Caractérisation et modélisation d'un procédé pilote de captage de CO2 par carbonatation des saumures alcalines et séparation des phases en colonnes de flottation

Patrice Piriou

▶ **To cite this version:**

Patrice Piriou. Caractérisation et modélisation d'un procédé pilote de captage de CO2 par carbonatation des saumures alcalines et séparation des phases en colonnes de flottation. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. ⟨NNT : 2014LORR0136⟩. ⟨tel-01750985⟩

HAL Id: tel-01750985

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750985v1

Submitted on 5 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HAL Authorization

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine

École doctorale RP2E (Ressources, Produits, Procédés et Environnement)

Laboratoire Georessources UMR 7359

ENSG, 2 rue du Doyen Marcel Roubault, TSA 70605, 54518 Vandoeuvre-lès-Nancy

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 3 avril 2014

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine (UL)
en Géosciences

par

Patrice PIRIOU

CONFIDENTIEL

Caractérisation et modélisation d'un procédé pilote de captage du CO2 par carbonatation des saumures alcalines et séparation des phases en colonne de flottation

Rapporteurs :		
	Patrick SHARROCK	Professeur, Université Paul Sabatier, IUT - Dep chimie, Toulouse
	Daniel FORNASIERO	Adjunct professor, University of South Australia, Adelaide
Examinateurs :		
	Denis ROIZARD	Professeur, UL, LRGP, Nancy
	Patrick PERRIN	Responsable de projets, Solvay SA, Torrelavega
	Patrice PIANTONE	Responsable de projets, BRGM, France
	Lev FILIPPOV	Directeur de thèse, professeur UL, GeoRessources, Nancy
Membre invité :		
	Christine TAHON	RDT General Manager, BU Essential Chemicals, Solvay SA, Bruxelles

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 8

1 LA CARBONATATION 10

1.1 DEFINITION 10

1.2 LES DIFFERENTES APPROCHES DE LA CARBONATATION 10

1.3 METHODES DE CARBONATATION 11

1.3.1 Carbonatation directe 11

1.3.2 Carbonatation indirecte 12

1.4 LES PRINCIPAUX FACTEURS AFFECTANT LA CARBONATATION 14

2 NATURE ET SELECTION DE MATIERES PREMIERES APPROPRIEES A LA SEQUESTRATION DU CO_2 16

2.1 SEQUESTRATION DU CO_2 PAR CARBONATATION MINERALE 16

2.2 SEQUESTRATION DU CO_2 PAR CARBONATATION DE DECHETS INDUSTRIELS ALCALINS 18

2.3 SEQUESTRATION DU CO_2 PAR CARBONATATION DE SAUMURE 19

3 INFLUENCE DES CHLORURES 19

4 INFLUENCE DU MAGNESIUM SUR LA SEQUESTRATION DU CO_2 19

5 CAPACITE DE CAPTAGE DU CO_2 PAR DIVERSES MATIERES PREMIERES 23

6 VALORISATION DES EFFLUENTS DU PROCEDE SOLVAY 24

6.1 VALORISATION DES SAUMURES RESIDUAIRES 25

6.1.1 Production de gypse 25

6.1.2 Production de carbonate de calcium 25

6.1.3 Désulfuration des fumées 26

7 FLOTTATION DIFFERENTIELLE DE MINERAUX CALCIQUES 27

CHAPITRE 2 33

1 COMPREHENSION DES PHENOMENES DE CARBONATATION 36

1.1 MATIERES PREMIERES A UTILISER 36

1.1.1 Saumures résiduaires 36

1.1.2 CO_2 industriel 38

1.2 METHODES D'ANALYSES 41

1.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR) 42

1.2.2 Diffraction des rayons X (DRX) 43

1.2.3 Spectrométrie par torche à plasma (ICP) 43
1.2.4 Microscopie électronique à transmission et balayage (MET – MEB) 43
1.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) 44
1.2.6 Analyses chimiques (carbonates et sulfates) 44
1.3 ETUDE DE L'ORDRE DE CARBONATATION ET DE LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES 45
1.3.1 Courbe de carbonatation en continu en réacteur batch 45
1.3.2 Ordre de carbonatation 46
1.3.3 Etude de la morphologie des particules 48
1.3.4 Etude de la répartition élémentaire dans les phases liquide et solide lors de la carbonatation 49
2 ROLE DU BROYAGE SUR LA CINETIQUE DE CARBONATATION 57
2.1 OBJECTIFS DE LA PHASE DE BROYAGE DES PARTICULES GROSSIERES 57
2.2 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE 57
2.2.1 Tamisage 57
2.2.2 Broyage 57
2.3 CINETIQUE DE CARBONATATION EN FONCTION DE LA GRANULOMETRIE ET CHOIX DU DIAMETRE DE COUPURE 58
2.3.1 Carbonatation 58
2.3.2 Augmentation de la réactivité 60
2.3.3 Choix entre le broyage et la séparation par hydro-cyclone 64

CHAPITRE 3 65

1 CHOIX DE LA METHODE DE SEPARATION 66
1.1 PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SEPARATION POSSIBLES 66
1.2 DISCUSSION ET CHOIX 66
2 APPLICATION DE LA FLOTTATION AUX OBJETS DE TYPES DIFFERENTS 68
2.1 LES DIFFERENTS PROCEDES DE FLOTTATION 68
2.1.1 Cellules de flottation conventionnelles 68
2.1.2 Colonnes de flottation 71
2.2 ANALYSES DES PHENOMENES DE COLLISION BULLE / PARTICULE DANS LA FLOTTATION 74
2.2.1 Influence de la taille des bulles 74
2.2.2 Influence de la taille des particules 82
2.2.3 Influence des conditions hydrodynamiques 83
3 OBJECTIFS DE LA THESE 84
3.1 OPTIMISER LES PARAMETRES DE SEPARATION DES PHASES MINERALES 84

3.2 DEFINITION D'UNE COLONNE INDUSTRIELLE 87

CHAPITRE 4 90

1 INSTALLATION EXPERIMENTALE SEMI-PILOTE 91

2 INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DE LA CHARGE IONIQUE SUR LA TAILLE MOYENNE DES BULLES DANS LA COLONNE DE FLOTTATION 93

2.1 ANALYSES DES METHODES D'ESTIMATION DE LA TAILLE MOYENNE DES BULLES 94

2.1.1 Méthodes directes 94

2.1.2 Méthodes indirectes 96

2.1.3 Choix de la méthode de détermination de la taille des bulles 102

2.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL 103

2.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL 105

2.4 RESULTATS 106

2.4.1 Générateur interne de bulles Microcel 106

2.4.2 Générateur externe de bulles : Flotaire 107

CHAPITRE 5 124

1 PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT ET PARAMETRES DE CONTROLE 125

1.1 PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT 125

1.1.1 Débits des fluides 125

1.1.2 Hauteur de mousses 126

1.1.3 Choix des réactifs 127

1.2 PARAMETRES DE CONTROLE DE LA SEPARATION 129

1.2.1 Rendement 129

1.2.2 Sélectivité 130

2 RESULTATS DES PREMIERS ESSAIS DE FLOTTATION 132

2.1 RESULTATS DE FLOTTATION 134

2.2 NOUVELLE CONFIGURATION DU PILOTE DECALCO 138

3 PRINCIPAUX RESULTATS DE LA COLONNE D76 DU LEM DE NANCY 139

3.1 ESSAIS SANS REACTIF CHIMIQUE 139

3.2 INFLUENCE DES DIFFERENTS REACTIFS 142

3.3 INFLUENCE DES DEBITS DES PHASES SUR LA PERFORMANCE DE SEPARATION 144

3.3.1 Influence du débit d'alimentation 144

3.3.2 Influence du débit d'air 146
3.3.3 Rapport optimal entre J_a/J_g 149
3.4 INFLUENCE DES PARAMETRES LIES A L'OLEATE DE SODIUM 151
3.4.1 Choix de la position de l'alimentation 151
3.4.2 Concentration en oléate de sodium dans la colonne 152
3.4.3 Concentration en oléate dans la solution d'alimentation 153
3.4.4 Température 155
3.5 INFLUENCE DE LA HAUTEUR DE LA COLONNE 157

CHAPITRE 6 159

1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE 161
2 INFLUENCE DU TEMPS DE SEJOUR DANS LA COLONNE DE CARBONATATION 164
2.1 DEFINITION DU TEMPS DE PASSAGE ET DU TEMPS DE CONTACT 164
2.1.1 Difficultés liées au calcul des temps de passage et de contact 166
2.1.2 Variations du temps de contact 167
2.2 MODE OPERATOIRE 168
2.3 EXPLOITATION DES RESULTATS 169
2.4 DISCUSSION SUR LES RESULTATS 172
2.5 ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS DU PILOTE DECALCO 2 EN FONCTION DU TEMPS DE SEJOUR 174
2.5.1 Etude en spectroscopie infra-rouge en réflexion diffuse : évolution des spectres au cours du procédé 174
3 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SULFATES ET EN CARBONATES EN FONCTION DE LA HAUTEUR DE LA COLONNE 177

CHAPITRE 7 183

1 METHODE DE DIMENSIONNEMENT DES COLONNES DE FLOTTATION 184
1.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES COLONNES DE FLOTTATION 184
1.2 APPROCHE DU CHANGEMENT D'ECHELLE 188
1.3 SIMULATION DES COLONNES DE FLOTTATION 189
1.3.1 Rendement de la zone de collection 189
1.3.2 Procédure de dimensionnement basée sur les intensités d'attachement et de détachement bulles/particules 191
1.4 OPTIMISATION DES PARAMETRES DU MODELE 195

2 VALIDATION DU MODELE **197**

3 PROPOSITION DE DIMENSIONNEMENT DE CIRCUIT GLOBAL **199**

3.1 UNE SEULE GRANDE COLONNE 199

3.2 DEUX COLONNES EN PARALLELE 200

3.3 DEUX COLONNES EN SERIE 201

4 ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE **202**

CONCLUSION **204**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **210**

TABLE DES FIGURES

Figure 1 Schéma simplifié de l'installation pilote DECALCO 6
Figure 2 Flottation des minéraux calciques en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8 (Filippov et al, 2013a). 29
Figure 3 Les étapes du procédé Solvay (d'après Breton, 2002) 34
Figure 4 Schéma simplifié du procédé Solvay avec les sources potentielles de CO_2 39
Figure 5 Schéma simplifié du procédé Solvay et de l'extension DECALCO 41
Figure 6 Parcours analytique potentiellement suivi par un échantillon carbonaté en réacteur batch 42
Figure 7 Schéma du montage de carbonatation en laboratoire 45
Figure 8 Evolution du pH et de sa dérivée lors de l'ajout continu de CO_2 (15 %) dans un réacteur batch contenant 20 litres de saumures résiduaires. (Courbe bleue : pH ; courbe rouge : dérivée du pH) 46
Figure 9 Evolution du spectre infrarouge de la phase solide en fonction du pH entre 3000 et 4000 cm^{-1} 47
Figure 10 Evolution du spectre infrarouge de la phase solide en fonction du pH entre 600 et 1500 cm^{-1} 48
Figure 11 Photographies MET de calcites néo-formées 49
Figure 12 Photographie MEB de baguettes de gypse après carbonatation (pH = 7) 49
Figure 13 Evolution de la concentration en cadmium dans la phase liquide en fonction du pH 52
Figure 14 Evolution de la concentration en silicium dans la phase solide en fonction du pH 53
Figure 15 Evolution de la concentration en aluminium dans la phase liquide en fonction du pH 54
Figure 16 Diagramme potentiel-pH de l'aluminium 54
Figure 17 gauche : broyeur en céramique, droite : corps broyants en boulets de céramique 58
Figure 18 Vue d'une opération de broyage (1 : boîtier d'alimentation, 2 : moteur, 3 : rouleaux entraîneurs, 4 : broyeurs + corps broyants + échantillon) 58
Figure 19 Appareillage de la carbonatation en réacteur agité thermostaté (1 : moteur, 2 : réacteur agité, 3 : pH-mètre, 4 : thermostat, 5 : débitmètres, 6 : pompe à air) 59
Figure 20 Courbes de descente du pH en fonction du temps obtenues lors de la carbonatation d'une SR témoin et d'une SR tamisée, puis broyée en dessous de 20 µm 60
Figure 21 Suivi de la remontée du pH en fonction du temps après le maintien du pH à 6,5 pendant 0 et 15 minutes pour des SR témoins et broyées. 61
Figure 22 Suivi de la remontée du pH en fonction du temps après le maintien du pH à 6,5 pendant 30 et 45 minutes pour des SR témoins et broyées. 61
Figure 23 Courbes de descente du pH en fonction du temps obtenues lors de la carbonatation d'une BAM témoin et d'une BAM tamisée, puis broyée en dessous de 20 µm 62
Figure 24 Suivi de la remontée du pH en fonction du temps après le maintien du pH à 6,5 pendant 0 et 15 minutes pour des BAM témoins et broyées 63
Figure 25 Suivi de la remontée du pH en fonction du temps après le maintien du pH à 6,5 pendant 30 et 45 minutes pour des BAM témoins et broyées 64
Figure 26 Schéma d'une cellule de flottation conventionnelle fonctionnant en continu (Smart Cell de Wemco de 300 m^3, site web : http://www.flsmith.com) 69

Figure 27 Schéma du principe de la flottation en cellule conventionnelle 70
Figure 28 Schéma d'une colonne de flottation 73
Figure 29 Collision bulle-particule et attachement dans la flottation (selon Nguyen-Van et al., 1998) 80
Figure 30 Comparaison entre les efficacités de collision expérimentales (cercles) et théoriques (courbes) en fonction de la taille des particules et du nombre de Stokes pour des bulles de 0,77 mm (gauche) et 1,52 mm (droite) (d'après Dai et al., 2000) 81
Figure 31 Comparaison des probabilités de collision de particules de calcite (1 µm) et de gypse (50 µm) avec des bulles de 0,4 à 2 mm selon le modèle de Dukhin (Dai et al., 1998) 81
Figure 32 Evolution du rapport des probabilités de collision d'une particule de gypse de 50 µm et d'une particule de calcite de 1 µm avec une bulle en fonction de la taille des bulles (en µm) selon le modèle de Dukhin (Dai et al., 1998) 82
Figure 33 Influence de la taille des particules sur la probabilité de collision bulle – particule pour des tailles de bulles différentes calculées selon le modèle de Dukhin (Dai et al., 1998) 83
Figure 34 Schéma organisationnel de la colonne de flottation d76 91
Figure 35 Schéma du générateur de bulles Microcel 92
Figure 36 Schéma du générateur de bulles Flotaire 93
Figure 37 Schéma de l'échantillonneur mobile de bulles (Vinett et al., 2011) 95
Figure 38 Echantillonneur de bulles latéral (Matiolo et al., 2011) 96
Figure 39 Schéma de la détermination expérimentale des rétentions gazeuse et liquide par séparation des phases 97
Figure 40 Schéma de principe de la prise de pression entre deux points A et B par tubes manométriques 97
Figure 41 Schématisation du capteur de conductivité et résolution de l'équation de Maxwell pour déterminer le gas holdup (Dahlke et al., 2004) 99
Figure 42 Vitesse terminale d'une bulle isolée en fonction de son diamètre donnée selon la théorie de Masliyah et deux relations empiriques 101
Figure 43 Schéma du pied de la colonne d76 avec les générateurs de bulles Microcel et Flotaire 104
Figure 44 Schéma simplifié de la colonne de flottation d76 où P1 et P2 représentent les prises de pression 105
Figure 45 Photographies mettant en évidence les problèmes rencontrés lors de l'utilisation du générateur de bulles Microcel dans la colonne d76 107
Figure 46 Photographie prouvant la résolution du problème par l'utilisation du générateur de bulles Flotaire dans la colonne d76 108
Figure 47 Evolution de la taille moyenne des bulles dans l'eau en fonction de la vitesse superficielle en air (cm/s) pour différentes vitesses superficielles d'alimentation allant de 0,19 à 1,70 cm/s 109
Figure 48 Evolution de la taille moyenne des bulles en fonction de la concentration en calcium en solution pour une vitesse superficielle d'alimentation J_a fixée à 0,94 cm/s à différentes vitesses superficielles J_g en air 111
Figure 49 Evolution de la taille des bulles en fonction de la concentration en sodium en solution pour une vitesse superficielle d'alimentation J_a fixée à 0,94 cm/s à différentes vitesses superficielles J_g en air 112

Figure 50 Evolution de la taille moyenne des bulles en fonction de la concentration en magnésium pour une vitesse superficielle d'alimentation J_a fixée à 0,94 cm/s à différentes vitesses superficielles J_g en air 113
Figure 51 Evolution de la taille des bulles en fonction de la vitesse superficielle en air (cm/s) pour une vitesse superficielle d'alimentation J_a de 0,70 cm/s à différentes concentrations en Ca^{2+} et Na^{+} 114
Figure 52 Evolution de la taille moyenne des bulles en fonction de la hauteur pour un débit de liquide de 1 cm/s et des débits d'air de 0,5 cm/s (graphique du haut) et 1 cm/s (graphique du bas) 116
Figure 53 Répulsion de l'ion de l'interface vers la solution par la présence d'une charge image de même taille et même polarité. Ici ε désigne la permittivité relative (ou la constante diélectrique) de l'eau = 78,3 et de l'air =1 (d'après Jungwirth et Tobias, 2006) 117
Figure 54 Schématisation des différentes combinaisons entre cations et anions 120
Figure 55 Représentation schématique de la répartition des cations et des anions à l'interface air - liquide (adapté de Jungwirth et Tobias, 2001) 121
Figure 56 Etat de structuration des dipôles de l'eau à l'interface des solides KI, KCl et NaCl : mise en évidence de l'effet structurant de Na (Hancer et al., 2001) 122
Figure 57 Représentation schématique de la répartition des ions à l'interface air - liquide d'épaisseur δ. A gauche : mélange Ca^{2+} et Cl^{-} ; à droite : mélange Mg^{2+} et Cl^{-} 123
Figure 58 Déstabilisation des couches de dipôles à l'interface air/eau dans les solutions de $CaCl_2$ et $MgCl_2$ 123
Figure 59 Différentes structures de mousses (a/ mousses instables; b/ mousses stables, c/ mousses dans colonne large) 127
Figure 60 Schéma simplifié du pilote industriel DECALCO 1 134
Figure 61 Mise en évidence des faibles récupérations en sulfates lors de la flottation en présence de floculant (coagulant) 137
Figure 62 Mise en évidence de la non-sélectivité de la flottation en présence de floculant (coagulant) 137
Figure 63 Schéma simplifié du pilote industriel DECALCO 2 138
Figure 64 Influence de la vitesse superficielle d'alimentation sur la taille moyenne des bulles dans la zone de collection (gauche) et sur la récupération des sulfates dans les mousses (droite) 145
Figure 65 Influence de la vitesse superficielle d'alimentation sur la récupération des carbonates dans les stériles (gauche) et sur la sélectivité de la flottation (droite) 145
Figure 66 Influence de la vitesse superficielle en gaz sur le diamètre moyen des bulles (gauche) et sur la sélectivité de la flottation (droite) 147
Figure 67 Influence de la vitesse superficielle en gaz sur les récupérations en carbonates dans les stériles (gauche) et en sulfates dans les mousses (droite) 147
Figure 68 Rendement en eau dans les mousses en fonction du diamètre moyen des bulles (gauche) et rendement en carbonates dans les stériles en fonction du rendement en eau dans les mousses (droite) 148
Figure 69 Influence du rapport J_a / J_g sur le rendement en sulfates dans les mousses (gauche) et sur le rendement en carbonates dans les stériles (droite) 150
Figure 70 Influence du rapport J_a/J_g sur la sélectivité de la séparation 151
Figure 71 Schématisation des deux positions possibles pour l'introduction de l'oléate de sodium 152

