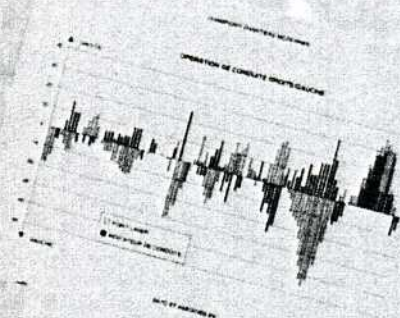
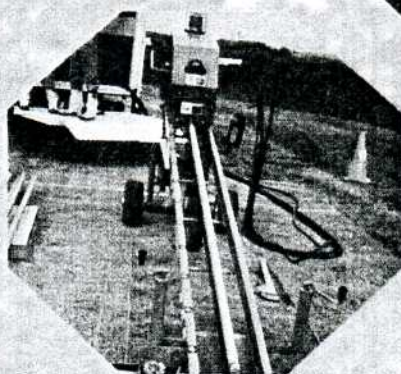


CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET RHEOLOGIQUE DE BOUES BENTONITIQUES



RECHERCHE

RMGC01-029

RT n°28/janvier 2001

Rapport

Projet National Microtunnels F.S.T.T.

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET RHEOLOGIQUE DE BOUES BENTONITIQUES

DOCUMENTATION

DIRECTION DE LA RECHERCHE
ET DES AFFAIRES SCIENTIFIQUES
ET TECHNIQUES

Rapport Technique n°28

janvier 2001

PROJET NATIONAL

MICROTUNNELS

**Caractérisation physico-chimique
et rhéologique de boues bentonitiques**

Anthony Besq*, Anne Pantet, Philippe Monnet*
Yves Tillet*, Claude Laforest****

Université de Poitiers

*** UMR LEA**

**** UMR HydrASA - Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers**

Groupe Géomécanique et Génie Civil de Poitiers

SOMMAIRE

1. - INTRODUCTION

2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SUSPENSIONS BENTONITIQUES

2.1- Généralités sur les smectites

2.1.1 – Définition des phyllosilicates

2.1.2 – Définition des smectites

2.1.3 – Notion de particule argileuse, d'assemblage ou d'agrégat

2.1.4 – L'hydratation des argiles

2.1.5- Stabilité et organisation des suspensions

2.2. – Les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées

2.2.1 – Les techniques d'identification des minéraux argileux

2.2.1.1 – Les analyses chimiques :

2.2.1.2 - La diffraction de rayons X

2.2.1.3 – Les analyses thermiques

2.2.2 – Les principales techniques de caractérisation physique des argiles

2.2.2.1 – L'analyse granulométrique

2.2.2.2 – La capacité d'échange cationique et les bases échangeables :

2.2.2.3 – La surface spécifique

2.2.2.4 – L'indice de gonflement libre

2.3. – Résultats obtenus sur les poudres étudiées

2.3.1 - Les résultats DRX

2.3.2 - Les résultats d'analyses chimiques

2.3.3 - Les résultats d'analyses thermopondérales

2.3.4 - Les résultats physiques

2.4. Synthèse et critique des résultats

2.5. Discussion

2.5.1 - Notion de besoin en eau et de volume occupé

2.5.2 - Distance entre les particules

2.5.3 - Environnement chimique

3. - ETUDE DE LA FILTRATION

3.1. – Généralités sur la filtration à travers un milieu poreux :

3.2 – description des essais de filtration

3.2.1 le dispositif expérimental de l'essai API

3.2.2 le dispositif expérimental de l'essai FPM

3.3. Résultats des essais de filtration

3.3.1 Résultats des essais API standard (mesuré à 30 mn):

3.3.2. - Filtration API de deux boues industrielles (suivi durant le temps):

3.3.3. Résultats des essais FPM en début de filtration

3.3.3.1- Calibrage du filtre presse API et du filtre presse modifié FPM avec l'eau

3.3.3.2 - FPM avec support papier

3.3.3.3 - FPM avec support sable

3.3.4 Résultats des essais complémentaires de filtration au travers de différents milieux poreux.

3.4 Discussion - Conclusion

4. PROPRIETES RHEOLOGIQUES

4.1-Généralités sur le comportement des suspensions eau-argile

4.2 - Techniques rhéométriques

4.3 - Résultats rhéogrammes courts

4.4 - Résultats - comportement solide

4.5 - Influence de certains paramètres

4.5.1 - Stockage de la poudre

4.5.2 - Préparation des suspensions par dilution

5. ASPECTS RHEOLOGIQUES DES BOUES TRAITEES ET REGENEREES

5.1 - Méthodologie des opérations de pollution/recyclage

5.1.1 Modes de pollution

5.1.2 – Traitement et recyclage

5.1.3.1 -Tamisage

5.1.3.2 - Régénération

5.2 - Techniques expérimentales

5.2.1- la densité

5.2.2 – les paramètres de filtration

5.2.3 – la viscosité au cône de Marsh

5.2.4 - Les essais rhéométriques

5.3 - Résultats généraux

5.3.1 - Efficacité du tamisage

5.3.2 - Concentration des différentes boues régénérées - Densité

5.3.3 - Propriétés de filtration

5.3.3.1 - Le filtrat

5.3.3.2 - Le cake

5.3.4 - Temps d'écoulement au Cône de Marsh

5.4 – Les résultats de rhéologie

6 - ECOULEMENT EN CONDUITE

6.1 - Le dispositif expérimental

6.2 - Protocoles expérimentaux

6.2.1 – Essais en conduite cylindrique - Régimes transitoires

6.2.2 - Essais en conduite cylindrique - Régime quasi-établi

6.3 - Résultats des essais

6.3.1 – Essais en conduite cylindrique - Régimes transitoires

6.3.2 - Essais en conduite cylindrique - Régime quasi-établi

7 – CONCLUSION GENERALE

1. - INTRODUCTION

Les fluides de forage sont largement exploités pour la réalisation des excavations en terrains difficiles lors des travaux en forages dirigés et aux tunneliers. Les fluides de forage sont principalement à base de bentonite, activée et éventuellement adjuvantée de polymères. Ils sont employés essentiellement pour stabiliser les parois d'excavation (les parois latérales pour les forages dirigés et le front de taille pour les tunneliers) et pour évacuer les déblais. Dans le cas des travaux au microtunnelier, ils sont utilisés si nécessaire, essentiellement pour évacuer les déblais car les difficultés de stabilité de parois sont moindres. La bentonite est une poudre minérale, essentiellement à base de smectites ; groupe d'argiles qui présente des propriétés spécifiques.

L'objectif de ce mémoire est d'apporter une meilleure connaissance des fluides de forage à base de bentonite. A cette fin, six produits industriels tous désignés sous la même appellation **Bentonite**, ont été étudiés dans différentes situations pratiques ; à savoir l'influence du dosage en poudres minérales, l'interaction entre la boue et le sol traversé, l'imprégnation des sols et l'écoulement en conduites après des phases d'arrêt plus ou moins longues.

L'étude d'une suspension argileuse nécessite de caractériser les différentes phases qui constituent le mélange à savoir une phase liquide ou phase suspendante et une phase solide ou phase dispersée, la poudre d'argile.

La phase liquide est rapidement identifiée, car il s'agit d'eau distillée. La phase solide constituée d'une poudre essentiellement argileuse, est analysée en utilisant les outils classiques d'analyse en minéralogie des argiles et ceux utilisés en géotechnique.

Cette étude sera structurée en cinq parties:

- Caractérisation physico-chimique des poudres,
- Propriétés de filtration des fluides bentonitiques
- Caractérisation rhéologique des fluides,
- Interaction sol-boue (filtration, rhéologie)
- Ecoulement des fluides en conduites cylindriques circulaires

2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SUSPENSIONS BENTONITIQUES

2.1- Généralités sur les smectites

2.1.1 - Définition des phyllosilicates

En règle générale, les particules de taille inférieure à 2 μm sont appelées argile. Cette définition est insuffisante, elle doit être complétée par la nature minéralogique des argiles.

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates, qui sont des minéraux en feuillets. Ces derniers sont formés par la juxtaposition de couches de silice (ou tétraédrique) et d'hydroxydes (ou octaédrique).

Deux principaux types structuraux de feuillets sont distingués classiquement par les minéralogistes (entre autre Caillière et Henin 1963) et notés habituellement :

1/1 ou T-O (Kaolinite et Halloysite)

2/1 ou T-O-T (Illite, Smectites, Vermiculite)

Le feuillet élémentaire des phyllosilicates 2/1 comprend deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique.

Dans la couche tétraédrique, les ions Si^{4+} peuvent être remplacés par des ions de taille voisine Al^{3+} .

Dans la couche octaédrique, les cavités peuvent contenir des ions bivalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) ou trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}). Suivant le cas, les phyllites correspondantes sont appelées respectivement trioctaédrique ou dioctaédrique. Mg^{2+} et Al^{3+} sont les plus fréquents.

Lorsque dans une couche quelconque, un ion est remplacé par un ion de valence plus faible, il y a un déficit de charge qui doit être compensé par un cation compensateur. Ainsi l'organisation minéralogique et chimique de ces minéraux est particulièrement complexe.

Pour établir la formule des argiles, la forme conventionnelle adoptée est la suivante

Couche tétraédrique, couche octaédrique, cations compensateurs



La charge interfoliaire est égale à la somme de la charge tétraédrique et de la charge octaédrique.

Seul le cation compensateur peut s'hydrater

Charge	1 - 0.6	0.6 - 0.25	0
Phyllosilicates dioctaédrique	Muscovite Illite Vermiculite	Montmorillonite Beidellite Nontronite	Talc Pyrophyllite
Phyllosilicates trioctaédrique	Biotite	Saponite	

Tab. 2.1: Nomenclature des phyllosilicates

2.1.2 - Définition des smectites

Les smectites sont des phyllosilicates 2/1, où le déficit de charges est le plus faible.

La structure du feuillet élémentaire est classiquement décrite par une maille rectangulaire dont les paramètres a et b sont proches respectivement de 5.2 Å et de 9 Å avec une relation $b = a * 3^{0.5}$ (figure 2.1).

L'épaisseur dans le plan (b, c) est de l'ordre de 10 Å.

Toutefois de nombreuses substitutions sont possibles, à la fois dans chacune des deux couches T ou O.

Les différents minéraux du groupe des smectites sont définis en fonction de la localisation du déficit de charge du feuillet et de la nature du cation octaédrique prédominant (Decarreau 1983).

Différentes sortes de minéraux intermédiaires sont observées, aussi il est important de signaler que cette présentation très simplifiée ne doit pas cacher la très grande diversité des minéraux argileux à cause de :

- différentes formes de substitution possibles
- l'empilement imparfait des feuillets, principalement pour les montmorillonites, dont la structure désordonnée à son maximum est dite turbostratique.
- l'interstratification des feuillets, donnant lieu aux minéraux interstratifiés

2.1.3 – Notion de particule argileuse, d'assemblage ou d'agrégat

L'unité cristalline de base est le **feuillet**. Dans le milieu naturel, les feuillets constituent des empilements pour former une particule d'une certaine épaisseur et d'une certaine dimension, appelée **particule primaire**.

L'empilement des feuillets est souvent désordonné ou turbostratique et caractérise le plus souvent les smectites dont le déficit de charges est situé dans la couche octaédrique. Il peut être ordonné ou semi-ordonné pour les smectites dont le déficit de charge est situé dans les couches tétraédriques.

Dans le plan (a,b), les particules primaires ont des dimensions variant de quelques centaines d'Angströms à quelques microns. Suivant l'axe c, les particules se composent de quelques feuillets jusqu'à quelques dizaines de feuillets. D'après Tessier, l'augmentation de

la charge du feuillet, le passage d'un cation monovalent à un divalent, l'élévation de la concentration saline, tend à augmenter le nombre de feuillets et leur extension dans le plan (a, b).

A l'état anhydre, la distance d001 des smectites est de 10 Å, caractérisant l'épaisseur du feuillet. En fonction de la pression de vapeur d'eau, les cations interfoliaires Na^+ et Ca^{+2} sont hydratés respectivement à une ou deux couches d'eau (soit une distance interfoliaire de 12-13 Å et 14-15 Å) ce qui correspond à l'état des smectites à l'air ambiant à 25°C. Saturée à l'éthylène glycol, la distance atteint 17 Å, caractéristique d'identification spécifique des smectites.

L'agrégation de particules primaires forme des unités morphologiques plus ou moins complexes (bord à bord ou bord à bord et face à face). Ces agrégats se comportent comme la plus petite unité stable de l'échantillon ou suivant la nomenclature **l'unité morphologique**.

Les unités morphologiques peuvent s'associer pour constituer des assemblages plus élaborés, soit un assemblage bord-face avec un caractère d'isotropie marquée et une porosité importante, soit un assemblage face-face ayant une porosité minimale.

Suivant le type d'argile et les conditions de milieu (physico-chimie, hydrique ou mécanique), il y a divers arrangements possibles.

La taille, la forme, et l'hétérogénéité dimensionnelle et la surface externe (accessible à l'eau), des unités morphologiques peuvent être différentes suivant le mode d'agrégation.

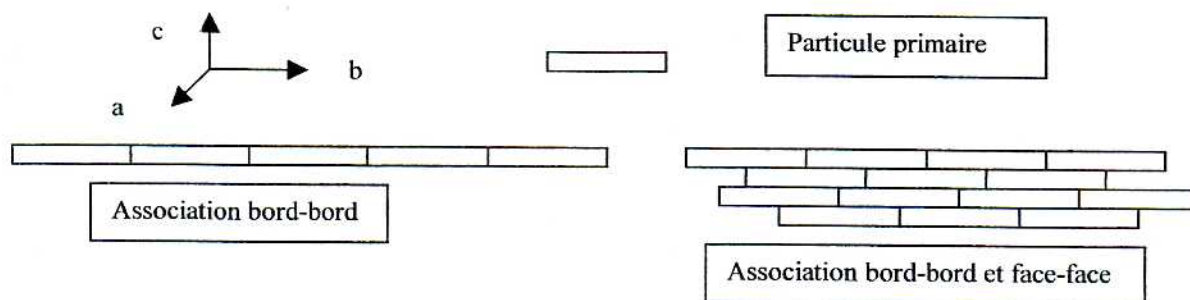


Fig 2.1 – Schéma d'une particule primaire dans les axes (a, b, c) et des unités morphologiques par association bord-bord et/ou face-face de plusieurs particules primaires (d'après Tessier et Pedro 1976)

2.1.4 – L'hydratation des argiles

Les particules de smectites sont non sphériques et flexibles. Elles portent une charge négative qui est compensée par des ions échangeables adsorbés sur la surface. En présence d'eau, elles gonflent ; les cations diffusent loin de la surface dans la solution pour

équilibrer la différence de concentration entre l'interface et le liquide. Une large portion de ces ions (ceux les plus proches de la particule) ne peut pas bouger très loin à cause de la forte attraction des charges négatives de surface. La surface des argiles est couverte par une nuée d'ions positifs, d'où l'appellation de la double couche électrique:

Couche 1 : surface chargée négativement
Couche 2 : le liquide adjacent à la surface.

Les cations sont attirés par la surface négative, mais ils peuvent échanger avec d'autres dans la solution. Finalement un équilibre s'établit. Différentes théories ont été élaborées :

Théorie de Gouy-Chapman (théorie de la double couche diffuse)

Le potentiel électrique est défini par l'équation de Boltzmann. Il varie exponentiellement avec la distance à la particule. La stabilité d'une suspension dépend de la concentration en électrolyte, de la valence des ions et du potentiel électrique de surface (haute charge ou basse charge).

Théorie de Stern

Il a apporté des corrections en prenant en considération les dimensions des ions. La deuxième couche est divisée en deux sous couches; la première suit le modèle d'Helmholtz (appelée couche de Stern) et la seconde celui de Gouy-Chapman (couche diffuse).

L'épaisseur de la double couche diffuse dépend de la concentration en électrolyte. En augmentant la concentration en cations dans l'électrolyte, le gradient de concentration dans le liquide d'interface entre la surface colloïdale et le liquide avoisinant est réduit et par conséquent la double couche diffuse devient mince à inexistant à forte concentration.

L'épaisseur de la double couche diffuse dépend également de la valence des ions échangeables. Un cation monovalent en position échangeable conduit à des doubles couches diffuses plus épaisses.

L'augmentation de la concentration en électrolyte et de la valence des ions conduit à une réduction de la double couche diffuse.

Le site du potentiel Zéta, développé à l'interface liquide-solide, correspond au plan de glissement entre le liquide et l'enveloppe d'eau attachée à la particule et qui suit son mouvement.

Les théories évoquées ci dessus s'intéressent à la définition de la double couche, qui joue un rôle important dans la structure des suspensions argileuses.

Une autre manière plus générale d'étudier les mécanismes d'hydratation consiste à décrire macroscopiquement les phénomènes observés, suivant la nature du cation de la montmorillonite.

Dans le cas d'une montmorillonite calcique, il se produit un gonflement intracristallin dû à l'hydratation du cation interfoliaire. Dans le cas d'une montmorillonite sodique, il se produit en plus un gonflement osmotique, qui résulte de la formation de la double couche épaisse (celle ci peut atteindre 100 nm en fonction de la valence, du pH de la solution, de la

concentration et de la constante diélectrique de la solution). Le gonflement intracristallin d'une montmorillonite calcique est de 2 à 4 fois son volume initial, pour une montmorillonite sodique (gonflement intracristallin et gonflement osmotique) il est de 8 à 15 fois.

Sur de nombreux clichés de smectites (à l'état pâteux et non liquide), obtenus au microscope en transmission, il apparaît que le gonflement ne résulte pas de l'écartement homogène des feuillets, mais de l'écartement de paquets de feuillets, qui se scindent en paquets plus petits.

2.1.5- Stabilité et organisation des suspensions

L'organisation des suspensions argileuses est régie par les interactions entre particules (bilan d'énergies répulsives et attractives). La théorie DLVO du nom des auteurs qui l'ont développée, complète les théories précédentes qui ne décrivent que la double couche. Elle fait le bilan d'une partie des interactions entre particules, qui sont :

- Effet brownien
- Répulsion de la double couche
- Attraction de Van der Waals
- Répulsion de Born

Les forces non prises en compte dans la théorie DLVO sont :

- Forces d'hydratation
- Forces répulsives d'ondulation entre les particules flexibles
- Force attractive de la double couche
- Répulsions stériques et entropiques dues aux polymères

Lorsque l'aggrégation des cations forme une double couche de 50 à 300 Å, de telles particules hydratées ne peuvent s'approcher l'une de l'autre; des répulsions se produisent à cause de l'extérieur de la double couche diffuse qui a la même charge positive et par conséquent la suspension est stable

Lorsque la distance entre particule décroît (20 Å), les forces de Van der Waals deviennent dominantes et la suspension flocule.

Une structure stable contient des unités dispersées et reliées entre elles par des connexions chimiques, des liaisons physiques, des forces à distance ou de contact plus ou moins fortes.

On a des unités qui se repoussent et on les concentre jusqu'à ce que leurs mouvements relatifs deviennent impossibles formant ainsi un état gel

La connaissance des dimensions des feuillets et des espaces interfoliaires est certes importante, mais insuffisante pour comprendre le comportement mécanique des suspensions. Ce dernier est lié à la

taille, à la forme des particules, à leurs associations et à leurs caractéristiques de surfaces externes.

La difficulté de déterminer une géométrie finie aux particules argileuses, à la différence des suspensions granulaires étudiées en rhéologie est un handicap certain pour l'établissement des lois de comportement qui pour les plus classiques font intervenir un diamètre moyen, une surface ...

2.2. – Les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées :

Elles sont rassemblées en deux catégories:

- d'une part les techniques d'identification des minéraux argileux :
 - l'analyse chimique de la poudre totale et de la partie infra 2 μ
 - les analyses DRX
 - l'analyse thermique différentielle
- d'autre part les techniques de caractérisation physique :
 - la granulométrie par sédimentation
 - la CEC et les bases échangeables sur la partie infra 2 μ
 - la surface spécifique totale
 - le gonflement libre
 - le pH

2.2.1 – Les techniques d'identification des minéraux argileux

Compte tenu de la diversité et de la complexité des argiles, la détermination nécessite d'utiliser différentes techniques plus ou moins sophistiquées pour définir le type d'argile étudiée. Les techniques les plus couramment mises en œuvre sont les suivantes :

2.2.1.1 – Les analyses chimiques

Les analyses chimiques permettent d'établir la "formule" structurale des argiles. Les poudres brutes ou infra 2 μ sont analysées chimiquement, par voie humide en spectrométrie d'absorption atomique, après fusion au métaborate de strontium. Les éléments dosés en routine sont les neuf éléments considérés majeurs en géochimie (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe). C'est une étape essentielle, mais elle doit être complétée par de la diffraction de RX qui permet de connaître l'arrangement spatial des atomes afin d'établir la nature du minéral.

2.2.1.2 – La diffraction de rayons X : {G-W. Brindley & G Brown 1980}

Le but de l'analyse en diffraction est de déterminer l'équidistance (d) qui caractérise une famille de plans similaires dans le réseau d'un minéral. Un pic sur le diffractogramme correspond à une direction de diffraction privilégiée, donc à une vibration en phase d'atomes qui sont espacés de manière régulière dans l'espace.

