

Coagulants et floculants

Par Yves Mottot

Coagulants et floculants sont des réactifs chimiques représentatifs de l'évolution de la chimie dans la seconde moitié du XX^e siècle, caractérisée par le passage d'une chimie de commodités à une chimie de spécialités.

Dans le premier cas les industriels visent surtout à réduire les coûts de production des molécules de la chimie dite « lourde » telles que les acides phosphorique ou sulfurique, la chaux ou le carbonate de soude, l'éthanol... fabriquées en très grandes quantités et sans distinction particulière de qualité d'un producteur à l'autre. À ce niveau de prix, le produit est souvent utilisé en tant que réactif dans un procédé qui est conçu pour s'adapter aux caractéristiques et contraintes du produit considéré : par exemple, les équipements d'un atelier utilisant de l'acide chlorhydrique sont choisis pour résister à la corrosion.

Dans le second cas, les produits sont réalisés « sur mesure » pour répondre au cahier des charges très pointu d'une application donnée : la silice utilisée dans la fabrication de pâte dentifrice n'a pas les mêmes caractéristiques que celle mise en œuvre pour des formulations des bétons de haute performance.

Ce cahier des charges précise les performances techniques attendues, mais également les contraintes sur les équipements, la sécurité des opérateurs, et l'impact sur l'environnement.

Si l'on considère les coagulants et floculants industriels, cette transition se traduit par la substitution progressive de quelques produits (essentiellement le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique) par des composés tels que les polychlorures d'aluminium ou les polymères hydrosolubles.

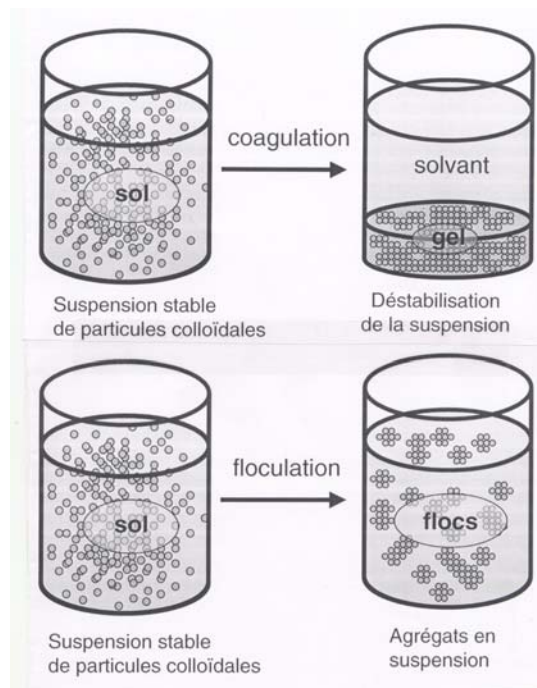
La chimie de spécialités est en constante progression car les applications des produits évoluent rapidement. Dans le cas du traitement des eaux, application principale des coagulants et floculants, de gros efforts de recherche et développement sont nécessaires pour répondre à des exigences de qualités très réglementées imposées par le renforcement permanent des contraintes environnementales. Les études menées dans les laboratoires de recherche permettent d'acquérir une connaissance précise des phénomènes physico-chimiques qui gèrent la mise en œuvre des produits et d'adapter leurs caractéristiques aux évolutions de l'application.

Qu'est-ce que la coagulation et la floculation ?

La coagulation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant une suspension stable ou « sol » de particules de très petite taille en solution - les colloïdes - à se séparer en deux phases distinctes. Par exemple, le lait est une émulsion stable constituée de globules de matières grasses en suspension dans une solution aqueuse. L'ajout d'un acide ou d'une enzyme, la présure, va se traduire par la séparation du lait en deux phases : un gel de caséine, le « caillé » et un liquide surnageant, le « petit lait ». Le lait a coagulé.

