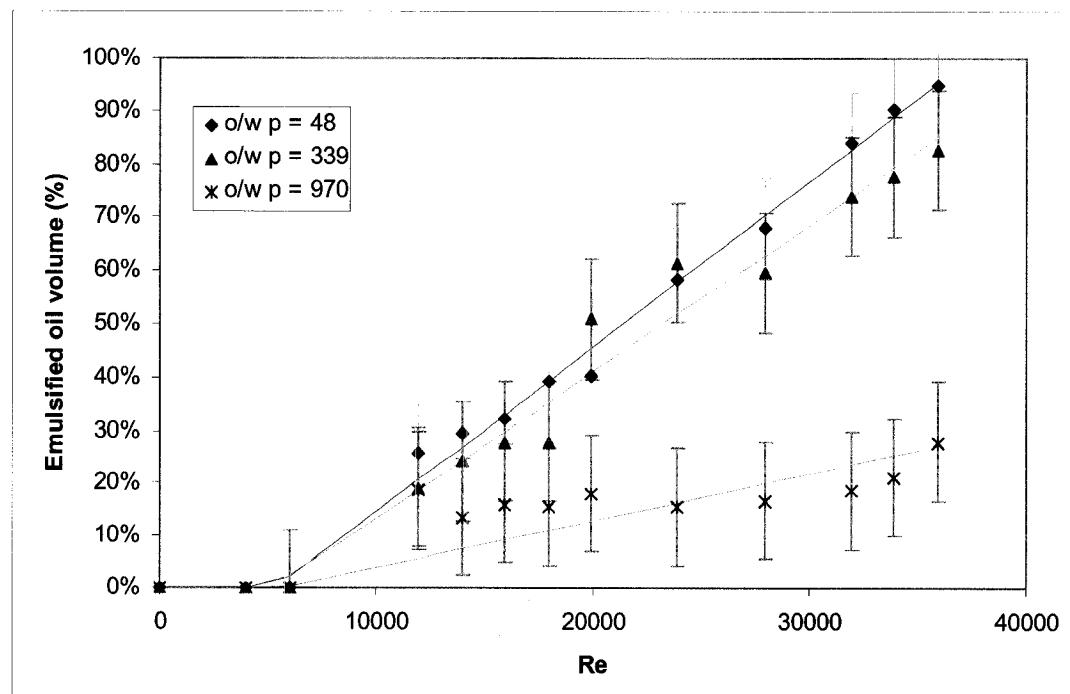


Figure 4.6 – Emulsified oil volume % as a function of Reynolds number for different o/w viscosity ratio p.

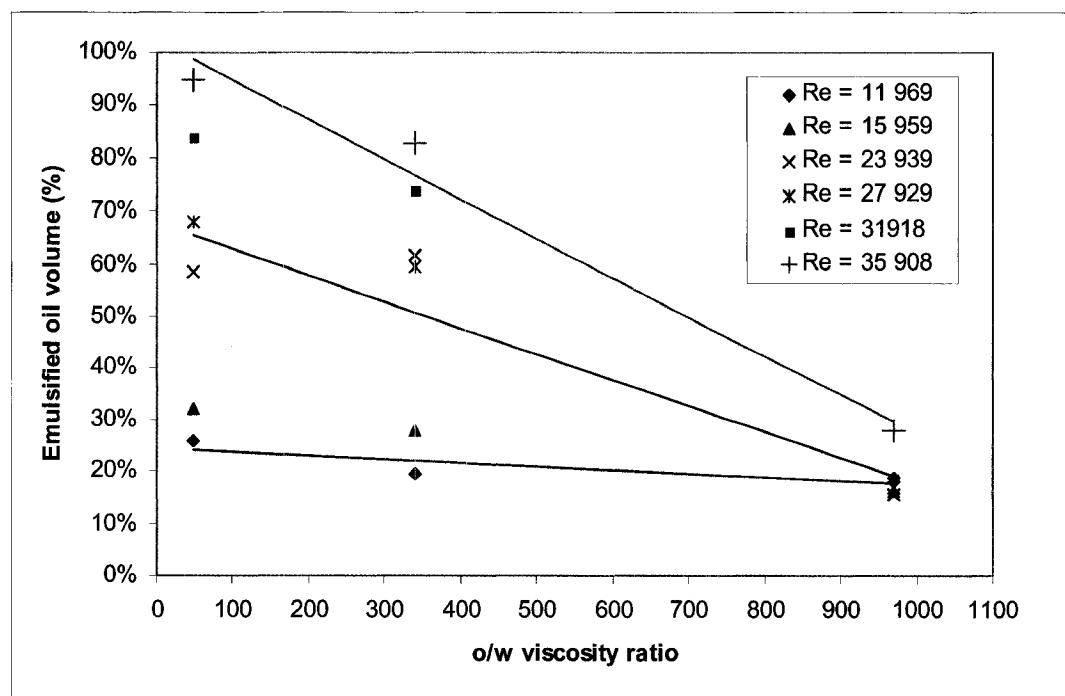


Figure 4.7 – Emulsified volume (%) of oil for o/w emulsions for different o/w viscosity ratios for different Reynolds numbers (agitation time of 10 seconds).

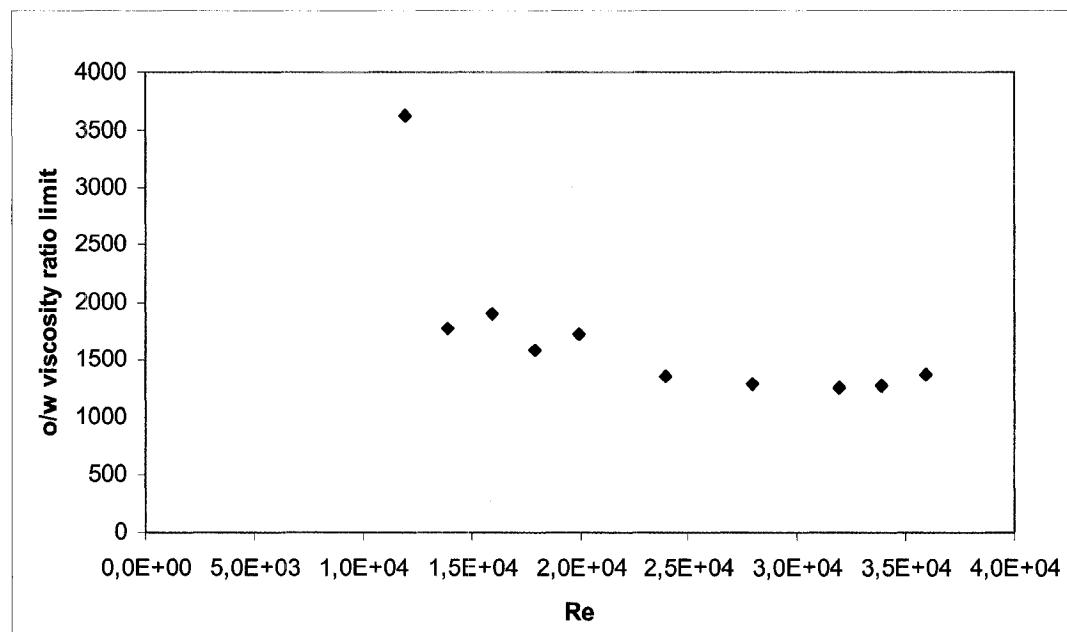


Figure 4.8 – Predicted emulsified oil ratio limit as a function of Reynolds number Re for 10 seconds of mixing.