Plusieurs types d'analyses sont réalisés. Les caractéristiques définies pour chaque analyse permettent d'identifier le type de minéral argileux :

- des analyses sur poudre totale, c'est à dire sur une préparation désorientée.
- des analyses sur lame orientée, naturelle et saturée à l'éthylène glycol

Les analyses sur poudre permettent d'avoir un spectre plus complet, d'autres familles de plans réticulaires des minéraux argileux peuvent apparaître, mais avec des pics moins prononcés.

Les analyses sur lame orientée naturelle permettent l'obtention de spectres ayant des pics plus prononcés et un bruit de fond atténué. Elles permettent surtout d'obtenir les raies de la famille d_{00L} des minéraux argileux et constituent une première approche.

Les analyses sur lame orientée saturée à l'éthylène glycol permettent de repérer la présence de minéraux gonflants de type smectite. La raie d_{060} correspondant à la réflexion du 6^{ème} ordre sur les plans, délimite la profondeur de la maille. Elle permet de distinguer le remplissage des cavités octaédriques. Si la raie d_{060} est indexée à 1.49 Å., elle met en évidence la structure dioctaédrique des feuilletts argileux. Si la raie est indexée à 1.54 Å., elle indique une structure trioctaédrique.

Les spectres mesurés sont ensuite recalés, lissés et le bruit de fond est soustrait pour les analyses de préparation désorientée. Ces opérations sont effectuées par le biais d'un logiciel informatique (Diffract).

Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus à partir d'un diffractomètre Philips 1729 utilisant le rayonnement $K\alpha 1$ du cuivre ($\lambda=1,5406\text{Å}$).

Il comprend :

- un goniomètre équipé d'un moteur pas à pas, qui définit la géométrie de diffraction, notamment par l'intermédiaire de la relation entre l'angle d'incidence et l'angle de diffraction (loi de Bragg).
- un détecteur à scintillation, basé sur le phénomène d'absorption des photons de certains cristaux, et consécutivement par l'émission d'une lueur qui peut être transformée en impulsion électrique. Ce nombre d'absorption de photons est appelé « nombre de coups » (cps) et permet de représenter l'intensité du rayonnement diffracté.

2.2.1.3 – Les analyses thermiques {Mackensie-1972}

L'analyse thermique permet de connaître l'évolution de l'état d'hydratation du produit. Lors de la montée en température (linéaire), l'échantillon perd de l'eau. Plus la température est élevée, plus l'eau est liée fortement au solide.

Durant cet essai sont couplées une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique

différentielle. L'objectif de ces analyses est de quantifier le contenu en eau hydroxylique et moléculaire contenue dans les échantillons et de caractériser des changements de phases affectant la poudre au cours d'une augmentation régulière de la température.

Les différences de températures sont enregistrées sous forme de pics (endothermiques dans le cas de déshydratation) et ces températures sont caractéristiques des minéraux argileux.

En analyse thermopondérale, les variations de masse d'une substance sont enregistrées en fonction de l'élévation de température.

L'appareil utilisé est équipé d'une thermo-balance NETZSCH de précision ± 0.1 mg avec un contrôle thermostatique jusqu'à $+1600$ °C, ainsi que d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données.

Un diagramme ATD d'une smectite type montmorillonite est caractérisé par un pic endothermique à faible température (la taille, la forme et la température dépendent du cation), un pic endothermique moyen à environ 700 °C et un petit pic en forme de S (exo ou endothermique) aux environs de $850-950$ °C.

Les différentes formes d'eau dans les matériaux argileux peuvent être rassemblées en trois catégories {Tessier 1978}, {Bérend 1991}:

25° à 100°C	- Eau d'hydratation à 100 °C des cations compensateurs; les molécules d'eau localisées entre les feuillets ou à la surface des feuillets
100° à 500°C	- Eau liée 100 et 500 °C
500° à 650 °C	- Eau structurale correspondant à la deshydroxylation du réseau ; eau de constitution provient du départ des hydroxyles OH des couches octaédriques des feuillets argileux ; 2 OH s'éliminent et donnent H ₂ O

La teneur en eau évacuée varie régulièrement suivant une pente selon le type d'argile et en fonction du fluide interstitiel pour une même argile

La méthode consiste à chauffer régulièrement un échantillon et à noter les températures de déshydratation et de transformation, ainsi que les pertes de poids correspondantes.

2.2.2 - Les principales techniques de caractérisation physique des argiles

2.2.2.1 - L'analyse granulométrique

L'analyse granulométrique par sédimentation (NF X 11-680 (1981) et NF X 11-681 (1981)) consiste à

mettre des particules en suspension à faible concentration dans un liquide et à les laisser sédimenter (Loi de Stokes). A des temps de sédimentation correspondent donc des fractions granulométriques qui sont prélevées à l'aide de la pipette de Robinson puis dosées.

Par convention, le diamètre d'une particule est égal au diamètre de la particule sphérique de même masse volumique qui a la même vitesse de décantation. Ce point est important à souligner car les particules argileuses sont loin d'être sphériques {Costet et Sanglerat, 1981}

Si les particules sont asymétriques, elles ont tendance à ne pas sédimenter verticalement et leur taille sera sous estimée. Les matériaux considérés comme très fins, sont en fait beaucoup plus grossiers.

2.2.2.2 - La capacité d'échange cationique et les bases échangeables

L'origine de la Capacité d'Echange Cationique (C.E.C.) est due à la fixation des cations qui compensent les charges négatives superficielles existantes à cause :

- de substitution isomorphique, dont la CEC d'origine structurale est constante et ne dépend pas du pH
- des phénomènes de bordure, dont la CEC dépend du pH, elle augmente s'il devient très basique.

La méthode à l'acétate d'ammonium permet de déterminer avec précision la C.E.C et la teneur en bases échangeables avec un spectrophotographimètre d'adsorption atomique. Ces grandeurs sont exprimées en milliéquivalents (meq) pour 100 g d'argile.

La CEC de la montmorillonite est suivant la littérature comprise entre 70 et 95 mEq/ 100 g. Certains la situent entre 50 et 120 mEq/ 100 g. A titre de comparaison, la kaolinite a une CEC de 5 à 15 mEq/ 100 g et l'illite de 10 à 40 mEq/ 100 g.

Dans la suspension, l'échangeur d'ions est le complexe absorbant formé de la smectites et de ses impuretés (originelles ou ajoutées). Le taux de saturation du complexe absorbant est une propriété complémentaire de la CEC, qui est définie par le ratio (Somme bases échangeables / CEC) * 100% . Généralement le taux de saturation est élevé si le pH du sol est élevé.

2.2.2.3 - La surface spécifique totale

L'essai au bleu de méthylène (NF P 18-592 déc. 1990) permet de déterminer, de façon simple et rapide, la surface active de la fraction argileuse et la quantité d'argile réactive. En effet, si l'on précise que les éléments non argileux tels que le quartz, les feldspaths, les fines calcaires, ont une surface spécifique faible et inerte, comparativement à celle des minéraux argileux, la valeur de bleu représente la quantité de molécules de bleu adsorbée par les micelles argileuses en solution aqueuse [D. Lautrin 1987]. Cette notion est très

importante car elle rend compte de l'attraction des molécules d'eau par les particules d'argile placées en milieux aqueux et donne une valeur de la surface spécifique totale (surface interfoliaire et surface externe).

La surface spécifique totale ou surface active, S_a du sédiment exprimée en m^2/g est alors

$$S_a = 20.925 * V_{cc} / P_s$$

V_{cc} : volume de solution utilisée,

P_s : poids de matériau sec.

La solution de bleu de méthylène est de 10g/l, la surface correspondant à 1 cm^3 de cette solution est de 20,925 m^2/g .

Les prises d'essais sont de 5 g de poudre, en suspension dans 1 litre d'eau distillée.

D. Lautrin signale que la surface de 800 m^2/g correspond à une montmorillonite à très fines particules, saturée par un cation monovalent (type bentonite). Une montmorillonite naturelle saturée respectivement par les ions Ca^{++} ou Na^+ a une surface de 450 m^2/g ou 800 m^2/g . La surface mesurée par adsorption de bleu serait de 100% pour des montmorillonites Na et de 20 à 75 % pour des montmorillonites Ca, où les échanges se trouvent limités à cause du faible écartement des feuillets qui au contraire est très large pour des montmorillonites Na.

2.2.2.4 – Le gonflement libre {Didier 1998}

La norme USP NF6XVII (USA) prévoit l'utilisation de 2 g de bentonite qui sont mis dans un cylindre gradué contenant 100 ml d'eau distillée. La poudre de bentonite est ajoutée très lentement (0.2 g toutes les 15 mn) afin de permettre le gonflement et la sédimentation. Après 24 h, le volume occupé par la bentonite est mesuré et noté indice de gonflement.

Dans le cas de bentonite calcique, le volume atteint 5 à 7 ml, dans le cas d'une bentonite sodique le volume peut atteindre 30 ml et se stabilise au bout de 48 h.

Les clichés montrent que le gonflement se produit rarement par éloignement homogène de tous les feuillets, mais résulte de l'écartement de paquets de feuillets, qui à leur tour se scindent en paquets plus petits {Van Damme 1998}.

2.3. – Résultats obtenus sur les poudres étudiées

Six bentonites industrielles ont été analysées systématiquement : Bentonil OCMA (REF 1), C forage (REF 2), Promafor (REF 3), Volclay (REF 4), Wyoming (REF 5), Premium gel (REF 6).

Les poudres, initialement conditionnées en sac, ont été stockées en flacons hermétiques.

2.3.1 – Les résultats d'analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été réalisées sur les poudres totales et sur les fractions infra 2 μm . Le tableau 2.3 indique les pourcentages en oxydes des éléments chimiques majeurs. Les valeurs moyennes et les écarts types associés à chaque variable ont été déterminés sur les 4 même poudres ; la poudre Promafor n'intervient pas dans la moyenne des infra 2 μm . Les écarts types les plus importants sont ceux de SiO_2 et Al_2O_3 .

Le fractionnement granulométrique, qui s'effectue par lavage et centrifugation, a pour effet de réduire la teneur en Na_2O , d'augmenter la teneur en SiO_2 et Al_2O_3 . Les autres teneurs en oxydes sont peu modifiées.

Ces résultats font apparaître également qu'après élimination de la fraction supra 2 μm , constitué essentiellement de sables, qualifiés d'impuretés et souvent siliceuses, la teneur en SiO_2 n'est pas affectée.

On retrouve dans ces résultats la distinction nécessaire à faire entre les argiles granulométriques et les argiles minéralogiques, en effet la fraction argile granulométrique infra 2 μm renferme du quartz, des micas et des argiles minéralogiques; or ces dernières ont un domaine qui s'étend des limons aux colloïdes (en partie montmorillonitique).

Dans ces conditions, l'établissement d'une formule structurale propre aux phyllosilicates est délicat.

2.3.2 – Les résultats DRX

Les analyses DRX, sur poudres totales et sur la fraction infra 2 μm naturelle et glycolée, ont mis en évidence des phases minérales du type smectites dioctaédriques, mais aussi des minéraux annexes, inhérents aux gisements et peut être également dus aux traitements (par exemple, l'ajout d'anti-mottant sous forme de silice).

Malgré le fractionnement granulométrique, la partie infra 2 μm contient encore des minéraux secondaires. Les fractions infra 0.2 μm obtenues par centrifugation des poudres, Volclay et Wyoming, ont révélé une nature smectitique franche.

La poudre Promafor contient de la glauconite en quantité relativement importante, qui lui confère sa couleur verte. Cette glauconite appartient également à la famille des argiles, mais n'a pas les mêmes propriétés de gonflement que la smectite. Il y a lieu de distinguer les particules inertes, des particules actives dont les propriétés de surface sont importantes.

Les minéraux non argileux présents dans les échantillons sont récapitulés dans le tableau 2.2:

Poudres totales	Minéraux secondaires
OCMA	Quartz, calcite, cristobalite, anatase, goethite, albite
Premium gel	Quartz, cristobalite, gypse, albite
Wyoming	Quartz, muscovite, calcite, albite
Volclay	Micas, quartz, feldspaths potassiques et plagioclases, gypse
Promafor	Mica, glauconite

Tab 2.2 : Minéraux non argileux

Analyses chimiques poudre totale

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	1000 °
Bentonil OCM	46,3	19,08	0,03	1,86	3,25	3,35	0,41	0,76	4,74	19,48
Premium gel	57,79	15,15	0,03	3,48	1,4	3,13	0,99	0,32	2,1	14,05
Wyoming	53,32	16,38	0,04	2,78	2,24	2,50	0,93	0,80	4,03	17,12
Volclay*	60,95	18,83	0,01	2,44	1,27	2,29	0,61	0,22	3,34	10,55
moyenne	54,59	17,36	0,03	2,64	2,04	2,82	0,74	0,53	3,55	15,30
écart type	6,35	1,91	0,01	0,68	0,91	0,51	0,27	0,30	1,12	3,87

Analyses chimiques poudre infra 2µm

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	1000 °
Promafor	49,92	18,52	0,09	3,98	1,28	1,08	5,17	0,98	6,55	12,18
Bentonil OCM	51,32	21,93	0,03	2,23	2,62	2,14	0,45	1,36	5,49	11,19
Premium gel	61,07	16,57	0,03	3,98	1,15	2,28	0,67	0,83	2,20	11,43
Wyoming	52,99	16,43	0,03	2,84	1,29	1,30	0,77	0,97	4,19	19,48
Volclay *	59,13	18,98	0,01	2,54	0,95	1,61	0,29	0,33	3,28	14,18
moyenne	56,13	18,48	0,02	2,90	1,50	1,83	0,55	0,87	3,79	14,07
écart type	4,71	2,58	0,01	0,76	0,76	0,46	0,22	0,43	1,39	3,85

* Pour les poudres Volclay la composition chimique proposée est la moyenne des analyses pratiquées au laboratoire dans le cadre de ce travail et dans le projet Ecoclay {Ecoclay-2000}

Tableau 2.3 – Analyses chimiques de la poudre totale et des fractions infra 2µm

Poudres	sédimentométrie %				CEC inf 2µm	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Somme	taux sat	surface	pH	gonfl
	inf 2µm	2-20 µm	20-50 µm	sup50 µm	meq/g	meq/g	meq/g	meq/g	meq/g	meq/g	%	m ² /g		cm ³
Promafor sade	95,1	3,0	0,2	1,7	40,0	32,0	14,2	14,8	3,4	64,4	161,0	410,0	10,6	22,0
Volclay	88,0	6,0	0,1	5,5	75,7	30,7	10,4	49,8	2,2	93,1	123,0	586,0	10,1	31,0
Bentonil OCMA	77,0	16,0	2,7	4,4	73,2	79,1	14,5	47,4	1,0	141,9	193,8	565,0	10,7	42,0
Premium gel	63,9	25,0	4,3	6,7	91,5	29,5	10,6	58,9	1,4	100,5	109,8	628,0	10,2	24,0
Wyoming	80,0	12,2	0,9	6,9	73,6	41,4	16,5	44,4	1,3	103,6	140,7	639,0	10,5	30,0
CForage	92,4	4,0	0,0	3,6									10,6	18,0
Moyenne	82,7	11,0	1,4	4,8	70,8	42,5	13,2	43,1	1,8	100,7	145,7	565,6	10,5	27,8
Ecart type	11,6	8,5	1,8	2,0	18,8	21,0	2,6	16,7	1,0	27,7	33,1	92,1	0,2	8,5

Tab 2.4 : Résultats des principales caractéristiques physiques

2.3.3 – Les résultats d'analyses thermopondérales

L'analyse thermique différentielle a mis en évidence le caractère smectitique des poudres étudiées. La poudre Promafor présente des différences notables par rapport

au spectre classique des montmorillonites, la présence de glauconite explique ces différences. La même remarque s'applique pour la poudre Cforage, qui n'a pas été testée en DRX et analysée chimiquement.

Certains des thermogrammes (Bentonil OCMA, Promafor et Cforage) indiquent un pic exothermique à 290°C, qui ne correspond pas aux espèces minérales rencontrées, il semble caractériser des matériaux celluloseux. Un essai a été mené sur un mélange de poudre Volclay avec 1 % de CMC, le thermogramme indique un pic très marqué à 290°C. Cet essai a donc été utilisé comme indicateur de la présence de polymères.

2.3.4 – Les résultats physiques

Le tableau 2.4 met en évidence des poudres fines à très fines, la teneur en infra 2 µm varie de 55 à 95%.

Les surfaces spécifiques totales mesurées varient de 410 à 639 m²/g, la valeur moyenne est 565.6 m²/g. La valeur la plus faible correspond à la poudre Promafor.

Les résultats obtenus lors de l'essai de gonflement libre indiquent des valeurs extrêmes entre 22 et 42 cm³ pour les bentonites OCMA et Promafor qui sont toutes deux adjuvantées par un ou des polymères.

Le pH des suspensions est voisin de 10 quelle que soit la référence, le dosage de poudre est de 20 g/l. Les travaux de Cittanova (1985) ont montré que le pH est stable à partir d'une concentration de 0.5 g/l

2.4. - Synthèse et critique des résultats

L'analyse minéralogique classique des poudres minérales étudiées a montré qu'elles sont essentiellement à base de smectites. Elles renferment cependant d'autres minéraux mis en évidence en quantité faible (inférieure à 7%), essentiellement dans la fraction grossière, mais encore présents dans la fraction infra 2 µm largement majoritaire (64 à 95 %). Leur rôle dans les suspensions n'est certainement pas à négliger, toutefois il est difficile à évaluer, car des essais chimiques spécifiques aux suspensions n'ont pas été menés. Ces minéraux annexes sont soit inhérents aux gisements, soit apportés par les traitements d'activation.

Les différentes poudres présentent toutes des valeurs de surface spécifique totale élevée et de CEC en accord avec la littérature, indiquant de ce fait une grande surface d'échange avec le milieu. Toutefois, les mesures de CEC et de surface spécifique totale peuvent être faussées par la présence d'impuretés minéralogiques ou de composés superficiels (hexamétaphosphate, matières organiques, polymères). Certains auteurs se méfient également des traitements de préparation en vue de la détermination de la CEC. L'évaluation d'une densité de charges est alors délicate.

Conscient d'avoir travaillé sur des échantillons bruts et critique vis à vis de ces résultats, cette analyse minéralogique classique permet de distinguer parmi les six poudres étudiées, deux catégories de produits :

- bentonite traitée ou activée
- bentonite traitée et adjuvantée de polymères.

* Les bentonites activées appelées bentonite sodique artificielle : Wyoming, Volclay, Premium gel

Leurs caractéristiques essentielles sont :

- La valeur de CEC infra 2 µm est nettement inférieure à la somme des bases échangeables.

Cette différence entre les deux mesures, qui théoriquement dans le cas d'une smectite pure est quasi nulle, est due à un traitement ajouté aux poudres, probablement sous forme de sels non organiques ou aux minéraux inhérents aux gisements.

- Les analyses chimiques entre la poudre totale et la poudre infra 2µm indiquent une nette diminution du pourcentage d'oxyde Na₂O. Cela signifie que le cation Na est donc présent, mais pas uniquement dans l'espace interfoliaire des smectites.

Wyoming et Volclay présentent des analogies, alors que Premium gel se distingue par une faible différence entre la CEC et la somme des bases échangeables et une teneur en particules infra 2µm plus faible.

* Les bentonites activées et adjuvantées de polymères : Bentonil OCMA, Cforage, Promafor

Outre les caractéristiques évoquées ci dessus, les thermogrammes ATD-ATG de ces poudres indiquent un pic vers 290°C, qui peut être attribué à des produits organiques (tels que les dérivés celluloseux ou polymères naturels).

La poudre Promafor particulièrement fine, se distingue de la Bentonil OCMA (faible CEC, faible surface, faible gonflement, thermogramme particulier) car elle contient de la glauconite en quantité relativement importante, qui lui confère sa couleur verte. La présence de particules inertes explique ces résultats. La poudre Cforage présente un thermogramme voisin de Promafor, ainsi qu'un faible indice de gonflement, qui nous amène à penser à la similitude des deux produits.

2.5.- Discussions

Pour comprendre les propriétés rhéologiques et les conditions d'écoulements des boues bentonitiques, il est nécessaire de considérer le système "bentonite et eau". Les concentrations utilisées seront 40 et 60 g/l.

Pour l'étude du mouvement des fluides et des particules solides qu'ils transportent, il faut faire intervenir la vitesse débitante, la taille, la forme et les propriétés de surfaces des particules. La vitesse de courant et la taille des particules constituent des paramètres fondamentaux. Or les particules étudiées ici constituent des entités évolutives suivant la teneur en eau.

Si l'étude minéralogique est importante, elle est insuffisante car il faudrait caractériser la suspension

notamment les mécanismes d'hydratation et d'assemblage des feuillets en particule, des particules en agrégats et des agrégats en ensemble (schéma proposé par Touré {Touré 1988} ou par Griffiths {Griffiths 1990}, voisins des schémas proposés par Güven {Güven 1992} en "Château de cartes" ou des ensembles fractals par Van Damme). Or les mécanismes élémentaires d'action de l'eau sur les particules sont multiples ; adsorption, hydrolyse, dissolution, solvation et cristallisation.