La floculation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques menant à l'agrégation de particules stabilisées pour former des flocons ou « flocs ». Ce phénomène est réversible, c'est à dire que l'on peut casser ces agrégats, par exemple en agitant fortement le liquide, pour retrouver la solution de colloïdes initiale.

Coagulation et floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; et la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases.



Coagulation et floculation

Une application majeure : le traitement des eaux

Les applications industrielles de la coagulation et de la floculation sont nombreuses. On a cité la séparation de la caséine du lait qui est l'une des premières étapes de la fabrication de nombreuses spécialités fromagères. Toujours dans l'industrie agroalimentaire, on trouve également des étapes de coagulation ou floculation dans la clarification de boissons, vins ou bières par exemple. Dans un autre secteur industriel, la fabrication du papier, des coagulants et floculants sont utilisés pour retenir les pigments minéraux opacifiants au sein des fibres de cellulose lors de la formation des feuilles.

Mais la principale application des coagulants et floculants est le traitement des eaux.

Une eau de rivière, une eau municipale usée ou une eau utilisée dans un procédé industriel contiennent de nombreux composés qui sont à l'origine de la turbidité, la couleur, voire la toxicité de cette eau : des matières en suspension, des colloïdes et des matières dissoutes.

Les matières en suspension sont des particules solides minérales (sables, argiles, hydroxydes minéraux...) ou organiques (acides humiques ou fulviques, réactifs ou sous-produits d'une activité industrielle...) ainsi que des micro-organismes (algues, bactéries...) dont la taille est supérieure à un micron environ.

Les matières colloïdales sont des particules de même origine que les matières en suspension, mais dont la taille est comprise entre environ un micron et un nanomètre. Elles ne sédimentent pas.

Enfin, les matières dissoutes sont des molécules de petite taille, inférieure à quelques nanomètres : cations, anions, complexes métalliques, gaz dissous. Elles ne sont pas séparées par des technologies de filtration classiques.

Les coagulants et floculants sont utilisés en traitement des eaux pour rassembler les particules et colloïdes contenus afin d'augmenter leur taille pour faciliter leur séparation.

Le traitement des eaux, en particulier à usage domestique, implique des opérations de très grande échelle. Aucun autre procédé de technique séparative ne met en jeu d'aussi grands volumes. Il est donc nécessaire, compte tenu de la qualité et de la constance du résultat attendu, de disposer d'un procédé performant.

Les techniques membranaires se développent dans ce domaine, mais la coagulation-floculation reste actuellement le procédé physico-chimique le moins cher par rapport à la quantité de particules éliminées. La sédimentation est en effet le procédé de séparation le plus économique en termes de consommation d'énergie. Les technologies les plus récentes exigent une vitesse de sédimentation minimum de un mètre par heure. Ce qui correspond - selon la loi de Stokes, qui énonce qu'une particule sphérique isolée, tombant en régime laminaire dans un fluide atteint une vitesse V_0 proportionnelle au carré de son diamètre- à la vitesse de sédimentation d'une particule de silice de 1.7 micron dans une eau à 20°C. Il ne serait donc pas possible par exemple de séparer correctement avec les équipements disponibles dans les stations d'épuration des bactéries isolées (vitesse de sédimentation de cinquante centimètres par heure) et encore moins un virus qui mettrait deux années pour parcourir un mètre ! La coagulation-floculation permet d'agréger ces particules colloïdales en flocs d'une taille comprise entre 100 microns et quelques millimètres, suffisamment denses pour sédimenter facilement.