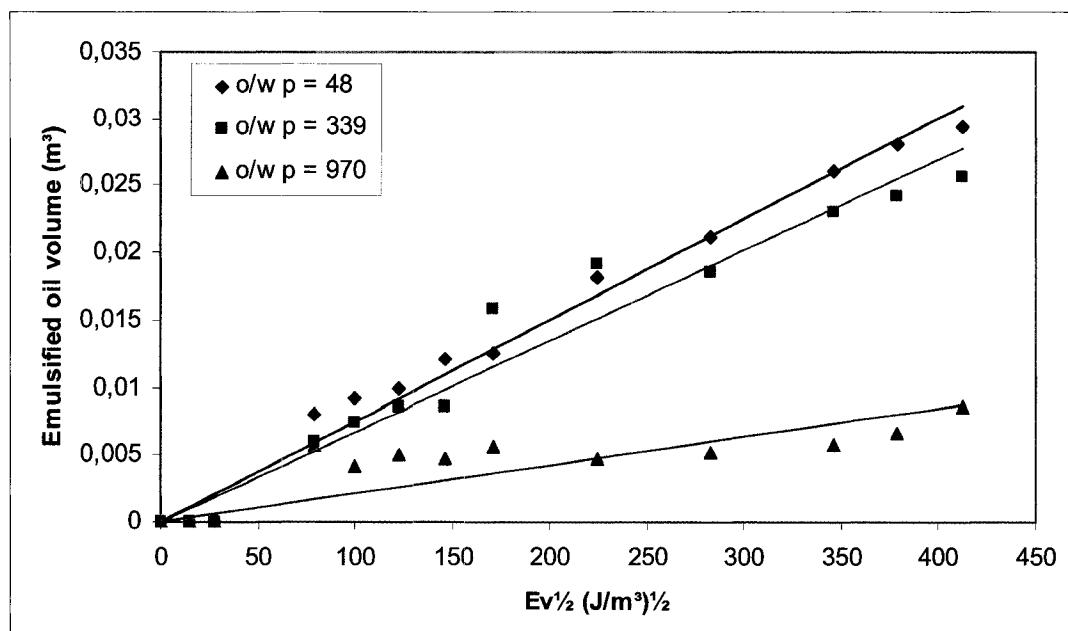


Figure 4.9 – Emulsified oil volume as a function of mixing energy density E_v for corresponding o/w viscosity ratio p .

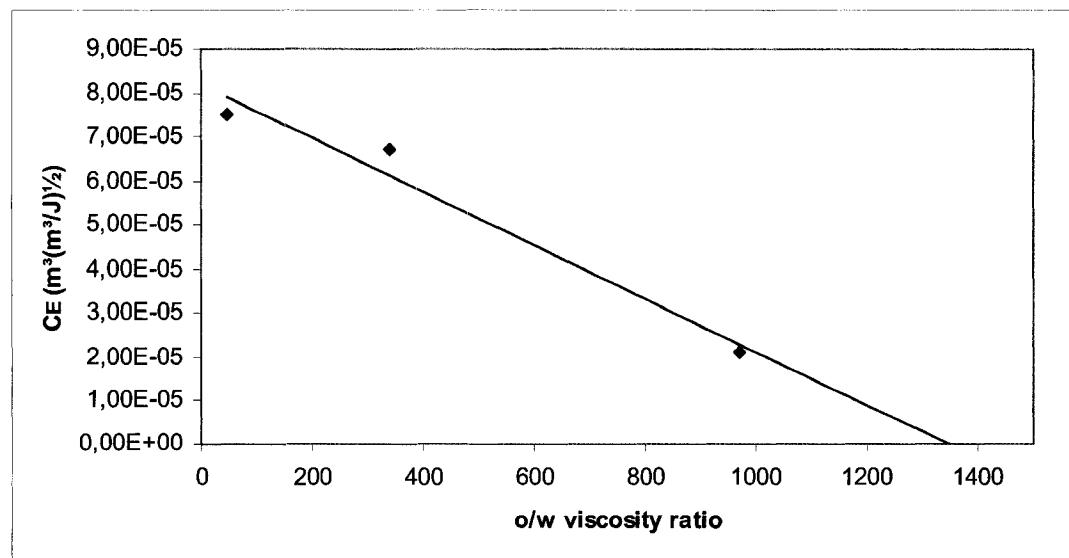


Figure 4.10 – Values of c_E as a function of o/w viscosity ratio.

4.3 Complément de l'article

Les angles de contact des poudres utilisées pour l'eau de procédé ont aussi été mesurés.

Les courbes de montée capillaires ainsi que les valeurs d'angles de contact sont présentées à la Figure 4.11 et dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Mouillabilité des poudres pour l'eau de procédé.

	r (μm)	θ ($^\circ$)
Fer	1 - 8	74 ± 11
Alumine (Buehler)	2 - 9	83 ± 9
Alumine (PM20)	2 - 9	76 ± 10