Figure 72 Influence de la concentration en oléate de sodium dans la colonne de flottation sur le rendement en carbonates dans les stériles (gauche) et sur la sélectivité de la flottation (droite) *153*
Figure 73 Influence de la concentration en oléate dans la solution mère sur la récupération en sulfates *154*
Figure 74 Mise en évidence de l'importance du débit d'oléate sur la récupération des sulfates *155*
Figure 75 Influence de la température de l'oléate de sodium sur la sélectivité de la séparation *156*
Figure 76 Influence de la hauteur de la colonne sur la sélectivité de la séparation *157*
Figure 77 Schéma simplifié de la colonne de flottation D305 du pilote DECALCO 2 ..... *160*
Figure 78 Influence de la température de l'oléate de sodium dans la cuve d'alimentation sur les rendements en sulfates dans les mousses (haut) et en carbonates dans les stériles (bas) pour un débit d'alimentation de 3 m^3/h *162*
Figure 79 Influence de la température de l'oléate de sodium dans la cuve d'alimentation sur les rendements en sulfates dans les mousses (haut) et en carbonates dans les stériles (bas) pour un débit d'alimentation de 2 m^3/h *163*
Figure 80 Schéma de la colonne de carbonatation à l'échelle 1/680 ème *165*
Figure 81 Influence du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse dans la colonne de carbonatation sur la sélectivité de la colonne de flottation *170*
Figure 82 Influence du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse dans la colonne de carbonatation sur la récupération des carbonates dans les stériles *171*
Figure 83 Influence du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse dans la colonne de carbonatation sur la récupération des sulfates dans les mousses *171*
Figure 84 Récupération des carbonates dans les mousses en fonction de la récupération de l'eau dans les mousses du pilote DECALCO 2 : mise en évidence de l'entraînement mécanique des fines particules de carbonates *173*
Figure 85 Spectre infra-rouge en réflexion diffuse des gâteaux de filtration de l'essai DECALCO du 19/7/10 à 17h15 ..... *175*
Figure 86 Spectre infra-rouge (entre 800 et 940cm^{-1}) en réflexion diffuse des gâteaux de filtration des entrées et sorties de la colonne de carbonatation pour différents temps de séjour. *176*
Figure 87 Schéma du robinet mobile utilisé pour les prélèvements réalisés le long de la colonne de flottation *178*
Figure 88 Evolution des concentrations en sulfates, carbonates et chlorures en fonction de la hauteur (essai du 16 septembre 2011) *179*
Figure 89 Evolution des concentrations en sulfates, carbonates et chlorures en fonction de la hauteur (essai du 21 octobre 2011) *180*
Figure 90 Schéma d'une colonne de flottation: 1 - colonne, 2 – générateur de bulles, 3 – distribution de l'alimentation, 4 – déchargement des mousses, 5 - mousses. H_m: hauteur de mousses; J_b: vitesse superficielle d'eau de lavage; J_l: vitesse superficielle de la phase liquide; J_g: vitesse superficielle de gaz. *184*
Figure 91 Influence de la vitesse superficielle en gaz J_g sur la récupération dans la zone de collection pour une colonne de 76,2 mm de diamètre. *187*

Figure 92 Schéma des transferts dans la zone de collection et connections aux zones externes. H_c est la hauteur de la zone de collection, d_c est le diamètre de la colonne, Q(x) est le flux de particules des mousses vers la suspension (Filippov et al., 2000b) *193*
Figure 93 Comparaison entre les données expérimentales et le profil de concentration obtenu avec le modèle *196*
Figure 94 Influence des vitesses superficielle d'alimentation et d'air sur les récupérations en calcite et en gypse dans les mousses (à gauche, J_l = 1 cm/s ; à droite, J_g = 1 cm/s) *198*
Figure 95 Influence des vitesses superficielles d'alimentation et d'air sur les sélectivités obtenues par le modèle (à gauche : J_l = 1 cm/s ; à droite : J_g = 1 cm/s) *198*
Figure 96 Influence de la hauteur de la colonne sur la sélectivité de la séparation obtenue par le modèle *199*
Figure 97 Schéma de la colonne de flottation de 3,5m de diamètre *200*
Figure 98 Schéma d'une des 2 colonnes de flottation en parallèle de 2,2m de diamètre (Le flux d'alimentation est divisé par 2) *201*
Figure 99 Schéma des 2 colonnes de flottation de 3m de diamètre en série *202*

Introduction

Le procédé de fabrication du carbonate de sodium (Na_2CO_3) par voie chimique (procédé Solvay ou procédé à l'ammoniac) inventé en 1863 par Ernest Solvay utilise des matières premières bon marché et disponibles localement : le chlorure de sodium (NaCl) et le calcaire ($CaCO_3$). La réaction globale [1] de ce procédé correspond à la réaction suivante :

$$2\ NaCl + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaCl_2 \qquad [1]$$

Cependant, cette réaction n'est pas possible telle quelle. Le génie de l'inventeur a été d'utiliser de l'ammoniac (NH_3) comme catalyseur de la réaction et de permettre sa régénération et son recyclage dans le procédé.

La production d'une tonne de carbonate de sodium consomme environ 1,6 t de NaCl, 1,2 t de $CaCO_3$ et moins de 1,5 kg de NH_3.

Cette technique génère des effluents gazeux (CO_2, NH_3,…) et des saumures résiduaires (SR) constituées d'une phase liquide contenant des chlorures (chlorures de calcium et de sodium), des sulfates, des hydroxydes… et d'une phase solide principalement composée de carbonates, de sulfates, de chaux, d' hydroxydes, de silicates….

- **Production mondiale de carbonate de calcium**

Le carbonate de sodium est un produit très largement utilisé dans l'industrie lourde (pyrométallurgie, verrerie, pharmacie, détergence…). Sa consommation annuelle mondiale estimée à 51,3 millions de tonnes (Mt) en 2011 est soutenue par une double production, minière (gisements de minerai naturel de trona) à hauteur de 26 % et chimique à hauteur de 74 %. La croissance annuelle du marché avoisine les 2 %. La Chine, premier producteur mondial depuis 2003, en produit 23 Mt, les Etats-Unis 10,7 Mt, l'Union Européenne 8,7 Mt, la Russie 2,6 Mt et le reste du monde 6,3 Mt. De plus, le bicarbonate de sodium, produit dérivé du carbonate de sodium, est largement utilisé dans de nombreux domaines tels que l'alimentation humaine et animale, la pharmacie, le traitement des fumées…
Devant la demande croissante dans certains pays à fort développement tels que la Chine et l'Inde, de nouvelles usines ont été ouvertes dans des conditions environnementales à ce jour peu satisfaisantes.

- **Les saumures résiduaires**

Le procédé de production du carbonate de sodium, qui sera décrit ultérieurement, met en évidence, qu'au niveau de la boucle de récupération de NH_3 par distillation, l'optimisation de la régénération de NH_3 pour minorer les pertes (estimées en moyenne à < 1,5 kg de NH_3/t

Na_2CO_3 produit) nécessite l'utilisation d'un excès de chaux et génère des saumures résiduaires alcalines. Celles-ci représentent des tonnages importants (environ 10 t dont 0,2 t de solides par tonne de carbonate de sodium produit). A l'heure actuelle, ces saumures résiduaires sont:

- soit rejetées dans leur intégralité (liquides et solides) dans le milieu naturel (mer, fleuves) ;
- soit envoyées dans des bassins de décantation encore appelés « digues » ou après décantation des solides, les liquides sont rejetés dans le milieu naturel. L'évolution très lente des solides dans les digues induit une pression durable sur l'environnement (dont les ressources en eau de subsurface) difficilement contrôlable et dépendante des aléas climatiques.

Mais outre la perte de chaux et l'émission de CO_2 correspondante, donc globalement de calcaire, le pH alcalin imposé aux saumures a des effets connexes. Il induit des évolutions chimiques rédhibitoires dans les dépôts de solides empêchant le lavage des sels : dissolution de l'aluminium résiduel de la chaux, recombinaison pour donner des composés alcalins d'aluminium fixateurs d'eau (comme l'hydrocalumite), formation d'hydroxychlorure de calcium rétenteur d'eau CaOHCl ; x H_2O limitant le lessivage des sels en isolant une partie du système constituant le remplissage des bassins de décantation. D'autre part, l'analyse de l'évolution minéralogique des dépôts solides après clarification des saumures résiduaires a démontré que l'aluminium libre et réactif dans les milieux alcalins joue un rôle majeur dans le blocage des processus de carbonatation. **Jusqu'à présent, ces saumures résiduaires (liquide et solide) n'ont jamais été valorisées industriellement.**

Cependant, les déchets solides alcalins commencent à faire l'objet de recherches relatives à leur neutralisation et en particulier par carbonatation. Les mécanismes à l'origine de la carbonatation sont encore mal identifiés et un effort d'analyse est nécessaire pour appréhender la complexité des phénomènes mis en jeu et optimiser les processus de carbonatation. La carbonatation proprement dite est un phénomène très simple, mais dans les saumures résiduaires elle est compliquée par des caractéristiques spécifiques qu'il faut identifier et mesurer avant toute tentative de modélisation.

La réglementation relative aux saumures résiduaires de la soudière de Dombasle sur Meurthe s'applique au travers de différents arrêtés énoncés ci-dessous :

- les bassins de décantation sont soumis à la rubrique 2760-2 des **I**nstallations **C**lassées pour la **P**rotection de l'**E**nvironnement (ICPE) sous l'intitulé (Installations de stockage

de déchets autres que celles mentionnées à la rubrique 2720 et celles relevant des dispositions de l'article L541-30-1 du code de l'environnement, Installations de stockage de déchets non dangereux) ;

- les rejets liquides sont réglementés par l'arrêté du 2 février 1998 (relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation). Les teneurs en azote total et en matières en suspension sont réglementées par cet arrêté ;
- les rejets de chlorures sont réglementés par des arrêtés spécifiques qui limitent les quantités rejetées en fonction du débit des rivières (la Meurthe et la Moselle).

De plus, l'arrêté du 31 janvier 2008 modifié (relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions et de transfert de polluants et de déchets) fait obligation à l'usine de Dombasle de déclarer tous les composés qui dépassent un certain seuil fixé dans cet arrêté. En conséquence, il sera important de vérifier qu'après carbonatation, les flux de certains métaux ayant des critères de dangerosité contenus dans les saumures qui seront rejetées dans le milieu naturel n'augmenteront pas.

- **Historique des études**

Dans un premier temps, la société Solvay a souhaité identifier les produits existants dans les anciennes digues et tenter de comprendre les raisons de leur formation. Pour cela, une digue de la soudière de Dombasle sur Meurthe dont l'exploitation a cessé depuis plus de 50 ans a permis de réaliser de multiples prélèvements de solides et l'analyse des phases minérales présentes. Cette étude, financée par l'ADEME, a fourni des résultats clés sur la carbonatation naturelle des résidus incitant la société à poursuivre les études.

Dans un deuxième temps, le projet « DECALCO » (**DEC**hets **AL**calins par passivation au $\mathbf{CO_2}$) a vu le jour. Réalisé en partenariat avec le LEM de Nancy et le BRGM d'Orléans dans le cadre d'un programme ANR (**A**gence **N**ationale pour la **R**echerche), ce projet consistait à réaliser la carbonatation des saumures résiduaires issues de la soudière de Dombasle sur Meurthe de manière à stabiliser chimiquement et mécaniquement les solides contenus dans les SR pour envisager leur valorisation. Les résultats obtenus ont montré que :

- les composés basiques présents dans les SR étaient transformés au cours de la carbonatation et qu'ainsi, la formation de composés indésirables était évitée ;

- les solides récupérés après carbonatation et décantation étaient constitués d'un mélange majoritairement composé de carbonate de calcium ($CaCO_3$) à 65 % et de sulfate de calcium ($CaSO_4$) à 25 %. Ces solides contenaient beaucoup d'eau empêchant leur manipulation ce qui est rédhibitoire lorsqu'une valorisation est envisagée. De plus, ces solides contenaient également beaucoup de chlorures d'imprégnation.

Il est donc apparu clairement que des études complémentaires devaient être entreprises et qu'elles devraient d'abord viser à séparer les solides de la phase liquide contenant les chlorures. Ensuite, il faudrait réaliser la séparation du carbonate de calcium du sulfate de calcium et obtenir des solides facilement manipulables et exempts de chlorures.

Au cours de ces études, la société Solvay a initié une thèse dans le but de valoriser les résidus solides en faisant appel aux compétences du LEM de Nancy dans le domaine de la flottation. L'objectif envisagé pour cette thèse est alors de réaliser la séparation du carbonate de calcium du sulfate de calcium. En théorie, cette séparation est difficilement envisageable car les différentes caractéristiques de ces deux produits sont trop proches. Malgré tout, des essais ont été réalisés au LEM de Nancy sur une colonne expérimentale de laboratoire et contre toute attente, les résultats obtenus étaient encourageants. Le présent mémoire a pour objectif de montre qu'une séparation satisfaisante est possible.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux a conduit la société Solvay à construire une installation pilote (DECALCO 1) dont une représentation schématique est donnée ci-dessous. Elle est composée :

- d'une colonne de carbonatation capable de carbonater en continu 10 m^3/h de SR ;
- d'un décanteur lamellaire permettant d'obtenir une concentration en solide d'environ 20 % de manière à minimiser les volumes à traiter par flottation ;
- d'une colonne de flottation, appelée dans la suite de ce document « colonne d305 » (en rapport à son diamètre), d'une capacité de 3 à 4 m^3/h capable de séparer les carbonates des sulfates en vue de leurs valorisations respectives ;
- d'un filtre presse pour permettre le lavage des solides et obtenir un produit de siccité suffisante pour le rendre facilement manipulable.

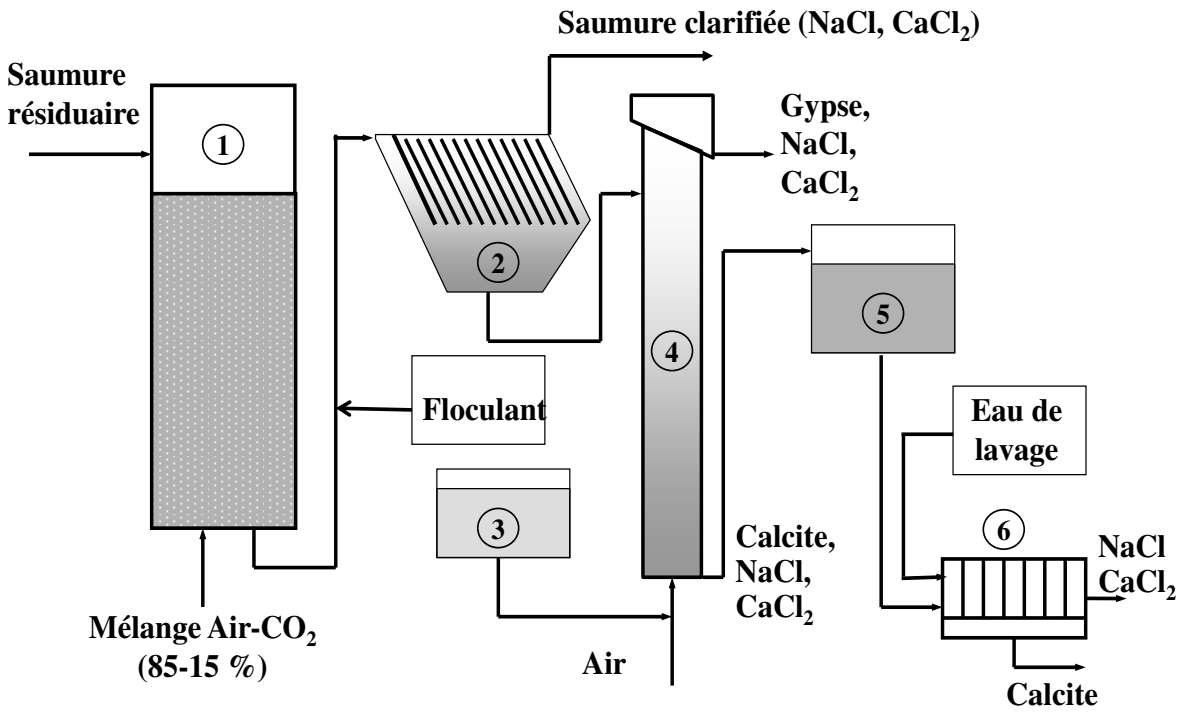


Figure 1 Schéma simplifié de l'installation pilote DECALCO

La flottation des solutions concentrées en solide n'a pas conduit à une séparation satisfaisante des carbonates des sulfates à cause de l'utilisation d'un floculant lors de la décantation. Le pilote a donc été modifié de manière à réaliser la flottation directement après la carbonatation (DECALCO 2).

- **La démarche**

Sans rien changer au procédé de fabrication, qui demeure très efficace en rendement, la démarche proposée s'attache à la carbonatation des saumures résiduaires. Le traitement des saumures avec du CO_2 issu du procédé (Phase 1) doit, par la précipitation de carbonates de calcium, diminuer le pH et éviter les évolutions chimiques ultérieures. La séparation (Phase 2) des solides résultant de la Phase 1 doit conduire à deux solides valorisables ($CaCO_3$ et $CaSO_4,2H_2O$)

Le caractère innovant de la démarche est de présenter une action volontariste permettant de proposer à court terme un procédé industriel fondé sur la réutilisation d'une partie du CO_2 issu de l'unité de production du carbonate de sodium qui est actuellement rejeté à l'atmosphère. Cela peut mener à terme à la diminution, voire à la disparition des dépôts induits par la

décantation des SR en cas de valorisation des carbonates et des sulfates de calcium comme ressources secondaires.

Les enjeux sont mondiaux et concernent notamment la diminution des pressions environnementales comme la réduction des émissions de CO_2 et la réduction de l'alcalinité des fluides relâchés dans le milieu naturel.

Ainsi, la carbonatation forcée des saumures dès leur sortie des colonnes de distillation de l'ammoniac se trouve justifiée car la baisse de pH induite se traduit par la diminution de solubilité de l'aluminium.

Le projet a pour objectifs de préciser, d'une part, les conditions optimales (T°C, P(CO_2),…) de carbonatation des effluents salins, d'autre part de définir un programme de gestion des résidus compatibles avec les contraintes environnementales imposées par la réglementation.

- **Les objectifs de la thèse**

Ainsi, la thèse s'attachera à démontrer que le procédé Solvay peut être amélioré dans le cadre d'un développement durable qui s'appuie sur le concept de l'écologie industrielle avec, comme objectif :

- la diminution des pressions environnementales ;
- la production de matières premières valorisables. Celle-ci sera d'autant plus envisageable si une séparation gypse/carbonate est possible ;
- une meilleure gestion des saumures résiduaires avec la disparition à terme des émissions alcalines dans le milieu naturel et la diminution voire la disparition à terme des bassins de décantation (ou digues) ;
- une réduction des émissions globales de CO_2.

Chapitre 1

CARBONATATION EN PHASE LIQUIDE : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le dioxyde de carbone (CO_2) est l'un des composants les plus abondants de l'atmosphère de la terre après l'azote, l'oxygène et l'argon, lorsque la vapeur d'eau n'est pas considérée. La quantité de CO_2 dans l'atmosphère a augmenté sensiblement et rapidement au cours des dernières années pour atteindre 384 ppm en 2007, avec un taux de croissance annuel moyen de près de 2 ppm depuis 2000. Le CO_2 doit être considéré comme le plus important gaz à effet de serre, car il représente le plus grand volume et est le gaz à effet de serre ayant la plus forte croissance connu aujourd'hui (Sipilä *et al.*, 2008).

L'augmentation de la quantité de CO_2 est due à l'augmentation des activités industrielles et agricoles. Selon Huijgen, (2007), les émissions de CO_2 dues aux activités humaines sont principalement causées par l'utilisation de combustibles fossiles pour la fourniture d'énergie (GIEC, 2005). Les conséquences possibles de ces émissions à effet de serre se diversifient. De nombreuses études (Lackner *et al.*, 1995;. Huijgen, 2007; Schütz *et al.*, 2011;. Gerdemann *et al.*, 2003;. Huntzinger *et al.*, 2009;. Koukouzas *et al.*, 2009;. Soong *et al.*, 2006) ont montré que l'élévation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère provoque le changement climatique comprenant par exemple le réchauffement climatique, les inondations, la fonte des calottes glaciaires et des glaciers, une élévation du niveau de la mer, principalement en raison de la dilatation thermique de l'eau de mer, et une augmentation des phénomènes météorologiques extrêmes (GIEC, 2001).

Afin d'éviter les conséquences potentiellement dévastatrices du réchauffement planétaire et du changement climatique, les émissions de CO_2 dans l'atmosphère par les activités humaines doivent être considérablement réduites (Huesemann, 2006). Il y a plusieurs façons / technologies pour obtenir cette réduction. A l'heure actuelle, les études sont axées sur (i) la capture et le stockage géologique du CO_2 dans des cavités souterraines, pour produire une séquestration naturelle par carbonatation minérale, (ii) la séquestration par carbonatation de déchets industriels alcalins, et (iii) la carbonatation des saumures.

La possibilité d'appliquer la carbonatation minérale pour la réduction des émissions de CO_2 a été mise en avant par Seifritz en 1990 (Huijgen, 2007). Les premières études sur ce concept ont été réalisées à Los Alamos National Laboratory (LANL) à partir de 1995 (Lackner *et al.*, 1995). Depuis 1995, la séquestration minérale du CO_2 a été étudiée avec un intérêt croissant dans le monde entier, ce qui se traduit par l'augmentation importante des publications scientifiques sur ce sujet au cours des dernières années (Huijgen, 2007).

Parmi les éléments qui peuvent potentiellement être carbonatés, Ca et Mg représentent les meilleures solutions en raison de leur présence abondante et la stabilité des carbonates formés.