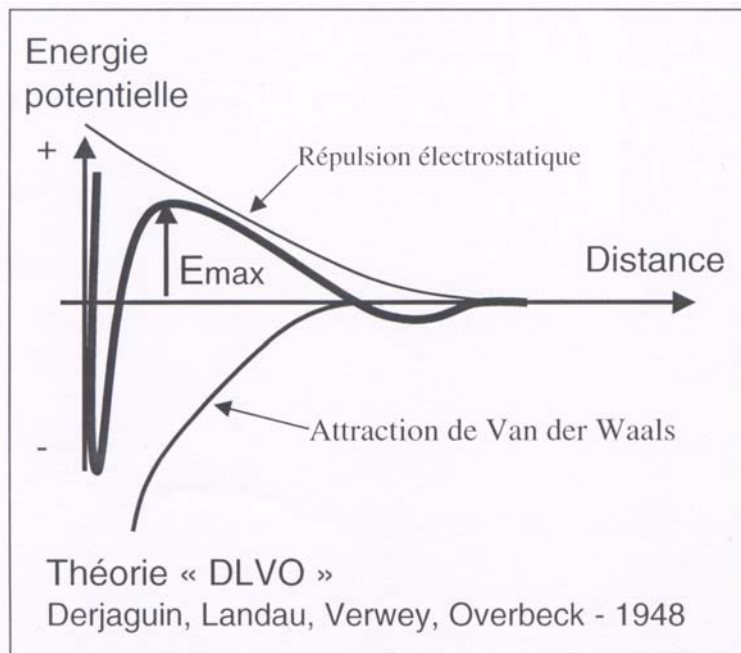


Essais au laboratoire : tests de coagulation et floculation (Jar tests) en traitement d'un effluent industriel.

Les coagulants utilisés sont des sels d'aluminium ou de fer hydrolysables ou des polymères organiques. Les phénomènes physico-chimiques lors de la mise en œuvre de ces produits ne sont pas simples, et de nombreux laboratoires poursuivent des recherches d'optimisation de ces produits et de leur mode d'application.

Aspects théoriques : stabilité des suspensions colloïdales.

Les particules en suspension dans l'eau sont soumises à des forces opposées qui varient avec la distance entre ces particules. L'énergie potentielle d'interaction entre deux particules est la somme de l'énergie d'attraction de van der Waals et de l'énergie de répulsion électrostatique liée aux charges de surface des colloïdes. Aux valeurs de pH habituelles d'une eau de surface (pH compris entre 5 et 8), la surface des colloïdes est en effet généralement chargée négativement.



Attraction et répulsion entre deux particules : théorie DLVO

Lorsque les particules se rapprochent sous l'effet du mouvement brownien ou de l'agitation de la solution, l'énergie d'interaction quasi nulle à grande distance devient négative : les molécules s'attirent. Puis les forces électrostatiques deviennent prépondérantes. Les particules se repoussent. Cette énergie de répulsion est maximale à un niveau correspondant à l'énergie d'activation ou « barrière d'énergie » E_{max} . Le système est d'autant plus stable que E_{max} est élevée. Si l'on arrive à surmonter cette barrière énergétique, les forces attractives deviennent à nouveau prépondérantes et il y a coagulation. Pour cela, il faudrait agiter ou chauffer l'eau pour que l'énergie cinétique des particules soit supérieure à E_{max} , ou bien il faut réussir à abaisser la valeur de la barrière d'énergie.

L'apport énergétique nécessaire étant considérable compte tenu des volumes mis en jeu, il est bien préférable de chercher à diminuer E_{max} par un ajout de cations susceptibles de neutraliser la charge de surface en s'adsorbant sur la surface des particules.