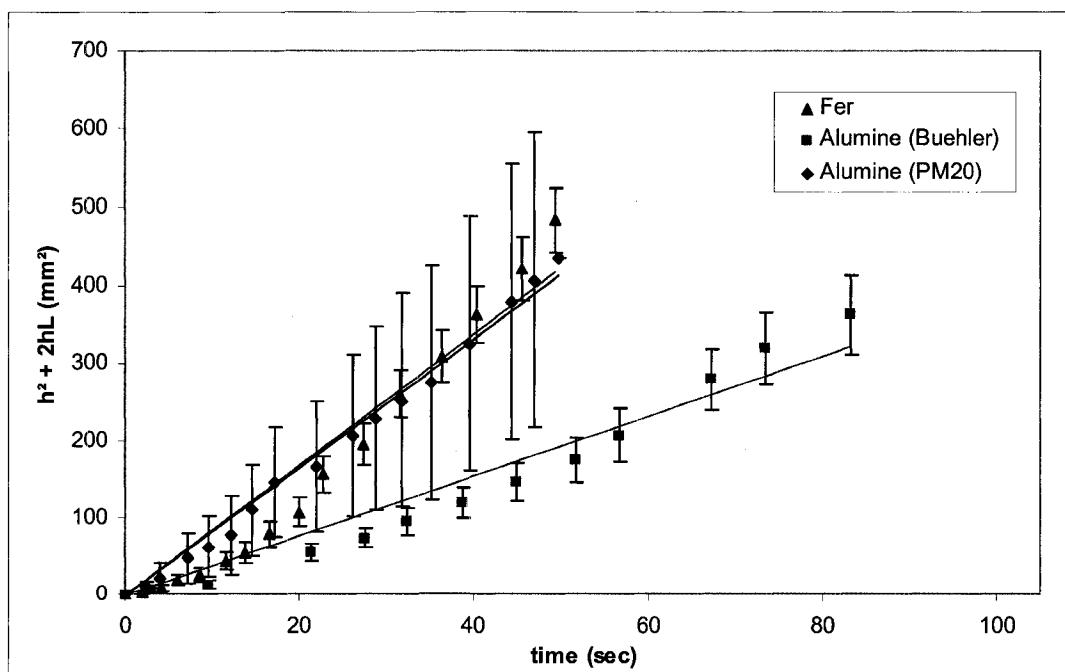


Figure 4.11 – Montée capillaire de l'eau de procédé pour différentes poudres.

La tension de surface de l'eau de procédé a été mesurée avec l'aide de la montée capillaire. Un montage similaire à celui de la Figure 3.1 a été utilisé. Cependant le capillaire était vide (sans poudre ni laine minérale). L'angle de contact à l'équilibre a été mesuré et l'équation (4.11) a été déterminée. La tension de surface a été évaluée à $0.046 \pm 0.013 \text{ Nm}^{-1}$. Cette mesure de tension de surface a été utilisée pour déterminer les angles de contact.

Un essai de mesure d'angle de contact a été effectué avec le coke de pétrole. Cependant, il a été impossible de déterminer l'angle de contact : la montée était trop rapide pour pouvoir filmer adéquatement et pour pouvoir obtenir des mesures de montées. Ainsi, deux hypothèses peuvent être émises :

La montée rapide est due à la très grande hydrophilie du coke de pétrole

La très grande porosité de coke de pétrole augmente considérablement la montée de sorte que l'empilement de poudres de coke de pétrole ressemble plus à un capillaire vide.

La deuxième semble plus plausible, étant donné qu'une valeur typique de porosité de coke de pétrole est $\sim 80\%$ (porosité interne de la particule) et la surface spécifique est d'environ 0.9 à $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ (Perry et al., 1997).

Chapitre 5 Fabrication d'émulsion de Zuata

5.1 *Émulsions avec séparation des poudres*

Les poudres utilisées étaient des poudres de fer et des poudres d'alumine (Buehler).

Les résultats de fabrication ont été caractérisés qualitativement selon que les poudres permettaient ou non la fabrication d'émulsions.

Les essais de fabrication ont été réalisés en faisant varier les fractions massiques de poudres et de Zuata). Une faible fraction massique de Zuata (inférieure à 10%) a été utilisée afin de conserver, pour le système de mélange, un écoulement en régime turbulent. De plus, une grande quantité de poudre a été dispersée de façon à augmenter la probabilité de rencontre entre les particules et la phase dispersée.

Tableau 5.1 – Résultats des essais de fabrication d’émulsions stabilisées par des poudres de fer.

Température (°C)	Fraction massique (%)			Ratio massique		Émulsion		
	Eau	Zuata	Zuata	Poudre	Eau	Z/P	E/P	
43	52,2	2,2%	2,6%	95,2%	0,87	37,1		Non
46	55	2,8%	2,3%	94,9%	1,21	40,9		Non
46	55	2,9%	4,8%	92,6%	0,61	20		Non
46	52,2	3,0%	3,8%	93,4%	0,79	25,3		Non
46	55	3,1%	4,9%	92,3%	0,64	19,5		Non
43	52,2	3,1%	3,0%	94,0%	1,05	32		Oui
46	55	3,1%	3,0%	93,9%	1,03	31,3		Oui
46	55	3,2%	2,6%	94,2%	1,23	36		Oui
46	55	4,0%	3,1%	93,0%	1,28	30,4		Oui
60	54	7,1%	2,4%	91,0%	2,93	39,5		Oui

Il est important de préciser que la quantité de poudre présente dans le système n'est pas nécessairement celle requise pour effectuer la totalité des émulsions. Le système est donc saturée en poudres. En fait, la quantité de poudre requise pour couvrir la phase dispersée est beaucoup plus faible car, une fois les émulsions fabriquées, une très grande quantité de poudre peuvent être récupérée dans le fond de la cuve.

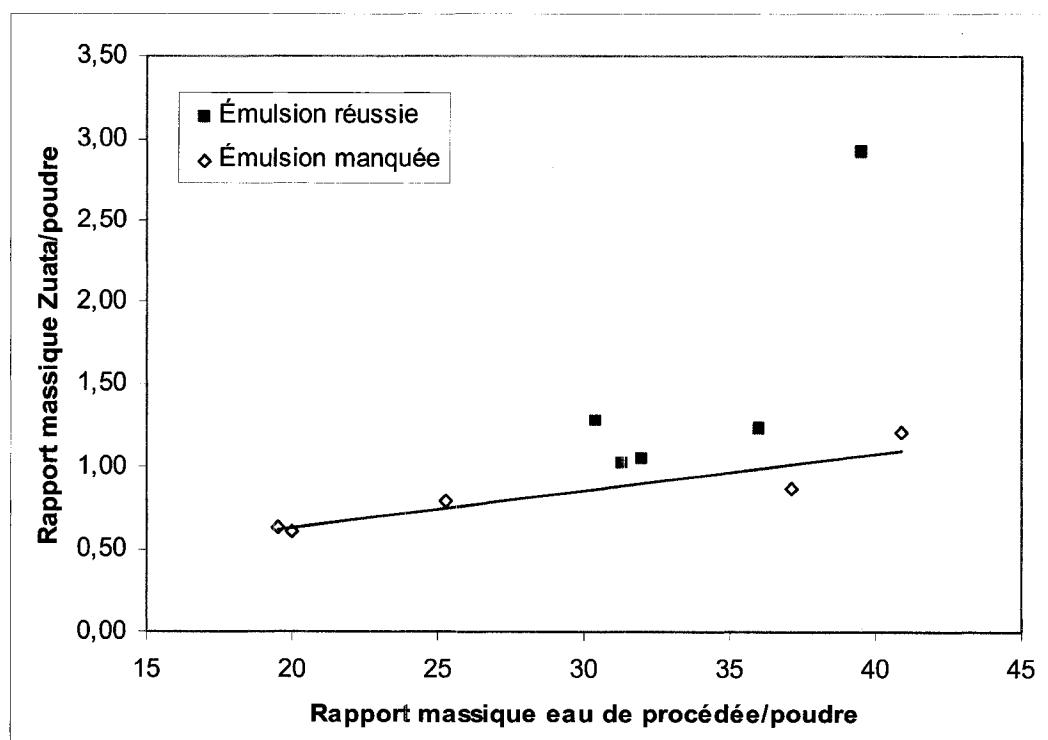


Figure 5.1 – Conditions de fabrication en fonction des ratios massiques pour les émulsions stabilisées par des particules de fer.