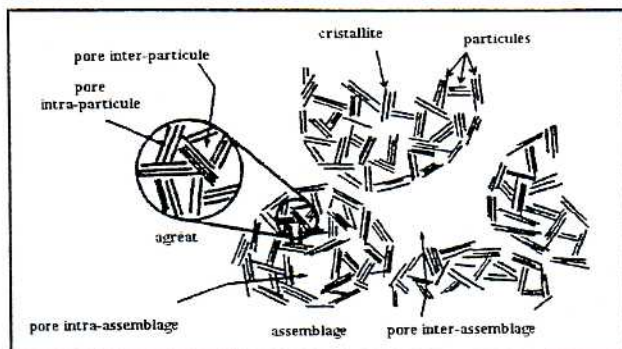


Fig 2.2 – Assemblage des particules et description des différents niveaux de porosité dans les argiles (Griffiths 1990)

Cette étude a cependant montré l'intérêt d'identifier les paramètres qui influencent le mouvement des particules solides dans un fluide en circulation. Le paramètre fondamental de la rhéologie des suspensions est la géométrie de la particule, il est dans le cas d'argiles du type smectite extrêmement difficile à cerner; la géométrie est variable suivant l'état d'hydratation et les conditions chimiques du milieu, qui par ailleurs se modifie par dissolution - précipitation dans les conditions de pH de 10. Par ailleurs, la connaissance de ces caractéristiques peut avoir un intérêt concernant les aspects traitement et recyclage des fluides bentonitiques surtout lorsqu'ils contiennent soit des débris de sols contaminés, soit des polymères (ces derniers suivant leur nature sont à l'origine d'une Demande Chimique en Oxygène supérieure à la norme prescrite dans la loi sur l'eau) {Pantet 2000}.

Ces aspects vont être discutés en plusieurs points :

- Notion de besoin en eau et de volume occupé
- Distance entre particules
- Environnement chimique

2.5.1 - Notion de besoin en eau et de volume occupé

* Effet de gonflement

De l'ensemble des essais de caractérisation pratiqués (tableau 2.5), seul l'essai de gonflement permet d'approcher le phénomène d'hydratation, de gonflement et de structuration.

L'indice d'eau est défini par le ratio "volume d'eau / volume de solides secs", il est égal à 132.5 pour une concentration de 2 g/100 ml en supposant une densité

moyenne de la bentonite de 2.65. L'hydratation est consommatrice de molécules d'eau et provoque une diminution de la teneur en eau liquide ainsi qu'une augmentation de la porosité dans l'espace solide. Lorsque la poudre argileuse est mise dans l'eau, il y a gonflement donc forte augmentation de la taille des particules initiales par piégeage de l'eau et diminution de la densité apparente de la phase solide hydratée. La première étape est une étape de mouillage, ou d'hydratation interparticulaire (communes à toutes les particules argileuses). Puis dans une seconde étape propre aux bentonites, les feuillets s'écartent progressivement en fonction de la teneur en eau et du cation; la bentonite sodique gonfle par osmose beaucoup plus que la bentonite calcique (max 4 couches d'eau).

Le volume occupé par la partie solide hydratée augmente considérablement, par rapport au volume d'eau resté libre. Compte tenu des conditions de déroulement de l'essai de gonflement libre (lent et sans agitation), il apparaît que 2 g de bentonite hydratée occupe un volume de 18 à 42 ml d'eau pour fabriquer une structure notée I dont la densité varie respectivement de 2.11 à 1.48. Le ratio "volume d'eau libre / volume de solides hydratés au bout de 24 h" est alors compris entre 4.55 et 1.38.

* Effet de l'agitation

Par ailleurs, l'essai de gonflement a montré qu'après agitation vive, les suspensions restent stables plusieurs jours, cela signifie que la structure I bentonitique a réussi à piéger à nouveau un volume d'eau important et crée ainsi une structure notée II, de densité 1.02. Le ratio "volume d'eau libre / volume de solides hydratés" est alors nul, car il n'y a plus apparemment d'eau libre. La densité du mélange stable, considéré comme un solide gorgé d'eau, est fortement réduite.

* Généralisation

Dans nos conditions de départ (avant hydratation) e_w l'indice d'eau est respectivement égal à 66.25 et 44.2 pour des suspensions dosées à 40 et 60 g/l avec une densité moyenne de la bentonite 2.65.

Si on admet que le besoin en eau est proportionnel à la masse d'argile, avec les concentrations de 40 et 60 g/l, le volume de solide hydraté est respectivement de respectivement 360 à 840 ml et 540 à 1260 ml pour une structure hydratée I de densité d_1 . Après agitation, comme les suspensions sont stables plusieurs jours, le volume de solide hydraté agité occupe tout l'espace disponible (1000 ml) et forme une structure II de densité d_2 , qui au bout d'un temps long s'effondre peu à peu si elle reste au repos.

Ces chiffres nous montrent que dans le cas de certaines suspensions dosées à 60g/l, le volume d'eau libre disponible après hydratation tend à être fortement réduit, voire nul.

Densités des boues (masse poudre + eau)/volume eau	Masse de solide en g			
	Volume d'eau en ml	20 g	40 g	60 g
Effet du gonflement	18	2.11	3.22	4.33
Densité d1	42	1.48	1.95	2.43
Après agitation -Densité d2	1000	1.02	1.04	1.05

	Avant agitation			Après agitation		
	Volume de solide hydraté (1)	Volume d'eau libre (2)	Ratio (2/1)	Volume de solide hydraté (1)	Volume d'eau libre (2)	Ratio (2/1)
20 g/l	180 à 420 cm ³	820 à 580 cm ³	4.55 à 1.38	1000 cm ³	0 cm ³	0
40g/l	360 à 840 cm ³	680 à 180 cm ³	2.125 à 0.22	1000 cm ³	0 cm ³	0
60g/l	540 à 1260 cm ³	460 à 0 cm ³	0.85 à 0	1000 cm ³	0 cm ³	0

Tab 2.5 : densités (a) et ratios "volume d'eau libre/volume de solide hydraté" (b) des boues avant et après agitation.

Finalement on peut considérer 2 étapes de structuration dans un environnement donné et constant :

- effet du gonflement ; premier piégeage avec des interactions fortes entre l'eau (eau interfoliaire et eau interparticulaire) et le solide .
- effet de l'agitation ; second piégeage d'eau avec des interactions probablement plus faibles entre l'eau et le solide hydraté.

L'organisation texturale évolue en fonction du contenu en eau. Les feuillets de smectites 2/1 n'existent pratiquement jamais seuls, sauf dans des milieux très dilués. Généralement la particule observée (ou tactoïde) est constituée d'un empilement turbostratique de 2 à 20 feuillets. Ces tactoïdes participent eux-mêmes à une organisation structurale à plus grande échelle. Cette organisation a fait l'objet de nombreuses interprétations entre les châteaux de cartes, les nano, micro, méso, macro-structure assemblées, aux constructions fractales. Seules des observations directes ou indirectes (diffusion aux petits angles) en rhéophysique apporteraient une réponse. Les clichés au MET de Gaboriau et Clinard {Van Damme 1990} montrent que les particules forment un réseau tridimensionnel et qu'elles sont connectées par des associations face-face. Finalement on fabrique une structure fragile, pleine de vides remplis d'eaux (chimiquement liée autour des cations entre les feuillets, adsorbée, capillaire et libre) qui se met en équilibre chimique (dissolution des sels, attaque des minéraux...), que les moindres perturbations mécaniques ou physico-chimiques peuvent déstabiliser, avec des localisations possibles de déformation dues à des défauts locaux (telles les dislocations dans un milieu cristallin).

2.5.2 – Distance entre les particules

Ces notions d'occupation volumique et de besoin en eau nécessaire à l'hydratation nous amène à chercher

des ordres de grandeur concernant les distances entre particules.

Il est communément admis que la surface spécifique des smectites est de 750 m²/g, car les mesures effectuées soit par des méthodes de chimisorption (bleu de méthylène ou EGME Ethylène Glycol Monoéthyl Ether) fournissent des valeurs de 700 à 800 m²/g. Or le calcul théorique retenu généralement est effectué sans prendre en compte les surfaces latérales (car l'épaisseur maximale d'un feuillet 2/1 est de 1 nm).

Un calcul simple considérant les feuillets comme des disques d'épaisseur de 1nm (un feuillet élémentaire) montre l'évolution de la surface spécifique totale en fonction du diamètre. Lorsque la matière est ultra divisée, ce calcul montre que négliger les surfaces latérales ne se justifie plus.

Cette approche géométrique simple montre sur la figure 2.3, l'importance des surfaces latérales développées par un assemblage de particules. L'effet des surfaces latérales est souvent oublié notamment dans la schématisation classique de la double couche (modèles DLVO). A partir de ce modèle géométrique simple et d'une courbe granulométrique, il est possible d'établir la valeur de la surface spécifique totale pour une population polydisperse.

A partir de ces mêmes considérations géométriques simples et d'un assemblage cubique des éléments, il est possible suivant la dimension de la particule élémentaire constituée de un à plusieurs feuillets de définir pour un diamètre donné, l'espace moyen disponible par particules et par conséquent leurs distances d'interaction en fonction du dosage des suspensions (figure 2.4). Bien évidemment ces indications de distance entre particules ne sont que des ordres de grandeur, le modèle de particules utilisé est ici monodisperse.

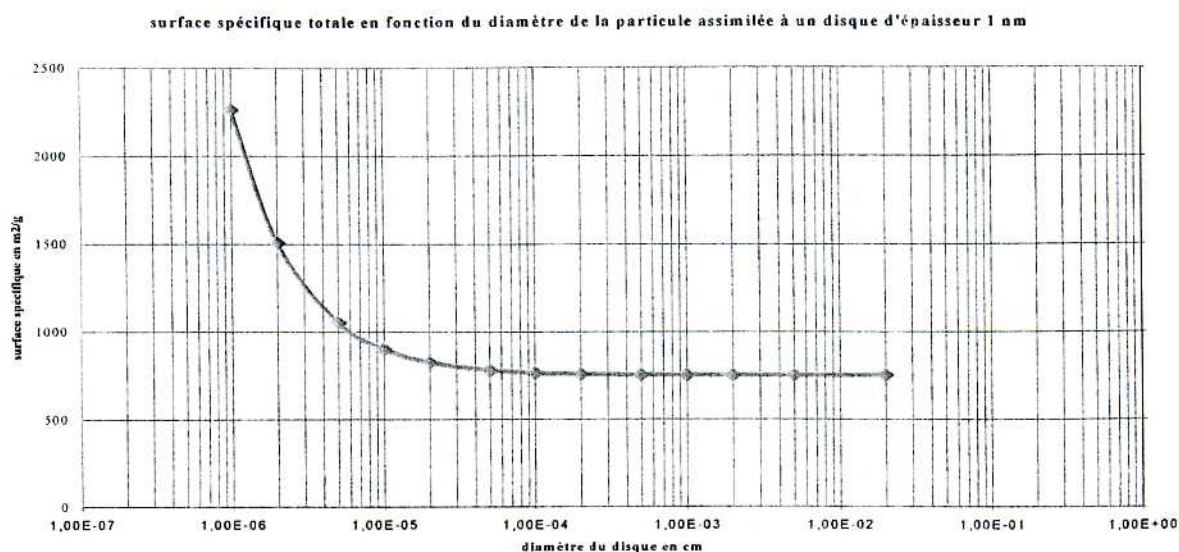


Fig 2.3 : évolution de la surface spécifique en m^2/g en fonction du diamètre du disque d'épaisseur de 1nm.

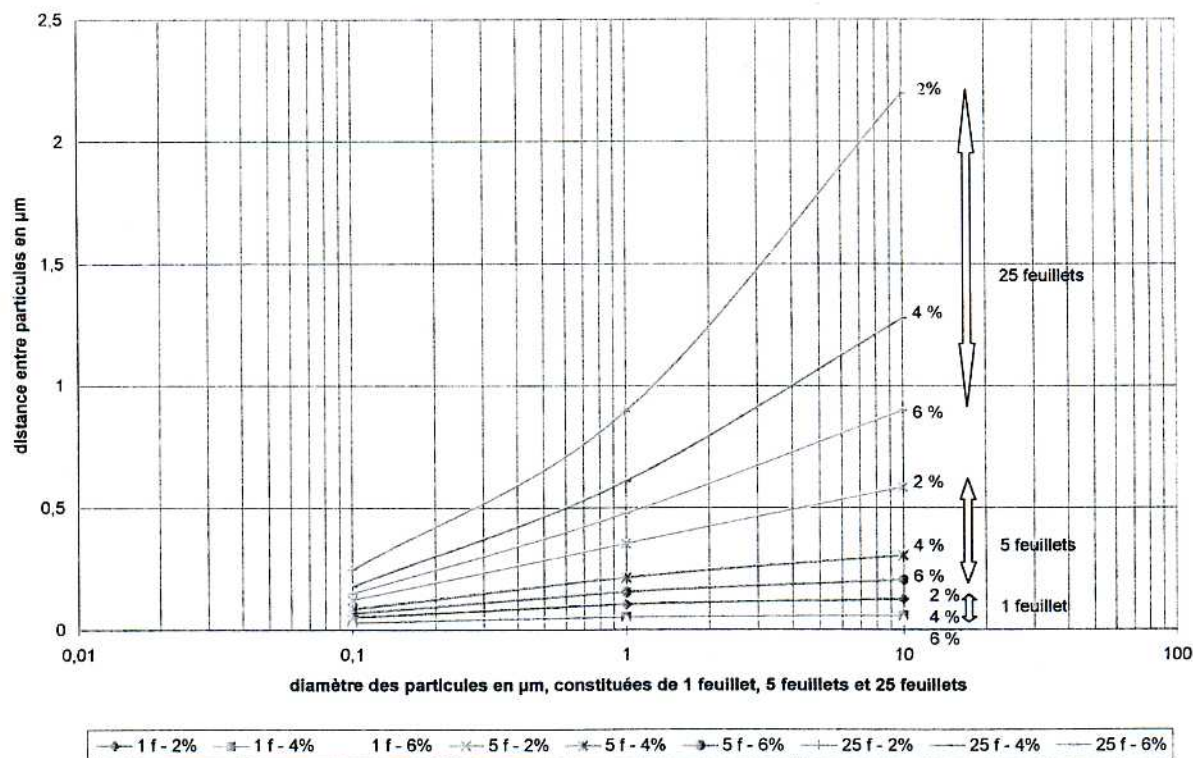


Fig 2.4 : évolution de la distance entre particules constituées d'assemblages de feuillets empilés (1 feuillet, 5 feuillets, 25 feuillets) et à 3 concentrations (2%-4%-6%) en fonction du diamètre des particules (disque) en μm

2.5.3 - Environnement chimique

Bien évidemment, nos suspensions présentent des environnements chimiques très divers (les sels ou polymères ajoutés sont différents d'une bentonite à l'autre et pour une même bentonite, les teneurs seront différentes suivant la concentration utilisée (40 ou 60

g/l). La seule information disponible dans cette étude est le pH global constant d'environ 10.

Notre système est ouvert, les seuls échanges possibles sont entre les phases solides et l'eau distillée (initialement) et entre la suspension et l'air (présence du CO_2 , au cours de la maturation et l'utilisation).

Différents processus chimiques permettent la libération des ions minéraux contenus dans les réseaux cristallins. Les ions libérés passent dans la solution et peuvent être échangés. L'influence du pH commande les équilibres d'hydrolyse, d'oxydo-réduction et de précipitation.

Les minéraux ne se comportent pas de la même façon au contact de la solution en fonction du temps, en particulier les silicates et les carbonates présentent des courbes (concentration des solutions en fonction du temps) très différentes. Les silicates ont une vitesse de dissolution lente et la solubilité maximum n'est atteinte qu'après un contact de plusieurs jours.

L'étude des phases liquides et des effets de la dissolution des phases minérales principales et annexes en condition basique devra être examinée plus attentivement. Seule l'utilisation de matériau de référence, dont les modifications apportées seront parfaitement contrôlées, contribueront à apporter des réponses supplémentaires.

3. - ETUDE DE LA FILTRATION

3.1. - Généralités sur la filtration à travers un milieu poreux

La stabilité des parois de l'excavation est assurée temporairement grâce aux fluides bentonitiques. Le mécanisme de stabilité est certes lié à la mise en pression du fluide, mais également grâce à une modification locale du milieu naturel par imprégnation de la boue et la formation d'un cake. Mokham en France, Krause en Allemagne ont été a priori les premiers à s'intéresser à ce problème, néanmoins les mécanismes de filtration sont également connus dans d'autres problématiques, notamment dans l'industrie pétrolière et également en traitement des eaux.

La filtration est un procédé de séparation qui utilise le passage d'un mélange (ou suspension) au travers un milieu poreux (filtre), pour retenir les particules solides et laisse passer la phase liquide (filtrat).

Quand la boue contient des particules de tailles différentes, les particules les plus larges forment le squelette du cake de filtration et les plus petites peuvent migrer à l'intérieur et se déposer dans le cake formé de larges particules ou dans le milieu poreux.

La boue forme alors un cake retenant la quasi-totalité des particules argileuses pour ne laisser qu'un filtrat presque limpide.

La porosité, la perméabilité et l'épaisseur du cake peuvent varier, et en conséquence affecter la performance du processus de filtration.

La filtration statique se produit quand la boue est appliquée sur le filtre sans écoulement au travers. Les particules se déposent et forment un cake épais. La filtration dynamique se produit avec un écoulement, et l'épaisseur du cake varie jusqu'à que le dépôt des particules égale le taux d'érosion.

Le mécanisme de filtration dépend des caractéristiques physiques, chimiques et rhéologiques de la suspension (densité, pH, CEC, viscosité...), des caractéristiques physiques et chimiques du milieu poreux, et des caractéristiques chimiques de l'eau contenue dans les sols.

L'objectif de cette partie est d'établir dans des conditions expérimentales données, l'influence de la concentration des boues bentonitiques et l'importance du milieu poreux.

Les suspensions sont préparées directement sous agitation et utilisées 24 h après la mise en eau des particules, afin que l'hydratation des poudres soit totale. Aucun suivi concernant les effets de la chimie des différents constituants n'a été réalisé, cet aspect n'est cependant pas à ignorer ; sous l'effet de variations chimiques, des phénomènes de capture et de relargage se produisent.

3.2 - Description des essais de filtration

Deux systèmes sont utilisés; le système filtre presse API et un système de filtration modifié noté FPM.

La filtration API est un essai standard, très utilisé, mais qui ne représente pas les phénomènes qui se développent dans un milieu granulaire.

A cette fin, un dispositif expérimental spécifique (FPM) a été réalisé afin de mieux comprendre et quantifier les paramètres de filtration dans des milieux poreux durant toute la durée de la filtration, notamment les phénomènes de démarrage.

Seules deux poudres bentonitiques ont été étudiées à différentes concentrations; 40 et 60 g/l.

Le milieu poreux est constitué soit d'un sable fin, dont l'analyse granulométrique (norme AFNOR P94-056) révèle une granulométrie très serrée, inférieure à 0.5 mm et dont la teneur en infra 0.08 mm est inférieure à 1%. Le stock sableux est unimodal, 75% des grains sont compris entre 0.08 et 0.125 mm.

Des essais complémentaires ont été réalisés sur deux autres matériaux granulaires des billes (2 mm) et un mélange composé de 50 % de sable et 50% de billes. Seuls des résultats qualitatifs seront présentés.

3.2.1 - Le dispositif expérimental de l'essai API

Le filtre presse API permet l'étude de la filtration statique de la boue. Il est constitué d'une cellule cylindrique en acier. La partie inférieure de ce cylindre peut se fixer, par emboîtement baïonnette, sur une embase dans laquelle est placé un tamis, puis une rondelle de papier filtre (whatman n°1). Cette embase est percée d'un trou central pour l'écoulement du filtrat. Le volume utile est de 350 cm³ de boue environ. A la partie supérieure du cylindre, une coiffe reliée à une source d'air comprimé, ferme la cellule.

L'ensemble ainsi monté est rendu solidaire grâce à un système d'étrier et de vis.

Cet essai consiste à mettre sous pression (700 kPa) un fluide boueux durant 30 mn et à mesurer l'épaisseur de cake ainsi formé et le volume de filtrat écoulé.

L'avantage de la filtration sur papier filtre tient au fait que le papier introduit peu de pertes de charge et ne sert que de support au lit filtrant formé par les substances dispersées de la boue elle-même. On mesure ainsi une caractéristique intrinsèque de la boue.

3.2.2 - Le dispositif expérimental des essais sur support granulaire (FPM)

Cet essai, voisin du précédent consiste à filtrer une boue au travers un milieu granulaire complètement immergé, saturé, durant 3 h, sous 300 kPa de pression.

L'intérêt de cette manipulation est de visualiser et de mettre en évidence la propagation d'une boue dans un milieu poreux et de déterminer des relations entre les différents paramètres intervenant dans cette étude.