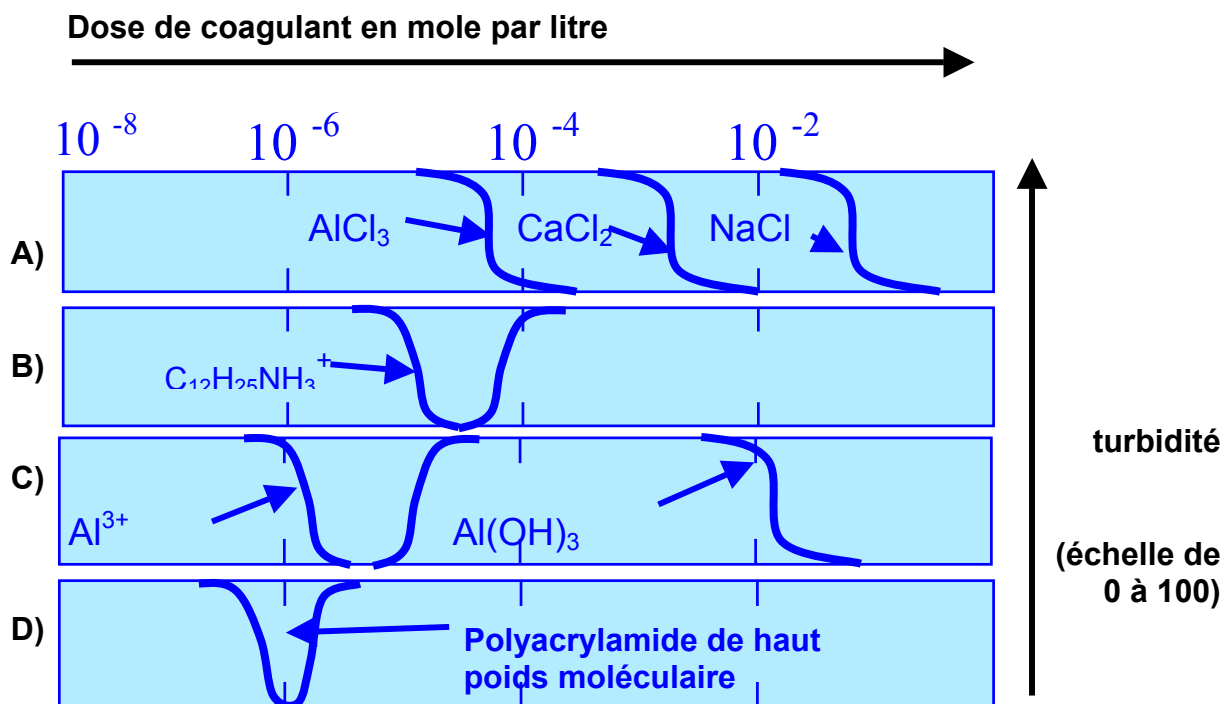
Il est possible de mesurer la différence de potentiel qui existe entre le voisinage d'une particule et le sein du liquide à l'aide d'un appareil appelé zétamètre qui la détermine par observation de la migration des particules sous l'action d'un champ électrique. Sous l'influence du champ électrique, les particules se déplacent jusqu'à atteindre une vitesse limite correspondant à l'équilibre entre la force électrique d'attraction et la force de friction due à la viscosité du milieu. La valeur du potentiel électrique correspondant, appelée "potentiel zêta" ou potentiel électrocinétique, est indépendante du diamètre de la particule. Le potentiel zêta

caractérise la stabilité d'une suspension de colloïdes : plus sa valeur absolue est élevée et plus le système est stable.

Les modes d'action des coagulants et flocculants.

Les particules colloïdales présentes dans les eaux naturelles ne peuvent pas sédimenter en raison de leur faible dimension. Elles ne peuvent pas s'agglomérer puisqu'elles sont chargées négativement et que les forces électriques de répulsion prédominent sur les forces d'attraction. Pour favoriser la séparation des colloïdes, il faut d'une part déstabiliser la suspension par annulation du potentiel zêta - c'est l'étape de coagulation - et augmenter la taille des microflocs issus de la coagulation - c'est l'étape de floculation.

Il y a plusieurs modes de déstabilisation des colloïdes :