Les résultats obtenus dans le montrent qu'il a été possible de fabriquer des émulsions de Zuata avec uniquement des poudres de fer. Cependant, la Figure 5.1 montre qu'il existe un rapport massique Zuata/poudre limite. En effet, il a été très difficile, voire même impossible, de fabriquer des émulsions avec un rapport massique Zuata/poudre inférieur à 1.



Figure 5.2 – Émulsions stables de Zuata stabilisées par des particules de fer. Le diamètre des émulsions est supérieur à 1.4 mm.

Dans un environnement ionique où se trouve une trop grande quantité de particules métalliques, il est logique de croire que les interactions entre particules seront plus grandes. Or, de trop grandes interactions entre particules peuvent affecter la stabilité des émulsions (Aveyard et al., 2003). Ainsi, un trop grande quantité de poudres de fer peut empêcher la formation d'émulsions stables.

Des essais de fabrication d'émulsions stabilisées par des poudres d'alumine Buehler ont été effectués en utilisant le même procédé (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 – Résultats des essais de fabrication d’émulsions stabilisées par des poudres d’alumine.

Température (°C)		Fraction massique (%)			Ratio massique		Émulsion
Eau	Zuata	Zuata	Poudre	Eau	Z/P	E/P	
41	50	3,5%	0,7%	95,8%	5,1	138,4	Oui
46	55	4,9%	0,6%	94,5%	8,4	163,4	Oui
46	55	3,7%	0,6%	95,7%	6,5	168,3	Oui
46	55	3,6%	0,6%	95,9%	6,4	172,8	Oui
46	55	3,8%	0,7%	95,5%	5,4	134,9	Oui

Les essais de fabrication d’émulsions ont permis d’obtenir des émulsions stables, indiquant que le choix d’une poudre de taille inférieure serait plus avantageux pour un procédé de fabrication.

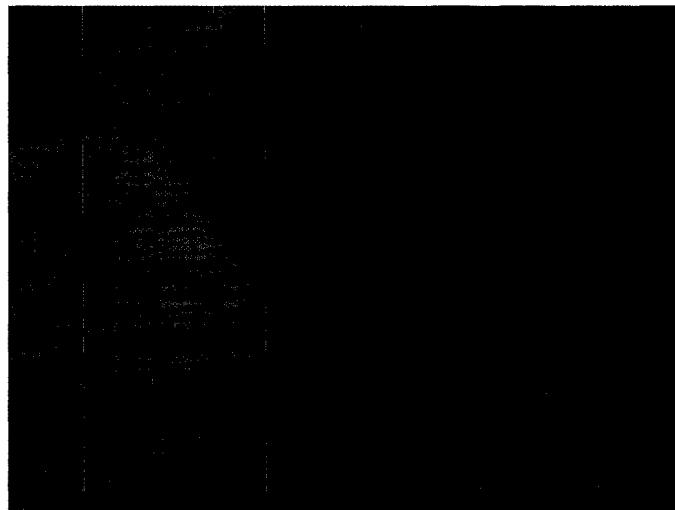


Figure 5.3 – Émulsions stables de Zuata stabilisées par des particules d’alumine Buehler. Le diamètre des émulsions est supérieur à 0,710 mm.

Ceci est d'ailleurs en accord avec la théorie : la stabilité des émulsions augmente lorsque la taille des particules diminue (Aveyard et al., 2003). D'autre part, la valeur de l'angle de contact de l'alumine à l'eau de procédé est de $83^\circ \pm 9^\circ$ tandis que celle de fer est de $74^\circ \pm 11^\circ$ (Tableau 4.1) : il est donc normal que l'alumine permette d'obtenir des émulsions plus stables. Encore une fois, ceci est en accord avec la théorie. Autre point à souligner, plus la particule est petite, plus la montée capillaire à l'interface eau/huile sera rapide. Ainsi, l'adhésion de particules sur une gouttelette visqueuse sera avantagee plus la particule est petite.

À noter, la taille de ces poudres est environ ~ 680 fois plus petite que la taille des poudres de fer. Ainsi, à fraction massique égale, pour une poudre de taille plus petite, il y a plus de particules disponibles pour couvrir la surface. Ceci explique donc la création d'émulsions stables avec de plus faibles fractions massiques de poudres Alumine. D'ailleurs, pour le développement d'un procédé de fabrication, il serait avantageux d'utiliser une taille de poudre la plus faible possible afin de réduire la quantité de poudre utilisée.

Finalement, le succès de la méthode a permis d'entamer un processus d'obtention de brevet.

5.2 Émulsions sans séparation des poudres

Pour les besoins du procédé, les poudres doivent être séparées de l'huile à la fin du transport. Une solution alternative est de fabriquer des émulsions avec une poudre qui n'aura pas besoin d'être séparée à la fin du transport. Le coke de pétrole présente plusieurs avantages pour ces applications.

Des essais de fabrication d'émulsions ont été réalisés en utilisant la même méthode que précédemment. Les premiers essais ont démontré qu'il était possible de fabriquer des émulsions avec du coke de pétrole (Tableau 5.3).

Tableau 5.3 - Résultats des essais de fabrication d'émulsions stabilisées par des poudres de coke de pétrole.

