

L'étude en laboratoire du phénomène de la floculation des eaux argileuses

par R. LECLERCQ,
Ir. Dr. Sc.,

et R. PAQUET,
(Union Chimique Belge).

I. — INTRODUCTION

L'importance industrielle de la floculation des eaux argileuses dans les charbonnages est grande. Il n'est pas nécessaire d'insister sur ce point devant vous. Nous avons exposé au dernier « Congrès International de Chimie Industrielle », à Madrid, quelques méthodes d'études qui étaient suivies par notre Société. Le but de cette causerie est de reprendre et développer devant des spécialistes quelques-uns de ces points et de les compléter par un apport nouveau.

Le principe de la floculation est simple puisqu'il s'agit en fait d'une neutralisation de particules chargées par d'autres particules ou bien d'une suppression de la solvation en escamotant certaines molécules fixées à une macromolécule. Les deux phénomènes sont liés. La théorie détaillée des phénomènes de ce genre est fort complexe, même pour des macromolécules connues dans un milieu simple (Kruyt (1)). Elle est encore pratiquement inexprimable sous une forme mathématique adéquate dans le cas des mélanges complexes naturels. Or, on ne comprend réellement bien les faits que si on peut les mettre en équation. Nous nous sommes donc bornés à une étude qualitative des phénomènes de base et à des méthodes logiques du choix des floculants optima. Nous croyons néanmoins avoir fait par là un certain progrès sur la méthode purement empirique qui consiste à essayer un floculant sans s'efforcer de comprendre. C'était, avouons-le, l'état à peu près général jusqu'ici dans ce domaine.

II. — ANALYSE DU MILIEU A FLOCULER

Nous avons commencé par analyser les milieux à floculer. Ils vous sont bien connus : schlamm, fines particules de charbon, schiste finement divisé, argiles diverses et sels inorganiques mélangés pêle-mêle dans l'eau.

Cette analyse ne pouvait se faire que chimiquement et électrophorétiquement. Les méthodes

sont classiques et ne seront pas décrites. Nous nous bornerons à projeter pour vous la photo d'un des appareils d'électrophorèse utilisés (fig. 1). Le principe en est simple. On place les macromolécules dans un champ électrique. Comme elles sont électrisées, elles se déplacent plus ou moins vite d'après leur masse moléculaire, leur charge, leur forme et la viscosité du milieu. On peut ainsi les séparer.

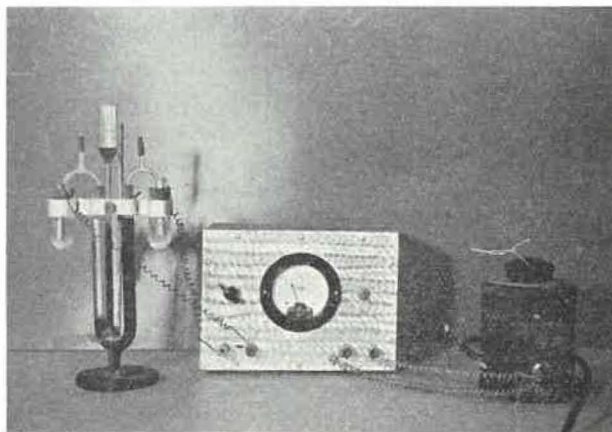


Fig. 1.

Cette analyse à elle seule a pu donner des résultats pratiques. Disposant d'un floculant qui agit très bien pour une eau contenant les produits *a*, *b* et *c* et mal pour une eau ne contenant que *a* et *b*, il suffit d'ajouter *c* à l'eau qui flocule mal pour obtenir des résultats intéressants.

On peut même imaginer l'étude de l'effet de certains floculants sur certains milieux en observant l'électrophorèse après addition de quantités croissantes, mais faibles, de floculant. Cette méthode, qui est théoriquement bonne, n'a malheureusement pas pu encore être mise parfaitement au point.