Les deux types de matières premières qui contiennent ces éléments en quantité importante sont les minerais (Ca/Mg-silicates) et les résidus industriels (Huijgen, 2007). Les résultats de différentes expériences menées illustrent le potentiel de ces méthodes pour la réduction des émissions de CO_2. D'après un examen de la littérature, nous pouvons voir que différentes méthodes ont été proposées pour la séquestration minérale de CO_2. La plupart d'entre elles sont une combinaison d'un pré-traitement et d'un processus de carbonatation. Le but de ce chapitre est de donner une revue des publications scientifiques sur les diverses méthodes connues de réduction des émissions de CO_2 et l'influence du magnésium sur la croissance de la calcite.

1 La carbonatation

1.1 Définition

À l'échelle mondiale, la carbonatation peut être définie comme une réaction entre le dioxyde de carbone (CO_2) et des roches silicatées contenant du magnésium et du calcium conduisant à la formation de minéraux carbonatés géologiquement stables et respectueuses de l'environnement (calcite et magnésite), permettant le stockage du CO_2 dans une forme stable, inerte et solide (www.greenfacts.org). D'autres matériaux tels que les déchets industriels alcalins peuvent également être utilisés pour la capture du CO_2. Selon Prigiobbe *et al.*, (2008), la carbonatation solide-gaz des résidus de traitement des fumées est une technologie de « capture et stockage du CO_2 », où des matériaux hautement réactifs contenant du Mg ou Ca adsorbent le CO_2 et forment des carbonates de Mg ou Ca stables.

1.2 Les différentes approches de la carbonatation

Le processus de carbonatation consiste en la création de conditions d'ionisation par voie sèche ou par voie humide du dioxyde de carbone et des composés naturels ou synthétiques portant Ca et/ou Mg pour former des carbonates stables. Le procédé est fortement exothermique et la réaction est contrôlée par la diffusion. Le gaz diffuse dans la matière solide résultant en un front grandissant de matière carbonatée entourant une zone intérieure de matériau non-carbonaté. Pendant le processus de carbonatation, le pH diminue graduellement de trois unités. Ce pH diminue en fonction de la vitesse de dissolution de $Ca(OH)_2$ et la vitesse de consommation des ions hydroxyles (OH^-) (Fernandez Bertos *et al.*, (2004).

1.3 Méthodes de carbonatation

Il existe 2 façons basiques de procéder à la carbonatation minérale (Huijgen et Comans, 2003) :

- méthode directe (une étape), dans laquelle le minéral subit la carbonatation,
- méthode indirecte (deux étapes), dans laquelle les minéraux réactifs sont pré-extraits de la matrice minérale (première étape), et subissent par la suite la réaction avec le CO_2 (deuxième étape).

Dans les deux cas, les étapes de prétraitement peuvent être utilisées pour accélérer les réactions du CO_2. Cependant, la carbonatation des silicates ou des déchets industriels alcalins en absence ou en présence d'eau (vapeur ou liquide) révèle de profondes différences.

1.3.1 Carbonatation directe

La carbonatation directe est la méthode la plus simple pour la carbonatation minérale et l'approche principale est qu'une matière première appropriée, par exemple la serpentine ou un résidu solide riche en Ca/Mg est carbonaté en une seule étape (Sipilä *et al.*, 2008).
La réaction de ce procédé peut être illustrée de la façon suivante :

$$CaO + CO_2 \xrightarrow{\text{-}\quad\text{-}} CaCO_3 \qquad \Delta H\ (35\ °C)\ \ -65{,}47\ kJ/mol \qquad [2]$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O \qquad \Delta H\ (45\ °C)\ \ -112{,}48\ kJ/mol \qquad [3]$$

1.3.1.1 Carbonatation directe gaz-solide

Dans la carbonatation par voie sèche, les matériaux de carbonatation (silicates de Ca/Mg ; déchets alcalins) sont directement mis en contact avec du CO_2 gazeux dans des conditions de température et de pression définies. L'une des techniques de carbonatation importante en voie sèche est la carbonatation sur lit fluidisé circulant (Bursi, 1998, Ayrinhac, 2005). Le lit fluidisé circulant est un système dans lequel l'air, introduit à travers une grille de distribution à la base du foyer, circule du bas vers le haut à travers une couche de particules avec une vitesse telle que celles-ci flottent dans le gaz. Ce mélange de gaz et de particules est soumis à un brassage intense. Le comportement de cette masse, où les particules sont en mouvement les unes contre les autres, est comparable à celui d'une colonne à bulles, d'où le nom du lit fluidisé. Malheureusement, les vitesses de réaction d'un tel procédé sont trop lentes et le processus souffre de limitations thermodynamiques. Les études autour de cette alternative ont

pour la plupart été abandonnées (Zevenhoven et Kavaliauskaite 2004 et Sipilä *et al.*, 2008). Une précédente revue (Huijgen et Comans, 2003) a conclu que la carbonatation directe solide-gaz n'était pas un procédé industriellement viable.

1.3.1.2 Carbonatation directe en voie humide

Pour ce procédé, l'extraction de métaux à partir de la matière première et la réaction proprement dite avec le dioxyde de carbone dissous a lieu dans un même réacteur pour former des carbonates. A ce jour, la carbonatation directe minérale en voie humide, c'est-à-dire la carbonatation réalisée en une seule étape dans une solution aqueuse, semble être l'alternative la plus prometteuse de captage du CO_2 (Huijgen et Comans, 2007 ; Lackner, 2003). Les hauts rendements de carbonatation et des vitesses acceptables ont été atteints, mais le processus est (encore) trop coûteux pour être appliqué à une plus grande échelle (Huijgen et Comans, 2005).

1.3.2 Carbonatation indirecte

Si le procédé de carbonatation minérale est divisé en plusieurs étapes, il est alors classé comme carbonatation indirecte. En d'autres termes, la carbonatation indirecte signifie que le composant réactif (habituellement Mg ou Ca) est d'abord extrait à partir de la matière première (sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde) en une seule étape et ensuite, dans une autre étape, on le fait réagir avec du dioxyde de carbone pour former les carbonates souhaités (Sipilä *et al.*, 2008). A partir de ce constat, Zevenhoven *et al.*, (2004 et 2006) et Sipilä *et al.*, (2008) ont suggéré pour la serpentine que le processus de carbonatation solide-gaz indirect devrait être divisé en trois étapes ; (i) la production de MgO (Eq.3) dans un réacteur suivie par (ii) l'hydratation de MgO (Eq.4) et (iii) la carbonatation (Eq.5) à des pressions élevées selon les réactions suivantes :

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow 3MgO + 2SiO_2 + 2H_2O \quad [4]$$

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 \quad [5]$$

$$Mg(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow MgCO_3 + H_2O \quad [6]$$

Cependant, le procédé en trois étapes est encore trop lent pour la mise en œuvre à grande échelle, comme des tests préliminaires effectués à l'Université de technologie d'Helsinki (TKK), en Finlande, jusqu'à une pression maximale de 45 bar (Zevenhoven *et al.*, 2006 et Sipilä *et al.*, 2008) l'ont démontré.

Les principales réactions qui conduisent à la carbonatation indirecte des matières comportant Ca et Mg sont les suivantes :

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \quad [7]$$

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^- \quad [8]$$

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2O,CO_{2\,(aq)} \quad [9]$$

$$H_2O,CO_{2\,(aq)} + OH^- \longrightarrow HCO_3^- + H_2O \quad [10]$$

$$HCO_3^- + OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad [11]$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3 \quad [12]$$

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg^{2+} + 2\,OH^- \quad [13]$$

$$Mg^{2+} + HCO_3^- \longrightarrow MgCO_3 + H^+ \quad [14]$$

Il existe d'autres techniques utilisées pour le captage du CO_2, incluant :

- **Diffusion de CO_2 gazeux :** le montage expérimental consiste en un réacteur à pression atmosphérique à double paroi en pyrex d'une capacité de 2,2L thermostaté et muni d'un agitateur vertical. La précipitation est effectuée en faisant barboter un mélange gazeux CO_2-N_2 à un débit de 7,5 L/min dans une suspension de chaux à 120 g/L. L'homogénéisation du système est atteinte à des vitesses d'agitation de 800 tours par minute. La température est maintenue à 45°C. Des sondes de pH et de conductivité sont également introduites dans le réacteur (Domingo *et al.*, 2006).
- **Carbonatation avec du CO_2 sec** : sous l'effet de la pression, les échantillons solides sont déshydratés par l'écoulement du gaz sec, causant l'appauvrissement en eau dans la réaction de carbonatation (Fernández Bertos *et al.*, 2004.).
- **Ajout de CO_2 compressé** : le montage expérimental consiste en un cylindre de 3 cm de diamètre en acier inoxydable résistant aux hautes pressions et de 25 ml de capacité. Une seringue est utilisée pour compresser et transmettre le CO_2 dans l'autoclave à des pressions comprises entre 50 et 200 bar. Le réacteur est immergé dans un bain d'eau (Haake) maintenu à la température désirée (soit 25 ou 45 °C). La réaction est opérée en discontinu avec un contact des réactifs à l'interface gaz-liquide et le mélange est homogénéisé par agitation magnétique (Domingo *et al.*, 2006).
- **Carbonatation dans des systèmes statiques et dynamiques à basse pression** : la chaleur libérée par la réaction vaporise une partie de l'eau présente à l'intérieur du solide. Dans le système dynamique, le débit constant de CO_2 contribue à éliminer cette vapeur d'eau, tandis que dans le système statique, la vapeur d'eau est emprisonnée et

peut saturer l'atmosphère de CO_2 (Bukowski at Berger, 1979 at Fernandez Bertos *et al.*, 2004).

- **Carbonatation sous vide** : cela est réalisé à des pressions proches du vide, en présence d'un déshydratant. Ces conditions réduisent la résistance au transport de l'eau depuis le solide en carbonatation jusqu'au déshydratant en raison de l'espace libre moyen entre chaque molécule de vapeur d'eau. Cette méthode permet l'obtention de carbonatations plus complètes (Venhuis et Reardon 2001, Fernández Bertos *et al.*, 2004).

Pour une meilleure carbonatation, le CO_2 doit avoir une bonne réactivité et une bonne diffusivité. Les paramètres prédominants dans le mécanisme de carbonatation sont liés à l'accessibilité du dioxyde de carbone (physiquement) et à la quantité de carbonate (chimiquement) (Thiery, 2005). La vitesse de migration du dioxyde de carbone est beaucoup plus faible dans l'eau que dans l'air, parce que le coefficient de diffusion du CO_2 dans la phase aqueuse est 10 000 fois plus faible que dans la phase gazeuse (Chaussadent, dans Rozière 1997, 2007).

1.4 Les principaux facteurs affectant la carbonatation

Au cours du processus de carbonatation, les différents facteurs qui régissent la carbonatation peuvent changer selon les conditions de fonctionnement ou en fonction des caractéristiques physico-chimiques de la matière première (minéraux naturels ou déchets industriels). Fernandez *et al.*, (2004) ont classé les influences de différentes propriétés physiques et chimiques sur la carbonatation.

- **Composition du solide :** les matériaux doivent être de nature inorganique et contenir des sels de calcium, de magnésium, des silicates. Ils peuvent être hydrauliques, pouzzolaniques, contenir de la chaux ou d'autres minéraux de calcium ou de métaux lourds réagissant au CO_2 (Fernandez *et al.*, 2004).
- **Matières organiques et anions :** la carbonatation est affectée par leurs présences dans le solide (Lange *et al.,* 1996 et Fernandez *et al.*, 2004).
- **Taille :** des poudres plus fines montrent généralement un taux plus élevé de carbonatation à des teneurs plus élevées en eau, car il y a plus de surfaces réagissant avec le CO_2. Néanmoins, les différences dans le taux de carbonatation entre les fractions granulométriques distinctes de la même matière première sont en général

dues à leurs différences de composition. Les fractions les plus fines carbonatent mieux parce qu'ils sont plus riches en CaO (Johnson *et al.*, 2003 Fernandez *et al.*, 2004).

- **Rapport Ca/Si :** plus le rapport est grand, meilleure est la carbonatation (Hills *et al.,* 1999 et Fernandez *et al.,* 2004).
- **Surface :** plus elle est grande, plus la réaction de carbonatation est poussée (Fernandez *et al.,* 2004).
- **Porosité :** une faible porosité empêche la diffusion du CO_2 entre les particules (Johnson, 2000;. Hills et Pollard, 1997 et Fernandez *et al.*, 2004) et est souvent liée à de hauts degrés de compactage.
- **pH :** un milieu alcalin au niveau du solide conduit les hydroxydes métalliques à former des carbonates en présence de CO_2.
- **Surface spécifique :** les matériaux à faibles surfaces ont besoin de moins d'eau pour une carbonatation optimale (Johannesson et Utgenannt, 1959 et Fernandez *et al.,* 2004).
- **Perméabilité au CO_2 :** cela impacte la diffusion du CO_2 à l'intérieur de la matière et la solubilité des phases. Les matières avec une haute teneur en eau libre ont une résistance plus faible et une plus grande perméabilité. Lorsque la perméabilité du matériau au gaz est élevé, la pénétration du CO_2 est améliorée facilitant ainsi la carbonatation (Fernandez *et al.*, 2004).
- **Pression partielle en CO_2 :** plus la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse est élevée, plus grande est la vitesse de carbonatation (Sorochkin *et al.,* 1975 et Fernandez *et al.,* (2004).
- **Humidité relative :** la vitesse de carbonatation est plus grande à des humidités relatives comprises en 50 et 70 % et diminue à des humidités relatives plus grandes ou plus faibles (Walton *et al.,* 1997; Fattuhi, *et al.,*1988, *Fernandez et al.,* 2004).
- **Teneur en eau libre :** l'eau est nécessaire à la réaction, mais un excès d'eau limite la vitesse de carbonatation. Des matières à forte teneur en eau libre initiale ont une perméabilité accrue au gaz, laissant plus de CO_2 entrer dans le solide. Cependant, comme les pores sont remplis d'eau, la pénétration du CO_2 est bloquée car la vitesse de diffusion du CO_2 est réduite (Fernandez *et al.*, 2004).
- **Température :** l'absorption du CO_2 augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 60°C (à pression atmosphérique) (Liu *et al.*, 2001 et Fernandez *et al.*, 2004).

Des températures plus élevées réduisent la solubilité du CO_2 dans l'eau, ce qui diminue le taux de carbonatation. Cependant, étant donné que la réaction de carbonatation est exothermique, la chaleur de réaction favorise la formation de formes métastables de $CaCO_3$ (Fernandez *et al.*, 2004).

- **Rapport solide/liquide :** le pH est grandement affecté par les variations du rapport solide/liquide du fait de la quantité d'ions OH^- libérée dans le milieu par les composés alcalins du matériau (Back *et al.,* 2008).
- **Vitesse d'agitation :** l'augmentation de la vitesse d'agitation améliore la dissolution du CO_2 du fait de la diminution de la taille des bulles mélangées à la phase aqueuse, résultant en l'augmentation de la surface spécifique des bulles (Back *et al.,* 2008).

2 Nature et sélection de matières premières appropriées à la séquestration du CO_2

Les 3 principales matières premières utilisées pour le captage de CO_2 par carbonatation sont les minéraux de silicates, les déchets industriels alcalins et les saumures. La sélection de la matière première solide appropriée pour la séquestration du CO_2 est effectuée en deux étapes : d'abord, les éléments qui peuvent potentiellement être carbonatés sont sélectionnés et, ensuite, les minéraux qui les contiennent. A la fois les métaux alcalins (par exemple Na et K) et les alcalino-terreux (par exemple Ca et Mg) ainsi qu'un certain nombre d'autres métaux (par exemple Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn) peuvent potentiellement être carbonatés. Cependant, la plupart de ces éléments sont soit trop rares ou trop précieux pour être utilisés comme matière première pour la carbonatation minérale. En outre, les métaux alcalins sont inappropriés, car les (bi)carbonates alcalins sont trop solubles pour la séquestration du CO_2 à long terme (lors de leur dissolution, le CO_2 retournerait alors dans l'atmosphère). Des métaux alcalino-terreux, le calcium et le magnésium sont de loin les plus répandus dans la nature, et sont choisis comme les éléments les plus aptes à être carbonatés à des fins de séquestration du CO_2 (Huijgen, 2007).

2.1 Séquestration du CO_2 par carbonatation minérale

La carbonatation minérale est un processus de séquestration du CO_2 dont le but est l'imitation du processus naturel, il peut être réalisé par voie *in-situ* ou *ex-situ*. Au cours du captage *in-situ*, le CO_2 est injecté directement dans les formations géologiques contenant des oxydes de Ca et/ou Mg. Ces cavités peuvent être des aquifères salins ou des puits de pétrole en activité

ou épuisés, alors que le captage du CO_2 *ex-situ* est réalisé après extraction de minéraux contenant des oxydes de Ca et/ou Mg.

La possibilité d'appliquer la carbonatation minérale pour la réduction des émissions de CO_2 a été mise en avant par Seifritz (1990), [Huijgen, (2007)]. Les premières études sur ce concept ont été réalisées à Los Alamos National Laboratory (LANL) à partir de 1995 (Lackner *et al.*, 1995). Tous les minéraux de calcium et de magnésium ne fournissent pas l'alcalinité nécessaire à la réaction avec de l'acide. L'alcalinité provient généralement des (hydr)oxydes ou des silicates. La plupart des minéraux utilisés dans la séquestration minérale du CO_2 sont des silicates de calcium et/ou de magnésium.

Le basalte est riche en calcium, trouvable partout, mais il est difficile d'extraire les composés réactifs de la matrice minérale (Lackner, 2002). La principale réaction impliquée dans la séquestration minérale du CO_2 est la suivante :

$$(Ca, Mg)_xSi_yO_{x+2y+z}H_{2z} + xCO_2 \longrightarrow x(Ca,Mg)CO_3 + ySiO_2 + zH_2O \quad [15]$$

Le tableau suivant montre la composition de certaines roches et de minéraux purs et leur capacité potentielle de séquestration du CO_2

Tableau 1 Composition de certaines roches et de minéraux purs et leur capacité potentielle de séquestration du CO_2 (Wu *et al.*, 2000, Lackner, 2001)

Rock Mineral	MgO, wt%	CaO, wt%	R_{CO2}, kg/kg
Serpentine	~40	~0	~2.3
Serpentine [$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$]	*48.6*		*1.9*
Dunite	49.5	0.3	1.8
Olivine [Mg_2SiO_4]	*57*		*1.6*
Wollastonite	0.8	43.7	2.9
Wollastonite [$CaSiO_3$]		*48.3*	*2.6*
Talc	34.7	0.0	2.6
Talc [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$]	*31.9*		*2.9*
Basalt	6.2	9.4	7.1

R_{CO2} = mass ratio of rock to CO_2 required for CO_2 sequestration

Ces réactions sont toujours exothermiques, mais dans une moindre mesure que la carbonatation des oxydes purs (Lackner *et al.*, 1995). Il existe un certain nombre de substances minérales hautement réactives capables de piéger le CO_2, telles que :

Wollastonite : $CaSiO_3 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + SiO_2$ [16]

Anorthite : $CaAl_2Si_2O_8 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2SiO_2 + Al_2O_3$ [17]

Serpentine : $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3CO_2 \longrightarrow 3MgCO_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$ [18]

Olivine : $Mg_2SiO_4 + 2CO_2 \longrightarrow 2MgCO_3 + SiO_2$ [19]

Talc : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CO_2 \longrightarrow 3MgCO_3 + 4SiO_2 + H_2O$ [20]

Les silicates de calcium tendent à être plus réactifs vis-à-vis de la carbonatation que les silicates de magnésium (Huijgen et Comans, 2003; Lackner *et al.,* 1997) bien que la capacité de dépôt est illimité au vue de l'abondance relative des silicates de magnésium (Lackner *et al.,* 1995).

Huijgen et Comans (2006) ont réalisé des études sur le captage du CO_2 par carbonatation de la wollastonite dans un autoclave afin d'étudier l'influence de différentes paramètres sur le processus de carbonatation: temps : 5-60 min, T: 25-225°C; P_{CO2}: 1-40 bar, taille des particules: <38-7000 µm, L/S: 1-10 kg/kg et la vitesse d'agitation: 100 - 2000 tours/min. Les résultats montrent que la carbonatation aqueuse de la wollastonite se produit en deux étapes, le lessivage de Ca et la précipitation de $CaCO_3$.

2.2 Séquestration du CO_2 par carbonatation de déchets industriels alcalins

L'utilisation de minéraux naturels implique le coût de leur extraction. C'est l'inverse dans le cas de la carbonatation de déchets industriels alcalins. Un aspect supplémentaire en faveur de l'utilisation de déchets est que la carbonatation minérale y est plus rapide que celle de ressources minérales naturelles. Il s'agit également d'un moyen d'utilisation économique des déchets.