Le dispositif expérimental (schéma figure 3.8) est conçu de la même manière que la cellule API, le cylindre en Plexiglas a des dimensions supérieures ($\Phi_{int}=90$ mm - $\Phi_{ext}=100$ mm - $H=400$ mm.).

La procédure suivie pour la mise en place du sable et de la boue est la suivante.

Après avoir installé une grille et un papier filtre (whatman n°1), à la base de la cellule, 1000 g de sable sont déversés par pluviation dans 400 g d'eau. Après 24h, l'eau est partiellement vidangée, son niveau coïncide avec celui du matériau poreux.

Le volume de boue (1.5 l) est alors versé très délicatement sur le sable saturé en eau afin de garder une surface d'écoulement la plus plane possible.

La pression de 300 kPa est appliquée progressivement. La masse de filtrat est mesurée à 5 s, 30 s, 1 mn, 5 mn, 10 mn, 20 mn, 30 mn, 1h, 2 h, 3 h, dès la mise sous pression de 300 kPa.

Les premiers essais réalisés dans ces conditions, malgré un double système de mesure pour s'auto-contrôler, ne présentaient pas une reproductibilité satisfaisante à cause de la phase de démarrage (régime transitoire). Cette difficulté est signalée par d'autres expérimentateurs de génie chimique.

Face aux difficultés de reproductibilité des essais, dues à la forte différence de masse filtrée au démarrage de l'essai. Une nouvelle procédure expérimentale a été définie, avec et sans milieu poreux. La pression est alors appliquée directement et non plus progressivement.

L'emploi d'une balance SARTORIUS BA6100 avec un dispositif d'acquisition de données permet d'échantillonner les valeurs de la masse de filtrat

produite au cours du temps et de suivre les premiers instants de la filtration.

- Essai de filtration modifié FPM sans milieu poreux :

Le déroulement de l'essai est semblable à celui API (même papier filtre -whatman n°1-, pression, durée de filtration, paramètres étudiés).

Le volume de boue introduit est tel que : $(V/S)_{FPM} = (V/S)_{API}$ avec S section de filtration de la cellule.

- Essai de filtration modifié FPM avec milieu poreux : sable

L'essai s'opère dans les mêmes conditions, que précédemment sous 300 kPa pendant 30 minutes.

A l'issue de chaque essai, le sable surmonté du cake est placé à l'étuve pendant 24h. Après du séchage, une longueur de consolidation à sec (L_c) est déterminée (hauteur de l'échantillon après effritement manuel).

3.3 - Résultats des essais de filtration

3.3.1 - Résultats des essais API standard (mesuré à 30 mn)

Les volumes de filtrat obtenus lors de l'essai API des suspensions sont rassemblés dans le tableau 3.1.

Les résultats API sont bien reproductibles dans les mêmes conditions expérimentales (filtre - durée). Ils indiquent que le volume filtré diminue avec la concentration. La formation d'un cake étanche est d'autant plus efficace que la boue est concentrée. L'efficacité de l'étanchéité du cake semble liée essentiellement à l'augmentation de son épaisseur, sa structure interne ne semble pas a priori être modifiée par la concentration car les teneurs en eau sont voisines quelle que soit la concentration initiale de la suspension.

Poudres	g/l	Filtrat ml	cake mm
Bentonil	20	40	1
	40	25	1.5
	60	15	2
Premium	20	55	0.5
	40	50	1.5
	60	32	3
Wyoming	20	30.5	0.5
	40	21	1
	60	14	2
Promafor	20	38	Inf 1
	40	22	1
	60	19	1
Volclay	20	45	1.5
	40	31	1.0
	60	20	2.0

Tab. 3.1: valeurs des filtrats et des cakes à 30 mn

A faible concentration, les écarts entre les valeurs de filtrat des différentes poudres sont importants, alors qu'à plus forte concentration, ils s'amenuisent fortement. Certaines suspensions présentent des filtrats très sensibles à la teneur initiale en poudre, alors que pour d'autres ils le sont nettement moins.

3.3.2. - Filtration API de deux boues industrielles (suivi durant le temps)

Différentes suspensions ont été formulées à 40 et 60 g/l, à partir de deux poudres industrielles : Wyoming et Promafor.

La figure 3.1.a présente la masse de filtrat écoulé au cours des 30 minutes de l'essai pour les deux types de fluides à deux concentrations.

Toutes les courbes présentent une allure voisine caractérisée par deux phases distinctes :

* La première phase où l'écoulement est rapide, il est à noter le jaillissement de filtrat aux premiers instants dû à l'application instantanée de la pression.

* La seconde phase indique que l'écoulement se stabilise progressivement avec le temps. Elle débute plus ou moins rapidement suivant le fluide employé. La représentation (fig 3.1.b) en fonction de la racine carrée du temps marque bien ces deux phases d'écoulement distinctes.

L'allure linéaire (Fig 3.1b) obtenue, laisse supposer la validité de la loi de Darcy pour les boues de bentonite. Selon la loi de Darcy, le volume filtré pendant un temps t est donné par :

$$Q_t = \left(\frac{2PA^2}{\mu} \cdot \frac{k}{b} t \right)^{1/2}$$

avec P : pression, A : surface de filtration, μ : viscosité du filtrat, k : perméabilité du cake, b :

volume spécifique de cake formé par volume de filtrat écoulé.

Si la perméabilité du cake reste constante au cours de la filtration et pour une même température et une même pression, le volume filtré augmente proportionnellement avec la racine carrée du temps.

Il a été montré que la perméabilité des cakes ne dépend pas principalement de la taille des pores entre les particules mais qu'elle est gouvernée par l'homogénéité de la texture du cake et la structure des parois d'argile. Plus le réseau est régulier, plus les particules d'argiles sont interconnectées et retiennent le fluide filtré.

Pour chaque boue, les valeurs des pentes des courbes (filtrat en fonction de racine carrée du temps) sont rassemblées dans le tableau 3.2. Cette valeur de pente caractérise donc à priori en première approximation, le processus de filtration, puisqu'elle permet de s'affranchir du phénomène de mud spurt (pouvant être plus ou moins important).

Type de boue	Pente g/s
Wyoming 40	0.38 ± 0.02
Promafor 40	0.42 ± 0.02
Wyoming 60	0.32 ± 0.02
Promafor 60	0.35 ± 0.02

Tab. 3.2: pente de la courbe en racine du temps

Pour une bentonite donnée, l'augmentation de la concentration réduit le volume de filtrat. La diminution est plus significative pour la Promafor. Le phénomène de mud spurt joue un rôle important, l'augmentation de la concentration permet d'en réduire les effets. A même concentration, le volume de filtrat de la Promafor est plus important et la teneur en eau du cake plus faible.

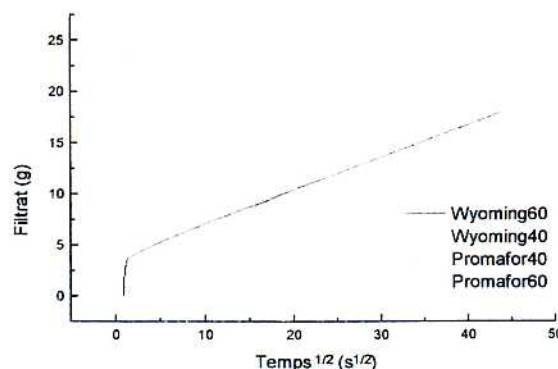
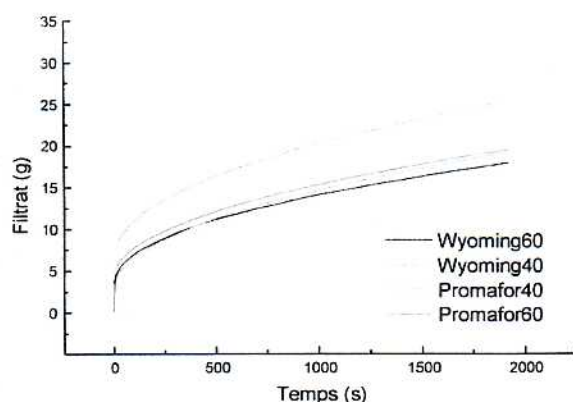


Fig 3.1 (a) filtrat en fonction du temps (b) filtrat en fonction de la racine du temps

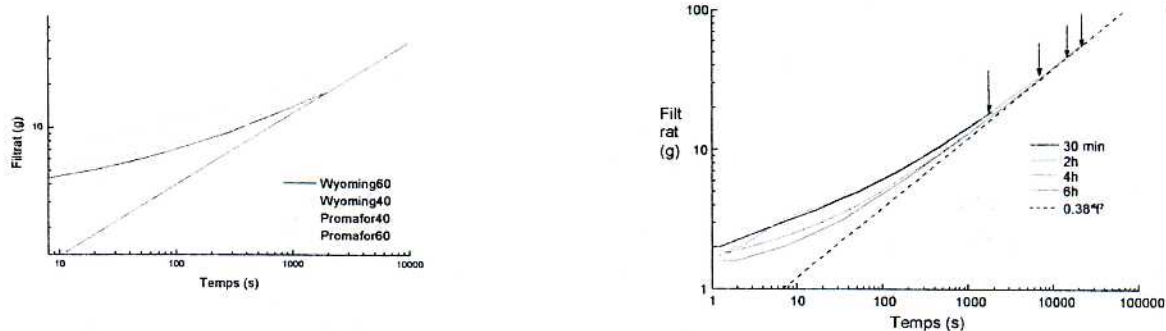


Fig 3.2 (a) relation log du temps -log du filtrat non établi (b) relation log du temps - log du filtrat établi

Le tracé en échelle logarithmique des figures 3.2.a et 3.2.b montre que le régime de filtration n'est pas encore établi.

Pour vérifier l'établissement du régime de filtration, nous avons réalisé pour une seule boue, Wyoming 40g/l, des essais de filtration (Procédure API7), de durées différentes : 30mn, 2h, 4h, 6h.

Pour avoir un régime de filtration établi, pouvant être décrit par la loi de Darcy, avec une perméabilité de cake globalement constante, il faut compter 3 heures.

La figure 3.2.b démontre qu'il existe bien un régime établi en racine de t . Le comportement d'une boue Wyoming 40g/l en régime de filtration établi (Procédure API7) est $0.38 \cdot \sqrt{t}$.

Le coefficient 0.38 est en bon accord avec la valeur de pente de la partie linéaire obtenue en traçant la masse du filtrat en fonction de la racine carrée du temps pour l'essai de 30 min (0.37).

3.3.3. - Résultats des essais FPM en début de filtration

3.3.3.1- Calibrage du filtre presse API et du filtre presse modifié FPM avec l'eau

Les données fixées dans ces manipulations sont :
 $V/S = \text{cste}$ - $P = 3$ bars - papier filtre whatman n°1

Les mesures effectuées pour le filtre presse API et filtre presse modifié sont présentées respectivement sur les figures 3.3 a et b.

Pour les deux filtres presse, l'évolution de la masse recueillie est linéaire. Les allures en escalier correspondent d'une part à la précision de la balance et d'autre part à l'échantillonnage de la balance (la mesure de la masse ne se fait qu'après un temps de stabilisation). Les pentes (p) de ces droites sont :

API = 9.6 ± 0.2 g/s et FPM = 48.6 ± 0.2 g/s

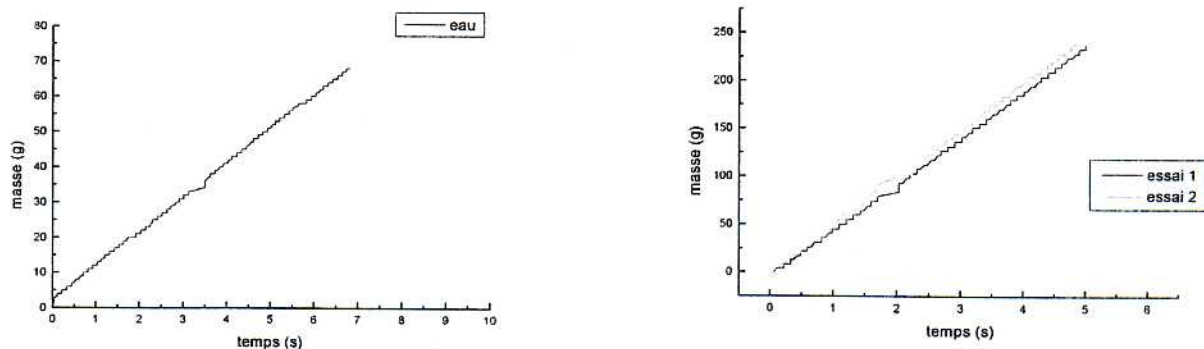


Fig 3.3 (a) : calibrage du filtre presse API - (b) calibrage du filtre presse modifié

3.3.3.2- FPM avec support papier

La figure 3.4 est relative à deux essais de filtration (procédure FPM3) effectués avec une bentonite Wyoming dosée à 40 g/l.

Les courbes présentent la même allure. Les volumes filtrés aux premiers instants sont importants ; ils sont dus à la vidange de l'eau contenue entre le joint placé entre la base de la cellule et la grille lors de la mise en pression.

Une réponse impulsionnelle de mesure de la masse liée à l'arrivée rapide de filtrat est également observée.

Une simple soustraction de la masse obtenue aux premiers instants permet de recalcr ces courbes.

Nous pouvons donc affirmer que les essais réalisés au filtre presse modifié sont reproductibles.

Le régime de filtration proprement dit est le même pour les deux essais.

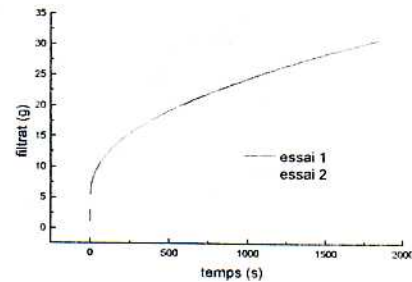
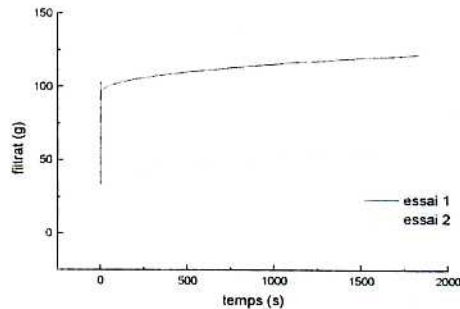


Fig : 3.4 : filtrat en fonction du temps (a) avant recalage (b) après recalage

3.3.3.3 - FPM avec support sable

Consécutivement deux essais de filtration avec une boue Wyoming au dosage de 40 g/l (procédure FPM3 sable) ont été réalisés suivant le même mode opératoire. (fig 3.5)

Les volumes filtrés aux premiers instants sont très importants ; ils sont dus à la mise en pression du système qui a chassé une grande partie de l'eau de saturation contenue dans le sable. L'évolution des deux courbes est similaire au-delà de 300s, l'écart entre les deux courbes reste alors constant.

Les figures 3.6.a et b représentent ces courbes aux premiers instants. Nous constatons que l'écoulement comporte 3 phases. La première phase d'environ 2s correspond à l'écoulement d'environ 50g d'eau. La deuxième phase est relative à l'infiltration de la boue dans le milieu poreux. Cette phase dépend de la boue, de l'arrangement des grains du sable, de chemins préférentiels du départ de matière à l'interface sable/boue. Pour finir, une phase de filtration s'opère au-delà de 80 s. Bien que les deux premières phases ne soient pas facilement contrôlables, l'essai reste néanmoins maîtrisé et reproductible.

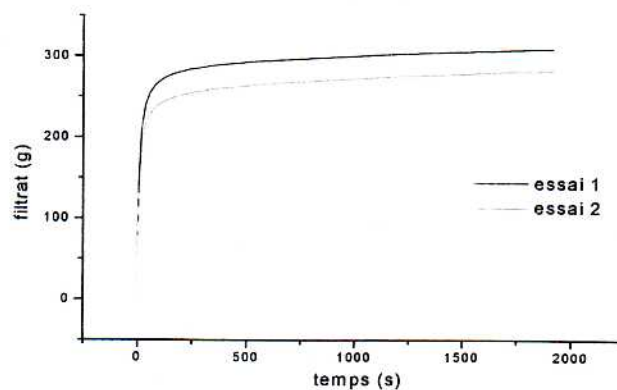


Fig 3.5 : Evolution de la masse de filtrat au cours du temps (reproductibilité)

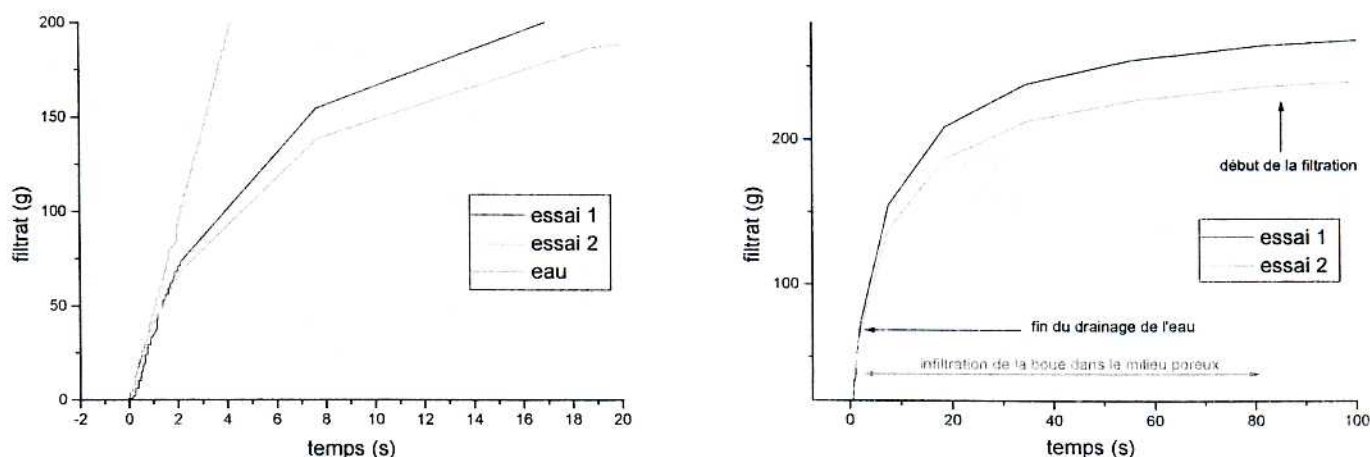


Fig 3.6 (a) (b) évolution du filtrat aux premiers instants en fonction du temps

De manière analogue, les quatre essais de filtration à travers le sable ont été réalisés. La figure 3.7 présente la masse de filtrat en fonction du temps (a) et de la racine carrée du temps (b). On en déduit les valeurs de pente pour les évolutions en $t^{1/2}$; ainsi que les durées des temps d'imprégnation.

Comme pour la filtration API, en racine carrée du temps, la pente est légèrement plus faible quand la concentration est plus forte. Le tableau 3.3 indique que le temps d'imprégnation (T_i) des boues de concentration 40 g/l est supérieur à celui des boues à 60 g/l. Les temps relatifs à la Promafor sont toujours plus grands que ceux de la Wyoming

Les longueurs de consolidation du milieu poreux sont reportées dans le tableau 3.3. Dans nos conditions expérimentales, les deux boues concentrées à 40g/l ont complètement imprégné l'échantillon de sable ($L_c=100$). Un cake de surface se développe sur le milieu poreux. Il est probable que L_c serait supérieure avec un lit filtrant plus épais. Le dosage à 60g/l permet effectivement la comparaison entre les deux boues : la longueur d'imprégnation pour la Promafor est la plus importante.