III. — ACTION D'UN SEUL FLOCULANT

Il y a d'abord intérêt à faire agir tout floculant essayé sur des milieux variables, comptant de plus en plus de composants, allant du simple au complexe. Cela permet de mettre en évidence les

(1) Kruyt : « Colloid Science », Elsevier 1952.

interactions entre les composants du milieu. Il faut éviter en effet de faire le raisonnement simpliste qui consisterait à dire que, si un flocculant agit séparément sur des macromolécules A et des macromolécules B, il agit certainement sur un mélange de A et de B. Les phénomènes de protection, ou au contraire de sensibilisation, sont bien connus des chimistes qui étudient les colloïdes.

Pour un milieu à flocculer donné et pour un flocculant choisi, nous faisons les expériences suivantes.

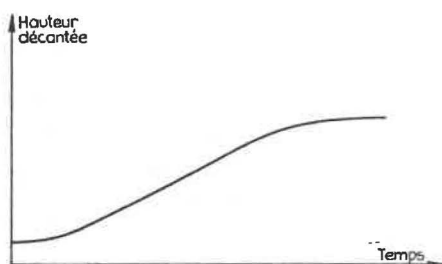


Fig. 2.

Si on ajoute a g de flocculant à 500 cl d'eau à flocculer et qu'on homogénéise, on observe une décantation qui augmente avec le temps. Si la partie surnageante est bien claire, il suffit de mesurer la hauteur décantée en fonction de la durée de décantation pour avoir une bonne idée du phénomène. On obtient ainsi une courbe ascendante (fig. 2) qui devient rapidement droite, puis s'aplatit et devient horizontale. Cela est logique. Après la période de perturbation du début, le flocculant agit à une vitesse de régime, puis le tassement des particules se produit et atteint une limite qui varie notamment avec la grosseur des particules flocculées. L'interprétation de cette simple courbe nous donne deux chiffres intéressants : la pente de la courbe qui correspond à la vitesse de régime et la hauteur maximum décantée qui nous donne une idée du tassement, donc de la densité des boues à évacuer. Pour que cette mesure du tassement ait une réelle valeur industrielle, il faut prendre un tube suffisamment large pour minimiser l'action des parois. Si la partie décantée n'est pas claire, une simple mesure de hauteur est insuffisante, car ce qui nous intéresse c'est la quantité de matière décantée et non seulement la hauteur clarifiée. Il faut peser et l'expérience devient longue.

La seconde expérience consistera à faire varier progressivement la concentration du flocculant et à mesurer la vitesse de régime et le tassement pour chacune des concentrations essayées. On peut représenter les phénomènes observés de deux manières. On peut porter la vitesse de régime en ordonnée et la concentration en abscisse et l'on obtient une courbe qui comporte une partie ascendante, passe généralement par un maximum puis

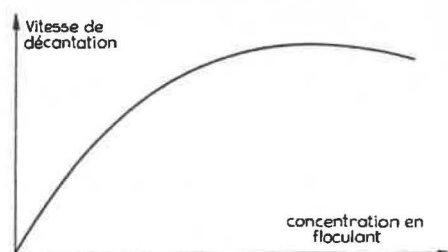


Fig. 5.

redescend (fig. 3). La partie descendante correspond à l'action protectrice du colloïde ajouté. Conclusion pratique : chaque flocculant agit au maximum à une certaine concentration qui doit être déterminée. On fait souvent pis que mieux en dépassant cette concentration. On peut aussi porter en ordonnée le tassement en fonction de la concentration. Tout dépend du problème pratique qui se pose dans le charbonnage. Le point de concentration zéro sera obtenu par décantation naturelle, sans flocculant, on s'en serait douté aisément.

IV. — ACTION DE PLUSIEURS FLOCCULANTS

On sait que des électrolytes ajoutés à des colloïdes augmentent parfois l'action flocculante de ceux-ci. On sait aussi que la chaux a une action clarifiante dans bien des cas. Nous avons observé en outre et breveté l'action de mélanges de colloïdes avec ou sans polyélectrolytes (2). Cela veut dire qu'en pratique il conviendra d'utiliser l'action de plusieurs composants, ce qui pose un problème de représentation graphique. La méthode habituelle des tableaux est en effet peu pratique et ne permet pas de diriger les expériences pour obtenir un maximum de résultats avec un minimum d'essais. Nous nous sommes appuyés sur la géométrie descriptive élémentaire pour résoudre ce problème.