Pour le captage du CO_2, des déchets alcalins inorganiques devraient être utilisés, contenant CaO et MgO dans le but de réagir avec le CO_2 (Huijgen et Comans, 2005). Dans le cas de l'utilisation de suspension de cendres pour le captage de CO_2, les recherches ont confirmé la présence de phases subissant la carbonatation telles que: silicates de calcium hydratés (CSH), ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12},26H_2O$), des silicates de calcium. Les produits de carbonatation sont principalement composés de calcium (calcite), de calcium et de magnésium (dolomie) et de façon sporadique de carbonate de potassium. Le CO_2 réagit avec l'excès de composés de calcium actifs, qui ne sont liés ni à des silicates ni à des sulfates. Dans la plupart des cas, il s'agit de la carbonatation de la portlandite des suites de l'hydratation de CaO. Les déchets qui peuvent être utilisés pour la séquestration du CO_2 par carbonatation minérale sont entre autres: cendres volantes, cendres des chaudières à lit fluidisé, lait de haut

fourneau, les déchets de ciment, déchets de béton et déchets d'amiante (Uliasz-Bocheñczyk *et al.*, 2007.).

2.3 Séquestration du CO_2 par carbonatation de saumure

La saumure est une solution saline considérée comme déchets lors de l'extraction de pétrole ou de gaz naturel et en tant que telle, elle peut être trouvée stockée en grandes quantités dans des réservoirs de stockage hors-sol. La grande quantité et la concentration relativement élevée de métaux capables de former des carbonates (essentiellement de Ca et Mg) fournit une option de carbonatation pour le stockage du CO_2. Toutefois, malgré le fait que la saumure peut former des carbonates, une opération à l'échelle industrielle est actuellement limitée par la cinétique de réaction lente. L'augmentation du pH de la saumure accélère le processus de carbonatation, mais des incertitudes concernant les paramètres (composition de la saumure, température, pression et pH) nécessitent des études approfondies (Sipilä *et al.*, 2008).

3 Influence des chlorures

Les solutions sont majoritairement constituées de $CaCl_2$ ce qui entraine l'augmentation du ratio Ca/CO_3 et augmente l'adsorption du calcium à la surface des calcites (Han et al., 2006). Un mélange $CaCl_2$ + NaCl, de force ionique élevée, a été étudié à température ambiante et sous haute pression (25°C, 100Pa) et a montré que la vitesse de précipitation des carbonates augmente lorsque la force ionique augmente (Zuddas and Mucci, 1998). L'augmentation de de la concentration de CO_3^{2-} et l'interaction des ions en solution avec la surface du minéral dans le mécanisme de précipitation de la calcite peuvent expliquer ce phénomène. Les ions chlorures peuvent s'adsorber à la surface des particules ce qui conduit à la suppression du potentiel électrocinétique par coordination des ions calcium au niveau de la double couche électrique. La coagulation des particules pourrait résulter de ce phénomène. La croissance des grains de carbonate pourrait être ralentie par l'adsorption d'anions en surface des grains ce qui favoriserait l'agrégation des particules par des complexes types flocs (Yang *et al.*, 2010). La formation de fines particules avec une surface spécifique élevée et un volume de pore élevé est ainsi favorisée.

4 Influence du magnésium sur la séquestration du CO_2

L'addition de Mg inhibe la croissance de la calcite par des changements thermodynamiques liés à l'incorporation de Mg^{2+} dans le réseau de la calcite. Du fait que Mg^{2+} est un peu plus petit que Ca^{2+}, son incorporation provoque une déformation du réseau, et donc une diminution

de l'enthalpie de précipitation de la calcite. Pour cette raison, la calcite contenant Mg a une plus grande solubilité que la calcite pure, de sorte que la sursaturation effective de la solution est diminuée lors de l'addition de Mg (De Yoreo et Vekilov, 2003;. Davis *et al.*, 2004;. Dove *et al.*, 2004, Wasylenki *et al.*, 2005). En présence de Mg^{2+}, des cristaux de calcite avec une nucléation et une croissance orientées ont été signalés et il a été établi que les ions Mg^{2+} influent considérablement la nature des phases et la morphologie des carbonates de calcium formés (Raz *et al.*, 2000, Alzenberg, 2003 et Zhu *et al.*, 2006).

Dans leurs expériences, Fernandez-Diaz *et al.*, (1996) et Falini *et al.*, (1998) forment de la calcite cristallisée, de l'aragonite et de la calcite magnésienne contenant jusqu'à 15 % en moles de magnésium par diffusion des ions calcium et carbonate. Les cristaux de calcite magnésienne obtenus à partir de ces expériences ont été décrits comme ayant des compositions compartimentés. Ils présentent des morphologies différentes allant d'agrégats sphériques à des cristaux uniques en fonction de la teneur en magnésium et de la sursaturation au niveau du point de la colonne où se produit la nucléation.

Selon Falini *et al.*, (1998), en l'absence d'ions magnésium, la calcite se développe comme rhomboèdres {10,4}, tandis qu'en sa présence, la calcite varie progressivement de monocristaux avec des faces rhomboédrique à des formes d'haltère, puis jusqu'à des agrégats sphériques contenant jusqu'à 15 % en moles de magnésium. Le magnésium a été considéré comme responsable du polymorphisme des carbonates de calcium. En fait, le magnésium qui donne lieu à des vibrations thermiques élevées, déstabilise la calcite inhibant sa croissance d'une manière telle que la cristallisation de l'aragonite à partir de solution aqueuse devient prépondérante à partir d'un rapport molaire de magnésium/calcium supérieur à 4. Cependant, il a été montré que la sélectivité calcite/aragonite peut être contrôlée en l'absence de magnésium et que la nature du micro-environnement où se produit la nucléation est important dans la détermination de la précipitation de la calcite ou de l'aragonite. Bien que le magnésium ne semble pas essentiel pour contrôler le polymorphisme des carbonates de calcium, sa présence dans la solution provoque des modifications considérables dans la morphologie.

À des ratios plus élevés Mg^{2+}/Ca^{2+}, seule la précipitation de l'aragonite est observée (Moller *et al.*, 1975 Falini *et al.*, 1994). L'effet inhibiteur du magnésium sur la cristallisation de calcite est évident, malgré l'existence de la magnésite ($MgCO_3$) qui est un isomorphe de la calcite (Falini *et al.*, 1994). Les rhomboèdres de la calcite croissent en l'absence d'additifs et à des concentrations basses en magnésium. En augmentant la concentration en magnésium, les

cristaux de calcite apparaissent sous forme de prismes, allongés dans la direction de l'axe C et coiffés d'extrémité en forme de rhomboèdres. La morphologie du cristal de calcite révèle une faible corrélation entre la teneur en magnésium dans la solution et la longueur apparente dans la direction de l'axe C (Falini *et al.*, 1994). Falini *et al.*, (1994) ont constaté que les ions de magnésium en solution provoquent le développement de la face {011}, qui devient plus grand en augmentant le rapport molaire Mg^{2+}/Ca^{2+}.

Selon Reddy et Wang (1980), à 10^{-3}M les ions magnésium réduisent considérablement le taux de cristallisation de la calcite ; à $l0^{-5}$M cela n'avait presque aucun effet. A moins de 2.10^{-4}M l'ion magnésium forme une monocouche sur la surface de croissance de la calcite. Cette monocouche inhibe la cristallisation de la calcite, mais ne conduit pas à la formation de quantités significatives d'un carbonate mixte de magnésium et de calcium sur la surface du grain. L'inhibition est probablement due à l'adsorption d'ions magnésium dans les sites de croissance sur la surface du grain.

De nombreuses études, utilisant des tests de croissance ensemencés, ont montré que le taux de croissance de la calcite peut être inhibée par la présence de l'ion Mg^{2+} (Chen *et al.*, 2006 ;. Akin et Lagerwerff, 1965 ; Dawe et Zhang, 1997 ; House et Howson, 1988). La présence d'ions Mg^{2+} à des rapports Mg/Ca compris entre 0,1 et 0,5 entraîne une réduction de 50 % de la croissance de calcite (Zhang et Dawe, 2000 ; House et Howson, 1988). Selon Chen *et al.*, (2006), l'augmentation de la teneur en Mg^{2+} de 0 à 600 ppm :

- inhibe la cinétique de formation de $CaCO_3$ et diminue la quantité de précipité formé dans la solution,
- augmente fortement le temps d'induction de la précipitation,
- diminue le rapport vatérite/calcite,
- modifie la morphologie de la vatérite,
- augmente le pourcentage de calcite déformée par rapport au cristal de calcite parfait.

L'explication la plus courante pour cette réduction du taux de croissance de la calcite en présence de Mg est que la solubilité de la calcite est augmentée lorsque les ions Mg^{2+} sont incorporés dans le cristal de calcite, déduisant ainsi que l'incorporation de Mg^{2+} résulte en la déformation du réseau conduisant à une plus grande solubilité de la phase (Akin et Lagerwerff, 1965 ; Chave *et al.*, 1962 ;. Berner, 1975 ; Reddy et Wang, 1980 et Chen *et al.*, 2006). Un autre mécanisme pour l'inhibition de la croissance de la calcite par Mg^{2+} a été proposé par Folk (1974), qui suggère que les ions Mg^{2+} ont inhibé la croissance des cristaux de la calcite en raison de l'accumulation de déformations du réseau provoqués par

l'intégration des ions Mg^{2+}, et l'empoisonnement sélectif de la croissance des cristaux perpendiculairement à l'axe C provoque des changements dans la morphologie des grains de calcite. Dans le modèle de Folk, la croissance cristalline latérale (perpendiculaire à l'axe-c) est empêchée par la distorsion de la matrice de calcite autour de l'ion Mg^{2+} plus petit.

Compton et Brown (1994) et Chen *et al.*, (2006) ont proposé deux modèles pour l'adsorption du cation Mg^{2+} sur la calcite. Dans le premier modèle, l'inhibiteur (ions Mg^{2+}) peut être adsorbé sur un site du réseau et empêcher le transfert d'unités de $CaCO_3$. Dans le second, l'adsorption générale de l'inhibiteur (ion Mg^{2+}) sur la surface du cristal peut se produire. L'inhibiteur adsorbé (ions Mg^{2+}) entre en compétition avec l'adsorption des ions Ca^{2+} ou CO_3^{2-}. Cela réduirait la quantité de ceux-ci sur la surface et donc ralentirait le taux de croissance.

Les surfaces d'un cristal cubique sont classées en F (flat), S (stepped) et K (kinked). Les surfaces K ont le plus haut taux de croissance, puis les surfaces S, et enfin les surfaces F. Normalement, les surfaces K et S sont absentes de l'équilibre entre les différentes morphologies (Zhang et Dawe, 2000 ; Hartman, 1973 et Chen *et al.*, 2006.).

Mg^{2+} favorise l'adsorption sur les surfaces K du cristal de calcite. Plus la densité en Mg^{2+} est élevée, moins le taux de croissance aux surfaces K permet de développer de nouvelles surfaces cristallines sur les surfaces originales du grain de calcite. De nouvelles faces ont commencé à apparaître sur les bords rhomboédriques des cristaux de calcite quand Mg^{2+} était présent dans le réseau cristallin de la calcite (Zhang et Dawe, 2000). Paquette *et al.*, (1996) ont observé des changements morphologiques similaires en raison de la présence de Mg^{2+}. Les images présentées dans l'article de Paquette ont montré la phase initiale du développement de nouvelles surfaces dans les coins et les bords des grains de calcite (Chen *et al.*, 2006). Selon Paquette et Reeder (1995) et Chen *et al.*, (2006), il y a des types de surfaces géométriquement différentes sur les surfaces d'origine des grains de calcite. Mg^{2+} a une affinité plus élevée pour certains de ces sites et son adsorption ou peut-être la déshydratation au cours de son incorporation ralentit préférentiellement la croissance dans des directions spécifiques, par exemple en direction des bords et des coins. Du fait de l'inhibition par Mg^{2+}, de nouvelles faces du cristal seront développées et les cristaux sont déformés (Zhang et Dawe, 2000). La distribution de Mg^{2+} sur les surfaces de la calcite n'est pas uniforme car il peut y avoir des densités de Mg^{2+} différentes entre les surfaces nouvellement développés et les surfaces d'origine des grains de calcite (Zhang *et al.*, 1999, et Chen *et al* , 2006).

Selon Davis *et al.*, (2004) Folk a observé que les hauts rapports Mg/Ca provoquent généralement un allongement de la calcite selon l'axe C, ce qui conduit à des grains aciculaires ou fibreux. Inversement, des solutions à faible rapport Mg/Ca donnent des formes plus familières de la calcite (rhomboédrique et équidimensionnel). Folk a proposé que Mg^{2+} altérait la morphologie de la calcite par l'empoisonnement sélectif des faces de croissance des cristaux dans la direction de l'axe C à la suite de la déformation du réseau par l'accumulation de Mg^{2+} dans celles-ci.

Lahann (1978) a contesté la validité du modèle de Folk par des arguments liée à la cristallographie et a proposé à la place que les habitus de la calcite étaient modifiées par l'adsorption sélective de Mg^{2+} sur les faces présentant des charges de surface différentielles. Ce mécanisme construit sur le modèle de Lippmann d'inhibition de la croissance, suggère que Mg^{2+} empoisonne la croissance de la calcite du fait d'un besoin plus grand d'énergie pour la déshydratation du petit ion Mg^{2+} (Lippmann, 1973). Une grande part de l'inhibition par Mg est soupçonnée d'être due à l'incorporation déséquilibrée de Mg dans les cristaux de calcite en croissance, ce qui les amène à être beaucoup plus solubles que la calcite pure (Berner, 1974)

La croissance pourrait se produire par monocouche (Astilleros *et al.*, 2010). Les observations ont montré que seule la première couche de croissance élémentaire avançant sur les surfaces originales de la calcite poussait normalement, montrant des caractéristiques pratiquement identiques à la croissance de la calcite pure. Cependant, les monocouches suivantes se comportent différemment. Ainsi, dès que l'une de ces monocouches atteint les zones de la surface qui ont incorporé Mg, dont la composition peut donc être écrite comme $Mg_xCa_{1-x}CO_3$, la vitesse à laquelle cette étape avance diminue de manière significative. En outre, la singularité créée devient progressivement plus rugueuse. Une relation claire entre l'effet inhibiteur du Mg et sa concentration dans la solution aqueuse existe.

5 Capacité de captage du CO_2 par diverses matières premières

Théoriquement la serpentine devrait capter environ une demi-tonne de CO_2 par tonne de magnésium, l'olivine (forstérite) jusqu'à 2/3 de tonne de CO_2 (Audibert 2003, Rapport final BRGM/RP-54781-FR, 2006). La valeur maximale de captage du CO_2 pour les cendres est de 10,93g de CO_2 pour 100 g de cendres (Uliasz-Bocheńczyk *et al.*, 2007).

Stolaroff *et al.*, (2005) ont également proposé une méthode de séquestration minérale, où des scories et des déchets de béton sont utilisés. La quantité de CO_2, qui peut être capturée au

moyen du système proposé, a été évaluée à 32 kt de CO_2 par an, et à la suite de la carbonatation minérale 73 kt de $CaCO_3$ seront produites par année.

Théoriquement, la capacité des scories à séquestrer le CO_2 est de 0,25 kg/kg (Huijgen *et al.*, 2004). Le potentiel de séquestration du CO_2 par les scories et les laitiers de haut fourneau aux Etats-Unis a été évalué à 4,6 Mt CO_2 par an (Stolaroff *et al.*, 2005).

La quantité d'oxydes nécessaires pour capter le CO_2 provenant de la combustion de 1 tonne de carbone montre l'avantage de l'oxyde de magnésium avec un résultat de 3,3 tonnes contre 4,7 tonnes d'oxyde de calcium (Lackner *et al.*, 1995 et Koukouzas *et al.*, 2009).

6 Valorisation des effluents du procédé Solvay

Steinhauser (2007) a montré que le procédé Solvay, visant à la production de carbonate de sodium, produisait des effluents solides et liquides. En examinant toutes les sources de déchets du procédé et leur impact environnemental, il a montré que, lors des rejets dans les cours d'eau (rivière, lac, mer), les déchets solides et insolubles ont un impact environnemental beaucoup plus élevé que les solutions salines. Il a montré qu'une production plus propre dans ce domaine peut être obtenue principalement par l'utilisation de matières premières plus propres ou par l'utilisation de technologies évitant la création de déchets (solides) ou permettant l'augmentation du taux de conversion de la matière première (le chlorure de sodium). Toutefois, il conclut que la valorisation des déchets industriels se heurte souvent à des problèmes techniques ou économiques. Pourtant, Kasikowski *et al.* (2004a) ont proposé cinq méthodes pour réduire l'influence négative sur l'environnement des soudières utilisant le procédé Solvay :

- obtention de phosphates de calcium-magnésium par traitement de la suspension obtenue lors de la purification de la saumure brute avec de l'acide ortho-phosphorique (H_3PO_4),
- production de $CaCO_3$ précipité à partir de déchets de la soudière,
- production de gypse et de semi-saumure,
- désulfuration des fumées de la chaudière de l'usine,
- utilisation des saumures résiduaires **claires** (sans solides).

Les tests, réalisés à l'échelle de laboratoire, ont montré une grande efficacité de ces méthodes et les analyses économiques ont montré que seulement quatre des cinq procédés présentés peuvent avoir un effet financier positif sur les soudières. Le procédé d'obtention de phosphates n'est pas économiquement viable.

6.1 Valorisation des saumures résiduaires

6.1.1 Production de gypse

Kasikowski *et al.* (2004b) ont proposé l'utilisation des saumures résiduaires claires dans le but d'obtenir du sulfate de calcium sous la forme de gypse à l'aide des ions de calcium présents dans les saumures résiduaires. Une autre matière première est « la boue », créée pendant le procédé d'évaporation de la saumure dans les salines. Le procédé de précipitation du sulfate de calcium s'appuie sur les ions calcium contenus dans les saumures résiduaires et les ions sulfates contenus dans les purges issues de l'évaporation de la saumure dans les salines (production de NaCl):

$$CaCl_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4{,}2H_2O\downarrow + 2NaCl \qquad [21]$$

Les résultats de l'étude montrent que la production de gypse à partir de ces déchets est possible. Les nouveaux produits respectent les normes nécessaires à la production de gypse pour le bâtiment. L'autre avantage du procédé décrit est l'obtention non seulement du gypse, mais également d'une solution de chlorure de sodium (semi-saumure). Les soudières peuvent également bénéficier de l'introduction de cette technologie (vente de gypse, vente de semi-saumure, diminution des taxes de pollution de l'environnement). Kasikowski *et al.* (2008) ont ensuite déterminé une optimisation des paramètres de fonctionnement de ce procédé et ont réalisé son analyse économique. En appliquant une méthode simple pour l'estimation des coûts environnementaux, les auteurs ont montré que ce procédé peut générer 135 000 € de profit par an pour les soudières de Pologne. L'effet global de la technologie (direct + environnement) est estimé à 363 000 € par an.

6.1.2 Production de carbonate de calcium

Gao *et al.* (2007) ont décrit un procédé permettant d'obtenir du carbonate de calcium sphérique ultrafin à l'aide des ions calcium contenus dans les saumures résiduaires claires. Le procédé de précipitation du carbonate de calcium est basé sur les ions calcium contenus dans les saumures résiduaires et les ions carbonates contenus dans la liqueur mère résiduaire (obtenue après filtration du bicarbonate formé dans les colonnes de carbonatation) :

$$(NH_4)_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NH_4Cl \qquad [22]$$

Les résultats des recherches ont montré que la production de carbonate de calcium sphérique ultrafin basée sur les déchets du procédé Solvay est possible. Les nouveaux produits respectent les normes nécessaires comme produits de charge dans les fabrications de caoutchouc, de peinture et de pigments industriels. Un avantage supplémentaire du procédé

décrit est l'obtention non seulement de précipités sphériques ultrafins de carbonate de calcium, mais également la réduction de la dangerosité des déchets sur l'environnement : les saumures résiduaires et la liqueur mère résiduaire. Les soudières peuvent également bénéficier de l'introduction de cette technologie (vente de carbonate de calcium sphérique ultrafin, diminution des taxes environnementales).

De la même façon, Trypuc et Bialowicz (2011) ont proposé un procédé d'obtention de $CaCO_3$ à partir des saumures résiduaires claires et du liquide post-filtration (identique au liquide utilisé par Gao et al. (2007) cité ci-dessus) d'une soudière utilisant le procédé Solvay. Les réactifs ont été dosés dans un rapport stœchiométrique sans dilution pour différentes concentrations en saumures résiduaires et en liquide post-filtration. Le temps de réaction a varié dans la gamme 2-30 min, la vitesse d'agitation des réactifs a été de 500 tours par minute. Pour les échantillons de $CaCO_3$ obtenus, les capacités d'absorption (à l'eau, à l'huile de paraffine et au dibutyl-phtalate), la distribution de la taille des particules ainsi que les formes cristallines ont été déterminées.