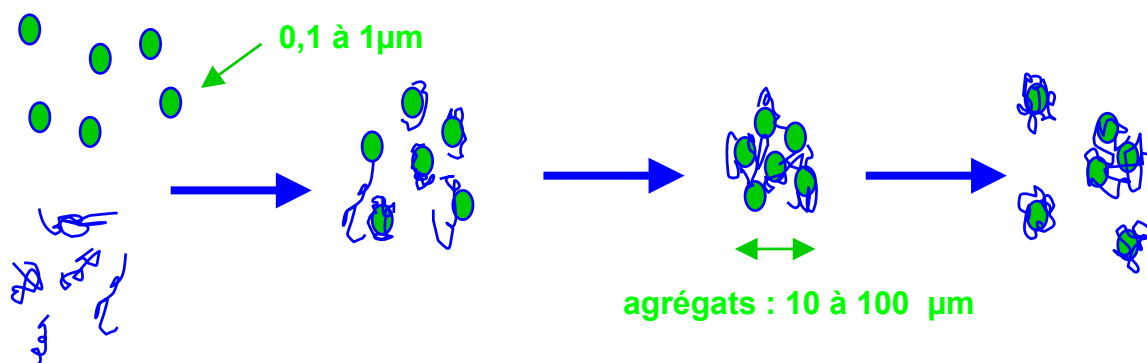
Modes de déstabilisation d'une suspension de kaolinite

Si l'on introduit des quantités croissantes d'ions sodium Na^+ , calcium Ca^{2+} ou aluminium Al^{3+} à une suspension de kaolinite (dans le cas de l'aluminium, à un pH suffisamment acide pour éviter son hydrolyse), on observe, à partir d'une certaine concentration en sel introduit, une brusque diminution de la turbidité (cas A). Cette variation apparaît à des doses différentes selon la nature de l'ion introduit, mais ces doses sont pratiquement indépendantes de la concentration en colloïdes. Elles ne dépendent que de la charge ionique de l'espèce considérée. L'apport de cations (charges positives) dans la solution modifie le potentiel au voisinage des particules et permet aux particules de se rapprocher. C'est ce que l'on appelle "compression de la double couche". En raison de la valence des ions, l'effet coagulant de l'aluminium trivalent est dix fois plus important que celui du calcium, et environ 700 fois plus important que celui du sodium.

La déstabilisation de la suspension de kaolinite par adsorption d'un sel d'ammonium sur la surface des colloïdes est plus efficace (cas B). Le résultat observé pour ce cation de valence un est très différent de celui observé par un apport d'ions sodium. En particulier, on constate que la variation de turbidité est réversible. Les doses correspondant à la déstabilisation puis à la stabilisation de la suspension sont proportionnelles à la concentration en colloïdes. Ces phénomènes s'expliquent par l'adsorption des molécules de coagulant à la surface des colloïdes. Dans un premier temps, les cations adsorbés neutralisent la charge négative à la surface du colloïde, jusqu'à annuler le potentiel de surface de cette particule. Cela correspond à la déstabilisation de la suspension. Puis, avec des quantités croissantes d'ions ammonium adsorbés, la charge de la particule devient positive. Le phénomène s'inverse, se traduisant par une nouvelle stabilisation de la suspension.

La figure correspondant au cas C montre l'effet d'ajouts croissants d'ions Al^{3+} dans des conditions de pH où l'aluminium est hydrolysable. La courbe présente une première zone de coagulation, puis une restabilisation de la suspension. Si l'on poursuit l'ajout du sel d'aluminium, on observe à nouveau la déstabilisation de la suspension de colloïdes. L'hydratation des ions Al^{3+} conduit à la formation de complexes successifs, ions polycondensés existant sous forme linéaire, ramifiée ou cyclique, d'autant plus polymérisés que l'on se rapproche de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Ces espèces telles que $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ sont très chargées et très facilement adsorbables. Cela explique, par un processus équivalent à celui observé pour l'ion ammonium quaternaire, une efficacité beaucoup plus importante que l'espèce Al^{3+} non hydrolysée tant pour la coagulation que pour la restabilisation de la suspension. Enfin, en raison de la charge cationique élevée, l'apport plus important de sel d'aluminium se traduit par une nouvelle déstabilisation de la suspension qui est due à la compression de la double couche.