La première solution est la suivante (fig. 4).

Soit à étudier l'action d'un mélange de deux produits A et B. Commençons par déterminer l'action de A seul. En portant en abscisse les quantités de flocculant A et en ordonnée les vitesses de décantation correspondantes, on obtient une courbe $0, 1^v, 2^v, 3^v, 4^v, 5^v, 6^v$ en projection verticale et $0, 1^h, 2^h, 3^h, 4^h, 5^h, 6^h$ en projection horizontale. On obtiendrait de même, dans le plan Oyz, une courbe de vitesse de flocculation des mêmes eaux en fonction de la concentration en corps B utilisé seul. Rabattons le plan yoz sur zox autour de l'axe z et nous obtenons la courbe rabattue $0, 7^{rv}, 8^{rv}, 9^{rv}, 10^{rv}, 11^{rv}$ dont les projections horizontales et verticales sont $7^h, 8^h, 9^h, 10^h, 11^h, 7^v, 8^v, 9^v, 10^v$ et 11^v . Considérons maintenant le mélange de 2 cl de B avec des quantités croissantes de A, on

(2) Brevet belge 528.842.

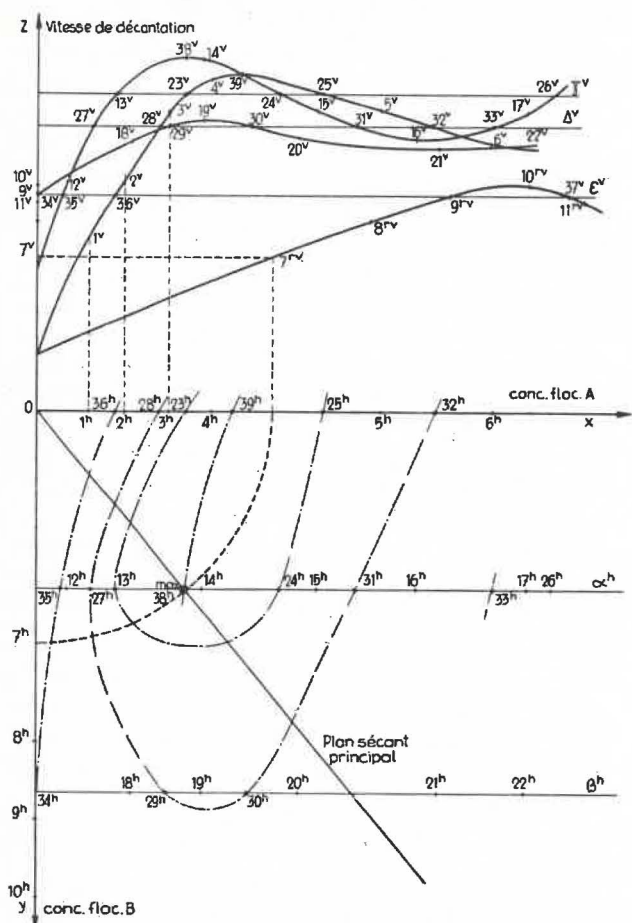


Fig. 4.

obtient une courbe qui est située dans le plan α^h parallèle au plan ozx . Cette courbe peut être représentée directement en projection verticale par 12^v, 13^v, 14^v, 15^v, 16^v et 17^v. Les projections horizontales de ces points étant 12^h, 13^h, 14^h, 15^h, 16^h et 17^h. Enfin, considérons le mélange formé par 6 cl de B avec des quantités croissantes de A ; on obtient une nouvelle série de points dans le plan β^h . Ces points portent les numéros 18 à 22 dont les projections s'obtiennent très aisément.

Le choix des plans α et β doit être fait d'après l'allure des courbes (1 2 3 4 5 6) et (7 8 9 10 11). On désire avoir le maximum de détails le plus près possible de la courbe à ordonnée maximum.