Température (°C)		Fraction massique (%)			Ratio massique		Émulsion
Eau	Zuata	Zuata	Poudre	Eau	Z/P	E/P	
41	50	11,1%	5,6%	83,3%	2,0	15,0	Oui
46	55	10,8%	8,1%	81,1%	1,3	10,0	Oui
46	55	10,5%	10,5%	78,9%	1,0	7,5	Oui
46	55	10,3%	12,8%	76,9%	0,8	6,0	Oui
46	55	10,0%	15,0%	75,0%	0,7	5,0	Oui

Les émulsions créées étaient grandement polydispersées (visibles à l'œil) et plusieurs étaient instables (tendance à floculer et à crêmer). Selon la théorie, la taille des émulsions est grandement liée à la taille des particules utilisées pour les stabiliser. Plus les émulsions sont petites, plus les particules utilisées doivent être petites. Pour clarifier les résultats, la répartition des tailles de particules a été déterminée en utilisant

des tamis. La méthode utilisée est semblable à celle ayant servi pour la caractérisation des émulsions. Les distributions de tailles (tamis) sont données dans le Tableau 5.4:

Tableau 5.4 – Distribution de taille utilisée pour la caractérisation des poudres de coke de pétrole.

Diamètre poudre
$D > 0.106\text{mm}$
$0.106\text{mm} > D > 0.075\text{mm}$
$0.075\text{mm} > D > 0.045\text{mm}$
$D < 0.045\text{mm.}$

Des émulsions ont été fabriquées avec des particules provenant de chaque catégorie et selon les conditions indiquées dans le Tableau 5.3. Les émulsions ainsi obtenues étaient beaucoup plus stables et semblaient beaucoup moins polydispersées (tailles semblables observables à l'oeil). Par conséquent, l'utilisation de poudres de taille plus uniforme améliorait la stabilité des émulsions, en plus d'en réduire la polydispersité.

Ainsi, il a été possible d'effectuer des émulsions avec du coke de pétrole. Nous avons noté que la polydispersité des poudres utilisées pour stabiliser les émulsions semble avoir un rôle sur la stabilité de l'émulsion. Ainsi, le broyage uniforme ou le tamisage des poudres devrait être une étape importante d'un procédé de fabrication d'émulsions de Zuata stabilisées par des particules de coke de pétrole.

Chapitre 6 Destruction d'émulsion de Zuata

6.1 Caractérisation de l'émulsion

Des émulsions de Zuata stabilisées par des poudres de fer et par des poudres d'alumines (Buehler) ont été tamisées. La taille des tamis sont présentée dans le Tableau 6.1 :

Tableau 6.1 – Catégorie de taille (diamètre D des émulsions) pour les émulsions de Zuata stabilisées par des poudres de fer ou des poudres d'alumines.

Alumine	Fer
$D > 0.710 \text{ mm}$	$D > 1.4 \text{ mm}$
$0.500 < D < 0.710 \text{ mm}$	$0.710 < D < 1.4 \text{ mm}$
$D < 0.500 \text{ mm}$	$D < 0.710 \text{ mm}$

Il a été remarqué que les catégories de taille des émulsions fabriquées demeurait les mêmes entre les différents essais de fabrication. Cette répétitivité dans la polydispersité a permis de regrouper les différents essais et effectuer la caractérisation plusieurs émulsions. Cette décision a permis de réduire considérablement le temps nécessaire à la fabrication d'émulsions pour la caractérisation et la destruction des émulsions sans toutefois altérer les résultats.

Les émulsions fabriquées par les poudres de fer ont des diamètres plus grands que les émulsions fabriquées avec les poudres d'alumines. Ceci est normal étant donné la granulométrie des poudres utilisées. La différence de taille entre les émulsions

stabilisées par des poudres de fer et par des poudres d'alumine est en accord avec la théorie : les poudres de plus petites tailles forment des émulsions de plus petites tailles (Binks and Whitby, 2005).

6.2 *Centrifugation de l'émulsion*

Pour les essais de destruction, les émulsions de Zuata dans l'eau de procédé stabilisées par des poudres de fer et par de l'alumine ont été utilisées. Les émulsions ont été caractérisées préalablement selon la méthode proposée à la section 3.1.3. Les essais ont été effectués en faisant varier le temps et la force de centrifugation. Les Figure 6.1 et Figure 6.2 montrent les résultats obtenus.

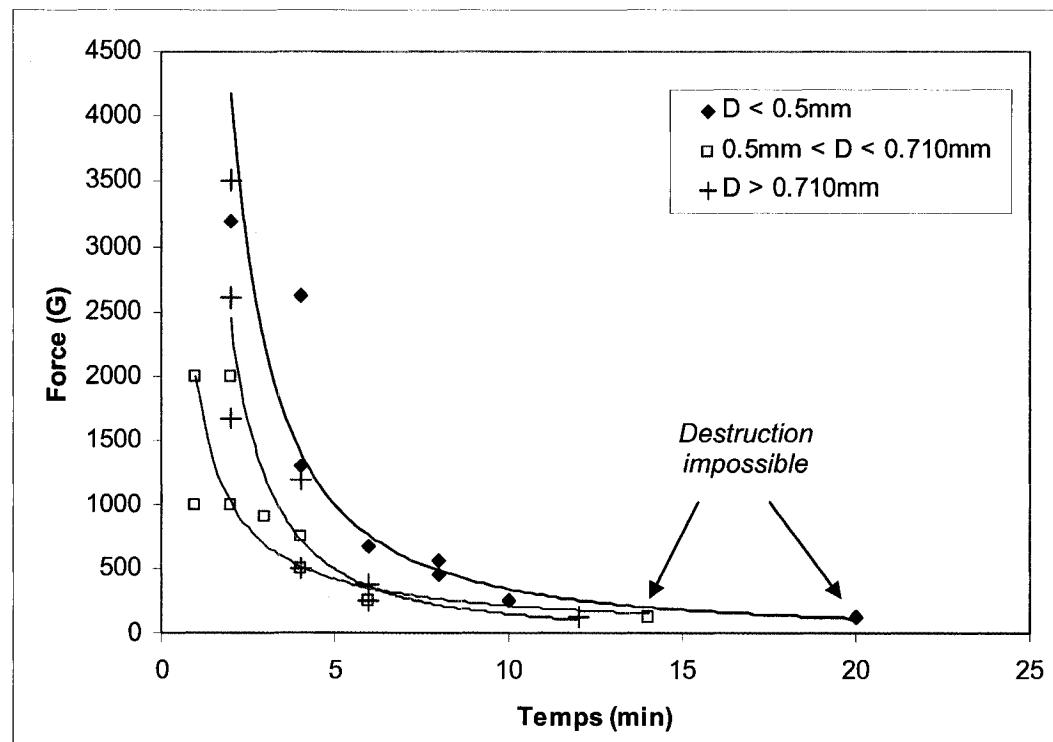


Figure 6.1 – Destruction d’émulsions par centrifugation pour trois tailles d’émulsions stabilisées par des particules de fer.