Enfin, la figure D représente l'effet de l'ajout d'une solution d'un polymère cationique de haut poids moléculaire sur la stabilité d'une suspension de kaolinite. On note à nouveau que la déstabilisation est réversible et que la zone de déstabilisation est assez étroite. Ceci est important en pratique, car cela indique qu'il faut éviter de surdoser un polymère en traitement de coagulation. Le polymère s'adsorbe à la surface des particules colloïdales via les groupements ammonium. Mais l'adsorption n'est pas seule à l'origine de l'efficacité des polymères. La molécule s'étend, crée des ponts entre les particules colloïdales et les rassemble : ces polymères cationiques sont de bien meilleurs flocculants que les sels d'aluminium. Si l'adsorption est trop forte, ou lorsqu'il y a surdosage, le polymère se comprime sur la particule et il n'y a plus suffisamment de sites disponibles pour le pontage. On observe alors la restabilisation de la suspension. Il existe donc une dose optimale en polymère proportionnelle à la concentration en colloïdes. La zone de dosage optimal est très étroite, ce qui, outre leur coût, constitue le principal défaut des polymères.



Floculation par des polymères hydrosolubles.

Des données cinétiques indispensables pour la conception des ouvrages en traitement des eaux.

En raison des volumes d'eau très importants à traiter, avec parfois des pointes de débits très élevés en période de fortes précipitations, les équipements de traitement sont souvent gigantesques. Des données cinétiques précises sont indispensables pour concevoir correctement la taille des décanteurs et bassins de sédimentation pour la séparation des particules agglomérées après coagulation et floculation.

L'étape de coagulation, correspondant à l'adsorption des cations et neutralisation des charges est un processus physico-chimique rapide, généralement d'une durée inférieure à la seconde. Les paramètres qui influent sur cette étape sont la charge des ions et surtout la concentration en colloïdes, mais les limitations techniques viennent principalement de la difficulté d'homogénéiser leur diffusion au sein de l'eau à traiter. Le choix des points d'injection des produits est primordial.

Après la phase de coagulation, les très petites particules contenues dans la suspension de colloïdes peuvent se rencontrer par mouvement brownien. Pendant cette phase d'agglomération dite péricinétique, la variation du nombre de particules est proportionnelle au carré de la concentration en particules. Elle est d'autant plus rapide que la température est élevée et la viscosité faible. En théorie indépendante de la vitesse d'agitation, cette phase a cependant lieu dans des conditions d'agitation intense nécessaire pour homogénéiser l'apport de réactifs, en particulier lors de la mise en œuvre de polymères. Cette phase dure typiquement quelques dizaines de secondes.

Lorsque les particules sont rassemblées en microflocs, la probabilité de collision devient faible, et la cinétique du processus est alors imposée par le gradient de vitesse dû à l'énergie d'agitation. On passe en phase dite de floculation orthocinétique.

Pour une suspension homogène, en régime laminaire ou turbulent, la vitesse de floculation orthocinétique est proportionnelle au gradient de vitesse, au carré de la concentration en particules ainsi qu'à la puissance trois de la taille des particules.

Il est possible d'optimiser l'agitation de façon à accroître le gradient de vitesse sans cisailer et casser les flocs formés qui sont de plus en plus fragiles au fur et à mesure que leur taille augmente. L'agitation, pendant les 10 à 30 minutes généralement nécessaires pour la floculation, est bien plus lente que lors de la coagulation. La cinétique du processus global est imposée par cette étape lente qu'est le grossissement des flocs par collision des particules.

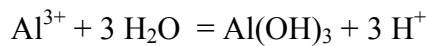
Les produits commerciaux

Les réactifs de coagulation et de floculation sont des produits d'origine minérale (sels d'aluminium et de fer), des polymères naturels et des polymères de synthèse. Les polymères sont beaucoup plus chers que les coagulants minéraux, mais leur dose d'emploi est faible, ce qui peut compenser l'écart de prix. Le prix des sels d'aluminium et de fer varie entre environ 0.5 F et 2 F par kg. En Europe, les principaux producteurs sont les sociétés Rhodia, Atofina et Kemira. Les polymères anioniques sont vendus entre 15 et 30 F par kg et les polymères cationiques entre 20 et 50 F par kg. En Europe, les principaux producteurs sont les sociétés SNF Floerger, Ciba, Nalco et Stokhausen. Les prix dépendent aussi de la quantité achetée, du conditionnement et du transport.