6.1.3 Désulfuration des fumées

Kasikowski *et al.* (2007) ont proposé un concept de technologie qui peut être utile pour abaisser l'influence négative du procédé Solvay sur l'environnement. Il s'agit de la désulfuration des gaz de combustion de la chaudière de l'usine, basée sur leur absorption par les saumures résiduaires claires. L'excès de lait de chaux, qui est ajouté dans le procédé de régénération de l'ammoniac, conduit à une alcalinité des saumures résiduaires. Le pH élevé de ces déchets favorise l'absorption des gaz de combustion acides. Les tests à l'échelle laboratoire ont montré une efficacité d'environ 80 % du procédé de désulfuration. Les échantillons de suspension obtenus sont principalement constitués de $CaCO_3$. Il est proposé d'utiliser la phase solide obtenue comme réactif de désulfuration dans la technologie de combustion en lit fluidisé (FBC). Basée sur le prix des matières premières, les coûts de production, et les prix moyens du produit de vente, l'analyse économique de l'innovation a été réalisée. Les bénéfices provenant de l'emploi de cette technologie proviennent principalement de la réduction des taxes environnementales. L'analyse de sensibilité des coûts a montré que l'application du procédé de désulfuration entraîne une réduction du coût de production du carbonate de sodium représentant 150 000 € par an (hors amortissement) en Pologne, et 11 700 € par an (hors amortissements) en Suède.

Alamdari *et al.* (2014) se sont intéressés à la cinétique de précipitation de $CaCO_3$ par absorption du CO_2 des gaz de combustion dans les saumures résiduaires claires du procédé Solvay en minimisant les différences entre les prédictions du modèle et les données expérimentales à l'aide d'un algorithme génétique. Un bilan de population couplé à un bilan de masse a été utilisé pour modéliser la précipitation de $CaCO_3$. Ces équations ont été résolues en utilisant la méthode numérique de Crank-Nicolson. Il a été montré que les impuretés présentes dans les déchets et la concentration en CO_2 dans les gaz de combustion de synthèse avaient une forte influence dans les mécanismes de nucléation, de croissance et d'agglomération des précipités de $CaCO_3$. Les impuretés augmentent l'agglomération mais réduisent les vitesses de nucléation et de croissance des grains.

7 Flottation différentielle de minéraux calciques

Tous les procédés de valorisation décrits précédemment n'ont pas permis d'application industrielle, car les produits obtenus n'ont jamais trouvé de débouchés industriels rentables. En outre, aucune recherche n'a cherché à valoriser l'intégralité des SR. Afin de valoriser les sulfates et les carbonates présents dans les SR, il a été décidé de procéder à une séparation des phases par flottation après carbonatation. Le premier objectif de la thèse est alors de prouver qu'une séparation gypse/carbonate dans une colonne de flottation est faisable. Cependant, d'un point de vue phénoménologique, la séparation de deux minéraux calciques par flottation peut apparaître comme un défi à relever. En effet, si la séparation entre des minéraux de type sel (phosphate, carbonate, sulfate) et des minéraux de type silicate et oxyde par flottation peut être relativement facilement réalisée, la séparation des minéraux de type sel entre eux est extrêmement complexe. La séparation sélective de ces minéraux par flottation ne peut pas être réalisée, car ils ont la même flottabilité avec le même type de collecteur. Le problème de la même flottabilité est lié à la similarité de leur composition chimique et du caractère de leur dissolution dans une suspension aqueuse. Ce problème est accentué par des propriétés physicochimiques presque identiques telles que la structure cristallochimique, la charge de surface et finalement les mêmes propriétés d'adsorption (Hanna et Somasundaran, 1976).

Ce comportement est particulièrement similaire si l'oléate de sodium est utilisé comme agent pour hydrophobiser la surface (collecteur) de la calcite et du gypse. En effet la fixation de l'ion oléate sur ces minéraux est déterminée par la formation des sels insolubles avec le Ca^{2+} ($Ca(Ol)_2$) sur la surface (oléate de calcium) aux pH acides et neutres ou par la formation de complexes CaOHOl aux pH plus basiques (Antti et Forssberg, 1989). La solubilité assez

importante de la calcite et du gypse (pK = 8,4 et 4,6 respectivement) conditionne la présence de Ca^{2+} dans la double couche électrique et détermine l'adsorption des collecteurs anioniques (acides carboxiliques, sulfonates, sulfosuccinates…) et l'impossibilité d'une séparation sélective entre les minéraux calciques sans des traitements spécifiques complémentaires dans des systèmes des minéraux purs (Hanna et Somasundaran, 1976, Miller et Misra, 1984) ou à partir d'un minerai (Filippov *et al.*, 2002, Sis et Chander, 2003, Filippov et Filippova, 2006, Butuk *et al.*, 2008).

Par exemple, la séparation de l'apatite et de la calcite avec l'oléate de sodium ne peut être réalisée que si l'acide ortophosphorique à raison de 0,2-1 kg/t de minerai est utilisé pour déprimer la flottabilité de l'apatite (Sis et Chander, 2003). La séparation de la dolomite et de l'apatite est obtenue si un déprimant de la dolomite, cette fois-ci, est utilisé tel que l'acide citrique ou la carboxymethylcellulose (Zheng et Smith, 1997). Il faut utiliser des moyens plus conséquents pour différencier la flottabilité de la calcite ($CaCO_3$) et de la shéelite ($CaWO_4$). En effet, l'oléate de sodium conduit à une flottation collective de deux minéraux calciques. Un traitement plus poussé du produit flotté est ensuite effectué dans une pulpe épaisse (60 % solide) en présence de 2 à 5 % de métasilicate de sodium à la température allant de 85 à 90 °C pour désorber les molécules de l'oléate de la surface de la calcite en l'hydrophilisant avec la formation de silicates de calcium hydratés (Filippov, 1993).

La séparation sélective d'autres minéraux calciques comme CaF_2, carbonates (magnesite $MgCO_3$) ou des sulfates (barite $BaSO_4$) avec l'oléate de sodium seul est négativement évaluée dans la littérature. La même conclusion est portée si d'autres réactifs carboxyliques sont utilisés pour la flottation.

Il y a très peu de résultats dans la littérature concernant la flottation du gypse dans les systèmes minéraux. Cela est lié à une mobilisation rapide du gypse dans les gisements minéraux due à sa solubilité plus élevée par rapport aux carbonates, aux phosphates et même aux autres sulfates (barite, celestine).

Le travail de Bulut *et al.* appartient aux rares publications où la flottation du gypse et d'autres sulfates par l'oléate de sodium et le sulfonate comme collecteur a été étudiée (Bulut *et al.*, 2008). Ce travail montre que le gypse flotte bien avec l'oléate de sodium et qu'on ne peut pas obtenir une séparation entre le célestine ($SrSO_4$) et le gypse. Une sélectivité de séparation entre gypse et célestine est observée avec le sulfonate avec une flottation de la célestine.

Au sein du LEM de Nancy, une étude sur la flottabilité dans de l'eau déminéralisée de différents minéraux calciques par l'oléate de sodium en fonction de sa concentration a été

conduite. La flottation a été effectuée sur les minéraux purs dans une cellule laboratoire de 200 ml de volume. Les minéraux ont été broyés pour atteindre une taille inférieure à 100 µm. L'oléate de sodium a été préparé à partir d'une solution de 10^{-3} mol/L (Filippov *et al.*, 2012). La Figure ci-dessous montre bien qu'il n'y a pas de différence significative de comportement de la calcite et du gypse. Les trois minéraux ont une flottabilité similaire dans l'intervalle de concentration de 10^{-5} à 10^{-4} mol/L.

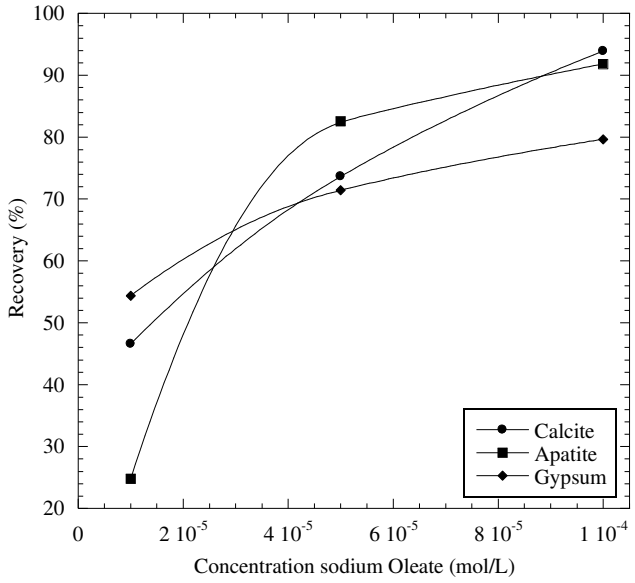


Figure 2 Flottation des minéraux calciques en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8 (Filippov *et al*, 2013a).

De nombreux travaux de recherche montrent que différents matériaux (naturels ou artificiels) peuvent séquestrer le CO_2 par diverses approches de traitement. Parmi ces différentes approches, la carbonatation minérale humide directe semble être la meilleure, mais reste plus chère que la carbonatation indirecte. Les deux approches sont adaptables à des applications industrielles. Le procédé de carbonatation est influencée par différents facteurs tels que la température, la pression de CO_2, la composition des matières premières, le rapport solide/liquide, la vitesse d'agitation... Du point de vue cinétique, les matériaux riches en Mg sont carbonatés plus lentement que les matières riches en Ca.

Le Mg s'incorpore dans le réseau cristallin de la calcite formée et cette incorporation inhibe la croissance de la calcite et favorise plutôt la précipitation de l'aragonite, qui est une forme de carbonate de calcium thermodynamiquement moins stable que la calcite à température ambiante.

Les saumures résiduaires du procédé Solvay ont fait l'objet d'études quant à leur possible valorisation (fabrication de gypse, fabrication de calcite, désulfuration de fumées…), mais en utilisant uniquement la partie liquide de celles-ci. En outre, la valorisation de l'ensemble des saumures (liquide + solide) n'a jamais été étudiée, ni même la carbonatation du liquide.

Enfin, la littérature montre que la séparation de deux minéraux calciques n'est pas chose aisée. En effet, quels que soient ces 2 minéraux calciques, leurs comportements très similaires entraînent une flottabilité quasi-identique. L'utilisation d'un déprimant pour l'un des 2 minéraux semble être une bonne solution à ce problème.

Chapitre 2

OPTIMISATION DES PARAMETRES DE CARBONATATION DES SAUMURES RESIDUAIRES DU PROCEDE SOLVAY

En préalable aux études sur les phénomènes de carbonatation, il semble nécessaire de présenter succinctement le procédé Solvay. Les principales étapes figurent sur le schéma ci-dessous (Figure 3).

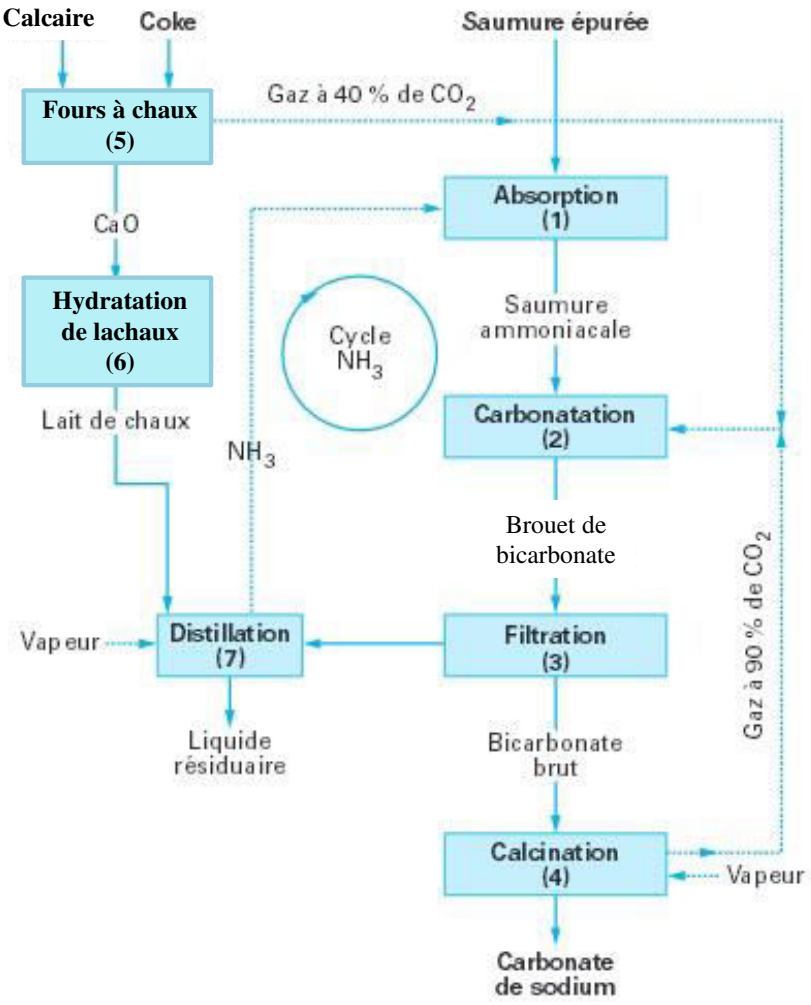


Figure 3 Les étapes du procédé Solvay (d'après Breton, 2002)

Le procédé Solvay (selon Breton, 2002) comporte ainsi sept étapes. Les étapes 1, 2, 3, 4 et 7 peuvent être considérées comme les étapes principales alors que les étapes 5 et 6 seraient plutôt considérées comme des étapes annexes. Les réactions sont détaillées ci-dessous.

1. *La phase d'absorption : préparation d'une saumure ammoniacale*

Après traitement de la saumure extraite des forages, la saumure épurée obtenue est mélangée en soudière à l'ammoniac provenant de la distillation et conduit à la formation de la saumure ammoniacale.

$$NaCl + H_2O + NH_3 \rightarrow Na^+ + OH^- + NH_4^+ + Cl^- \qquad [23]$$

2. *La phase de carbonatation : formation d'un brouet de bicarbonate brut*

La saumure ammoniacale est carbonatée dans les colonnes de carbonatation. Le CO_2 est issu des fours à chaux où le calcaire est calciné à haute température et de la calcination. La réaction chimique entraîne la formation d'un brouet (mélange liquide-solide) contenant du bicarbonate de sodium et du chlorure d'ammonium.

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow (NH_4)HCO_3 \qquad [24]$$

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3 \qquad [25]$$

3. La phase de filtration : récupération d'un bicarbonate de sodium brut lavé

Elle permet de séparer la solution saline du bicarbonate de sodium solide et de réaliser le lavage de celui-ci.

4. La phase de calcination : formation du carbonate de sodium

Sous l'effet de la chaleur, le bicarbonate de sodium est transformé en carbonate de sodium.

$$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \qquad [26]$$

5. La phase de calcination du calcaire : production de CO_2 et de chaux vive

Cette opération est réalisée dans les fours à chaux et fournit le CO_2 nécessaire à la production de bicarbonate de sodium et de la chaux vive.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad [27]$$

6. La phase d'hydratation de la chaux : extinction de la chaux vive à l'eau

Elle permet la production d'un lait de chaux facilement utilisable en distillation.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad [28]$$

7. La phase de distillation : récupération de l'ammoniac

La partie liquide contenant l'ammoniaque est traitée dans la distillation où les sels d'ammonium sont mis en contact avec du lait de chaux. L'ammoniac libéré est ainsi recyclé et réinjecté dans le cycle de fabrication.

$$Ca(OH)_2 + NH_4Cl \rightarrow NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O \qquad [29]$$

Cette dernière réaction, qui permet la régénération de l'ammoniac, conduit à la **production de saumures résiduaires** qui dans le cas de la soudière de Dombasle sur Meurthe sont envoyées dans des bassins de décantation où les solides forment des dépôts qui ne sont pas valorisables actuellement.

Cette technique d'exploitation ne sera probablement plus viable à long terme en raison des contraintes de plus en plus importantes imposées par la réglementation lors de la construction des bassins de décantation.

1 Compréhension des phénomènes de carbonatation

1.1 Matières premières à utiliser

Pour comprendre au mieux les phénomènes qui se déroulent lors de la carbonatation des saumures résiduaires du procédé Solvay, il semble nécessaire de décrire de façon qualitative et quantitative les deux matières premières qui seront utilisées, à savoir les saumures résiduaires et le CO_2 industriel servant à la carbonatation

1.1.1 Saumures résiduaires

La composition des saumures résiduaires est essentiellement variable, car la composition des matières premières du procédé Solvay n'est pas constante. En effet, le calcaire utilisé dans les fours à chaux contient une quantité variable d'impuretés. Ces impuretés sont souvent des carbonates de magnésium et de silicium qui traversent le procédé et se retrouvent dans les saumures résiduaires sous forme de brucite et de silicates de calcium hydratés.

En outre, du fait de la variation de la composition des matières premières, le fonctionnement des usines Solvay est variable dans le temps comme l'est la concentration en sels d'ammonium à l'entrée des distilleurs. Ainsi, la quantité de chaux qui y est utilisée pour régénérer l'ammoniac peut subir des variations importantes.

Par conséquent, il est difficile de donner une composition type des saumures résiduaires. Au mieux, il est possible de donner une composition moyenne de celles-ci lorsque le fonctionnement de la soudière est stabilisé. Ainsi, sur les six échantillons de saumures résiduaires prélevés à Dombasle entre juin 2008 et février 2009, le pH moyen était de 10,51 ± 0,09 et après filtration, les concentrations suivantes ont été observées :

Tableau 1 Concentrations moyennes observées dans les saumures résiduaires à Dombasle entre juin 2008 et février 2009 (6 échantillons)

mg/kg	Phase liquide	Phase solide séchée non lavée
Al	0,82 ± 0,37	3086,29 ± 975,86
As	0,038 ± 0,056	4,15 ± 3,34
Ba	0,57 ± 0,32	16,63 ± 4,61
Cd	0,0017 ± 0,0013	1,42 ± 0,39
Co	0,0071 ± 0,0055	1,58 ± 0,37
Cr	0,015 ± 0,011	14,47 ± 2,44
Cu	0,0091 ± 0,0077	6,73 ± 1,33
Hg	< 0,001	< 0,05
K	916,67 ± 166,56	529,50 ± 93,28
Mg	0,40 ± 0,23	15024 ± 3560
Mn	0,012 ± 0,007	81,71 ± 15,48
Mo	0,061 ± 0,011	0,713 ± 0,078
Ni	0,011 ± 0,012	9,61 ± 1,73
Pb	0,021 ± 0,017	1,31 ± 0,33
Si	0,24 ± 0,14	3145,67 ± 1334,54
Sn	0,020 ± 0,041	0,61 ± 0,51
SO_4	617,67 ± 129,11	152036 ± 25432
Sr	26,34 ± 5,45	333 ± 42
V	0,0083 ± 0,0047	15,33 ± 3,37
Zn	0,049 ± 0,029	100,12 ± 10,90
Ca	36,07 ± 2,91 g/l	325,02 ± 35,54 g/kg
Na	20,1 ± 2,96 g/l	
Cl	92,91 ± 8,08 g/l	68,33 ± 8,76 g/kg
CO_3 (g/kg)		260,25 ± 9,32
OH (g/kg)		82,68 ± 15,67

Tableau 1 montre que, dans la phase liquide, les éléments et groupes d'éléments majoritaires sont les ions chlorures (93 g/l), calcium (36 g/l), sodium (20 g/l), potassium (917 mg/kg) et les sulfates (618 mg/kg).

Après filtration, on observe que dans la phase solide non lavée mais séchée, qui ne représente qu'environ 2 % de la masse totale des saumures résiduaires avant carbonatation, les éléments et groupes d'éléments majoritaires sont différents. En effet, le calcium est l'élément le plus présent avec 325 g/kg, puis les carbonates avec 260 g/kg, les sulfates avec 152 g/kg, les hydroxydes avec 83 g/kg, les chlorures avec 68 g/kg, le magnésium avec 15 g/kg et enfin le silicium avec 3 g/kg. La phase solide est donc majoritairement formée de carbonate et de sulfates de calcium. La concentration importante en ions hydroxydes semble suggérer la présence d'hydroxyde de calcium et de magnésium dans la phase solide. Il est à noter que les ions chlorures proviennent majoritairement de l'eau d'imprégnation des gâteaux de solide après filtration sous pression.

1.1.2 CO_2 industriel

Le CO_2 industriel utilisé lors de la carbonatation des saumures résiduaires est un paramètre important qui conditionne la cinétique de carbonatation, mais aussi la composition finale des saumures résiduaires carbonatées.