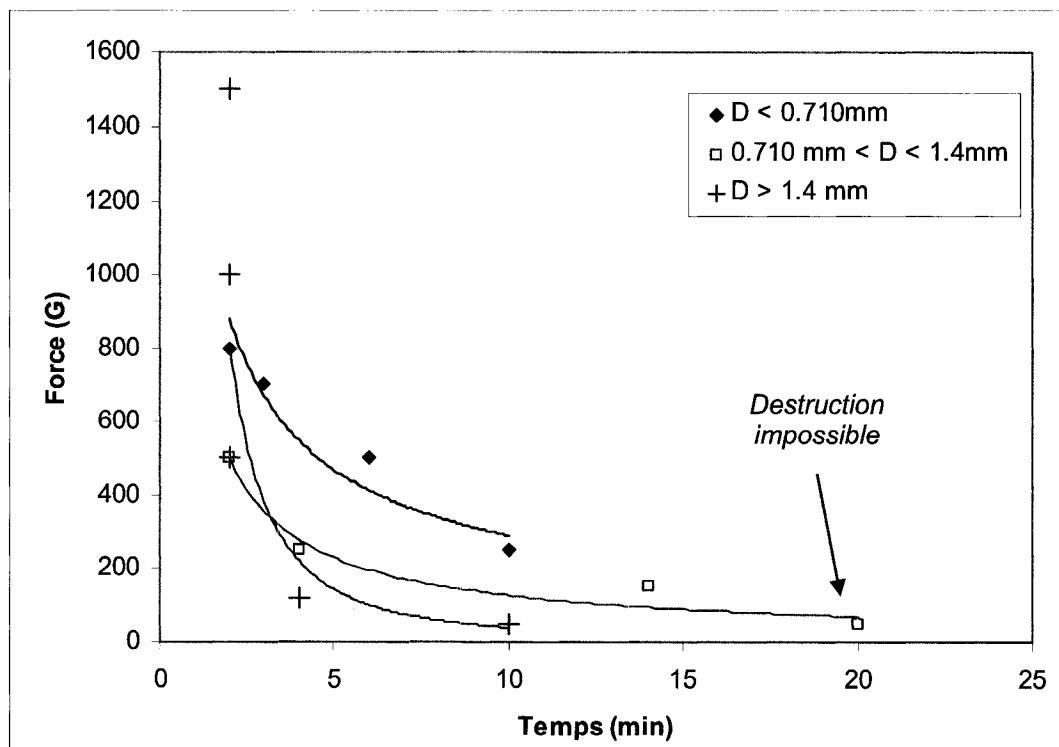


Figure 6.2 – Destruction d’émulsions par centrifugation pour trois tailles d’émulsions stabilisées par des particules d’alumine.

Les résultats expérimentaux montrent que le temps nécessaire à la séparation diminue grandement avec la force de centrifugation. Plus la force centrifuge est élevée, plus la compression de la gouttelette est grande. Ainsi, moins de temps sera nécessaire pour effectuer la rupture des émulsions.

Pour certains échantillons d’émulsions, il a été possible de déterminer une force gravitationnelle minimale qui ne permettait pas le bris des émulsions (limite de destruction). Il a été possible de déterminer ces conditions pour les cas suivants:

- Émulsions avec de l'alumine pour une force de 120G pour des diamètres de moins de 0.500 mm et entre 0.500 et 0.710mm
- Émulsion avec des poudres de fer pour une force de 50G pour des tailles d'émulsions comprises entre 0.710 mm et 1.4 mm.

Le Tableau 6.2 suivant résume les variations de conditions qui ont permis d'effectuer les bris (100% de la destruction).

Tableau 6.2 – Force minimale pour obtenir 100% de destruction pour plusieurs tailles d'émulsions stabilisées par des particules d'alumine ou par des particules de fer.

Type de poudre	Force (G)	Diamètre émulsion	100% Bris
Alumine	120	D < 0.500mm	Non
Alumine	250	D < 0.500mm	Oui
Alumine	120	0.500 < D < 0.710mm	Non
Alumine	250	0.500 < D < 0.710mm	Oui
Fer	50	0.710 < D < 1.4mm	Non
Fer	50	D > 1.4mm	Oui
Fer	150	0.710 < D < 1.4mm	Oui

Les résultats montrent que la limite de destruction pour des émulsions de tailles inférieures à 0.710mm stabilisées par des particules d'alumine Buehler est située entre 120G et 250G. En ce qui a trait aux émulsions de tailles inférieures à 1.4 mm stabilisées par les poudres de fer, la limite de destruction varie entre 50G et 150G pour des émulsions. Pour des tailles supérieures à 1.4 mm d'émulsions stabilisées par les

poudres de fer, la limite de bris est inférieure à 50G. Il existe donc une force de compression limite au-delà de laquelle la rupture est possible.

Par ailleurs, il a été possible de déterminer la force minimale pour briser les émulsions en 2 minutes (Tableau 6.3).

Tableau 6.3 – Force nécessaire pour briser 100% des émulsions pour un temps de centrifugation de 2 minutes ou moins.

Type de poudre	Diamètre émulsion	Force (G)
Alumine	$D < 0.500\text{mm}$	3200
Alumine	$0.500 < D < 0.710\text{mm}$	1000
Alumine	$D > 710 \text{ mm}$	1200
Fer	$D < 0.710 \text{ mm}$	800
Fer	$0.710 < D < 1.4 \text{ mm}$	500
Fer	$D > 1.4\text{mm}$	500

Les résultats montrent qu'en général, plus la taille de l'émulsion est petite, plus la force nécessaire pour obtenir 100% de destruction en 2 minutes ou moins est élevée. Ces résultats sont logiques si l'on considère que la pression de Laplace dans une gouttelette augmente lorsque la taille de la gouttelette diminue, causant ainsi une plus forte résistance à la compression des émulsions par centrifugation. De plus, les émulsions stabilisées par des poudres plus denses et par des particules ayant un plus gros diamètre brisent plus facilement : les poudres plus denses nécessitent une force moindre pour être délogées de l'interface eau/huile car elles sont plus sensibles aux forces gravitationnelles.