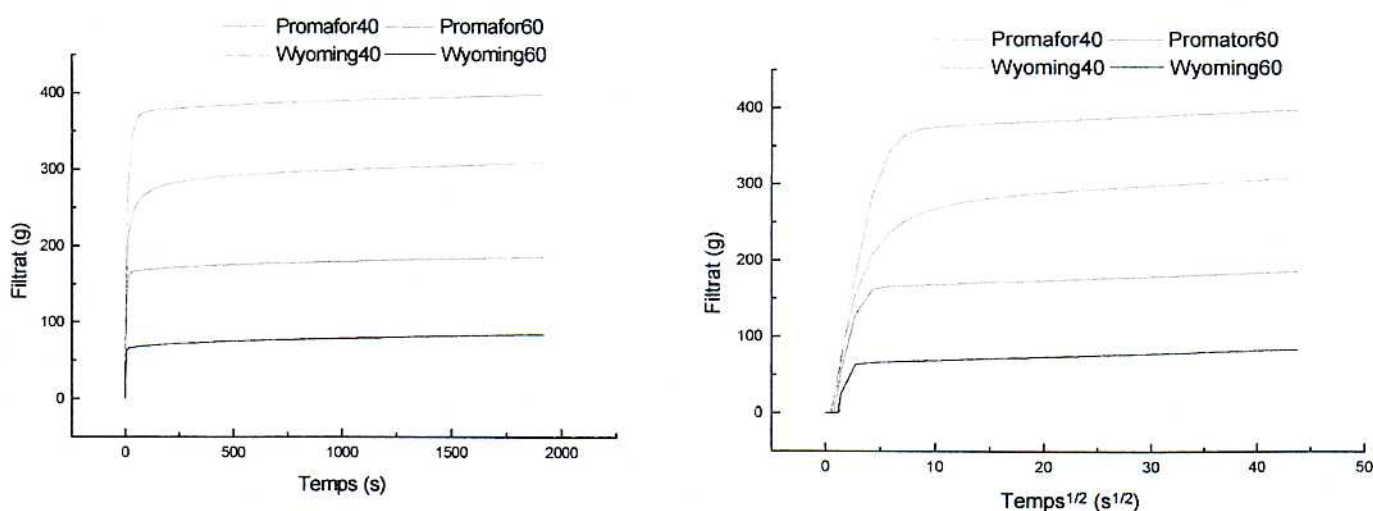


Fig 3.7 : Evolution des filtrats pour deux boues à deux dosages en fonction du temps (a) et en fonction de la racine du temps (b)

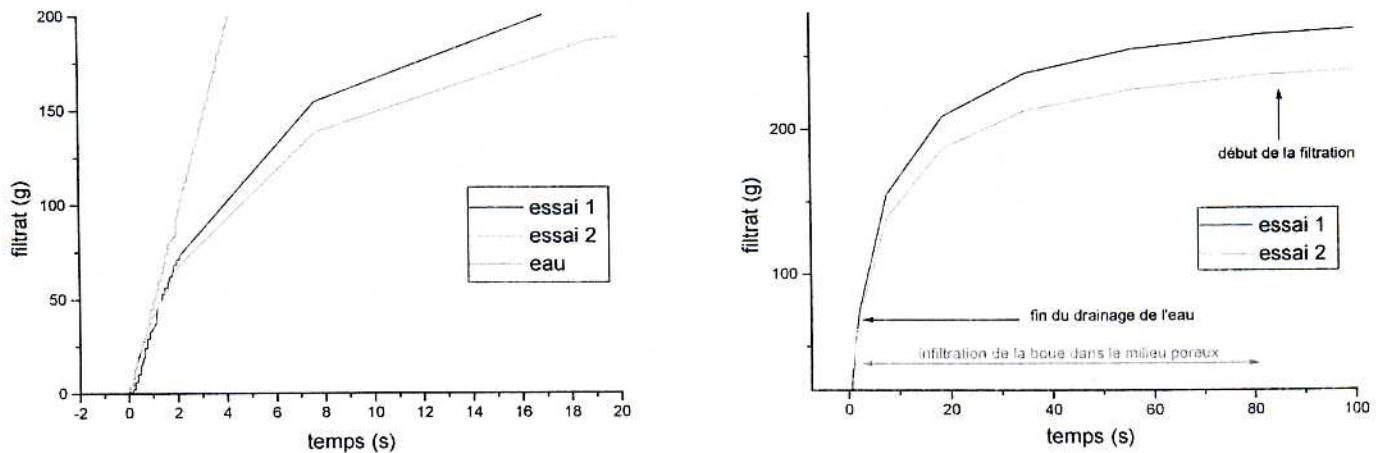


Fig 3.6 (a) (b) évolution du filtrat aux premiers instants en fonction du temps

De manière analogue, les quatre essais de filtration à travers le sable ont été réalisés. La figure 3.7 présente la masse de filtrat en fonction du temps (a) et de la racine carrée du temps (b). On en déduit les valeurs de pente pour les évolutions en $t^{1/2}$; ainsi que les durées des temps d'imprégnation.

Comme pour la filtration API, en racine carrée du temps, la pente est légèrement plus faible quand la concentration est plus forte. Le tableau 3.3 indique que le temps d'imprégnation (T_i) des boues de concentration 40 g/l est supérieur à celui des boues à 60 g/l. Les temps relatifs à la Promafor sont toujours plus grands que ceux de la Wyoming

Les longueurs de consolidation du milieu poreux sont reportées dans le tableau 3.3. Dans nos conditions expérimentales, les deux boues concentrées à 40g/l ont complètement imprégné l'échantillon de sable ($L_c=100$). Un cake de surface se développe sur le milieu poreux. Il est probable que L_c serait supérieure avec un lit filtrant plus épais. Le dosage à 60g/l permet effectivement la comparaison entre les deux boues : la longueur d'imprégnation pour la Promafor est la plus importante.

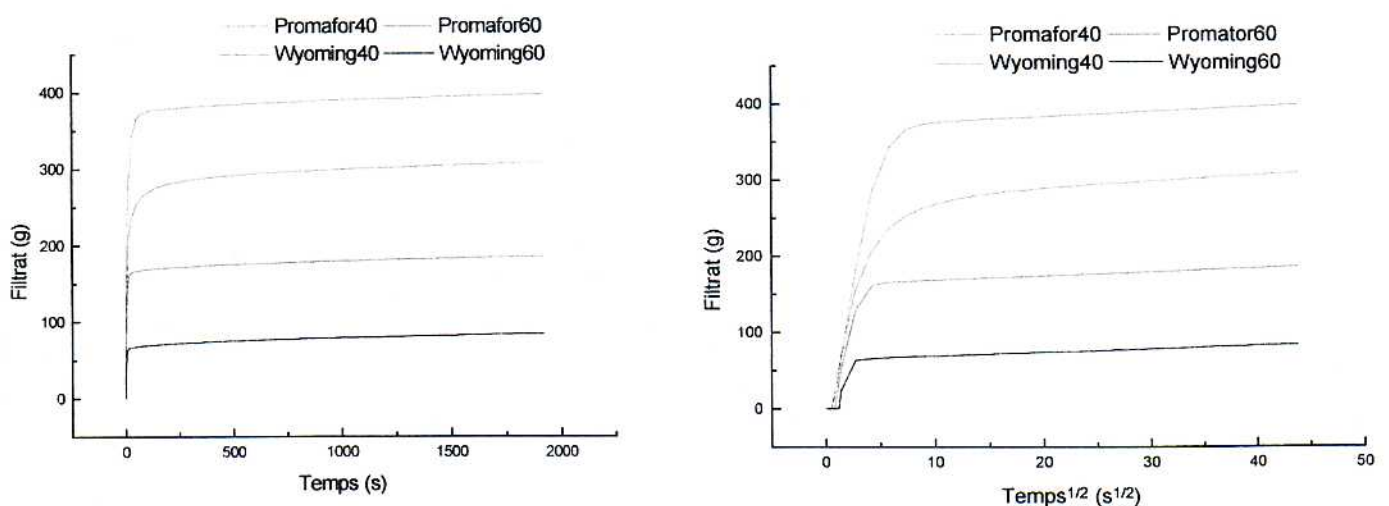


Fig 3.7 : Evolution des filtrats pour deux boues à deux dosages en fonction du temps (a) et en fonction de la racine du temps (b)

Type de boue	Ti (s)	Lc (mm)
Promafor 40	79.2 ± 0.2	totale
Wyoming 40	53.6 ± 0.2	totale
Promafor 60	33.0 ± 0.2	55
Wyoming 60	16.6 ± 0.2	30

Tab 3.3 : temps d'imprégnation et longueurs de consolidation

Les deux bentonites industrielles ont montré des comportements plus marqués lors de la filtration sur milieu granulaire que lors de la filtration sur papier.

La bentonite Promafor donne des valeurs de filtrat supérieures, elle envahit donc plus abondamment le milieu poreux, mais elle met également plus de temps à se fermer. Sa finesse, associée à une viscosité de Marsh plus forte, permet ce constat.

La bentonite Wyoming qui présente un comportement plus indépendant du dosage de la suspension pour les tests de chantier, se différencie nettement sur support granulaire.

3.3.4 Résultats complémentaires de filtration au travers de trois milieux poreux

Des essais complémentaires ont été réalisés sur les trois milieux poreux ; billes isodiamètre de 2 mm, sable fin et un mélange billes sables, avec des suspensions dosées à 20, 40, 60 g/l.

Ces essais durant 3 heures ont montré 2 modes de filtration différents suivant la nature du lit filtrant.

- filtration profonde
- filtration de surface

Dans le cas d'un lit filtrant constitué des billes et quelles que soient les suspensions utilisées, il y a invasion de la boue dans les pores du milieu granulaire et un cake s'est formé sur le filtre papier placé à la base de la colonne. Nos conditions expérimentales sont telles qu'aucune alimentation de boue ne peut se faire après la mise en pression, le colmatage de ce lit granulaire est impossible à obtenir avec ce type de lit filtrant.

Lors de la traversée de terrains granulaires (type billes), il y a lieu de prévoir un stock de boue suffisant et une boue colmatante pour réaliser le cake.

Dans les milieux à porosité plus faible, il est à noter la formation d'une zone imprégnée et la formation d'un cake de surface.

Au bout d'un certain temps, c'est l'écoulement de l'eau au travers du complexe boue, cake, sable imprégné, sable, qui se produit. La boue étant pressurisée, mais statique, s'est gélifiée et a créé ainsi une structure fragile.

Les valeurs du rapport d_{15}/d_{85} obtenues pour les milieux poreux constitués de sables et le mélange sont inférieures à quatre (référence Terzaghi). Donc ces milieux filtrent en surface et pas à l'intérieur.

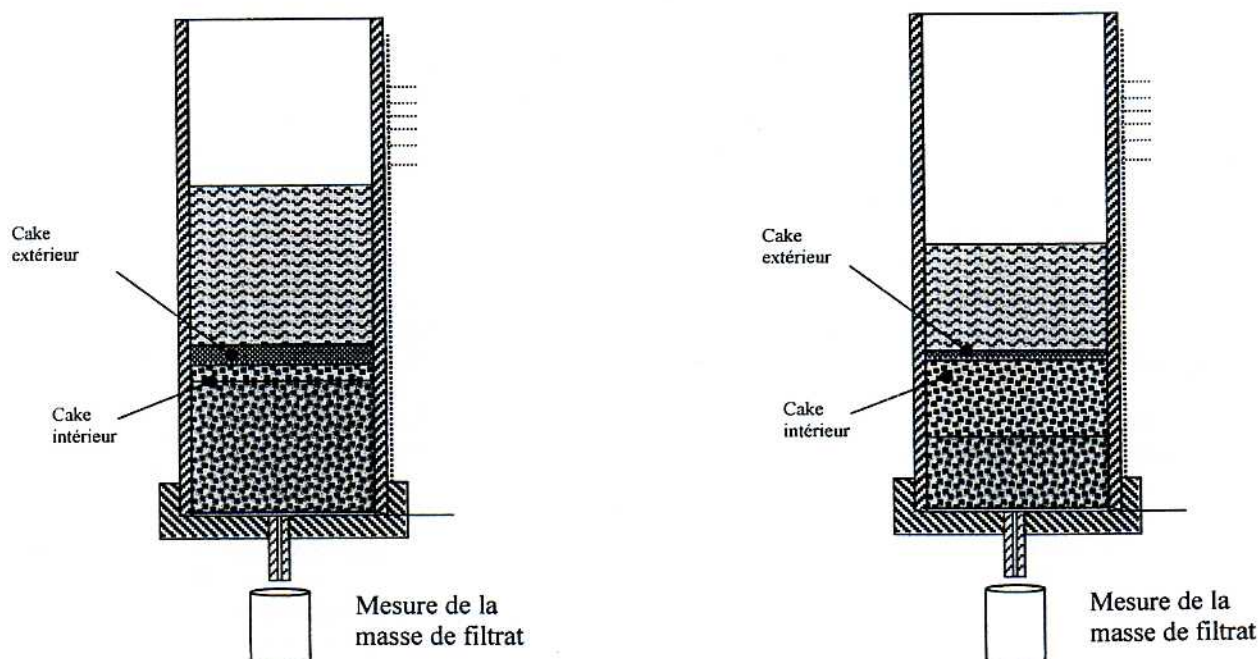


Fig 3.8 : schéma de fonctionnement du FPM pour une boue dense et une boue peu dense dans un sable saturé.

Suivant la concentration initiale de la suspension, la mise en pression de la boue conduit à deux configurations ;

- quand la concentration est faible, le cake extérieur est mince, la longueur de sol imprégné est importante et le volume de boue consommé élevé.
- Quand la concentration est forte, le cake extérieur est épais, la longueur imprégnée faible et le volume de boue consommé faible.

Une autre différence apparaît également entre les deux configurations, la seconde est obtenue plus rapidement que la première (figure 3.8).

La filtration dans le sable, met en jeu différentes phases:

- phase transitoire de formation de la membrane argileuse, qui comprend différentes étapes correspondant au remplissage des pores, à la pénétration de la boue dans le milieu poreux
- phase pseudo-établie à établie de filtration au travers du complexe membrane-imprégnation, où le gâteau s'épaissit progressivement.

La phase I

Les matières en suspension sont retenues dans les espaces intergranulaires, sur la plus grande partie de la hauteur de couche. Les matières en suspension se logent entre les grains du matériau filtrant

Durant cette phase transitoire, il se produit plusieurs mécanismes : dès sa mise en pression, la boue pénètre dans les pores du milieu granulaire par effet piston et les colmate rapidement sur une longueur notée L longueur d'imprégnation. Il semble qu'en cours d'essai, cette zone se forme rapidement et n'évolue plus en cours d'expérience. De manière concomitante, le cake se forme et s'épaissit rapidement puis de manière plus lente.

La phase I se termine au bout d'un temps noté t_f et appelé temps de fermeture, qui est sensible à la concentration et à la nature de la boue;

La phase II : phase établie

Durant cette phase, la vitesse de filtration est donc relativement constante. Elle est peu sensible à la nature de la boue et à sa concentration. Elle est mesurée par $V = h_1 - h_2 / t_1 - t_2$, si on considère que la loi de DARCY est applicable $V = K \Delta P / \eta \Delta H$ et que ΔP et η sont constants, (en effet la viscosité considérée durant la phase II est celle de l'eau), alors le rapport $K/\Delta H$ est aussi constant.

Or $\Delta H = e + L$ (e épaisseur du cake et L longueur imprégnée), et si on considère que ΔH d'une boue fortement dosée est inférieure à celle d'une boue légèrement dosée, la perméabilité moyenne du cake et du milieu imprégné serait plus faible dans le cas d'une boue fortement dosée.

3.4 - Discussion - Conclusion

Actuellement, sur chantier, le filtre presse API est l'appareil le plus souvent utilisé. Les paramètres pris en considération sont : la masse de filtrat à 30 minutes et une appréciation visuelle de la 'souplesse' du cake. D'après cette étude, qualitativement, les valeurs de pente entre le FPM et l'API ont la même évolution. Néanmoins, l'emploi d'un filtre granulaire fait apparaître des différences notables entre les suspensions que ne fait pas apparaître une filtration sur support papier filtre. Cependant, il faudrait observer l'ordre de grandeur de ces variations avec un autre matériau poreux que le sable.

Quelles que soient les suspensions de bentonite, le mécanisme de filtration se décompose en deux phases principales.

Deux régimes d'écoulement du filtrat se produisent un très rapide, l'autre plus lent avant d'atteindre un régime pseudo-établi à l'échelle de la durée de l'expérience (3h).

Il a été montré (sous un gradient de pression de 300 kPa) que lorsque la concentration augmente, la longueur de consolidation diminue contrairement à l'épaisseur de la membrane qui permet d'étanchéifier le milieu.

La nature du filtre est bien mise en évidence, et notamment le phénomène de capture mécanique joué par le milieu poreux qui perturbe la concentration et la viscosité du fluide au cours de l'envahissement.

4. PROPRIETES RHEOLOGIQUES

4.1 - Généralités sur le comportement des suspensions eau-argile

Du fait de leur nature colloïdale et de la présence de charges électriques, les particules argileuses ont un comportement particulièrement complexe et actif en milieux aqueux (échange de cations, mécanismes d'hydratation et de gonflement, dualité entre les forces attractives et les forces répulsives...). Au sein de ces systèmes, les particules s'agrègent en flocs qui se brisent sous l'effet d'un écoulement et se reforment ultérieurement après un long repos.

Le particularisme des systèmes eau-argile se traduit également par l'existence d'une contrainte seuil associée aux forces de Van der Waals (attractives) qui favorisent la formation d'un réseau tridimensionnel continu. La contrainte seuil correspond à la contrainte nécessaire à la rupture du réseau. Classiquement, on détermine le seuil à partir d'essais de fluage successifs par valeurs croissantes de la contrainte {Coussot 1993}.

Le temps de restructuration est le temps nécessaire pour obtenir une restructuration complète du produit à l'état de repos, et ainsi définir un état de référence qu'il est important de vérifier pour ce type d'essais.

La valeur de seuil ainsi obtenue n'a rien à voir avec celle trouvée au Fann test à partir des lectures de viscosité à 600 et 300 tr/mn (Hypothèse d'un fluide de Bingham caractérisé par ces deux points).

4.2 - Techniques rhéométriques

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée (STRESSTECH de REOLOGICA) en géométrie à cylindres coaxiaux. L'ensemble des essais a été conduit à une température de 20° C. Un film d'huile de silicone H47V5 a été déposé sur la surface libre pour éviter les problèmes d'évaporation.

L'analyse fine du comportement de ces suspensions actives et leur modélisation par des lois structurelles nécessite d'effectuer des essais en régimes transitoires et établis. Ces essais étant très longs, nous avons développé des protocoles d'écoulement courts {Besq 98}. Un cisaillement de 500 s⁻¹ pendant 4 min suivi de 10 mn de repos définit l'état de référence du fluide. Lorsque l'on détermine le rhéogramme court d'une suspension, les contraintes et leur durée d'application

sont adaptées pour couvrir la plage de cisaillement 0-500 s⁻¹. Ces protocoles permettent de déterminer, de manière reproductible, les propriétés rhéologiques du fluide, et offrent ainsi la possibilité de comparer les matériaux entre eux.

Les résultats relatifs aux essais de fluage et d'oscillations (non expliqués en détail) seront énoncés afin d'étudier le comportement solide en se plaçant au-dessous du seuil ou lors de la restructuration au repos. Les essais de fluage nous ont permis de déterminer le seuil d'écoulement τ_s ainsi que le module élastique G pour des suspensions préalablement mises au repos pendant 14 h.

Compte tenu de la durée des essais, il n'a pas été possible d'entreprendre une caractérisation complète pour les suspensions de bentonite REF 6. Ces mélanges ne sont pas stables dans le temps. Une sédimentation importante se produit en quelques heures.

4.3 - Résultats rhéogrammes courts

Nous présentons tout d'abord, pour chaque type de bentonite (REF 1 à REF 6), les rhéogrammes obtenus pour les deux concentrations étudiées (figure 4.1).

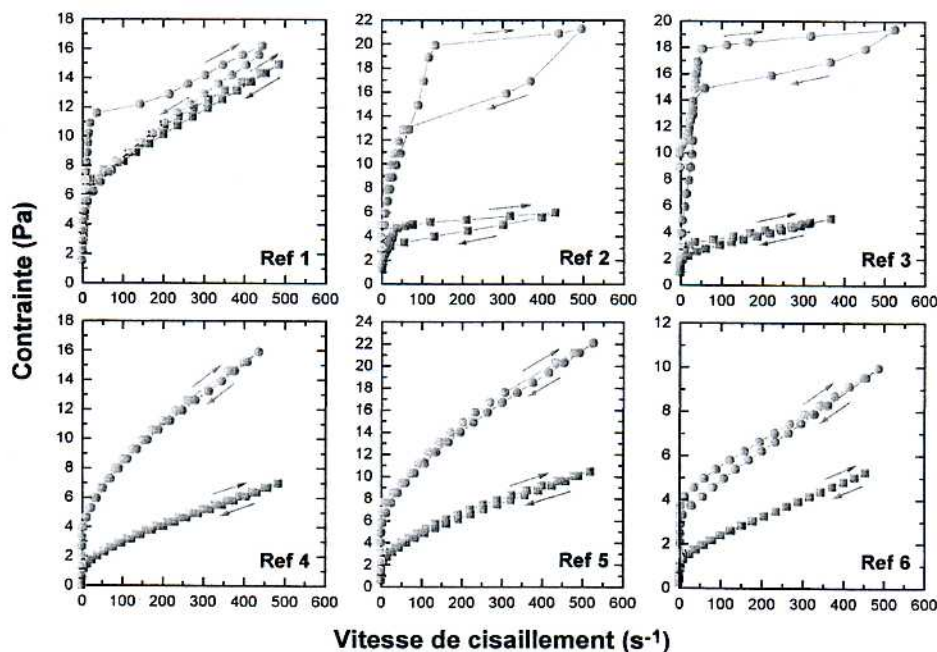


Fig 4.1 : rhéogrammes courts des suspensions dosées à 40 g/l et 60 g/l (4% ■ and 6% ●)

Les valeurs de seuil apparent obtenues par prolongement des rhéogrammes courts aux bas gradients de vitesse sont rassemblées dans le tableau 4.1. A la vue de ces résultats et des connaissances sur

les poudres, deux typologies de comportement peuvent être établies :

- la première (F1), les bentonites REF 1 à 3
- la seconde (F2), les bentonites REF 4 à 6.