1.1.2.1 Différentes sources potentiellement disponibles

Les différentes sources de CO_2 potentiellement disponibles sont visualisées ci-dessous sur le schéma du procédé Solvay (Figure 4).

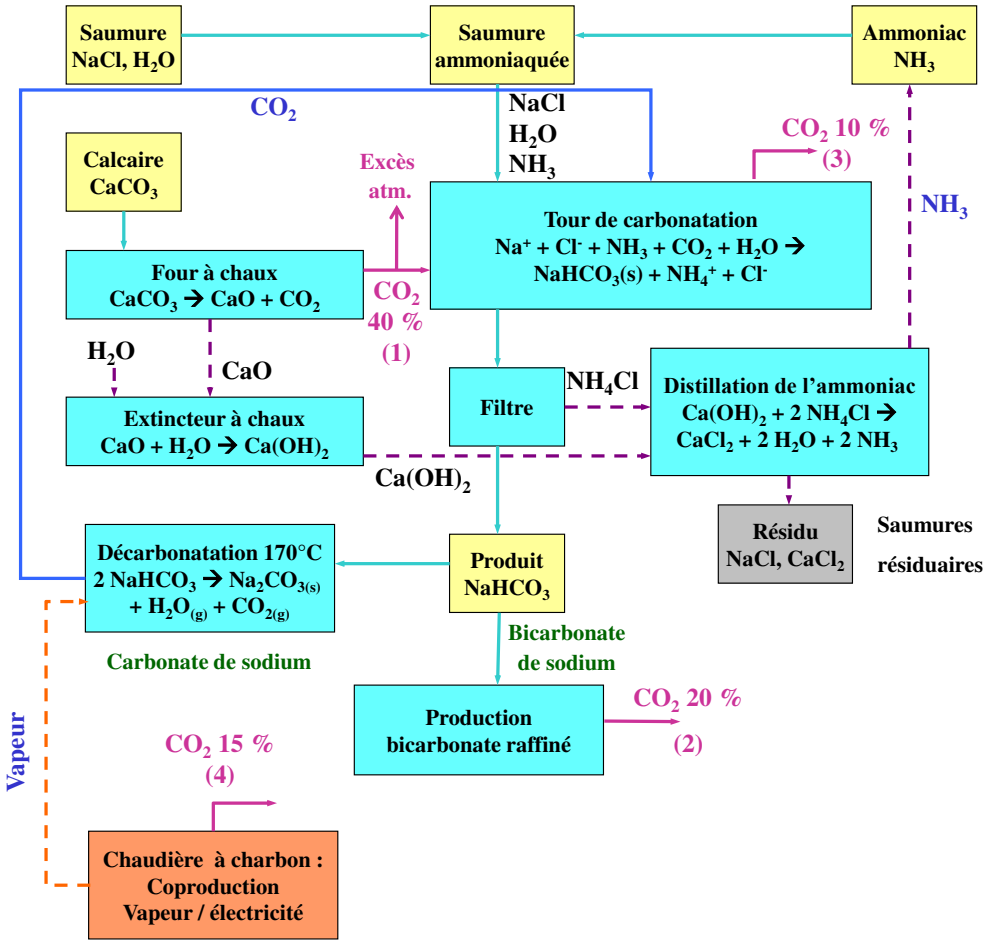


Figure 4 Schéma simplifié du procédé Solvay avec les sources potentielles de CO_2

La Figure 4 montre que 4 sources de CO_2 sont identifiées et sont potentiellement utilisables pour la carbonatation. Il apparait clairement que deux sources de gaz ont des teneurs en CO_2 plus élevées. En effet, les flux gazeux sortant des fours à chaux (1) et le gaz sortant de la fabrication du bicarbonate raffiné (2) contiennent une quantité non-négligeable de CO_2 provenant respectivement de la décarbonatation du calcaire dans les fours à chaux et de l'excès de gaz injecté lors de la fabrication du bicarbonate de sodium.

Une troisième source de CO_2 industriel est également envisageable. Il s'agit du flux gazeux sortant de la tour de carbonatation (3). En effet, le CO_2 y est injecté en excès afin de réaliser la carbonatation la plus complète possible des saumures ammoniacales.

Une quatrième source de CO_2 industriel concerne la production de vapeur nécessaire au procédé Solvay (4) : il s'agit du flux gazeux sortant de la chaudière où a lieu la combustion de charbon servant à la fabrication de vapeur d'eau sous pression. Cette source pourrait très bien convenir en tant que matière première lors de la carbonatation des saumures résiduaires.

1.1.2.2 Teneur en CO_2 des différents gaz utilisables

Comme il est aisé de l'imaginer, ces quatre différentes sources de CO_2 industriel ne présentent pas les mêmes teneurs en CO_2 et n'ont pas les mêmes disponibilités. Ainsi, pour les quatre flux envisagés, nous avons les spécificités suivantes :

- Le gaz provenant des fours à chaux (1) est le plus riche en CO_2. Il contient environ **40 % de CO_2**. Toutefois, il est préférentiellement utilisé pour la fabrication du carbonate et du bicarbonate de sodium. De ce fait, la quantité disponible est faible et insuffisante pour envisager une utilisation pour la carbonatation des SR ;

- Le gaz résiduel provenant de la production de bicarbonate de sodium raffiné (2) contient environ **20 % de CO_2** et sa quantité semble suffisante pour carbonater l'intégralité des saumures résiduaires du procédé ;

- Le gaz sortant de la chaudière contient **15 % de CO_2** (4), est présent en quantité plus que nécessaire pour assurer la carbonatation intégrale des saumures résiduaires mais entraîne plus de frais de compression du fait de sa dilution,

- Enfin le gaz sortant de la soudière (3) (carbonatation de la saumure ammoniacale) ne contient que **10 % de CO_2** et est donc inintéressant d'un point de vue économique du fait du coût de sa compression nécessaire.

Le gaz qui sera utilisé dans une installation industrielle reste à définir. Il dépendra de la spécificité du site. Le procédé Solvay avec son extension DECALCO pourrait être représenté par la Figure 5 ci-dessous.

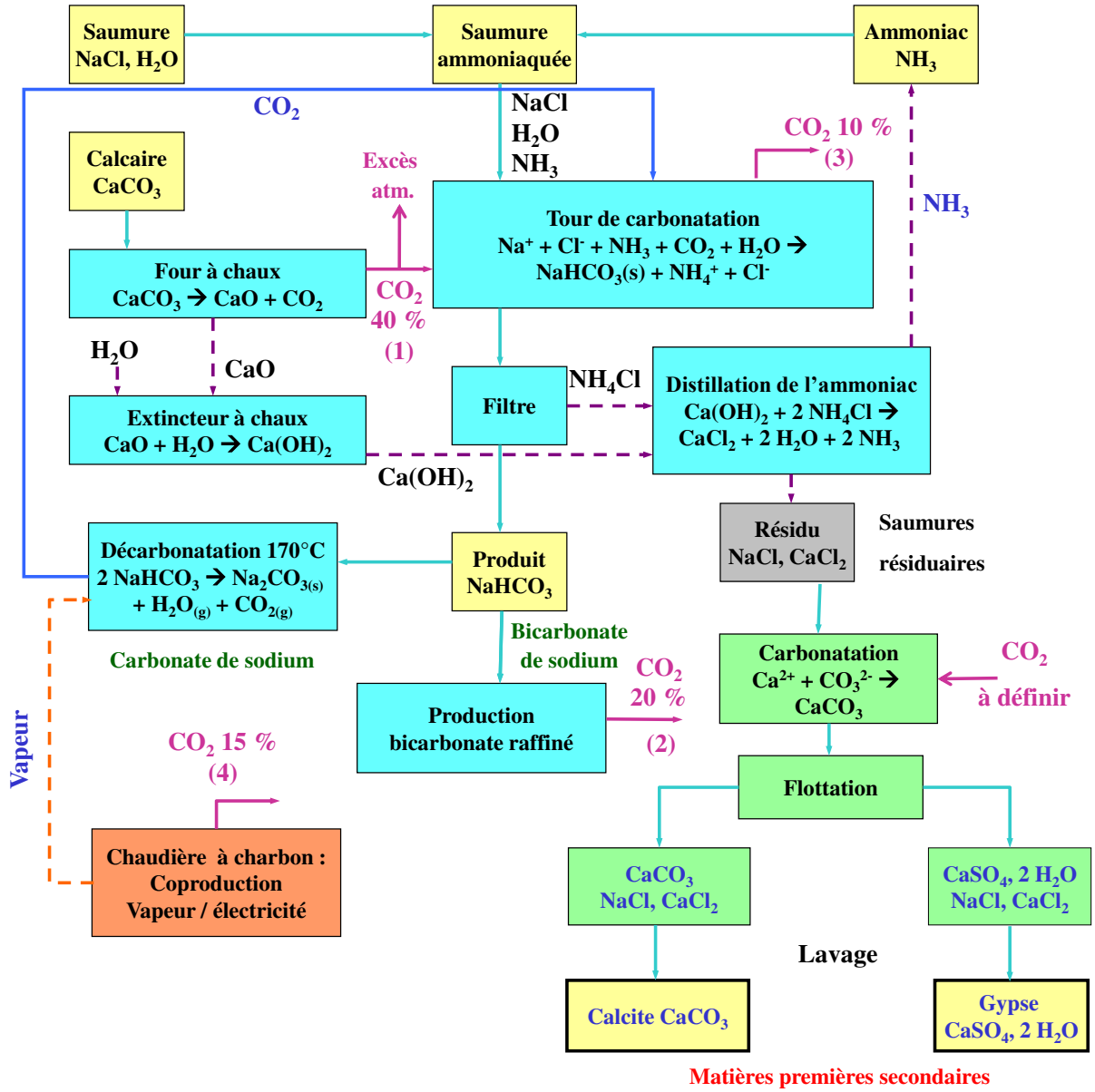


Figure 5 Schéma simplifié du procédé Solvay et de l'extension DECALCO

La majorité des essais a été réalisée avec du gaz synthétique à 15 % de CO_2 qui pourrait simuler le gaz sortant de la chaudière (4) car c'est le gaz qui est présent en plus grande quantité sur le site.

1.2 Méthodes d'analyses

Pour caractériser les évolutions intervenant dans les saumures résiduaires lors de leur carbonatation, de nombreuses méthodes analytiques ont été utilisées. La Figure 6 montre le parcours analytique (appliqué lors de l'étude ANR DECALCO) qu'un échantillon de saumures résiduaires, prélevé en sortie de soudière, peut éventuellement suivre après sa carbonatation dans un réacteur batch. Une description succincte de ces méthodes analytiques

nous permettra de comprendre leur utilisation et les résultats qu'elles nous ont permis d'obtenir.

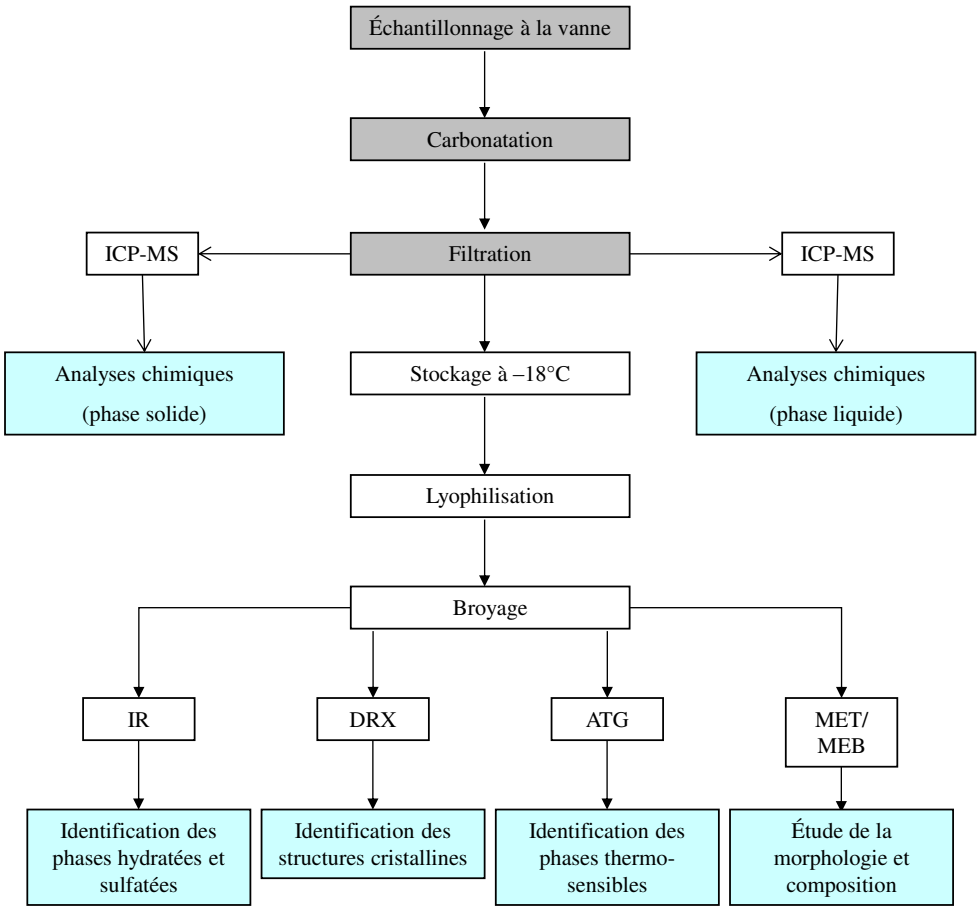


Figure 6 Parcours analytique potentiellement suivi par un échantillon carbonaté en réacteur batch

1.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode physique d'analyse permettant de mettre en évidence la présence de liaisons chimiques caractéristiques des phases minérales présentes dans la phase solide étudiée. Les spectres ont été obtenus en mode réflexion diffuse et enregistrés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER IFS 55 équipé d'un détecteur large bande de type MCT (tellure de mercure et de cadmium) refroidi à 77K et d'un accessoire de réflexion diffuse (Harrick Corporation). Les échantillons sont préparés en mélangeant 50 mg de produit avec 270 mg de KBr (bromure de potassium), soit une dilution d'environ 15 % poids. Les unités d'absorbance correspondent au logarithme décimal du rapport R_{KBr}/R_s où R_{KBr} est la réflectance de la poudre de KBr utilisée comme référence et R_S la réflectance de l'échantillon. L'acquisition est effectuée sur 200 scans (environ 1min30) et la résolution spectrale est de 2 cm^{-1}.

1.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode physique d'analyse permettant de caractériser les phases cristallines présentes dans la phase solide de l'échantillon étudié. Les analyses DRX ont été réalisées au sein du LEM de Nancy sur un diffractomètre D8 Advance de marque BRÜKER. Comme indiqué précédemment, cette méthode identifie uniquement les phases parfaitement cristallisées. Il faut donc l'utiliser en compléments d'autres méthodes d'analyse.

1.2.3 Spectrométrie par torche à plasma (ICP)

La spectrométrie par torche à plasma (Inductively Coupled Plasma en anglais) est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. Couplée à la spectrométrie de masse (Mass Spectrometry en anglais), on parle alors d'ICP-MS. Les analyses ICP-MS ont été réalisées au sein du laboratoire Solvay – Dombasle sur un ICP Mass Spectrometer VARIAN 820-MS.

1.2.4 Microscopie électronique à transmission et balayage (MET – MEB)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques. Les analyses MET ont été réalisées au sein du service commun de microscopie électronique et de microanalyses X de l'université de Lorraine sur le modèle Philips CM 20 à 200 kV. Pour cette technique, la poudre a été dispersée par ultrason dans de l'alcool et déposée sur une grille de cuivre.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les

années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les analyses MEB ont été réalisées au sein du service commun de microscopie électronique et de microanalyses X de l'université de Lorraine sur le modèle Hitachi S-4800. La poudre a été déposée sur un scotch de carbone et examiné sous 15 kV. Il est à noter que les solides ne sont pas dispersés.

1.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une analyse physique durant laquelle un échantillon de solide voit sa température augmenter linéairement d'une température ambiante jusqu'à une température de 1000-1200°C. Lors de cette hausse de température, l'échantillon subit des variations de masses liées à des changements de phases (déshydratation, décarbonatation…). Ces transformations de phases sont caractéristiques des phases minérales présentes dans la phase solide. L'ATG permet donc d'identifier les phases minérales présentes dans l'échantillon. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au sein du Laboratoire Solvay – Dombasle sur un Sétaram Setsys Evolution 1618. Un creuset en Alumine (Al_2O_3) est utilisé pour contenir l'échantillon. Pour être sûr d'évacuer l'intégralité de l'eau libre, un palier de 900 secondes à 50°C est programmé avant la montée en température.

1.2.6 Analyses chimiques (carbonates et sulfates)

Enfin, les carbonates et les sulfates ont été dosés par des méthodes chimiques classiques :

- les carbonates sont dosés par calcimétrie. La calcimétrie est une technique permettant de déterminer la quantité de carbonates dans un solide par attaque en milieu acide et par dégagement de CO_2. En présence d'acide chlorhydrique à forte concentration, les carbonates réagissent et libèrent la molécule CO_2, la mesure de pression dans la cellule permet de suivre l'évolution de l'attaque. Lorsque tous les carbonates ont disparu, la pression en CO_2 se stabilise. Cette pression finale permet d'estimer la quantité de carbonates présents en la comparant à la pression initiale.
- les sulfates sont dosés par gravimétrie. La gravimétrie est une technique permettant de déterminer la quantité de sulfates dans un solide par attaque en milieu acide à chaud suivi d'une précipitation du sulfate de baryum, $BaSO_4$. Lorsque la précipitation est

terminée, la pesée du précipité permet d'en déduire la quantité de sulfates présents dans le solide.

1.3 Etude de l'ordre de carbonatation et de la morphologie des particules

L'étude de l'ordre de carbonatation et de la morphologie des particules a pour but de déterminer la nature et le nombre de phases sensibles à la carbonatation. En outre, une éventuelle différence de morphologie entre les particules de carbonates et le reste des particules pourra nous aiguiller sur le choix de la méthode de séparation.

1.3.1 Courbe de carbonatation en continu en réacteur batch

Dans un réacteur batch (Figure 7), vingt litres de saumures résiduaires sont introduits et carbonatés en continu avec un flux de gaz contenant 15 % de CO_2 (mélange air – CO_2 pur). La saumure est maintenue à une température de 55°C, correspondant à la température moyenne en sortie de soudière (après récupération de calories par la saline ESCO). L'agitation, ainsi que la navette de recirculation, permettent une carbonatation homogène de la saumure.

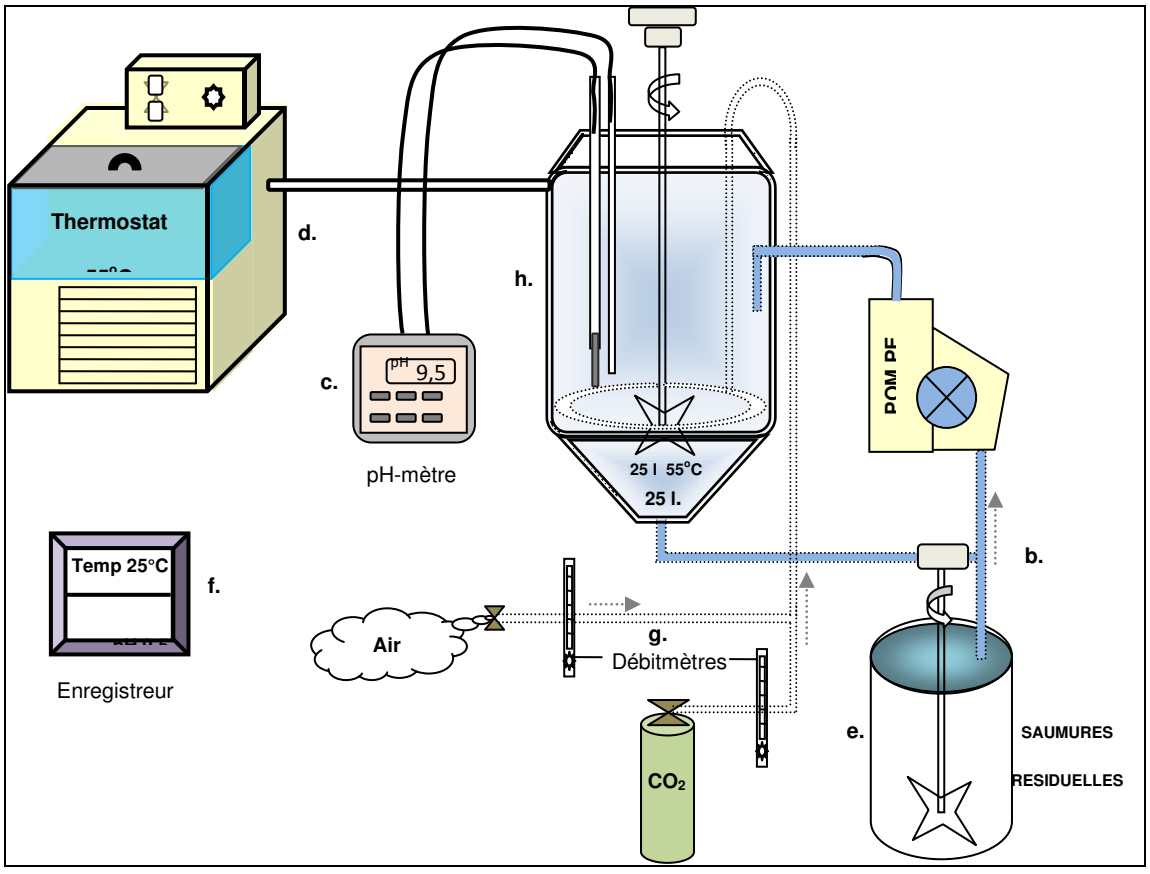


Figure 7 Schéma du montage de carbonatation en laboratoire

La Figure 8 montre l'évolution du pH et de sa dérivée en fonction du temps lors de l'injection en continu de CO_2 dans le réacteur batch. Initialement, le pH des saumures résiduaires est d'environ 11 unités. En début de réaction, nous observons que le pH est stable durant 10 à 15 minutes, puis chute en quelques minutes jusqu'à atteindre une valeur de 7,92 unités pH. Là, un léger plateau est observé, puis le pH chute à nouveau jusqu'à une valeur finale de l'ordre de 5,8 unités pH.