Les sels de fer et d'aluminium sont souvent appelés « coagulants minéraux », bien que certains d'entre eux, comme les sels d'aluminium polymérisés aient des propriétés de

floculants. Mais ce sont bien les coagulants les plus efficaces car ils présentent une densité de charge positive particulièrement élevée.

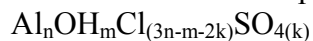
Les sels d'aluminium commerciaux sont généralement caractérisés par leur teneur en aluminium, exprimée en % Al_2O_3 (représentative de la « matière » active contenue) et par la « basicité » du produit, exprimée par le rapport molaire $(\text{OH}^-) / 3 (\text{Al}^{3+})$ (représentative du degré de polymérisation des ions aluminium). La réaction de base, lors de l'ajout d'un sel d'aluminium dans une eau, est la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium et la libération d'acide.



Les principaux produits commercialisés sont le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, l'aluminate de sodium, et les sels polymérisés : polychlorure et polychloro-sulfate d'aluminium.

Le sulfate d'aluminium reste le produit le plus utilisé, mais il est peu à peu déplacé par des polymères minéraux plus performants. Dans le monde des coagulants et floculants, il est représentatif du produit de commodité, peu onéreux, mais sans valeur ajoutée particulière. Le seul critère différenciant les produits du marché est la pureté du produit. En effet, il est possible de trouver des produits recyclés contenant de nombreuses impuretés, mais les principaux producteurs proposent des produits de très bonne qualité, répondant aux critères d'acceptation pour le traitement des eaux potables.

Les polymères d'aluminium agissent à la fois par décharge électrostatique et par pontage des colloïdes. Ce sont des polychlorosulfates basiques (PACS) de formule générale



Certains produits ne contiennent pas de sulfates : ce sont les polychlorures basiques d'aluminium (PAC). Plus cher que les sels non polymérisés, leur utilisation conduit à une dose de traitement inférieure et surtout à une excellente qualité de l'eau traitée, une meilleure cohésion des boues, une faible teneur en aluminium résiduel... Ces produits sont particulièrement recommandés pour le traitement des eaux de surface.

Les sels de fer commercialisés en traitement des eaux sont principalement le chlorure ferrique, le chlorosulfate ferrique et le sulfate ferreux. Ce sont des produits de commodité et contrairement aux sels d'aluminium, il n'existe pas de sels polymérisés à haut degré de basicité

Les sels ferriques, plus chargés, ont un meilleur pouvoir coagulant que les sels ferreux.

Comme pour les sels d'aluminium, des espèces polycondensées apparaissent au cours du traitement, et sont fortement dépendantes du pH. L'utilisation d'un sel ferrique à dose élevée induit souvent une coloration rouille de l'eau traitée : c'est le principal inconvénient de ces produits.

Les floculants organiques naturels sont des polymères hydrosolubles d'origine animale ou végétale. Généralement non ioniques, ils peuvent être modifiés chimiquement. Leur poids moléculaire est plus faible que celui des polymères de synthèse, ce qui leur confère de moins bonnes propriétés de floculation. Leur intérêt réside dans leur caractère "naturel", non toxique, biodégradable ... Les plus utilisés sont les amidons, les alginates et les gommes guar ou xanthane. Ces produits sont cependant réservés à des applications très spécifiques car ils sont chers, parfois rares comparativement à la taille du marché de traitement d'eau (cas des gommes guar par exemple), et ont une efficacité réduite en raison de leur faible longueur de chaîne.