La première famille rassemble des matériaux dont l'analyse thermique différentielle a révélé un pic aux alentours de 290°C associé à la présence de polymère. Il semble donc que les interactions argile-polymère confèrent aux mélanges des caractéristiques bien spécifiques et très marquées.

τ_{sapp}	40 g/l	60 g/l
REF 1	1.4	4.25
REF 2	2.8	5
REF 3	1.79	9.5
REF 4	0.32	1.39
REF 5	0.74	4.1
REF 6	0.	0.85

Tab 4.1 : valeurs du seuil apparent par prolongement de la partie linéaire

On observe, une fois la contrainte seuil dépassée, une phase binghamienne dont la viscosité augmente fortement avec la concentration. On assiste ensuite à une phase de fluidification rapide. Une faible augmentation de la contrainte se traduit par une forte variation de la vitesse de cisaillement. Les courbes de montée et de descente en contrainte imposée présentent une importante surface de thixotropie surtout pour les concentrations élevées.

Pour les suspensions de la famille F2, on a un comportement plus régulier sur la plage de cisaillement étudiée. Les valeurs de seuil sont globalement plus faibles. Une fois la contrainte seuil dépassée, une fluidification progressive s'opère en deux temps. La phase binghamienne est restreinte aux très bas gradients de vitesse. Il s'ensuit une fluidification progressive. L'évolution obtenue est décrite assez correctement dans son ensemble par le modèle d'Herschel-Bulkley. Une augmentation de la concentration conduit à un accroissement du seuil d'écoulement et de la viscosité apparente dans des proportions moindres que pour les bentonites de la famille F1. Dans le cas de la suspension REF 6, le seuil évolue peu et reste à un niveau très faible. Cette observation rejoint celle concernant la non stabilité de ces systèmes.

4.4 – Résultats - comportement solide

La restructuration d'une suspension se définit d'une part, par la position d'équilibre au repos adoptée par l'ensemble des particules, et d'autre part, par les cinétiques des processus d'association/interaction de ces particules. Nous allons examiner ici l'état structural final sous son aspect mécanique avant écoulement (essai de fluage).

Nous avons porté dans le tableau 4.2 les valeurs de τ_s et Z_c pour chaque suspension et chaque concentration. Z_c définit la déformation critique du matériau avant rupture et est donnée par la relation : $Z_c = \tau_s / G$ (G :

module de cisaillement. Les valeurs de seuil obtenues sont directement liées aux valeurs finales de G' (partie réelle du module élastique complexe lié à l'élasticité), et donc au temps de repos accordé. On remarque que, lorsque le seuil augmente, cela se fait généralement au détriment de la fragilité du matériau (*i.e.* plus faible déformation critique). Seules les suspensions REF 1 voient leur déformabilité croître fortement avec la concentration.

	40 g/l		60 g/l	
Poudres	τ_s (Pa)	Z_c	τ_s (Pa)	Z_c
REF 1	5.75	0.27	8.5	0.59
REF 2	6.1	0.14	10.9	0.06
REF 3	6.9	0.21	17.5	0.16
REF 4	1.7	0.36	3.6	0.16
REF 5	1.3	0.06	2.4	0.02

Tab 4.2 : valeurs du seuil d'écoulement et de la déformation critique pour deux dosages des suspensions.

4.5 - Influence de certains paramètres

Certains paramètres, en particulier les conditions de stockage et de préparation des suspensions, affectent grandement leurs propriétés rhéologiques. Leur existence devant être prise en compte, nous allons donc examiner dans ce paragraphe l'ensemble des paramètres étudiés.

Les résultats que nous présentons sont relatifs à des rhéogrammes obtenus avec le protocole court.

4.5.1 - Stockage de la poudre

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'ensemble de nos produits, initialement conditionnés en sac, a été stocké en flacons hermétiques. Leur ouverture n'a lieu que lors du prélèvement de la quantité de matériau servant à la préparation de la suspension.

Les rhéogrammes relatifs aux suspensions REF 3 (60 g/l) et REF 5 (40 g/l) montrent le vieillissement initial de la poudre (figure 4.2). Nous avons pris comme origine du temps, l'instant t de l'analyse faisant suite aux 24 h de maturation de la première préparation. Ce sont principalement les propriétés de seuil qui sont affectées. Le stockage en flacon reste cependant la meilleure alternative. Pour une même période de stockage, les propriétés rhéologiques d'une suspension préparée avec une poudre conditionnée en sac sont beaucoup plus «altérées» . Il n'en reste pas moins que les origines de cette «altération» sont dans l'état actuel de nos connaissances, complètement indéterminées et jamais prises en compte dans le monde industriel.

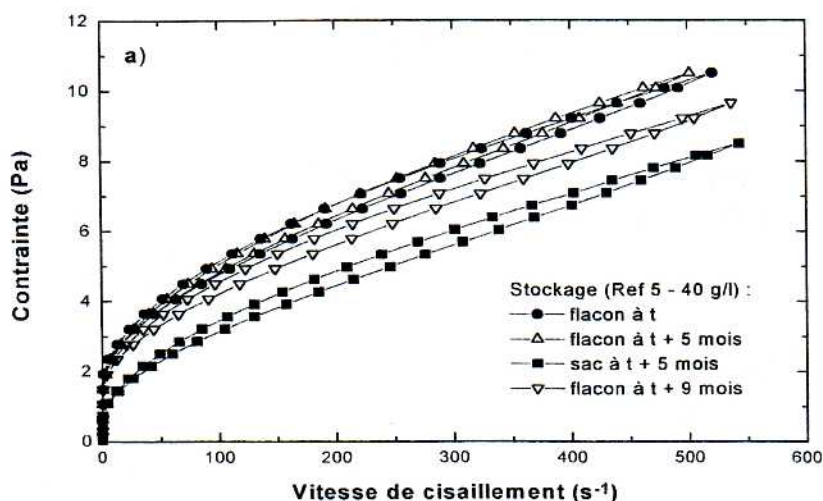


Fig 4.2 : influence du mode de stockage des poudres sur les propriétés rhéologiques

4.5.2 - Préparation des suspensions par dilution

Nous proposons ici un mode de préparation calqué sur celui opéré lors de chantiers employant un volume important de boue. Une suspension mère dosée à 80 g/l (REF 5) est utilisée (après 24 h de maturation) pour préparer par dilution 3 suspensions filles (20, 40 et 60 g/l). Ces suspensions sont alors analysées juste après la phase de mélange (agitateur à pâles 800 tr/min). Le comportement de ces 3 suspensions est comparé à celui des suspensions de même dosage, obtenues à partir du protocole de préparation usuel (préparation directe).

Les suspensions obtenues par dilution sont beaucoup moins structurées (seuil) et beaucoup moins visqueuses. La dilution semble conduire à des systèmes où la contribution des interactions colloïdales diminue fortement.

Si l'on procède à la sonification de ces 6 suspensions, on constate qu'il n'y a plus de différence significative de comportement pour une même concentration.

L'ensemble des résultats obtenus souligne l'importance du rôle joué par le fluide interstitiel dans le comportement des suspensions de bentonite. La distribution de l'eau n'est apparemment pas homogène pour des systèmes préparés par dilution, ni même, à un degré moindre, pour les préparations classiques par malaxage.

D'un point de vue pratique, les énergies de malaxage mises en œuvre sur les chantiers sont largement insuffisantes pour obtenir les propriétés optimales en rapport avec la quantité de matière ajoutée. La prise en

compte de ce facteur pourrait conduire à des économies substantielles de matières premières.

5. - ASPECTS RHEOLOGIQUES DES BOUES TRAITEES ET REGENEREES

L'objectif de ce paragraphe est de mieux appréhender l'impact du terrain traversé au cours du processus de creusement sur les propriétés du fluide de forage, et de mieux cerner en retour les modalités de régénération du fluide.

En effet, les boues de forage jouent un rôle fondamental dans la réussite d'un forage. Leurs interactions avec le terrain se traduisent par les phénomènes de «pollution» (apport de matière solide grossière et colloïdale --active ou non--, dilution d'électrolytes...) qui modifient sensiblement leurs caractéristiques initiales. Il est dès lors impératif de les recycler (opérations de séparation et éventuellement de régénération par apport de boue neuve) afin de les réinjecter dans le circuit de marinage.

Les essais présentés dans ce paragraphe concernent les modifications des propriétés mécaniques d'une boue de forage, réalisée à partir d'une bentonite REF 5 (dosée à 40 g/l), et soumise à différents modes de pollution/recyclage.

Quatre modes de pollution ont été retenus ; du sable, un mélange kaolin-sable, du kaolin et du sable contaminé avec du sulfate de calcium (CaSO_4). Ces modes rendent compte respectivement et schématiquement de pollutions associées à la traversée d'horizons géologiques sableux, argilo-sableux, argileux et sable-gypse.

5.1 - Méthodologie des opérations de pollution/recyclage

5.1.1 - Modes de pollution

Les quantités retenues pour réaliser les mélanges sont respectivement pour 1 litre de boue :

- * Pollution sable : 100 g de sable.
- * Pollution kaolin-sable : 50 g de sable, 50 g de kaolin.
- * Pollution kaolin : 100 g de kaolin.
- * Pollution sable-sulfate de calcium : 100 g de sable additionné de 1,8 g de sulfate de calcium (soit 0,013 Mol/l). On se contentera de l'appeler ultérieurement pollution CaSO_4 .

Dans ce dernier cas, il est à noter que la teneur en sulfate de calcium correspond à la limite inférieure de la concentration critique de coagulation déterminée en laboratoire pour certains systèmes eau-argile {Picandet 97}.

* Le sulfate de calcium utilisé est commercialisé par PROLABO sous la référence 22452-237.

* Le sable utilisé est le même que celui utilisé pour l'étude de filtration

* Le kaolin est distribué par PROLABO (Réf. 24926.364). L'analyse sédimentométrique révèle que la majorité des particules du matériau sont infra 2 μm (54%), avec un assez fort pourcentage d'éléments compris entre 2 et 20 μm (40%). L'étude minéralogique (DRX, MEB) montre la présence de kaolinite de bonne cristallinité en forte proportion, mais aussi celle de quartz, de feldspaths et de micas.

5.1.2 - Traitement et recyclage

5.1.3.1 - Tamisage

La première étape du traitement consiste en un tamisage du fluide pollué avec deux tamis (normalisés AFNOR) en cascade 200 et 80 μm suivi d'une décantation pendant 20h dans une cuve parallélépipédique (120 cm * L 20 cm * h 40 cm). Un orifice situé à 15 cm du fond permet la vidange du fluide (BTD: boue tamisée décantée) nécessaire à la préparation de 4 états de régénération. On récupère ainsi les 2/5 supérieurs du volume.

5.1.3.2 - Régénération

La régénération, deuxième étape du processus de recyclage, est opérée par apport et dilution d'une boue de bentonite REF 5 dosée à 80 g/l (Br: boue de régénération). L'apport de boue neuve a été préféré à celui d'adjuvants qui modifient la nature du déchet boue en fin de chantier.

Les 4 états de régénération sont définis à partir des mélanges en volume suivants :

- * Etat 0 : BTD
- * Etat 1 : 8/12 BTD + 2/12 Br + 2/12 eau

* Etat 2 : 8/12 BTD + 3/12 Br + 1/12 eau

* Etat 3 : 8/12 BTD + Br

Autrement dit, l'état 0 correspond à la boue tamisée / décantée seule, et les ajouts sont respectivement des mélanges de dosages équivalents à 40, 60 et 80 g/l. La concentration finale des états 1 à 3 est alors respectivement de 40 g/l, 46,7 g/l ; 53,3 g/l.

Ces 3 états étant obtenus par dilution d'une boue mère, ils n'auront donc pas les mêmes caractéristiques que s'ils avaient été préparés directement.

L'ensemble des opérations de pollution/recyclage s'étale sur plusieurs jours et suit les séquences suivantes :

* Jour 1 :

- * Préparation de la boue de fonctionnement (15 l de bentonite REF 5 dosée à 40 g/l).
- * Maturation de 24 h au repos.

* Jour 2 :

- * Pollution de la boue de fonctionnement.
- * Mélange pendant 3 h avec un agitateur à ailettes (800 tr/min).
- * Tamisage puis mise en décantation.
- * Préparation de la boue de régénération dosée à 80 g/l (maturation sous agitation).

* Jour 3 :

- * Vidange de 6 l de fluide décanté.
- * Préparation des 4 états de régénération.
- * Mise en agitation rotative des mélanges pendant 24 h.

5.2 - Techniques expérimentales

Les propriétés rhéologiques et de filtration, ainsi que les paramètres de densité et de concentration ont été déterminés pour la boue de fonctionnement et les 4 états de régénération.

Leur caractérisation comprend la réalisation d'essais avec du matériel de chantier standardisé (procédure de filtration API et de viscosité au cône de Marsh) et des appareils de laboratoire.

La comparaison des résultats obtenus à l'aide de ces différents matériels permet de déterminer la part d'information que l'on peut attendre de ces diverses technologies et de corréler entre eux les renseignements acquis.

Chaque type de pollution est analysé en respectant une même chronologie.

5.2.1 - la densité

La mesure de la densité d'une boue n'offre pas de difficulté particulière. Dans notre étude, elle est déterminée avec un pycnomètre.

La concentration est obtenue par double pesée, avant et après séchage à 105°C pendant 24 h, d'un échantillon de 50 ml de fluide. Cette méthode élimine l'eau adsorbée initialement par l'argile. Les valeurs de masse

d'eau et de matière solide obtenues permettent de calculer la concentration massique (en %) ou pseudo-massique (exprimée en g/l).

5.2.2 – les paramètres de filtration

La filtration statique de la boue est effectuée à l'aide d'un filtre presse BAROID. Pour ce type d'essai, nous nous sommes intéressés d'une part au suivi de la masse de filtrat recueilli au cours du temps et d'autre part à la masse du cake humide et sec (après séchage à 105°C pendant 24 h) obtenu après 30 min de filtration. L'ensemble des essais a été effectué avec du papier filtre Whatman n°1.

Il est à noter que la durée de filtration de 30 min est insuffisante pour obtenir un régime de filtration établi et indépendant du filtre utilisé. Des temps très longs (supérieurs à 10 h) seraient nécessaires pour obtenir des cakes uniformes, c'est-à-dire des cakes possédant un indice des vides constant sur la quasi-totalité de leur épaisseur.

5.2.3 – la viscosité au cône de Marsh

Les essais au cône de Marsh permettent de déterminer la viscosité dite de Marsh, qui s'exprime en secondes. La durée d'écoulement d'un quart de gallon (946 cm³) est mesurée dans un cône d'un volume de 1500 cm³ environ, avec à sa base, un ajutage calibré et au sommet, un tamis couvrant la moitié de la section de l'entonnoir. Le temps d'écoulement dans l'entonnoir est de 26 s pour l'eau.

Dans le cas de la boue, les valeurs de viscosité obtenues par cette méthode globalise les effets de thixotropie, de contrainte seuil d'écoulement et de dissipation visqueuse. C'est pourquoi, l'utilisation du cône de Marsh tend à être remplacée par celle de viscosimètre à lecture directe de type Fann.

Concernant nos essais au cône de Marsh (réalisés à température ambiante), nous avons pris soin, pour un fluide donné, de réaliser une série de 4 mesures et de commencer systématiquement une série par une mesure avec de l'eau. Ce dernier point permet de standardiser les conditions de lubrification des parois du cône. Nous avons constaté, en effet, que des parois sèches provoquaient systématiquement un ralentissement de l'écoulement.

5.2.4 – Les essais rhéométriques

Les essais rhéométriques effectués se rapportent à des essais d'écoulement selon le protocole court exposé précédemment.

5.3 Résultats généraux

5.3.1 - Efficacité du tamisage

Les moyens mis en œuvre pour dessabler les différents fluides présentent un taux d'efficacité moyen de 88%, et s'apparente à celui des stations de criblage et de dessablage sur chantier.

Le sable utilisé comme agent polluant étant unimodal et de granulométrie supérieure à 80 µm, est presque entièrement récupéré à l'issue des opérations manuelles de tamisage (cas des pollutions sable, kaolin-sable, sable- CaSO₄).

Dans le cas de la pollution par de l'argile (kaolin), la masse de matière solide récupérée provient essentiellement des impuretés présentes dans l'argile REF 5 (7% de la masse de REF 5). L'apport de kaolin lors de la pollution se retrouve donc entièrement dans les suspensions régénérées.

5.3.2 - Concentration des différentes boues régénérées - Densité

Les évolutions de la concentration présentées dans le tableau sont directement liées aux apports et aux pertes de matière sèche lors des opérations de pollution, de tamisage puis de régénération.

φ en g/l	Kaolin	Sable-kaolin	sable	Sable CaSO ₄
BF	37.5	37.5	37.5	37.5
Br état0	140	90	37	35
Br état1	100	70	35	35
Br état2	110	77	40	40
Br état3	120	85	50	50

Tab 5.1 : concentration en fonction des pollutions apportées et aux différentes étapes de traitement.

A l'état 0, les apports d'argile non active (kaolin) se retrouvent intégralement dans la boue régénérée alors que les apports de sable sont intégralement éliminés lors du tamisage. Il en va de même de la fraction de particules inertes (quartz) initialement contenue dans la boue de fonctionnement. La concentration φ (concentration pseudo massique en g/l) augmente donc à l'état 0 lorsqu'il y a eu pollution avec du kaolin et diminue légèrement dans les autres cas.

Pour les autres états (1, 2, 3) la concentration (φ) est directement régie par la proportion de boue de régénération apportée :

* Etat 0 : $\phi = \phi_0$

* Etat 1 : $\phi = 2/3 \phi_0 + 1/6 \phi_{Br}$

* Etat 2 : $\phi = 2/3 \phi_0 + 1/4 \phi_{Br}$

* Etat 3 : $\phi = 2/3 \phi_0 + 1/3 \phi_{Br}$

La densité d des suspensions suit la loi affine :

$$d = 1 + 6.10^{-4} \phi.$$

5.3.3 – Les propriétés de filtration

5.3.3.1 - Le filtrat

Le suivi de la masse filtrée permet de mieux appréhender la dynamique de filtration. Pour tous les systèmes étudiés, nous avons obtenu, si l'on ne tient pas compte des premiers instants, une variation affine de la masse filtrée en fonction de la racine carrée du temps (figure 5.1 relative à l'état 3).

Cependant, on observe que la relation affine précédente n'est pas applicable aux premiers instants à cause du phénomène de «mud spurt». Les particules qui sont plus fines que les pores du filtre passent à travers celui-ci jusqu'à ce que tous les pores soient bloqués. Le décalage à l'origine sur l'axe y est alors positif (figure 5.1 pollution sable et CaSO_4). Il faut aussi probablement prendre en compte l'indice des vides des cakes au tout début de leur formation. Leur forte valeur conduit à des volumes filtrés plus importants que ceux prévus par la loi de Darcy.

Afin d'examiner les déviations de la courbe par rapport à l'approche théorique de filtration par la loi de Darcy (évolution en $t^{0.5}$), nous avons tracé l'évolution de la masse filtrée (m) au cours du temps en échelle logarithmique. En fin d'expérience, elle est de la forme $m^* t^n$.

Une régression de type moindres carrés sur l'asymptote à 30 mn de filtration donne :

- * $n=0,38 \pm 0,03$ pour la boue de fonctionnement ;
- * $n=0,42 \pm 0,02$ pour les 4 états de régénération des systèmes pollués par du sable et du sulfate de calcium ;
- * $n=0,50 \pm 0,01$ pour les 4 états de régénération des systèmes contenant du kaolin.

Des expériences complémentaires conduites avec la boue de fonctionnement ont montré que l'on est en présence d'un régime transitoire au cours des 30 mn de filtration. Le régime d'équilibre n'est atteint qu'au bout de 4 h et correspond à celui prévu par la loi de Darcy (valeurs de n très voisines de 0,5).

Pour nos différents systèmes, il semble donc que le régime d'équilibre de Darcy soit atteint plus rapidement pour les suspensions à dominante d'inertes.

Pour finir, nous avons comparé les valeurs de masse de filtrat obtenues au bout de 30 mn de filtration pour tous les systèmes étudiés (figure 5.1).

Il apparaît clairement trois familles qui sont, par ordre croissant de perméabilité du cake : les systèmes contenant du kaolin, les systèmes pollués seulement avec du sable, les systèmes traités au CaSO_4 .