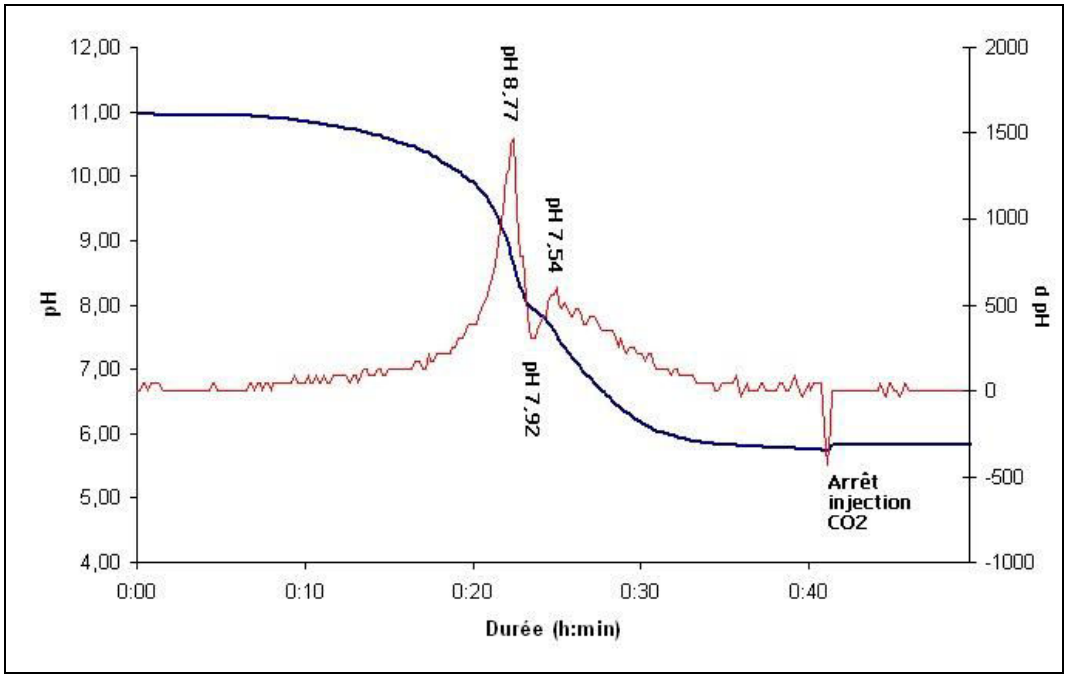


Figure 8 Evolution du pH et de sa dérivée lors de l'ajout continu de CO_2 (15 %) dans un réacteur batch contenant 20 litres de saumures résiduaires. (Courbe bleue : pH ; courbe rouge : dérivée du pH)

1.3.2 Ordre de carbonatation

Pour mieux comprendre l'évolution du pH en fonction du temps lorsque la carbonatation des saumures résiduaires du procédé Solvay est réalisée, nous avons décidé d'effectuer des prélèvements à intervalle de pH régulier et de procéder à la caractérisation de la phase solide. Ce protocole nous a ainsi permis de mettre en évidence un ordre de carbonatation des phases sensibles à l'ajout de CO_2 dans le milieu.

Ainsi, la spectroscopie infrarouge (Figure 9) et la diffraction des rayons X ont mis en évidence qu'en début de réaction, le pH est stable du fait de la dissolution lente de la chaux [30] provenant de l'excès introduit dans les distilleurs pour régénérer l'ammoniac. En outre, la réaction de carbonatation proprement dite [31] est rapide. La durée de ce palier ne dépend donc que de la dissolution des grains de chaux et donc de leur taille. Ainsi, pour accélérer la carbonatation, une étape de broyage des grains de chaux peut être envisagée.

$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2\ OH^- \qquad [30]$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 \qquad [31]$$

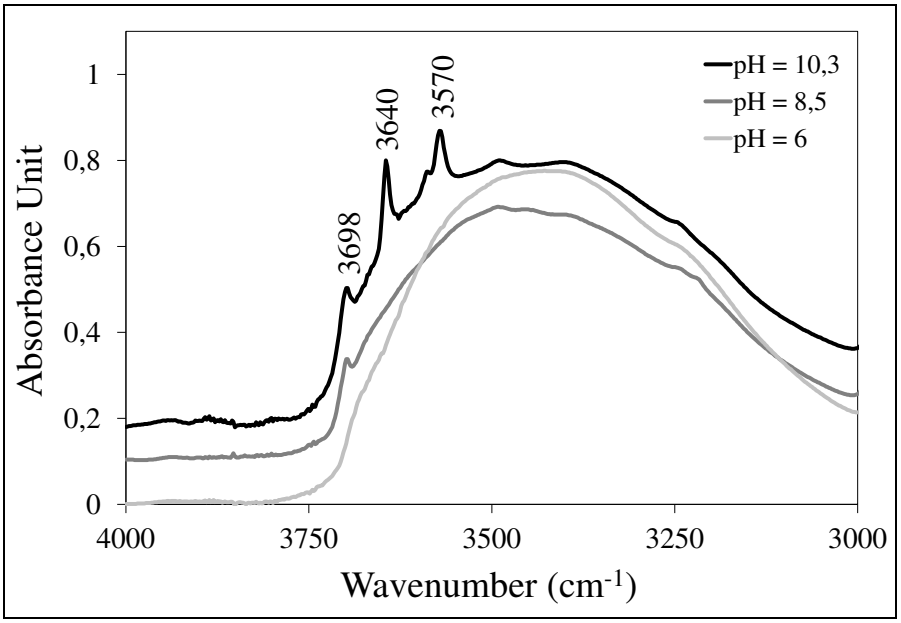


Figure 9 Evolution du spectre infrarouge de la phase solide en fonction du pH entre 3000 et 4000 cm^{-1}

La Figure 9 montre la présence, à pH 10,3, de $Mg(OH)_2$, de $Ca(OH)_2$ et de CaOHCl, avec les pics à 3698, 3640 et 3570 cm^{-1} (Farmer, 1974, Bodénan, 2003). Il est à noter que la présence d'hydroxychlorure de calcium apparaît sur les spectres du fait de la lyophilisation de l'échantillon. En effet, du fait de la présence de $CaCl_2$ dissous dans la phase liquide résiduelle accompagnant le gâteau de filtration, un dépôt apparaît à la surface de $Ca(OH)_2$ lors de l'évaporation de l'eau, le CaOHCl. Cette réaction entre $Ca(OH)_2$ et $CaCl_2$ solide est connue (Kosnyrev *et al.*, 1990). A un pH de 8,5, les pics de $Ca(OH)_2$ et CaOHCl n'apparaissent déjà plus, tandis que le pic de $Mg(OH)_2$ subsiste encore. A un pH de 6, tous les pics ne figurent plus dans le spectrogramme, attestant de la disparition de ces 3 phases dans le milieu.

Après cette première réaction de dissolution lente de la chaux, le pH commence enfin à descendre de façon notable jusqu'à atteindre un plateau de très courte durée pour un pH de 8,77 unités (Figure 8). Ce très bref plateau correspond à la réaction [32] de carbonatation des silicates de calcium hydratés (C-S-H), de formules génériques CaO_x, SiO_{2y}, H_2O_z.

$$CaO_x, SiO_{2y}, H_2O_z + x\ CO_2 \leftrightarrow x\ CaCO_3 + y\ SiO_2 + z\ H_2O \qquad [32]$$

Il est à noter que, comme l'indique l'équation de réaction (3), de la silice est libérée lors de cette réaction. Cette réaction est mise en évidence sur la Figure 10, où la large bande à $966cm^{-1}$ (Farmer, 1974) caractéristique des silicates de calcium hydratés (C-S-H) s'aplatit avec la baisse du pH et n'est guère visible pour un pH de 8,5.

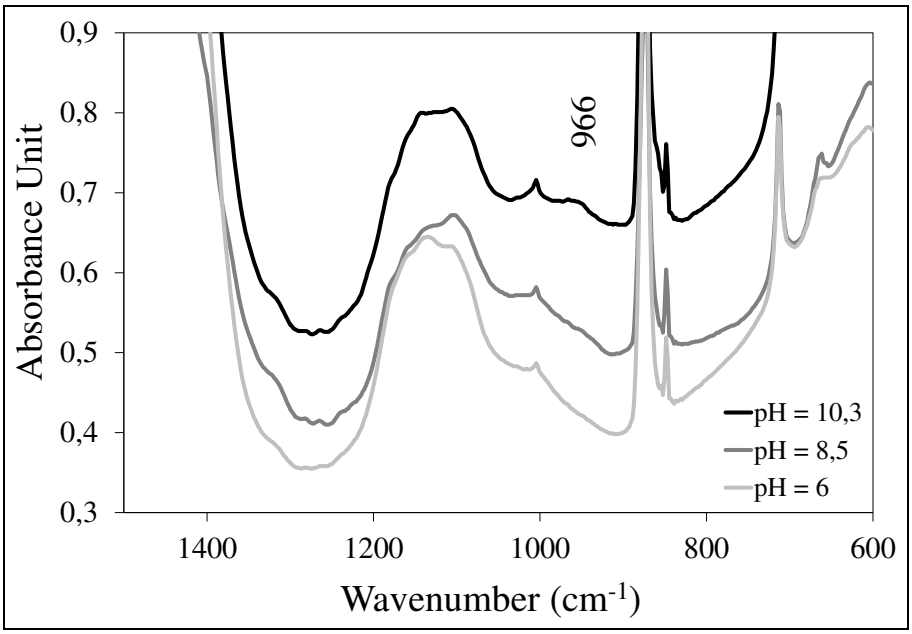


Figure 10 Evolution du spectre infrarouge de la phase solide en fonction du pH entre 600 et 1500 cm^{-1}

Enfin, le dernier plateau, à pH 7,54 (Figure 8), correspond à la neutralisation de la brucite [33]. Il ne s'agit pas d'une carbonatation proprement dite, mais de la neutralisation d'un composé alcalin du fait de l'acidification du milieu par l'ajout de CO_2

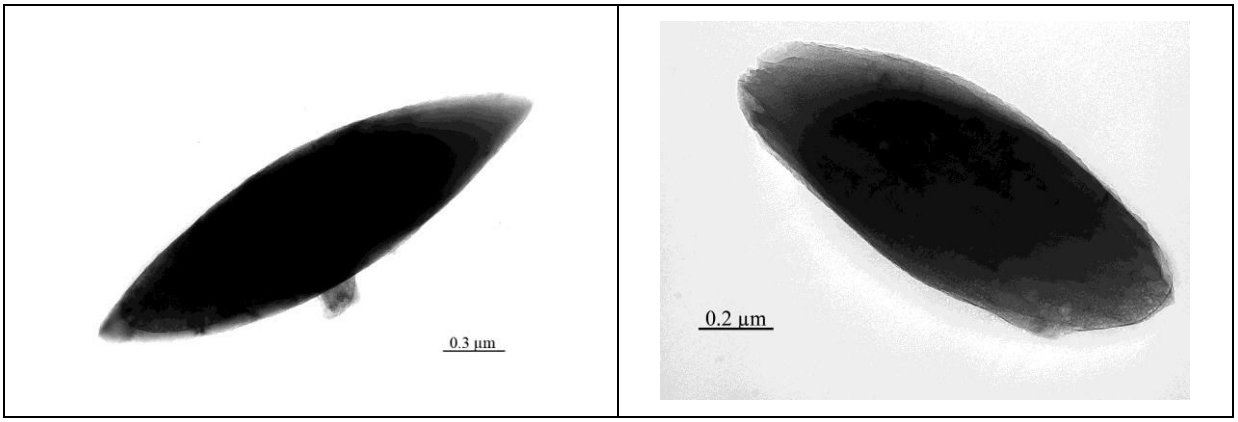
$$Mg(OH)_2 + 2\ H^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + 2\ H_2O \qquad [33]$$

Nous obtenons donc l'ordre de carbonatation suivant :

$$Ca(OH)_2 = CaOHCl >> C\text{-}S\text{-}H > Mg(OH)_2$$

1.3.3 Etude de la morphologie des particules

Les particules de calcite néoformées (Figure 11) possèdent une taille moyenne très faible, c'est-à-dire de l'ordre du micromètre. Elles sont aisément isolables au MET.



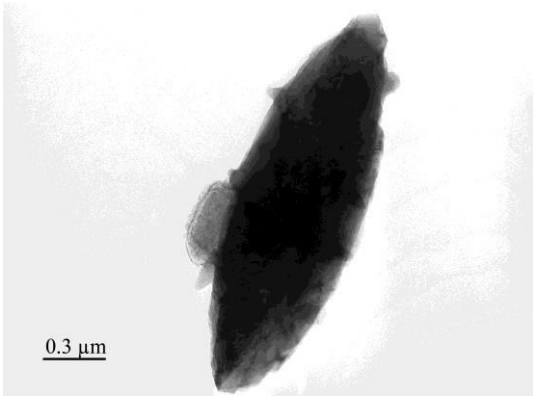


Figure 11 Photographies MET de calcites néo-formées

Les particules de gypse croissent pendant la carbonatation, du fait de la sursaturation en ions sulfates avant la carbonatation. Elles se présentent sous forme de baguettes (Figure 12), ce qui rend impossible leur caractérisation par granulométrie laser. En outre, lors d'opérations de tamisage, des baguettes de 100 µm de long peuvent passer au travers de tamis de 40 µm sous peu qu'elles se présentent dans le sens de la largeur. Sur la Figure 12, nous pouvons voir la différence de taille entre les baguettes de gypse et les petits amas de carbonates qui se déposent à leurs surfaces lors d'une déshydratation.

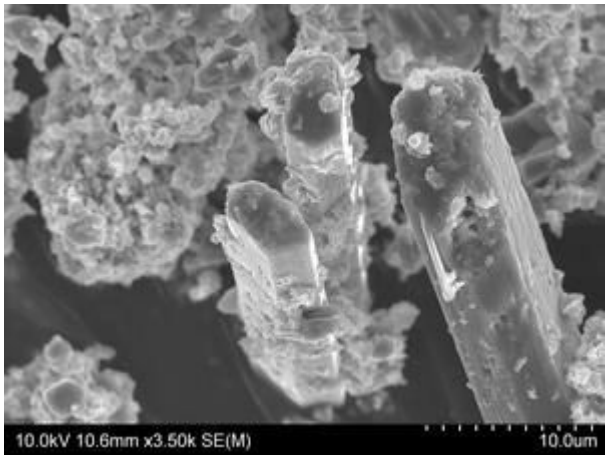


Figure 12 Photographie MEB de baguettes de gypse après carbonatation (pH = 7)

Conclusion : Après carbonatation, les grains de carbonates néoformés sont 10 fois plus petits que les grains de sulfates qui ont continué de croître dans le même laps de temps. Cela peut également expliquer pourquoi ces derniers flottent mieux que les carbonates (cf chapitre 3).

1.3.4 Etude de la répartition élémentaire dans les phases liquide et solide lors de la carbonatation

1.3.4.1 Dans la phase liquide

Les analyses chimiques réalisées par ICP-MS permettent de mettre en évidence des phénomènes importants qui se déroulent lors de la carbonatation des saumures résiduaires.

Lors de la carbonatation le pH diminue et peut atteindre des valeurs légèrement acide (pH < 7), ce qui a pour conséquence de faire grandement évoluer les équilibres chimiques dans les saumures résiduaires. Le Tableau 2 donne les concentrations dans la phase liquide avant la carbonatation (pH = 10,5), après la carbonatation, lorsque le pH est stabilisé à 7 et la variation de ces concentrations en pourcentage par rapport à l'état initial. Certains éléments chimiques, tels que le calcium (- 4 %), le sodium (- 6 %), le chlorure (- 3 %), le potassium (- 1 %), le molybdène (+ 3 %) et le strontium (2 %) ne voient pas leurs concentrations changer. La concentration en sulfates dans la solution est également stable (-5 %), malgré une sursaturation initiale.

D'autres éléments, tels que le magnésium (+ 29971 %), le silicium (+ 4906 %), le cadmium (+ 814 %), le manganèse (+ 789 %), le cuivre (+ 679 %) et le chrome (+ 255 %) voient leurs concentrations augmenter substantiellement dans la phase liquide pendant la carbonatation, ce qui n'est pas sans poser des problèmes environnementaux sur lesquels nous reviendrons dans les sous-paragraphes suivants.

Tableau 2 Evolution des concentrations dans la phase liquide en éléments et groupe d'éléments lors de la carbonatation

mg/kg	pH = 10,5	pH = 7	Δ
Al	0,82	0,064	- **92 %**
As	0,074	0,11	49 %
Ba	0,57	0,857	52 %
Cd	0,0013	0,012	**814 %**
Co	0,0076	0,011	45 %
Cr	0,015	0,054	**255 %**
Cu	0,010	0,079	**679 %**
Hg	< 0,001	< 0,001	/
K	916,67	908,29	- 1 %
Mg	0,40	119,48	**29971 %**
Mn	0,012	0,10	**789 %**
Mo	0,061	0,063	3 %
Ni	0,027	0,017	- 35 %
Pb	0,021	0,0083	- 61 %
Si	0,24	11,91	**4906 %**
Sn	0,037	0,0045	- **88 %**
SO_4	617,67	587,90	- 5 %
Sr	26,34	26,82	2 %
V	0,0081	0,019	138 %
Zn	0,049	0,034	- 30 %
Ca (g/l)	36,07	34,63	- 4 %
Na (g/l)	20,1	18,86	- 6 %
Cl (g/l)	92,91	90,06	- 3 %

1.3.4.1.1 Cas des métaux lourds

L'un des premiers problèmes que pose la carbonatation est le **relargage de certains métaux lourds** qui commence lorsque le pH atteint la neutralité tels le chrome, le cadmium (Figure 13) et le cuivre. Ces métaux qui étaient alors mobilisés dans la phase solide sont mis en solution à partir de pH de l'ordre de 7,5-8. La concentration en cadmium augmente ainsi de plus de 800 %, restant toutefois à un niveau relativement faible. Les concentrations en chrome et en cuivre devront être surveillées et notamment la concentration en ion Cr^{+6}, qui est la forme dangereuse du chrome dans l'eau. Enfin, la concentration en arsenic augmente de moitié, mais elle reste à un niveau faible dans la phase liquide.

Heureusement, tous les métaux lourds ne voient pas leurs concentrations augmenter lors de la carbonatation. En effet, l'étain, le plomb, le zinc et le nickel voient leurs concentrations diminuer substantiellement lors de la carbonatation (-88 %, -61 %, -30 % et – 35 %). La concentration en mercure reste inférieure à la limite de détection de l'analyseur (0,05 mg/kg) lors de la baisse de pH.