Des essais de séparation de poudre ont été effectués avec des émulsions stabilisées par des particules de fer. Ce choix a été fait car, à la lumière des résultats précédents, ces poudres sont plus sujettes aux forces gravitationnelles et donc, seraient plus faciles à séparer de l'huile par centrifugation. La possibilité de séparer les poudres de l'huile par centrifugation est très importante pour le développement du procédé. En effet, les poudres utilisées dans l'émulsion ne doivent pas contaminer le pétrole transporté. En conséquence, des tests de séparation ont été effectués sur les émulsions pour une plage de forces allant jusqu'à 10 000G (limite machine). Après avoir soumis les émulsions à une force centrifuge de 10 000G, aucune particule de poudre ne semblait vouloir se détacher de l'huile et aucune suspension de poudre n'a pu être récupérée dans l'eau de l'éprouvette. La Figure 6.3 montre une photo d'un échantillon d'émulsions stabilisées par la poudre de fer (diamètre entre 1mm et 1.4mm) ayant subi une force d'environ 10 000G :

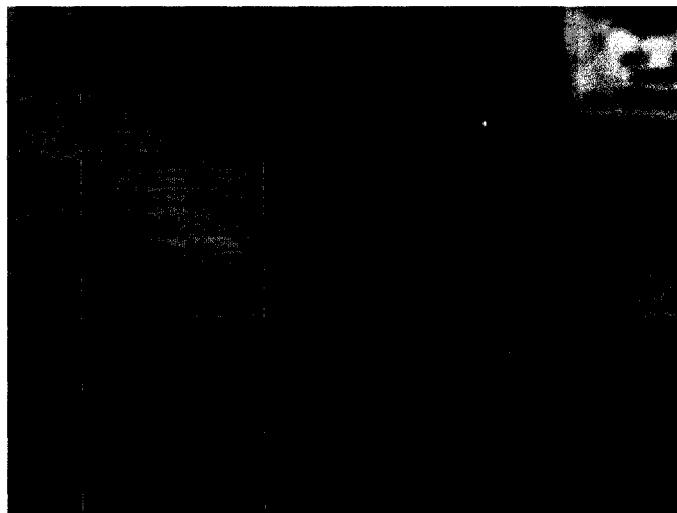


Figure 6.3 – Émulsions stabilisées par des particules de fer soumises à 10 000G.

À la lumière des résultats expérimentaux, il serait peut-être plus avantageux de développer un procédé dans lequel les poudres n'auraient pas à être séparées du Zuata. Le coke de pétrole semble donc une solution viable.

Chapitre 7 Discussion générale, conclusions et recommandations

L'objectif principal était d'établir une méthode de fabrication et de destruction d'émulsions huile dans eau stabilisées uniquement par des particules solides en vue de développer un procédé pour transporter le pétrole brut lourd sous forme d'émulsion.

Les résultats expérimentaux ont permis de développer une méthode de fabrication d'émulsion de Zuata dans de l'eau de procédé stabilisée uniquement par des particules solides. La méthode est d'ailleurs associé à un brevet qui vient d'être soumis. Le procédé consiste à introduire des poudres dans un volume d'eau et à agiter en milieu turbulent. Ensuite, un filet de brut lourd est introduit loin des agitateurs et le tout est agité pendant un temps déterminé. La méthode a permise de fabriquer des émulsions huile dans eau stables selon les formulations (Zuata, eau de procédé et poudre) suivantes :

- Pour des particules de fer (Atomet 95), des émulsions sont possibles pour des fractions massiques de 7,1% de Zuata, 2,4% de poudre et 95,2% d'eau de procédé
- Pour des particules d'alumine (Buehler), des émulsions sont possibles pour des fractions massiques de 4,9% de Zuata, 0,6% de poudre et 94,5% d'eau de procédé

- Pour des particules de coke de pétrole, des émulsions sont possibles pour des fractions massiques de 11,1% de Zuata, 5,6% de poudre et 83,3% d'eau de procédé. Cependant, la distribution de taille des poudres utilisées affecte la stabilité des émulsions, l'instabilité de l'émulsion augmentant avec l'augmentation de la polydispersité des tailles de poudres.

Des essais de destruction d'émulsions ont été effectués par centrifugation. Il a été trouvé qu'il était possible de briser les émulsions par centrifugation. Le temps de centrifugation nécessaire pour une destruction totale des émulsions diminue grandement avec l'augmentation de la force centrifuge et ce, indépendamment de la tailles des émulsions ou de la taille des particules utilisées. De même, pour des fins de développement de procédé, la force nécessaire pour briser 100% des émulsions a été mesurée expérimentalement pour deux types d'émulsions. Règle générale, la force nécessaire diminue avec l'augmentation du diamètre des émulsions et diminue aussi avec l'augmentation du diamètre et de la densité des poudres.

Par contre, il est impossible de séparer les poudres du Zuata pour des forces de centrifugation allant jusqu'à 10 000G. Pour le développement d'un procédé de transport par émulsions, il est donc recommandé d'utiliser des poudres pouvant demeurer dans le Zuata, par exemple le coke de pétrole.

L'angle de contact des poudres a été déterminé avec la méthode de la montée capillaire (équation de Washburn). Une nouvelle méthode pour déterminer le rayon effectif a été proposée et utilisée. Cette méthode est basée sur l'équation de Blake-Kozeny

modélisant l'écoulement dans un lit de poudre compact. La confrontation de cette méthode avec la littérature a permis de valider la méthode. L'utilisation de l'équation de Blake-Kozeny pour déterminer le rayon effectif facilite l'utilisation de la montée capillaire pour déterminer les angles de contact, rendant cette méthode plus rapide et plus simple à réaliser expérimentalement.

À travers les essais de fabrication d'émulsions, il est devenu évident que la viscosité de la phase dispersée jouait un rôle sur la stabilité des émulsions. Une étude de l'effet de la phase dispersée sur la fabrication d'émulsion a donc été effectuée. Des huiles de viscosité différentes (50 mPa-s à 5000 mPa-s) ont été émulsifiées sous les mêmes conditions. Pour le système étudié, une viscosité limite permettant la fabrication d'émulsion est apparue, confirmant ainsi les observations lors des essais de fabrication d'émulsions de Zuata. De plus, les résultats ont permis de laisser croire qu'un mécanisme de montée capillaire se produisait lors de l'adhésion de particules à l'interface eau/huile. Ainsi la viscosité de la phase dispersée amortit cette montée, retardant le mécanisme d'adhésion de la particule à l'interface et affectant le temps de stabilisation de l'émulsion. Des nouveaux paramètres doivent donc être pris en considération pour la fabrication d'émulsion : le temps de fabrication et la viscosité de la phase dispersée.

Pour la suite des recherches, il serait intéressant d'effectuer les travaux suivants:

- Impact de la viscosité de la phase dispersée sur la centrifugation et le mécanisme de rupture de l'émulsion

- Poursuivre les travaux de viscosité pour différents systèmes (eau, huile et poudres) et pour différents temps d'agitation. Étudier le diamètre des émulsions réalisées et la corrélation entre le diamètre des émulsions, le % de volume émulsifié, la viscosité de la phase dispersée et le temps.
- Poursuivre les travaux sur l'effet de la polydispersité des poudres sur la stabilité de l'émulsion. Étudier l'influence de la polydispersité des poudres sur la polydispersité des émulsions et, finalement, sur la rhéologie des émulsions.