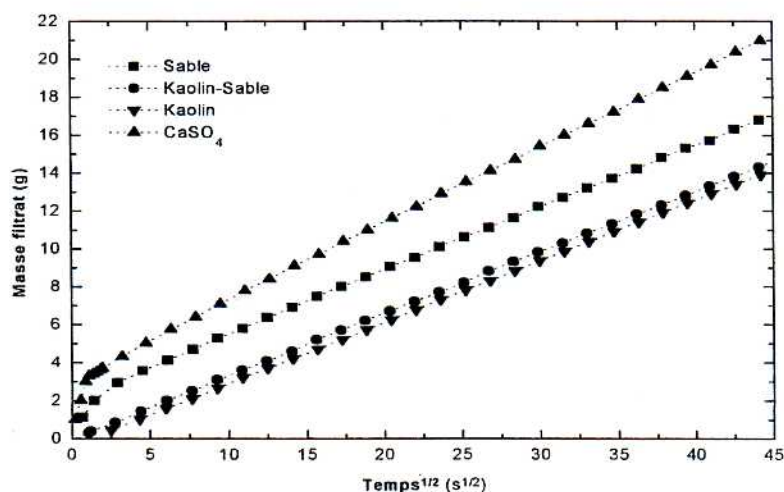


Fig 5.1 : évolution du filtrat en fonction de la racine carrée du temps (état 3)

Il est à noter que la forte influence des électrolytes sur la perméabilité des cakes a précédemment été mise en évidence par d'autres auteurs. D'une manière générale, les effets (en terme d'augmentation de la perméabilité) des cations divalents sont supérieurs à ceux des cations monovalents {Cheeseman 99}.

On peut également conclure que les qualités d'étanchéité du cake ne dépendent pas uniquement de la concentration. Les espèces minérales et ioniques

mises en jeu doivent impérativement être prises en compte.

5.3.3.2 - Le cake

Les paramètres, indice des vides et épaisseur du cake, obtenus au bout de 30 mn de filtration en fonction de l'état de régénération sont rassemblés pour chaque type de pollution dans les tableaux 5.2.

Indice des vides	Kaolin	Sable – Kaolin	Sable	Sable – Ca SO ₄
BF	9.2	9.2	9.5	9.2
Br état0	11.3	3.5	9.2	11.3
Br état1	9	4	9	9
Br état2	9.9	4.6	9.1	9.9
Br état3	10.3	5	9.2	10.3

Epaisseur cake mm	Kaolin	Sable – Kaolin	Sable	Sable – Ca SO ₄
BF	1.8	1.7	1.7	1.7
Br état0	1.75	1.35	1.5	3.4
Br état1	1.45	1.3	1.48	1.9
Br état2	1.9	1.55	1.6	2.33
Br état3	2.2	2	1.9	2.9

Tab 5.2.: indice des vides et épaisseur des cakes pour chaque suspension (fonctionnement et régénérée).

* Pour la pollution sable, une même structure de pore du cake se développe indépendamment de l'état de régénération. Toutefois, les états les plus concentrés conduisent à une diminution du filtrat et à une augmentation de l'épaisseur du cake. Ceci laisse supposer que la perméabilité du cake d'argile ne dépend pas principalement de la taille des pores entre les particules d'argile. Il a été montré {Loeber 1992} que la perméabilité est gouvernée par l'homogénéité de la texture du cake et la structure des parois d'argile. Les observations par cryomicroscopie à balayage, ont montré, que les cakes (bentonite GREENBOND) formaient un réseau tridimensionnel d'argile de grande homogénéité, avec une association entre particules assez lâche. Les pores (de dimension de l'ordre de 2 µm), de forme irrégulière, sont répartis de façon isotrope.

* Les cakes obtenus pour les systèmes traités au CaSO₄ sont très perméables et épais. La régénération permet de réduire de manière significative le volume de filtrat.

L'influence des cations divalents, comme le Ca²⁺, sur les systèmes argileux est relativement bien connue. Leur présence favorise, même à faible concentration, l'aggrégation des particules d'argile et l'augmentation du nombre de feuillets par tactoïde. Ceci conduit, dès lors, à l'élaboration d'un cake plus épais de structure hétérogène. Les parois sont devenues très épaisses et forment un assemblage irrégulier qui conduit à l'apparition de grands trous {Loeber 1992, Cheeseman 1999}.

L'apport de particules minces et souples, inhérentes à la régénération par de la boue «neuve», permet alors de combler les grands vides dus aux défauts d'arrangement, et participe à l'augmentation de l'épaisseur.

* Concernant les cakes relatifs à des suspensions contenant du kaolin, on constate de faibles valeurs d'indice des vides qui croissent continuellement lorsque l'on passe de l'état de régénération 0 à l'état 3. Cette augmentation est liée à la proportion de kaolin qui va en décroissant.

Pour ces systèmes, le cake développé s'apparente à une matrice argileuse de montmorillonite REF 5 comportant des inclusions de plaquettes de kaolin au niveau des pores. Les cakes sont donc d'autant plus imperméables que la concentration de kaolin est importante, tout en présentant des épaisseurs analogues à celles des systèmes pollués avec du sable.

Les tests mis en œuvre ici avec le filtre presse permettent seulement d'aborder les propriétés de filtration statique du cake. Il faudrait s'intéresser, en complément, à la résistance mécanique des cakes à partir d'essais rhéométriques et mécaniques.

5.3.4 - Temps d'écoulement au Cône de Marsh

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.3.

Viscosité Marsh en s	Kaolin	Sable – Kaolin	Sable	Sable – Ca SO ₄
BF	39	39	39	39
Br état0	41	39	40	34
Br état1	38	37	37	33
Br état2	42	42	42	38
Br état3	52	48	50	42

Tab 5.3 : viscosité de Marsh en secondes.

Seule la pollution au sulfate de calcium induit un profond changement de viscosité. A l'instant de la contamination (état 0), on constate une importante chute de viscosité. L'apport de boue mère fait remonter la viscosité mais ne permet pas de retrouver les valeurs obtenues avec les autres pollutions.

Pour les autres types de pollution, nous observons à peu près les mêmes valeurs de viscosité Marsh pour un état de régénération donné, quelle que soit la pollution initiale.

L'apport d'argile non active (kaolin état 0) ne fait pas croître la viscosité tant que la présence d'argile active n'est pas suffisante pour générer des liaisons (état 3). Ceci confirme l'importance de la proportion des espèces argileuses mises en jeu (kaolinite, montmorillonite).

Par ailleurs, on constate une chute de viscosité pour la première régénération correspondant à l'état 1 (excepté pour le cas CaSO₄) bien qu'il n'y ait pas de modification de la quantité d'argile active par rapport à l'état 0. Cette diminution a pour origine la méthode de préparation de cet état de régénération. Comme nous l'avons indiqué précédemment, la préparation par

dilution conduit à des suspensions moins visqueuses que celles fabriquées en mélangeant directement tous les constituants. Dans le cas du CaSO_4 , la dilution entraîne une diminution de la concentration en CaSO_4 qui peut être à l'origine de l'augmentation de viscosité observée.

5.4 – les résultats de rhéologie

Dans la mesure où chaque étude d'un mode de pollution nécessite la préparation initiale d'un

important volume de boue de fonctionnement, il est légitime de s'assurer que les 4 préparations présentent les mêmes propriétés rhéologiques. Les rhéogrammes des différentes boues de fonctionnement sont très semblables. L'écart maximal pouvant être observé est un peu plus important que celui relatif aux dispersions des différents essais réalisés avec un même fluide.

La figure 5.2 présente pour chaque mode de pollution les rhéogrammes des 4 états de régénération.

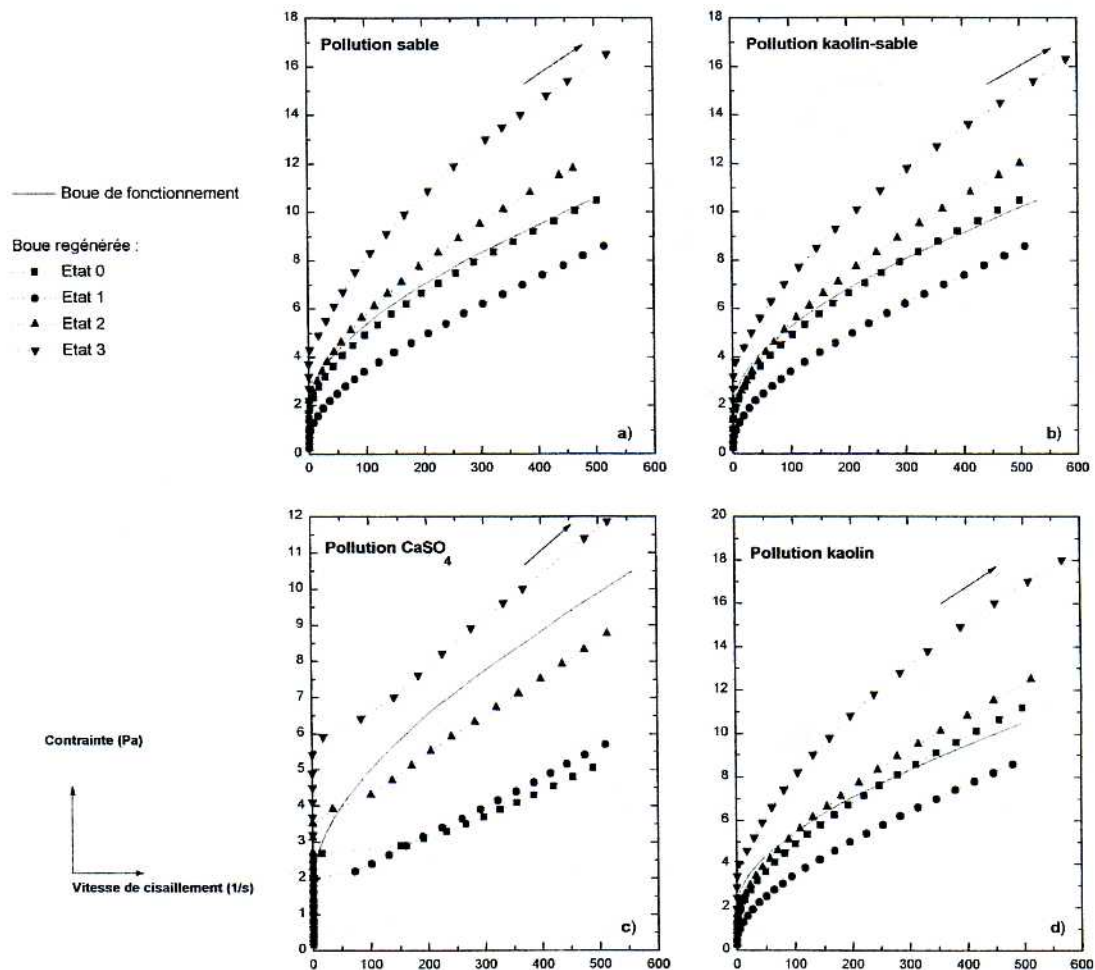


Fig 5.2 : Rhéogrammes courts des boues de fonctionnement, polluées et régénérées pour chaque contaminant.

On observe deux types de comportement :

* Le premier se rapporte aux modes de pollution sable, kaolin-sable et kaolin. Les rhéogrammes sont similaires à ceux de la boue de fonctionnement et s'apparente à ceux de la famille F2. La comparaison entre l'état 0 et la boue de fonctionnement indique que les propriétés rhéologiques du fluide de base sont peu altérées par la pollution par le sable, le processus de tamisage et la présence du kaolin.

* Le deuxième type correspond aux systèmes pollués par le CaSO_4 . L'allure des rhéogrammes rappelle ceux de la famille F1. Les valeurs de seuil sont plus importantes et une fluidification très rapide se produit pour des vitesses de cisaillement inférieures à 100 s^{-1} . Cette phase est d'autant moins prononcée que le fluide est régénéré.

On constate que la valeur de seuil est directement liée à la concentration en argile active et qu'elle est dopée par les ions Ca^{2+} . En présence de ces derniers, le seuil croît plus vite au cours du processus de régénération que

pour les autres modes de pollution. Cette constatation a précédemment été faite par Pignon *et al.* {Pignon 1997}.

On sait que l'ajout de cations Ca^{2+} conduit à l'augmentation de la force ionique et se traduit par une forte compression de la double couche et un système globalement moins répulsif. Pour comprendre le comportement des systèmes pollués par le CaSO_4 , il faut expliciter les changements structuraux liés à la perturbation des interactions initiales.

L'analogie faite avec les suspensions de la famille F1 peut laisser supposer que la compression de la double couche permet d'augmenter les interactions BF et BB (les charges de bords sont moins écrantées). L'emprisonnement d'importants volumes d'eau est alors possible. Le seuil augmente donc et est associé à une structure résistante. Dès amorçage de rupture, la libération des volumes d'eau fait que cet édifice «s'écroule» très rapidement. On observe alors une fluidification rapide. La modification du mode d'adsorption des ions peut aussi intervenir dans ce

processus. Cette hypothèse a été proposée par Ducerf *et al.* pour des suspensions d'alumine {Ducerf - 96}. La séparation des particules (à cause du cisaillement) provoque un changement d'environnement des ions adsorbés. La transformation du mode d'adsorption s'opérant alors, se fait avec une augmentation de la charge moyenne de surface. L'apparition de cette charge crée une force répulsive qui favorise l'éloignement des particules.

En régénérant le matériau avec une boue exempte d'électrolytes, on diminue d'une part la concentration en électrolyte, et on apporte d'autre part des agrégats résistants qui seront d'autant moins affectés par les ions Ca^{2+} que l'apport de boue neuve est important.

L'ensemble des constatations faites démontre qu'il n'y a pas de corrélations évidentes entre les propriétés rhéologiques et celles de filtration déterminées précédemment avec le filtre presse, mis à part les paramètres de seuil et l'épaisseur du cake qui ont des évolutions semblables.

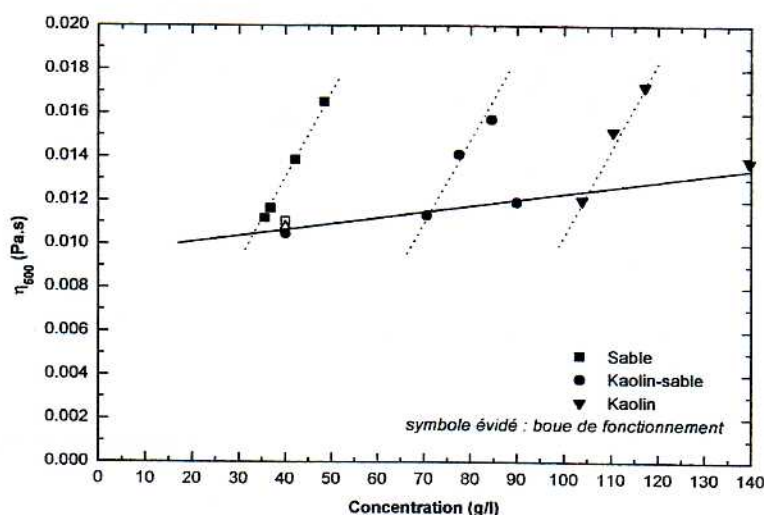


Fig 5.3 : viscosité à 500 s⁻¹ en fonction de la concentration des contaminants

Pour les systèmes constitués d'argile REF 5 et de kaolin, les valeurs de viscosité apparente 500 s⁻¹ sont reportées en fonction de la concentration massique sur la figure 5.3. Ce graphique permet de mettre en évidence des informations:

* La droite épaisse correspond aux systèmes où la masse d'argile REF 5 est fixe (40 g/l) et celle de kaolin augmente (sens croissant de la concentration).

* Les droites en pointillés sont associées réciproquement aux suspensions où la masse de kaolin est constante, alors que celle d'argile REF 5 croît (sens croissant de la viscosité).

Pour les suspensions de type montmorillonite-kaolinite, aux concentrations usuelles en application de forage, la viscosité du mélange semble être une application linéaire des viscosités de chacun des constituants.

6 ECOULEMENT EN CONDUITES

Dans cette partie seront présentés les résultats de l'étude sur les écoulements de suspensions de bentonite en conduites cylindriques à l'aide d'un dispositif développé au laboratoire. Seuls les résultats obtenus avec la REF 5 à 40 - 60 g/l seront présentés. Les essais seront menés en régime transitoire et en régime quasi-établi {A. Besq 2000}.

6.1 – Le dispositif expérimental

La boucle de circulation (fig 6.1) est un système semi-ouvert situé dans un plan vertical et constitué de conduites cylindriques en PVC ou en altuglass. Elle est composée de 3 conduites cylindriques circulaires (diamètre intérieur 12.1 mm, 19.1 mm et 32 mm), une pompe type Moineau MR6ID5, un réservoir à pression atmosphérique et un robinet de prélèvement.

Une canalisation de diamètre intérieur égal à 46 mm peut être équipée d'un tube intérieur (tel que le rapport des diamètres intérieur sur extérieur soit égal à 0.17, 0.26, 0.39), pour étudier l'écoulement en conduite annulaire.

Des appareils de mesure complètent ce dispositif, capteurs de pression, débitmètre électromagnétique, sonde vélocimétrique et sonde de température.

Un important travail, électronique et informatique, a été réalisé afin d'automatiser la boucle et d'acquérir les données en cours d'expérimentation. L'ensemble a été calibré et validé {A. Besq 2000}.

Le remplissage de la boucle nécessite 25 l de fluide réalisé par gâchées de 5 l, qui a subi une phase de maturation de 24 h au repos.

Un soin particulier est apporté pour éliminer la présence de bulles d'air dans le réseau de canalisations.

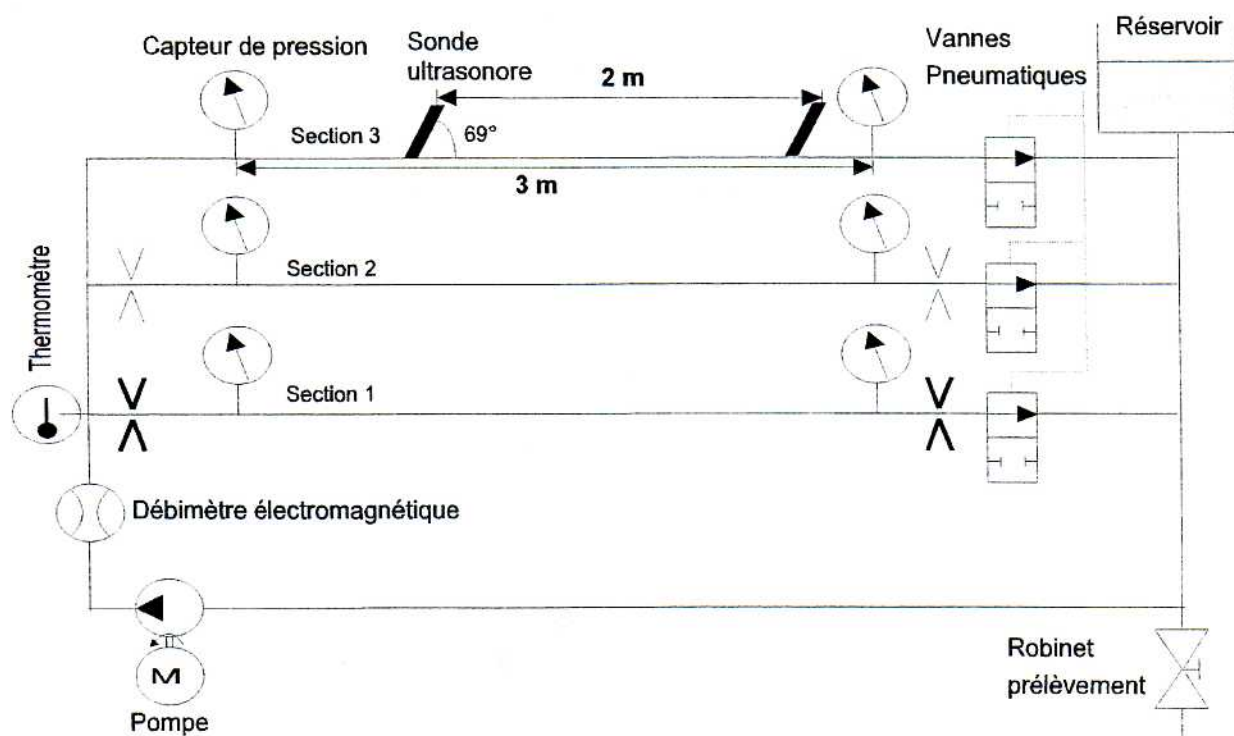


Fig 6.1 : circuit de canalisations

6.2 Protocoles expérimentaux

6.2.1 – Essais en conduites cylindriques

6.2.1.1 - Régimes transitoires

Ces essais sont analogues aux essais rhéométriques de déstructuration. Pour un cisaillement modéré et constant (inférieur à 500 s^{-1}), l'évolution de la pression est suivie dans le temps. Deux états de référence sont

considérés : matériau au repos durant 17 h et 65 h. Des essais de déstructuration ont été réalisés avec la bentonite REF 5 dosée à 40 g/l et 60 g/l pour des cisaillements apparents moyens de 85 et 390 s^{-1} . Les résultats sont consignés dans un diagramme en (τ_p, t) , avec τ_p la contrainte pariétale. La durée des essais reste insuffisante pour atteindre un état d'équilibre parfait.

6.2.1.2 - Régime quasi-établi

Pour établir le rhéogramme contrainte pariétale – vitesse de cisaillement apparent (τ_p , γ), des écoulements successifs sont réalisés en choisissant, pour chaque point, le tronçon d'étude et le débit convenable afin d'obtenir une rampe de vitesses de cisaillement apparent par valeurs croissantes puis décroissantes. Pour chaque débit, la durée de l'écoulement est fixée de sorte que le fluide ait parcouru 10 tours de boucle. Ce protocole s'apparente à celui employé lors des essais rhéométriques courts.