Coupons maintenant les courbes précédentes par des plans horizontaux. Soit le plan γ^v . Il coupe la courbe (1 2 3 4 5 6) en 23 et 25 et la courbe (12 13 14 15) en 13, 24 et 26. Ces points donnent en projection horizontale une courbe 13, 23, 24 et 25 qui est une courbe de niveau. Par des sections successives par les plans Δ^v et ε^v , on obtient deux autres courbes de niveaux. L'interprétation de ces courbes de niveau permet de se figurer facilement la représentation spatiale du phénomène. Il est possible dès lors de compléter l'étude par la détermination de quelques points complémentaires utiles, notamment dans le voisinage du maximum.

La ligne de crête : 38 - 39 sera déterminée. Il est possible de multiplier les courbes des niveaux et de se représenter le phénomène dans toutes ces nuances. Le choix de ces courbes sera fonction des résultats obtenus.

Enfin, si au lieu de porter en abscisse les concentrations, on porte la valeur marchande du floculant utilisé et en ordonnée la vitesse de floculation correspondante, on peut déduire du graphique le mélange le plus économique.

Si l'on veut passer aux mélanges à trois floculants, il suffira d'utiliser la partie gauche du plan (fig. 5). On coupe la surface représentative obtenue dans la figure 4 par un plan debout α^h passant par le maximum. Cela revient à prendre x constant et on représente dans le quartier Ouy les projections horizontales des expériences faites en faisant varier y et u . Tout point A aura dès lors comme projections A^h , A^h et A^v . Si le quartier ozx est trop encombré, rien ne nous empêche de représenter les projections verticales dans le quartier uoz , en A^v .

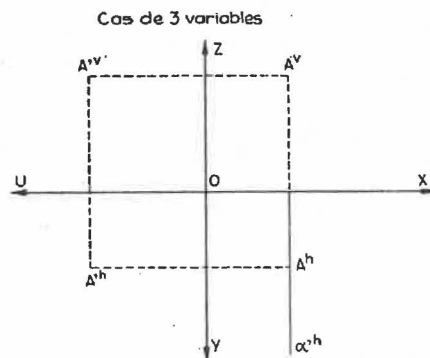


Fig. 5.

Cette méthode est la plus convenable pour une étude, mais ce n'est pas ainsi que procéderaient les gens pour qui l'économie d'expériences doit être poussée à l'extrême. Je ne puis m'empêcher de vous exposer ici une autre méthode que nous avons mise au point pour déterminer par un nombre minimum d'expériences le maximum d'action de deux composants. Cette méthode a évidemment une portée plus générale que celle de l'étude des floculants. Prenons une valeur quelconque de chacune des deux concentrations et déterminons la vitesse de décantation. Soit 1 le point représentatif de cette expérience (fig. 6). Conservons la concentration constante en y et augmentons x d'une quantité faible. Soit 2 le point représentatif. Faisons maintenant l'inverse, conservons x constant et faisons varier y . Nous obtenons le point 3. Les points 1, 2 et 3 définissent un plan sécant de la surface réelle du phénomène. Le maximum se trouvera dans la direction d'une ligne perpendiculaire aux courbes de niveau de la surface. Confondons le plan avec la surface courbe inconnue, ce que nous

pouvons faire si les points 1, 2 et 3 sont assez rapprochés. L'une des courbes de niveau du plan devient l'horizontale h facilement déterminable. La direction du maximum est donnée par la perpendiculaire à cette horizontale et, cas heureux, cette perpendiculaire se projette en angle droit avec h sur le plan horizontal. Prenons la perpendiculaire passant par le point ayant la plus grande valeur de z , soit 3. La droite p^h nous donne la direction la plus probable des nouvelles expériences à faire. Choisissons une expérience 4 sur cette droite et faisons jouer à 4 le rôle de 1. Allant ainsi de proche en proche, nous nous dirigeons vers le maximum. Cette méthode est moins rigoureuse que la précédente, mais elle est moins longue.