Les coagulants et flocculants organiques synthétiques sont des polyélectrolytes hydrosolubles de haut poids moléculaire et de différentes ionicités, obtenus par polymérisation d'un ou de plusieurs monomères. On distingue les coagulants, à forte charge cationique et poids moléculaire relativement bas (10^4 à 10^5), dont un exemple est le DADMAC (chlorure de diallylméthylammonium) et les flocculants, de très haut poids moléculaire (10^6 à 10^7) et charge ionique très variable dont les principaux sont les polyacrylamides. Les sociétés qui produisent ces produits proposent plusieurs dizaines de produits différents, parfois définis et fabriqués pour une application particulière, conditionnés sous forme de poudre ou d'émulsions prêtes à l'emploi : il s'agit réellement de chimie de spécialités.

Domaine d'application	non ionique	Anionique			Cationique		
		faible	moyen	fort	faible	moyen	fort
Floculation argiles et schistes en milieu neutre			X				
Décantation des argiles				X			
Floculation silice					X		
Floculation en milieu acide	X	X					
Floculation en milieu salin	X	X					
Décantation en milieu basique				X			
Floculation de suspensions organiques coagulées par un produit minéral	X	X	X				
Décantation de boues activées						X	X
Conditionnement de boues organiques					X	X	X
Conditionnement de boues urbaines						X	X
Filtration de boues minérales			X	X			

Domaines d'application des flocculants polymères synthétiques.

On peut comparer les applications de ces coagulants organiques avec celles des sels minéraux. En fait, les deux gammes de produits sont plutôt complémentaires en raison de leurs tailles moléculaires différentes. Les meilleurs résultats sont souvent obtenus par des systèmes combinés. En France, ces produits organiques ne sont pas autorisés en traitement de potabilisation des eaux de surface, car leurs monomères sont toxiques.

Exemple d'application : le traitement chimique des eaux de surface (eau potable)

Les eaux de surface sont rarement potables. Le grand public entend parler généralement de nitrates, de phénols, de PCB, de dioxines, de pesticides, de bactéries et virus... Chacun de ces polluants fait l'objet de contrôles analytiques spécifiques, et de traitements particuliers (ozonation, adsorption sur charbon actif...). Mais les polluants les plus abondants sont des acides humiques, issus de la décomposition des plantes, souvent responsables de mauvais goût ou de mauvaise odeur, les fines particules minérales responsables de la turbidité de l'eau, et les polluants organiques qui incluent les matières humiques, mais également les hydrocarbures, les huiles.... Trois paramètres mesurés permettent d'indiquer la teneur en ces éléments polluants dans une eau : la couleur, la turbidité et la D.C.O. (demande chimique en oxygène).

Après dégrillage et ajustement du pH, le coagulant est introduit au niveau du réacteur de précipitation. L'opération de mélange est critique, et divers types de mélangeurs rapides peuvent être utilisés. Les floccs sont séparés par sédimentation ou flottation. Finalement, un filtre à sable permet de retenir les floccs résiduels. Les boues issues de ce traitement sont de nature essentiellement minérale, en raison de l'hydroxyde d'aluminium apporté par le coagulant. Ces boues peuvent être rejetées dans le milieu naturel, en aval de la station d'épuration.

Pour cette application « eau potable », la qualité des produits est importante, et ils doivent répondre à des normes de qualité strictes.

Un nécessaire effort de Recherche et Développement.

Il est souvent difficile compte tenu de la multiplicité des produits commerciaux proposés de déterminer a priori le réactif optimal et surtout la dose d'emploi, que ce soit pour le traitement des eaux ou le conditionnement des boues. Des essais préliminaires en laboratoire sont indispensables pour définir le produit adapté et ses conditions de mise en œuvre. Ces essais doivent être renouvelés périodiquement, et bien entendu en cas de dysfonctionnement du système par suite de variations de la nature ou de la concentration des colloïdes de l'eau brute. D'autre part, les enjeux de qualité liés à l'application très sensible qu'est le traitement des eaux impose une constante recherche de nouveaux produits tels que des polymères plus facilement biodégradables, des polymères naturels fonctionnalisés, des formulations ... ainsi que la recherche d'innovations pour des applications en développement telles que le conditionnement des boues ou l'association de ces produits avec des procédés membranaires.