Des échantillons de fluide en circulation sont prélevés en fin d'essai de déstructuration et en fin de montée de la courbe d'écoulement. Ces prélèvements sont immédiatement analysés avec le rhéomètre, suivant un protocole court.

Une régression linéaire de type moindre carrés permet de déterminer les paramètres de la loi d'Herschel-Bulkley s'ajustant au mieux sur le rhéogramme obtenu. Les paramètres ainsi déterminés permettent de simuler la loi pression – débit ainsi que les profils de vitesse dans la conduite d'étude.

6.3 - Résultats des essais

6.3.1 – Essais en conduites cylindriques - Régimes transitoires

* Pression

Il est constaté tout d'abord (fig 6.2) que l'état au repos initial (état de référence) influe sensiblement et

durablement sur la déstructuration. La viscosité du fluide le plus structuré (65 h) reste supérieure dans le temps à celle du fluide resté seulement au repos 17 h (+12% après 10mn de fonctionnement et 6% après 1 h) même si les deux tendent vers un même état d'équilibre donc un même état de structure.

Pour un même état de référence (17 h), des essais systématiques ont été réalisés avec les bentonites REF 3 et REF 5 aux deux concentrations (40 et 60 g/l) et pour des gradients de vitesse de 85 s⁻¹ et 390 s⁻¹.

La figure 6.3 relative à la bentonite REF 5 montre que l'établissement est d'autant plus rapide que le gradient de vitesse est élevé.

Ce résultat ne peut être généralisé, il existe des bentonites pour lesquelles des résultats inverses sont constatés (Besq 2000).

En outre, les essais de déstructuration présentent une chute rapide de la contrainte pariétale sur les 5 premières minutes suivie d'une diminution beaucoup plus lente.

Les évolutions obtenues ne peuvent être décrites par une simple loi exponentielle, et laissent supposer l'existence d'une double cinétique de déstructuration. L'effet de la température peut être négligé.

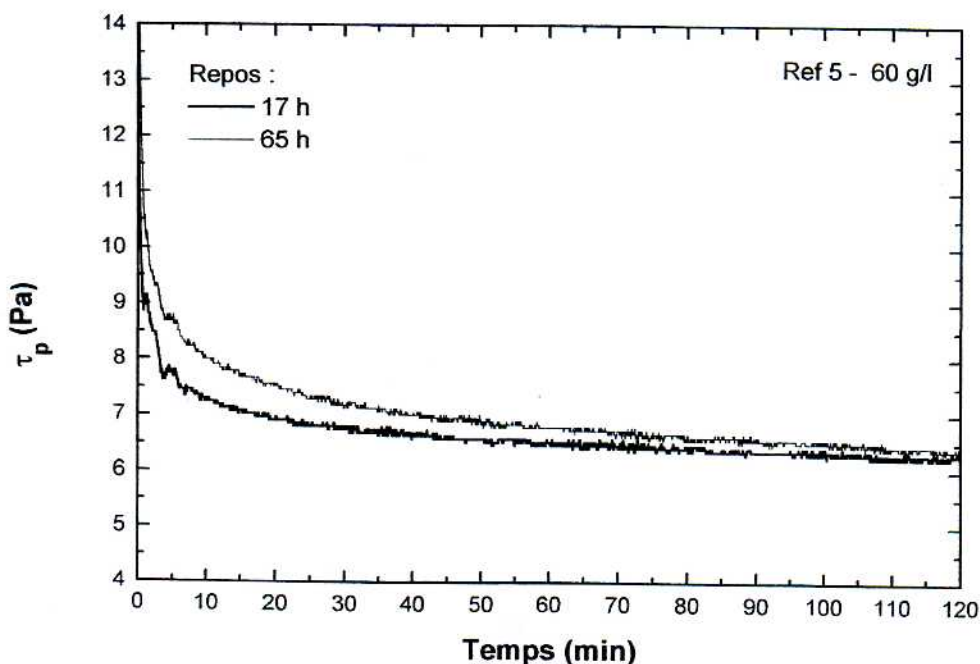


Fig 6.2 - Evolution de la contrainte pariétale – essai de déstructuration après une phase de repos de 17 h et de 65 h gradient de vitesse 17s⁻¹ REF 5 - 60g/l

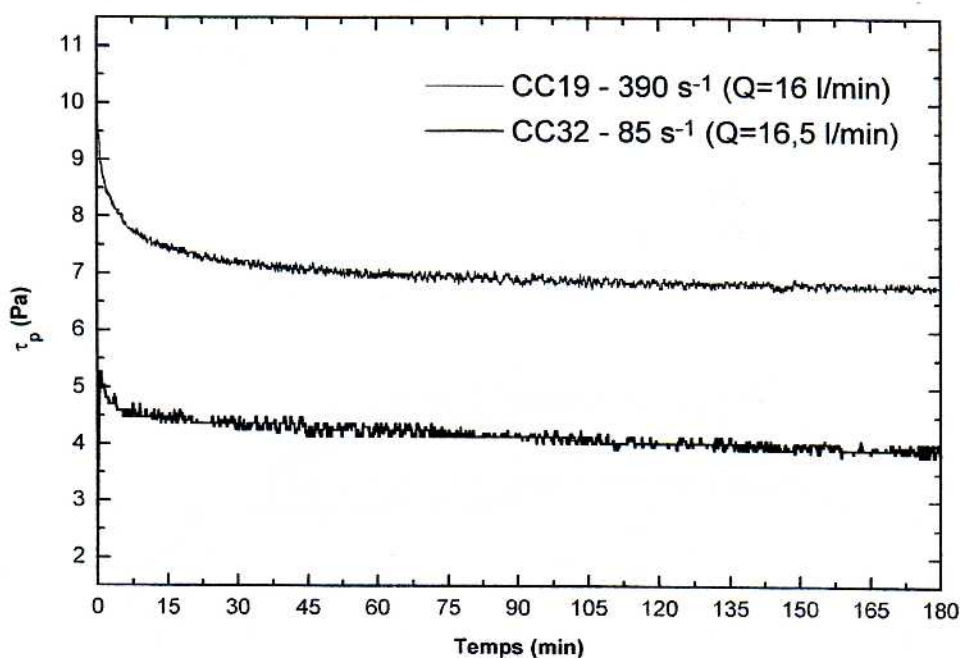


Fig 6.3 - Evolution de la contrainte pariétale – essai de déstructuration après une phase de repos de 17 h
gradient de vitesse 85 et 390s⁻¹ - REF 5 - 40g/l

* Profil des vitesses

Bien que les 3 tronçons aient été équipés de supports de sonde ultrasonore, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des mesures de vitesse significatives pour les écoulements dans la conduite de petit diamètre (CC12) (seule la zone centrale, couvrant moins de 15 % du diamètre, est accessible).

Lors de l'analyse des résultats, la même symbolique sera utilisée pour désigner les profils amont et aval correspondant, approximativement, à un même fluide. On se contentera de présenter la moitié proximale des profils lorsque ces derniers sont symétriques. Les grandeurs sont définies comme suit :

$$t^* = \frac{V(t)}{V_f} \quad r^* = \frac{r}{R} \quad u^* = \frac{u}{ud}$$

$V(t)$: volume de fluide écoulé depuis le début de l'essai jusqu'à l'instant t

V_f : volume de fluide en circulation (à $t^* = 1$, le fluide a fait un tour de la boucle)

u : vitesse en un point de la section en mm/s

ud : vitesse débitante

r : rayon en un point de la section

R : rayon de la canalisation

Les profils de vitesse obtenus lors des essais de déstructuration à 85 s⁻¹ (CC32) pour la suspension REF5 dosée à 40 g/l sont présentés sur la figure 6.4.

Les profils obtenus relatent un scénario en 3 étapes :

* Ecoulement d'un fluide structuré.

Ces profils sont matérialisés par $t^* \ll 1$ et $t^* = 0.13$. On a un profil présentant une zone d'écoulement piston très importante qui traduit le niveau du seuil d'écoulement du matériau à l'issue des 17 h de repos. La déstructuration se développe près des parois et se propage vers le centre de la conduite. L'extension radiale de la déstructuration est rapide si bien que l'on observe des différences de vitesse axiales entre l'amont et l'aval.

* Ecoulement d'un fluide une fois cisailé dans la pompe :

Ces profils sont matérialisés par $t^* = 0.27$ et $t^* = 0.21$. Les effets du cisaillement de la pompe se traduisent par une brusque évolution des profils de vitesse qui s'arrondissent. Pour la suspension REF5, les liaisons associées au seuil sont majoritairement rompues.

* Vers l'équilibre :

Cette situation est matérialisée par $t^* = 2.80$. Pour REF5, le second passage à travers la pompe implique une faible évolution. Ce profil n'évoluera plus par la suite, contrairement à l'évolution de la contrainte pariétale (décroissance monotone).

6.3.2 Essais en conduites cylindriques Régime quasi-établi

* Rhéogrammes en conduites

Nous rapportons les résultats obtenus avec la suspension REF5 dosée à 60g/l, les résultats sont semblables à 40g/l.

L'évolution de la perte de pression unitaire en fonction du débit est tracée dans un diagramme contrainte pariétale – vitesse de cisaillement apparent en conduite. L'allure des rhéogrammes obtenus est semblable à celle des rhéogrammes courts (figure 6.5).

Pour la simulation, on utilise les paramètres d'Herschel-Bulkley issus de la régression effectuée sur

les rhéogrammes courts de fluides prélevés dans la boucle. Le rhéogramme simulé pour chaque concentration représente assez correctement le comportement de la suspension dans son ensemble. Pour cette suspension, le modèle d'Herschel-Bulkley est donc suffisant pour traiter des situations d'écoulements industriels

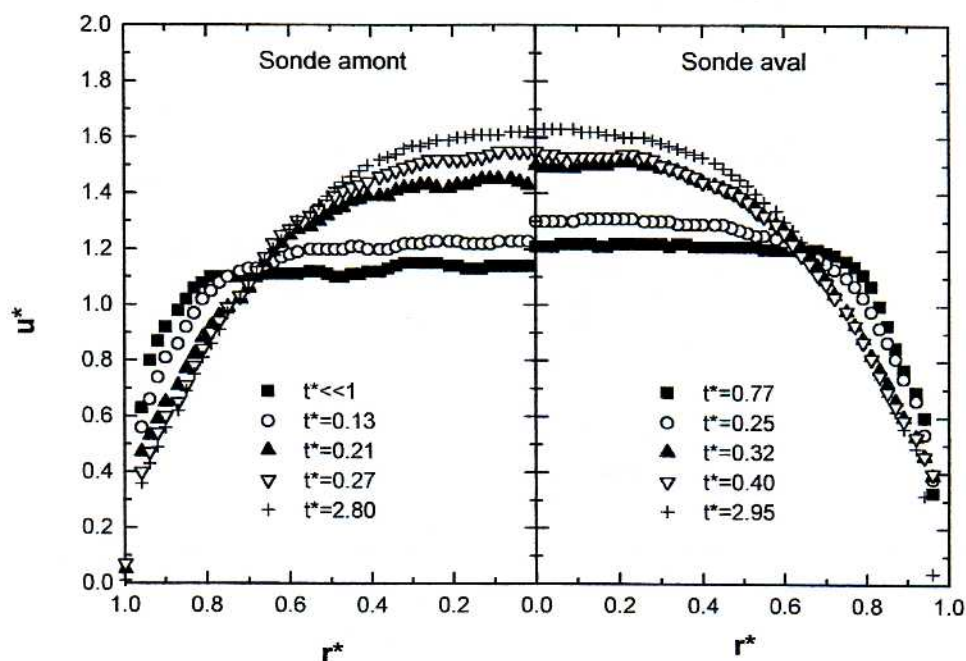


Fig 6.4 – Evolution des profils de vitesse amont et aval au cours des essais de déstructuration dans la conduite CC32 – gradient de vitesse 85 s^{-1} – REF 5 – 40 g/l

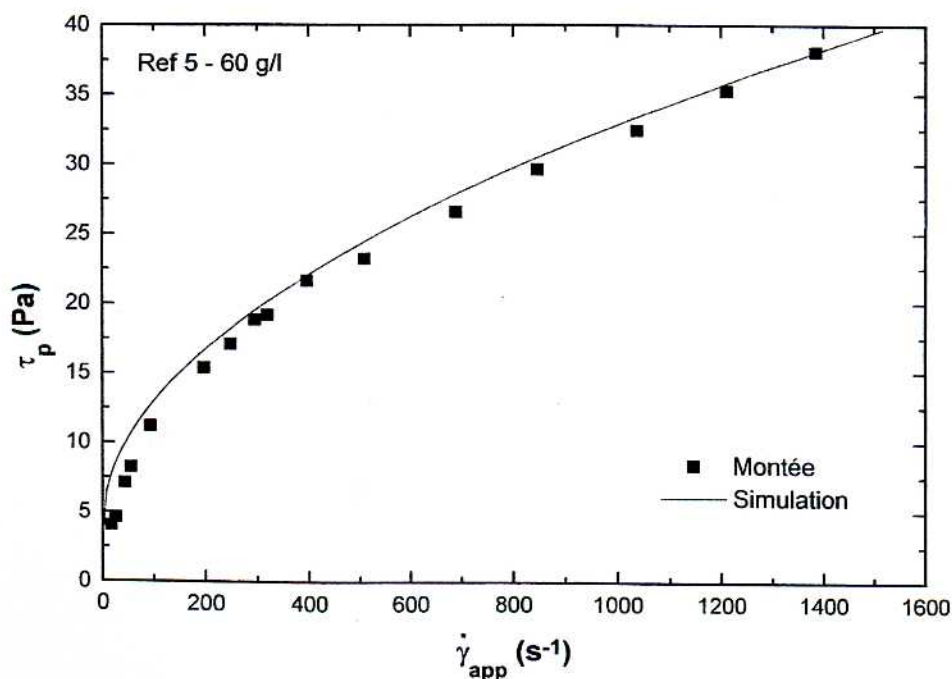


Fig 6.5 – rhéogramme "court" en conduite pour la suspension REF 5 – 60 g/l

7. CONCLUSION GENERALE

Les boues bentonitiques contribuent pour une large part à la réussite des chantiers de tunneliers, de microtunneliers et de forages dirigés en sites difficiles (terrain meuble, éventuellement aquifère, à faible profondeur, milieu sensible; urbain ou passage d'obstacles naturels).

L'apparente simplicité du terme "bentonite " dissimule une réalité particulièrement complexe et une diversité de ce produit. Il a lieu de distinguer d'une part la bentonite naturelle et la bentonite industrielle.

La bentonite naturelle, comme tout matériau géologique a une composition initiale tributaire des conditions de gisement et des conditions d'altération.

L'étude minéralogique classique permet de déterminer les principales phases minérales en présence ; les smectites et les minéraux secondaires. Les smectites ont des propriétés propres aux smectites ; charge, capacité d'échange surface spécifique et la nature du cation interfoliaire.

Cependant, déterminer le caractère smectitique de la bentonite n'est pas suffisant, le rôle des impuretés n'est pas à négliger.

La bentonite industrielle résulte des techniques de valorisation, qui font appel à des transformations (broyage, chauffage, extrusion ...) et à des ajouts de sels inorganiques et ou de polymères.

La connaissance des modifications apportées et les conséquences qui en résultent doit être précisée notamment au niveau des échanges. Dans ce contexte, on dépasse la simple détermination minéralogique. La nature des polymères et plus l'interaction avec les argiles est à examiner.

La poudre **mise en suspension** conduit à une modification des phases en présence.

La phase liquide devient minéralisée et les phases minérales solides, gonflent, se dissolvent, précipitent s'assemblent en agrégats plus ou moins volumineux...

Ces mécanismes internes n'ont pas été examinés, seul le système global a été suivi par la mesure de pH et de la conductivité. Les échanges et les équilibres physico-chimiques locaux conditionnent la formation des différentes structures (nano, méso et macrostructure) qui n'ont pas pu être identifiées dans le cadre de ce travail

Par ailleurs, l'utilisation de la bentonite comme boue génère **des interactions, entre le fluide et le terrain encaissant**, qu'il faut estimer ainsi que les effets des opérations de recyclage.

Un programme systématique devrait être établi dans ce sens pour identifier tous les échanges et déterminer les couplages entre les constituants de base et leurs effets sur l'élaboration des structures des suspensions.

Du point de vue rhéologie, la rhéométrie est un bon indicateur de l'état macroscopique des suspensions, elle traduit bien les modifications apportées en terme de concentration et en terme de pollution

La rhéométrie s'est avérée une technique satisfaisante de l'observation et de l'évolution des structures à l'échelle macroscopique. Elle est sensible, car a mis en évidence les deux familles de comportement, les effets de la concentration et des pollutions.

Elle permet en plus de connaître les cinétiques d'évolution de ces structures sous cisaillement et au repos, important dans les phases de démarrage et d'arrêt.

Il est montré que l'évaluation de la perte de charge unitaire en fonction du débit, tracée dans un diagramme ($\tau_p - \dot{\gamma}_{app}$), représente assez correctement le comportement de la suspension. Pour cette suspension, de la famille F2, le modèle Herschel-Bulkley est satisfaisant pour traiter des écoulements industriels.

Références bibliographiques :

- Besq A., *Ecoulements laminaires de suspensions de bentonites industrielles. Caractérisation rhéométrique-Ecoulements en conduites axisymétriques – Application aux activités du Génie Civil*, Thèse de doctorat, université de Poitiers, décembre 2000, 238 p.
- Besq A., Monnet Ph., Pantet A., *Flow Situations of drilling muds – Effects of thixotropic property* ; Flucome Euro 2000
- Bérend I. *Les Mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95*, Thèse de doctorat, université de Nancy, Juillet 1991, 308 p
- Brindley, G.W. Brown G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical society, London, 1980, 495 p
- Chamayou, Legros, *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol*, Presses universitaires de France, 1989
- Cheeseman C. R., Batchelder M., Sechiti P., *Effect of cations on permanent flow-trough bentonite clays using a rapid filter test*, environmental technology, 20: 499-506, 1999.
- Costet J. Sanglérat G. *Cours pratique de mécanique des sols*, édition Dunod, tome 1 281 p
- Coussot Ph. *Rhéologie des boues et laves torrentielles. Etude de dispersions et suspensions concentrées*. CEMAGREF – Etudes Montagnes – série 5, 1993
- Coussot Ph., *Mudflow rheology and dynamics*. IAHR Monograph, A. A. Balkema, 1997.
- Decarreau A. *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, ouvrage collectif Edition GFA, 1990, 586 p
- Didier G., Comeaga L., *Hydratation, gonflement, conductivité hydraulique. Influence des produits chimiques*, Geo-Bento, 1998, étanchéité par géosynthétiques bentonitiques : état de l'art 1998, p 74-95
- Ducerf S., Piau J.M., *Adsorption d'ions divalents à la surface de particules chargées. Modélisation des liens microstructure-propriétés rhéométriques*. Les cahiers de Rhéologie, XV (1):264-269, 1996.
- Ecoclay project, Enresa, Andra, UAM, CSIC-IETcc, ERM, HYDRASA, *effects of cement on clay barrier performance*, contrat FI4W-CT96-0032, 140 p, mai 2000
- Griffiths F. J., Joshi R.C. *Clay fabric response to consolidation*, Applied Clay sciences, vol 5, p37-66, 1990
- Güven N., Pollastro R. M. *Clay-Water interface and its rheological implications*, cms workshop lectures vol 4 the clay minerals society 243 p, 1992
- Homand F., Duffaut P., *Manuel de mécanique des roches*, tome 1, presses école des mines de Paris 2000, 265 p
- Kim H. Tan *Principles of soil chemistry* second edition 362 p
- Lautrin D *bulletin de liaison des ponts et chaussées* p 75-84, nov déc 1987
NF P18-592 essai au bleu de méthylène ISSN 0335-3931
- Loeber L; *Etude de la structure des cakes d'argile formés sur les parois des puits au cours du forage*, thèse de doctorat, université Orléans, 1992
- Mackensie, R.C. *Differential thermal analysis*. Volume 1. Academic Press, London, 1972, 607 p
- Midoux N. *Mécanique et rhéologie des fluides en Génie Chimique*. REC-DOC- Lavoisier, 1993
- Pantet A. Merlet N., Ouvry J.F., Didier G. *Document technique et réglementaire sur le traitement et le recyclage des boues*, Projet National Microtunnel, rapport technique n°27, étude 119, 22 p, 2000
- Pignon F., Magnin A., Piau J.M., *Yield stress thixotropic colloidal suspensions and flows curves with minimum : Identification of flow regimes and rheometric consequences*. Journal of Rheology, 40 (4):573-587, 1996.
- Robbe D., Roger B., *granulométrie des éléments fins par diffraction laser, présentation et évaluation de la méthode*, Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées n°148, mars-avril 1987
- Tessier D. *Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux ; hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et la réhumectation*
Thèse doctorat ès sciences, février 1984, 361 p
- Touré O. *Structure des argiles hydratées*. Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg, option géologie, janvier 1988.
- Van Damme H., Pellenq R., Delville A. *La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire*, revue française de génie civil, volume 2, n°7, nov 1998 p767-779