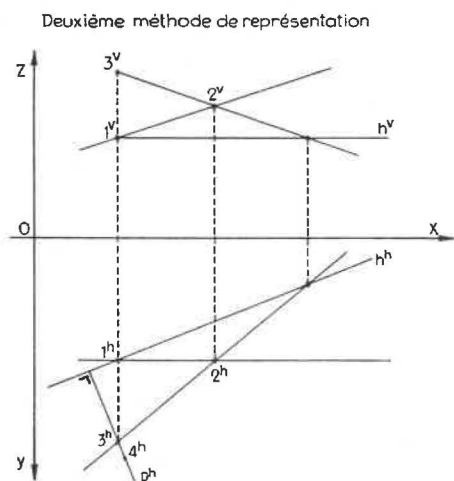


Fig. 6.

Ces divertissements mathématiques ont une portée pratique réelle comme nous avons pu le constater. Ne perdons pas de vue que l'un des buts des mathématiques est de faire une économie de pensée et d'effort. Il y a intérêt à s'en souvenir de temps en temps.

V. — RESULTATS OBTENUS

Nous serons très brefs dans l'énoncé des résultats obtenus pour deux raisons. La première est que ces journées ont un but scientifique et que nous ne pouvons aborder l'aspect commercial de cette affaire. La seconde c'est que notre travail est toujours en cours et que ce que nous donnerons sera fatalement partiel.

M. MEERMAN. — Dans le cas de la sensibilisation, lors de la combinaison d'un colloïde avec un électrolyte, l'action de ces deux éléments réunis est meilleure que la somme des deux actions séparées.

L'étude des mélanges de deux flocculants nous a conduits jusqu'ici aux observations suivantes :

1) L'action d'un mélange de deux flocculants est toujours inférieure à la somme des actions de chacun des constituants pris séparément mais elle est parfois supérieure, dans une certaine zone, à l'action du plus actif des deux constituants pris seul.

Cette observation peut se résumer dans l'inégalité action A + action B > action (A + B) > action A ou action B.

Seule, nous intéresse la zone où action (A + B) > action A ou action B. Nous l'appellerons *zone utile*.

2) Quand l'un des constituants employé seul a une action nulle, le mélange des deux constituants a une zone utile nulle.

3) Le plan sécant principal varie avec l'eau à flocculer. Il n'est pas possible de trouver un mélange idéal convenant également pour toutes les eaux et c'est bien dommage.

4) Les mélanges polyélectrolytes de synthèse/colloïde naturels ont des effets flocculants remarquables, souvent supérieurs aux polyélectrolytes ou aux colloïdes naturels employés seuls (2).

VI. — CONCLUSIONS

Nous ne nous sommes pas occupés ici du problème de la toxicité des eaux contenant du flocculant. Ce problème ne peut guère être résolu que par des services spécialisés comme ceux du Professeur Leclerc à Liège. Une improvisation dans ce secteur peut être dangereuse. Nous n'avons pas parlé des effets du flocculant sur la flottation en cas de recyclage, ni de l'influence des mouvements de l'eau dans certains appareils. Tout cela doit être vérifié par la pratique. On peut faire en petit certaines études, mais des expériences de ce genre ne sont jamais qu'analogiques. Elles réduisent les essais pratiques en grand à un nombre restreint mais, à notre connaissance, elles ne les suppriment pas. Telle quelle cependant, l'étude scientifique de la flocculation apportera certainement la solution tant attendue de la plupart d'entre vous. Nous progressons à grands pas et espérons que cette solution sera belge, puisque le départ fut belge avec la méthode de Henry.

DISCUSSION.

M. LECLERCQ. — J'ai dit que l'action de la somme de deux flocculants est inférieure à la somme des actions de chacun des flocculants. L'action de A + B est inférieure à l'action de A + action de B.

M. MEERMAN. — M. le Docteur Troelstra a montré qu'une suspension qui n'est pas floculée par une petite quantité d'électrolyte peut être floculée par cette quantité d'électrolyte combinée avec un colloïde hydrophilique.

M. LECLERCQ. — Vous faites sans doute allusion à l'article paru dans « Chem. Weekblad » 35, page 117, 1938. Nous ne sommes pas en contradiction avec Van Overbeek. Nos essais ont surtout porté sur des polyélectrolytes et vous parlez d'électrolytes floculant peu.