En conclusion, ce projet a permis d'établir les bases pour le développement d'un procédé de transport de pétrole brut lourd par émulsions stabilisées uniquement par des particules solides.

Références bibliographiques

- ARDITTY, S., SCHMITT, V., GIERMANSKA-KAHN, J. & LEAL-CALDERON, F. (2004) Materials based on solid-stabilized emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 659-664.
- ARDITTY, S., SCHMITT, V., LEQUEUX, F. & LEAL-CALDERON, F. (2005) Interfacial properties in solid-stabilized emulsions. *European Physical Journal B*, 44, 381-393.
- ARDITTY, S., WHITBY, C. P., BINKS, B. P., SCHMITT, V. & LEAL-CALDERON, F. (2003) Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *European Physical Journal E*, 11, 273-81.
- AVEYARD, R., BINKS, B. P. & CLINT, J. H. (2003) Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 503-546.
- BENSAKHIRIA, A., PEYSSON, Y. & ANTONINI, G. (2004) Experimental study of the pipeline lubrication for heavy oil transport. *Oil and Gas Science and Technology*, 59, 523-533.
- BINKS, B. P. (2002) Particles as surfactants--similarities and differences. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 21-41.
- BINKS, B. P. & CLINT, J. H. (2002) Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions. *Langmuir*, 18, 1270-1273.
- BINKS, B. P., CLINT, J. H. & WHITBY, C. P. (2005) Rheological behavior of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic bentonite particles. *Langmuir*, 21, 5307-5316.
- BINKS, B. P. & WHITBY, C. P. (2003) Temperature-dependent stability of water-in-undecanol emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 224, 241-249.
- BINKS, B. P. & WHITBY, C. P. (2005) Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253, 105-115.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E. & LIGHTFOOT, E. N. (1960) *Transport phenomena*, New York, Wiley.
- BRAGG, J. R. (2003) Solids-stabilized oil-in-water emulsion and a method for preparing same. IN CO, E. P. U. R. (Ed.).
- BROCART, B. (2006) Étude de la mise en émulsion de fluides pétroliers en contexte industriel. IN ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL. DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE (Ed.) *Thèse de doctorat (École polytechnique de Montréal)*.

- BROCHETTE, P. (1999) Émulsification: Élaboration et étude des émulsions. IN TECHNIQUES, É. T. I. S. E. (Ed.) *Les Techniques de l'ingénieur*.
- BUCKTON, G., DARCY, P. & MCCARTHY, D. (1995) The extent of errors associated with contact angles 3. The influence of surface roughness effects on angles measured using a Wilhelmy plate technique for powders. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 95, 27-35.
- DEKKER, M. (2001) *Encyclopedic handbook of emulsion technology*, New York, Marcel Dekker.
- GIERMANSKA-KAHN, J., SCHMITT, V., BINKS, B. P. & LEAL-CALDERON, F. (2002) A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions. *Langmuir*, 18, 2515-2518.
- HEY, M. J. & KINGSTON, J. G. (2006) Maximum stability of a single spherical particle attached to an emulsion drop. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 497-499.
- HOLMBERG, K., SHAH, D. O. & SCHWUGER, M. J. (2002) *Handbook of applied surface and colloid chemistry [ressource électronique]*, Chichester, England ; New York, Wiley.
- HOROZOV, T. S., BINKS, B. P., AVEYARD, R. & CLINT, J. H. (2006) Effect of particle hydrophobicity on the formation and collapse of fumed silica particle monolayers at the oil-water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 282-283, 377-386.
- KAPTAY, G. (2006) On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 282-283, 387-401.
- KOKAL, S. (2005) Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review. *SPE Production and Facilities*, 20, 5-12.
- KRUGLYAKOV, P. M. & NUSHTAYEVA, A. V. (2004) Phase inversion in emulsions stabilised by solid particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109, 151-158.
- LANGEVIN, D., POTEAU, S., HENAUT, I. & ARGILLIER, J. F. (2004) Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil and Gas Science and Technology*, 59, 511-521.
- MELLE, S., LASK, M. & FULLER, G. G. (2005) Pickering emulsions with controllable stability. *Langmuir*, 21, 2158-2162.
- PERRY, R. H., MALONEY, J. O. & GREEN, D. W. (1997) *Perry's chemical engineers' handbook [ressource électronique]*, New York, McGraw-Hill.
- PRESTIDGE, C. A. & TSATOUHAS, G. (2000) Wettability studies of morphine sulfate powders. *International Journal of Pharmaceutics*, 198, 201-212.
- QUERE, D. (1997) Inertial capillarity. *Europhysics Letters*, 39, 533-8.
- RIMMER, D. P., GREGOLI, A. A., HAMSHAR, J. A. & YILDIRIM, E. (1992) Pipeline Emulsion Transportation for Heavy Oils. *Advances in chemistry series*.

- 231, *Emulsions : fundamentals and applications in the petroleum industry*. Washington, DC, American Chemical Society.
- SALAGER, J.-L., BRICENO, M. I. & BRACHO, C. L. (2001) Heavy Hydrocarbon Emulsions. *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. New York, Marcel Dekker.
- SANIÈRE, A., HENAUT, I. & ARGILLIER, J. F. (2004) Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge. *Oil and Gas Science and Technology*, 59, 455-466.
- SIEBOLD, A., NARDIN, M., SCHULTZ, J., WALLISER, A. & OPPLIGER, M. (2000) Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161, 81-87.
- SIEBOLD, A., WALLISER, A., NARDIN, M., OPPLIGER, M. & SCHULTZ, J. (1997) Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186, 60-70.
- SPEIGHT, J. G. (2004) Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil and Gas Science and Technology*, 59, 467-477.
- SUBRAHMANYAM, T. V., PRESTIDGE, C. A. & RALSTON, J. (1996) Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles. *Minerals Engineering*, 9, 727-741.
- WOLFROM, R. L., CHANDER, S. & HOGG, R. (2002) Evaluation of capillary rise methods for determining wettability of powders. *Minerals and Metallurgical Processing*, 19, 198-202.
- WYPYCH, G. (2000) *Handbook of fillers [ressource électronique] : a definitive user's guide and databook*, Toronto, Ont.
- Norwich, N.Y., ChemTec ;
Plastics Design Library.
- YAGHI, B. M. & AL-BEMANI, A. (2002) Heavy crude oil viscosity reduction for pipeline transportation. *Energy Sources*, 24, 93-102.
- YAN, N. & MASLIYAH, J. H. (1996) Demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 117, 15-25.