M. MEERMAN. — Mais c'est le cas pratique dans l'industrie charbonnière.

M. LECLERCQ. — Ici, j'ai pris des floculants. Vous prenez un électrolyte qui n'est pas un floculant puisqu'il ne flocule pas quand il est seul.

M. MEERMAN. — Je considère un électrolyte comme le sulfate ferreux par exemple.

M. LECLERCQ. — Je ne puis que confirmer nos résultats pratiques.

M. EDELINE. — Au début, quand vous avez parlé de l'appareil d'électrophorèse, vous avez dit que la vitesse de migration était fonction de la forme de la particule. Or, la formule classique de Smoluchowsky ne contient pas ce facteur. Toutefois, il est exact que Henry a établi une théorie plus générale où la forme de la particule n'intervient que lorsque la conductivité superficielle de la particule est différente de celle du milieu dans lequel elle migre.

M. LECLERCQ. — D'accord. Notez toutefois que les formules évoluent. Le théoricien est obligé au début de faire des simplifications. Il suppose des particules sphériques, ce qui est erroné, puis il s'approche de plus en plus du phénomène réel. Henry lui-même n'a considéré que les particules sphériques et cylindriques. La forme a une importance même si on en tient difficilement compte dans les équations.

M. EDELINE. — Etant donné cela, il me semble que l'appareil d'électrophorèse ne convienne pas tellement bien pour se faire une idée des pouvoirs floculants.

M. LECLERCQ. — Attention ! Le but de cette électrophorèse a été d'abord de séparer des corps qui sont difficilement séparables. Voyez-vous une autre formule ? A celui qui étudie les colloïdes se présentent trois méthodes principales a priori : 1)

la séparation par membrane ou membrane avec charges électriques de part et d'autre; 2) l'électrophorèse; 3) l'ultracentrifugation. Nous avons choisi l'électrophorèse. Il n'y a guère autre chose à faire. L'électrophorèse est la méthode la plus simple et la plus rapide. La méthode des membranes est plus longue. L'ultracentrifugation ne convient guère dans ce cas.

M. EDELINE. — Faut-il comprendre que vous vous basez sur la méthode du potentiel critique pour déterminer l'action du floculant ?

M. LECLERCQ. — Nous avons l'intention de le faire, mais nous ne sommes pas encore parvenus à le réaliser.

M. EDELINE. — J'ai lu justement dans un ouvrage anglais (de Thomas, je pense) que cette argumentation basée sur le potentiel ζ est assez illusoire. En effet, il arrive que l'action d'un floculant fasse augmenter la vitesse de migration et, qu'en se basant sur une vitesse électrophorétique, on observe parfois un potentiel ζ qui grandit au lieu de diminuer, comme il devrait le faire normalement.

M. LECLERCQ. — Reprenons la théorie fondamentale : qu'est-ce que précipiter un colloïde ? C'est essayer de changer ses charges électriques. Si ces charges électriques changent en ajoutant du floculant, il y aura un changement de vitesse de migration que l'on pourra suivre. Le tout est de bien interpréter les résultats. L'ouvrage récent de Kruyt, tome I page 81, signale d'ailleurs que la notion de potentiel critique bien que discutée, n'a pas perdu sa valeur intrinsèque.

M. GY. — Pour revenir à des questions plus terre à terre, je voulais signaler le danger qu'il y avait d'utiliser pour l'épuration des eaux des floculants risquant de se comporter en flottation comme des poisons. Je voudrais savoir si vous avez eu l'occasion d'étudier vos floculants en fonction de leur action sur la flottation ultérieure.

M. LECLERCQ. — Certainement, je l'ai dit. Je me suis borné à quelques points originaux et je n'ai pas parlé des choses classiques. Il y a d'ailleurs des floculants qui favorisent la flottation plutôt que de la gêner.

M. BELUGOU. — Nous avons constaté que la carboxyméthylcellulose gênait beaucoup moins la flottation que les autres floculants.