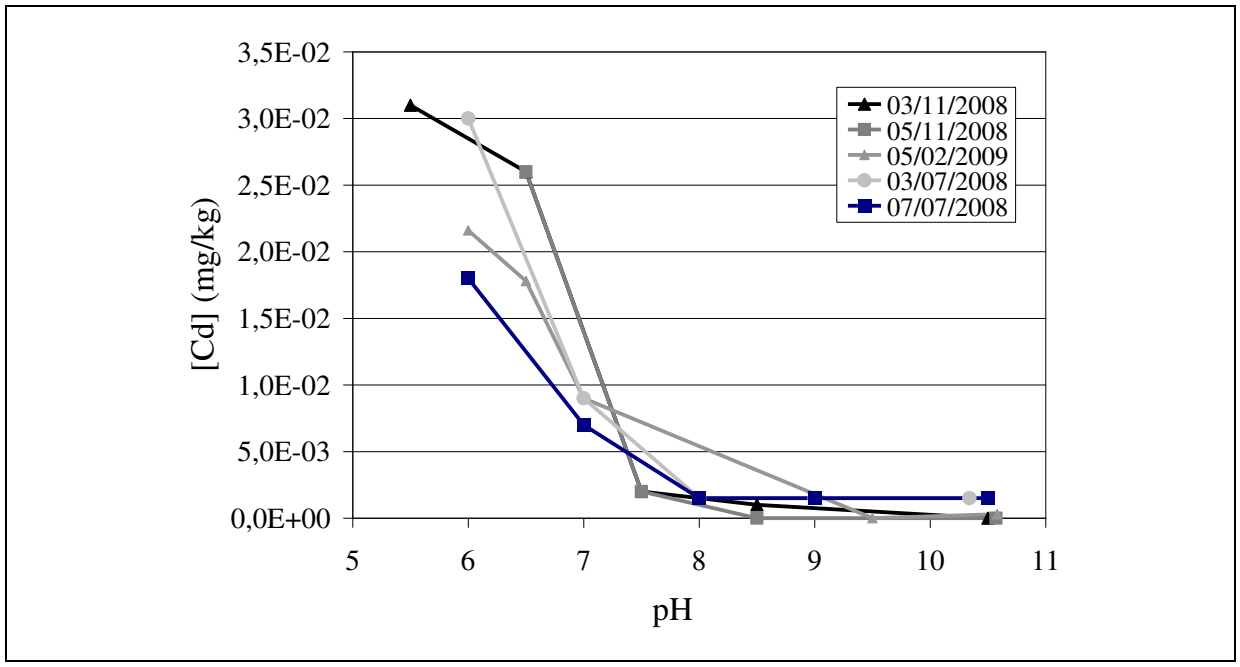


Figure 13 Evolution de la concentration en cadmium dans la phase liquide en fonction du pH

1.3.4.1.2 Cas du silicium

Comme mentionné plus haut, la réaction de carbonatation des C-S-H (3) libère dans la phase liquide de la silice jusque-là mobilisée dans la phase solide. La concentration en silicium (Figure 14) dans la phase liquide augmente en moyenne de 0,24 à environ 11,91 mg/kg, soit une augmentation de 4900 %, la seconde plus forte augmentation relative dans la phase liquide après le magnésium.

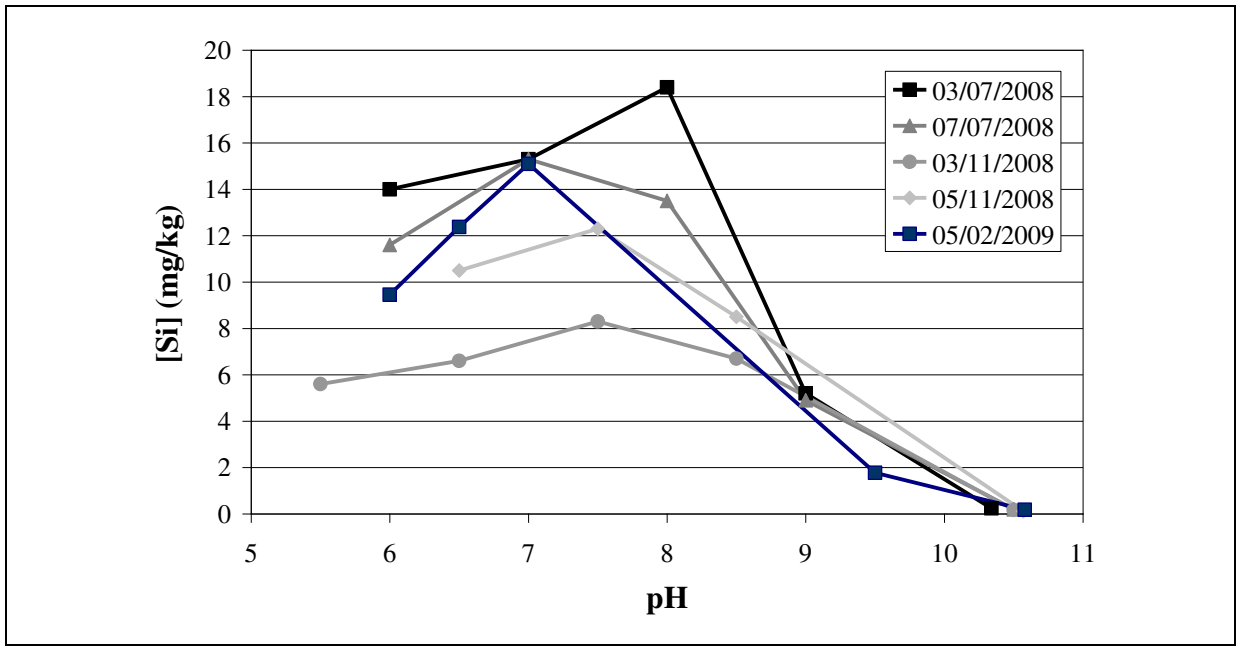


Figure 14 Evolution de la concentration en silicium dans la phase solide en fonction du pH

1.3.4.1.3 Spéciation de l'aluminium

L'un des points positifs de la carbonatation des saumures résiduaires est la mobilisation de l'aluminium dans la phase solide, prouvée par sa disparition dans la phase liquide (Figure 15). En effet, sa présence dans la phase liquide a pour conséquence de provoquer l'apparition de phases gonflantes dans les digues où les saumures résiduaires sont acheminées. Ces phases gonflantes, ettringite et cancrinite, réduisent la durée de vie des digues et menacent de fragiliser celles-ci. En effet, l'aluminium apparaît dans la formule du précurseur de phase gonflante, l'hydrocalumite $[Ca_2Al_3(OH)_6][Cl_{1-x}OH_x]. 3\ H_2O$.

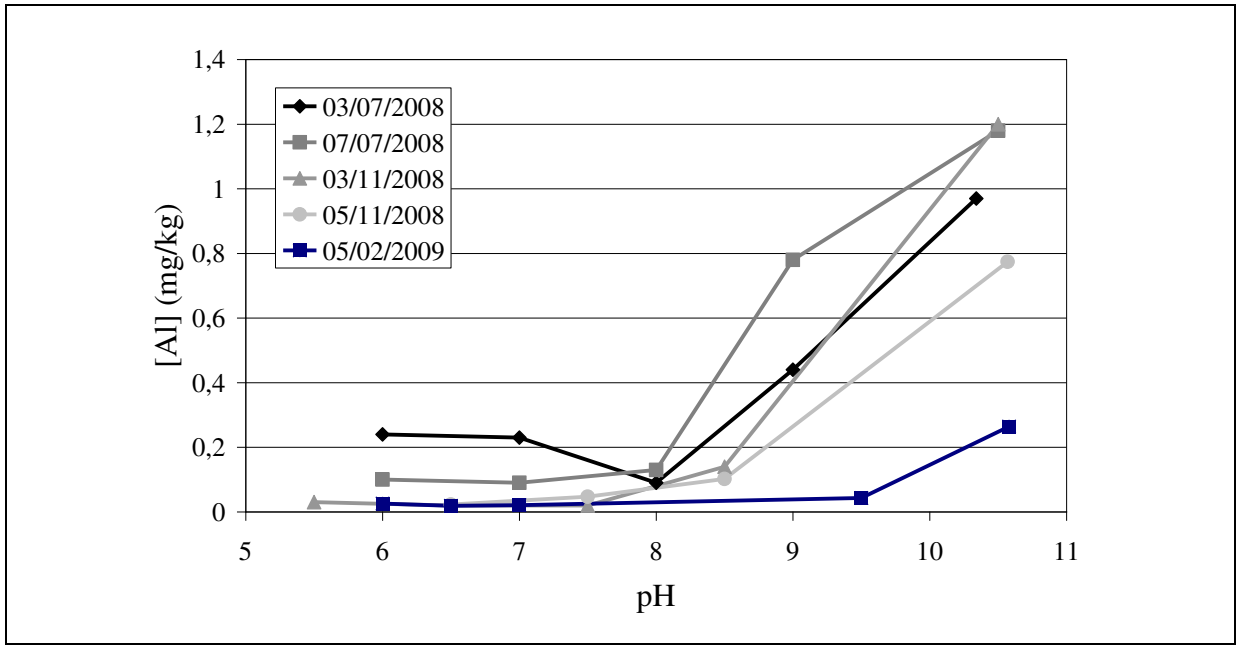


Figure 15 Evolution de la concentration en aluminium dans la phase liquide en fonction du pH

En abaissant la valeur du pH, la carbonatation conduit à la passivation de l'aluminium sous forme Al_2O_3 (Figure 16), alors que dans les saumures résiduaires alcalines, l'aluminium est présente sous la forme anionique $Al(OH)_2^-$ et donc en solution.

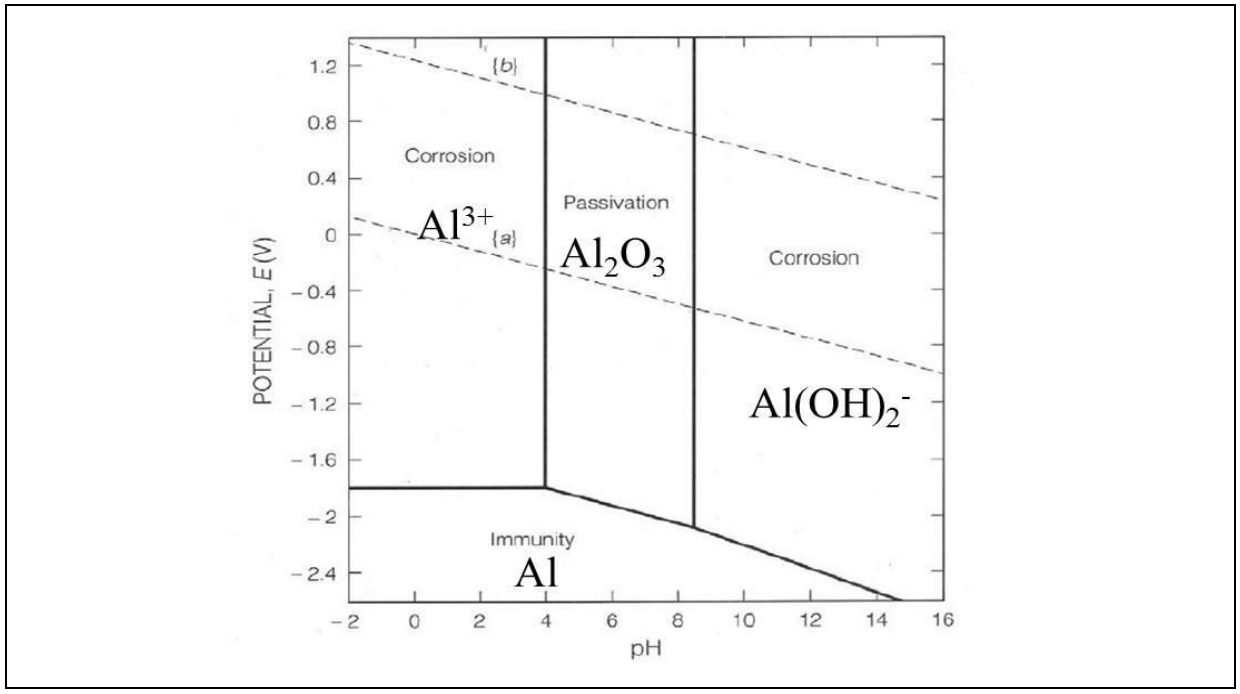


Figure 16 Diagramme potentiel-pH de l'aluminium

Compte tenu de ces premiers résultats de laboratoire, il apparait qu'il y a un pH « optimal » de carbonatation qui permettrait de minimiser la mise en solution des métaux dangereux pour l'environnement. A ce stade, ce pH « optimal » semble se situer vers une valeur voisine de 8.

Les essais qui seront réalisés sur le pilote industriel, dans un processus continu, fourniront d'autres informations sur les teneurs des métaux en solution.

1.3.4.2 Dans la phase solide

Les analyses chimiques réalisées par ICP-MS sur la phase solide non lavée permettent de mettre en lumière des phénomènes importants qui se déroulent lors de la carbonatation des saumures résiduaires dans la phase solide (Tableau 3).

Tableau 3 Evolution des concentrations dans la phase solide en éléments et groupe d'éléments lors de la carbonatation

mg/kg	pH = 10,5	pH = 7	Δ
Al	3086	2559	- 17 %
As	4,15	2,49	- 40 %
Ba	16,63	7,30	- 56 %
Cd	1,4249	1,0446	- 27 %
Co	1,5838	1,4357	- 9 %
Cr	14,47	12,52	- 13 %
Cu	6,73	5,73	- 15 %
Hg	< 0,05	< 0,05	/
K	530	515	- 3 %
Mg	15024	8625	- 43 %
Mn	81,71	66,15	- 19 %
Mo	0,7132	0,7112	- 0 %
Ni	9,61	9,63	0 %
Pb	1,31	1,74	33 %
Si	3146	1642	- 48 %
Sn	0,6114	0,6516	7 %
SO_4	152037	132013	- 13 %
Sr	333	230	- 31 %
V	15,33	13,11	- 14 %
Zn	100,1	104,7	5 %
Ca (g/kg)	325	317	- 2 %
CO_3 (g/kg)	260	319	23 %

Tout d'abord, nous pouvons remarquer la quasi-systématicité de la diminution de la concentration en éléments dans le solide entre pH 10,5 et 7. Cela est dû à l'augmentation de la masse de l'échantillon solide. En effet, après carbonatation, nous observons une augmentation de 50 % de la masse de solide. Ainsi, un élément peut voir sa concentration baisser dans la phase solide alors que sa quantité reste inchangée ou subit une augmentation, même conséquente. C'est par exemple le cas de l'aluminium, dont la concentration baisse de 17 %, alors que la quasi-totalité (92 %) de l'aluminium passe de la phase liquide à la phase solide.

Seules les concentrations en plomb, étain, zinc et carbonates augmentent, c'est-à-dire les 4 métaux lourds (nickel, plomb, étain et zinc) dont la concentration baissait dans la phase

liquide. L'augmentation de la concentration en carbonates est ce qui est recherché par la carbonatation, du fait de l'adjonction de CO_2 gazeux.

2 Rôle du broyage sur la cinétique de carbonatation

2.1 Objectifs de la phase de broyage des particules grossières

Les saumures résiduaires du procédé Solvay, dont la teneur en solide n'est que de 2 % environ avant carbonatation, renferment des fractions solides grossières (grains de chaux) dont les cinétiques de dissolution sont lentes. Ainsi, dans l'objectif de traiter la totalité des eaux résiduaires et d'améliorer la réactivité de ces saumures durant la carbonatation, des opérations de tamisage et de broyage en voie humide ont été réalisées au LEM de Nancy.

Dans le cas où il ne serait pas utile de carbonater ces gros grains de chaux, ils peuvent être séparés par un hydrocyclonage préalable à la carbonatation. Il restera alors à définir le devenir de ces grosses particules.

Deux produits ont été traités selon cette méthodologie :

- la saumure résiduaire issue de la soudière de Dombasle sur Meurthe, appelée également liquide DS,
- un mélange d'effluents appelé BAM (**B**oues **A** la **M**er) issus de l'usine de Torrelavega (Espagne) qui est constitué majoritairement de la saumure résiduaire de la soudière mais également des boues d'épuration de saumure ($CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$), des résidus d'extinction de la chaux vive ($Ca(OH)_2$, $CaCO_3$), des résidus d'épuration d'eau, des rebuts de la production de Na_2CO_3. Ce mélange d'effluents a été broyé après refroidissement et vieillissement dus au transfert entre l'Espagne et la France.

2.2 Méthodologie expérimentale

2.2.1 Tamisage

Les tests de tamisage pour les saumures résiduaires sont réalisés en voie humide sur un appareil Sinex. Les tamis d'ouverture de 1 mm, 500 µm, 100 µm, 80 µm, 60 µm, 40 µm et 20 µm sont utilisés.

2.2.2 Broyage

Après tamisage, les fractions supérieures à 20 µm ont été broyées par voie humide dans un broyeur à boulets en céramique (Figure 17 et Figure 18). La proportion échantillon à broyer et corps broyants, était de 10 % soit 400 g de brouet pour 4 kg de corps broyants. La durée de

chaque broyage est de 15 minutes. Les refus à 20 µm après broyage et tamisage, sont broyés à nouveau pour atteindre des diamètres inférieurs à 20 µm.

Figure 17 gauche : broyeur en céramique, droite : corps broyants en boulets de céramique

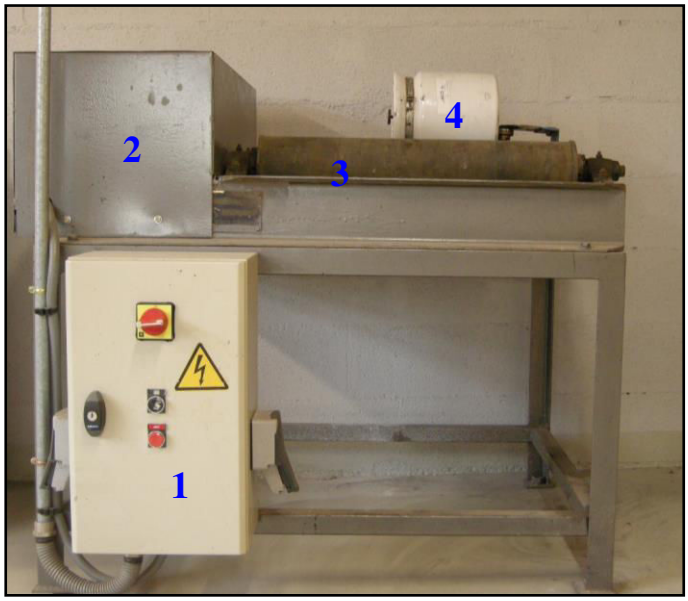


Figure 18 Vue d'une opération de broyage (1 : boîtier d'alimentation, 2 : moteur, 3 : rouleaux entraîneurs, 4 : broyeurs + corps broyants + échantillon)

2.3 Cinétique de carbonatation en fonction de la granulométrie et choix du diamètre de coupure

2.3.1 Carbonatation

Les essais de carbonatation ont été effectués dans un réacteur agité et thermostaté en pyrex à double parois de capacité 1,5 litre (Figure 19). Les tests réalisés sur les saumures témoins

(non tamisées et non broyées) et sur les saumures broyées, se sont déroulés dans les mêmes conditions. Les conditions opératoires des essais étaient les suivantes:

- Volume de saumures à carbonater : 1,2 L,
- Température : 51 °C,
- Débit CO_2 : 17 L/h soit 22, 66 % du débit total ; débit air : 58 L/h,
- Vitesse d'agitation : 230 trs/min.

Pour tous les essais, le seul « paramètre » qui variait était la durée du maintien du pH à 6,5 après son abaissement de 10,4 en moyenne à 6,5. Ces différentes durées de maintien étaient de 0, 15, 30 et 45 minutes. **Ce paramètre simule le temps de séjour de la saumure dans la colonne de carbonatation**. Sur le pilote DECALCO, cette colonne a été dimensionnée pour un temps de séjour de l'ordre de 50 minutes. Les baisses et remontées de pH en fonction du temps ont été enregistrées pour chaque essai à l'aide d'un pH-mètre. Les saumures carbonatées ont été conservées dans des bidons de 1 ou 2 litres.

Figure 19 Appareillage de la carbonatation en réacteur agité thermostaté (1 : moteur, 2 : réacteur agité, 3 : pH-mètre, 4 : thermostat, 5 : débitmètres, 6 : pompe à air)

2.3.2 Augmentation de la réactivité

Les résultats de ces essais montrent que, dans les conditions de carbonatation décrites précédemment, la taille des grains n'a pas d'influence sur le temps nécessaire à la carbonatation de la saumure résiduaire (passage d'un pH proche de 10,5 à 6,5 par adjonction de CO_2). En effet, la Figure 20 montre que le temps nécessaire pour atteindre la valeur cible de 6,5 unité pH est de 11 minutes dans le cas où la saumure n'a pas subi de traitement et dans le cas où la saumure a été tamisée, puis broyée pour atteindre des diamètres inférieurs à 20 µm.

Cela semble contradictoire avec l'objectif de l'étape de broyage, à savoir l'augmentation de la réactivité des saumures résiduaires. Cela tend à prouver que, dans les conditions de carbonatation utilisées ici, l'étape cinétiquement limitante de la réaction de carbonatation est la diffusion du CO_2 et non pas la dissolution des grains de chaux (débit de CO_2 faible).

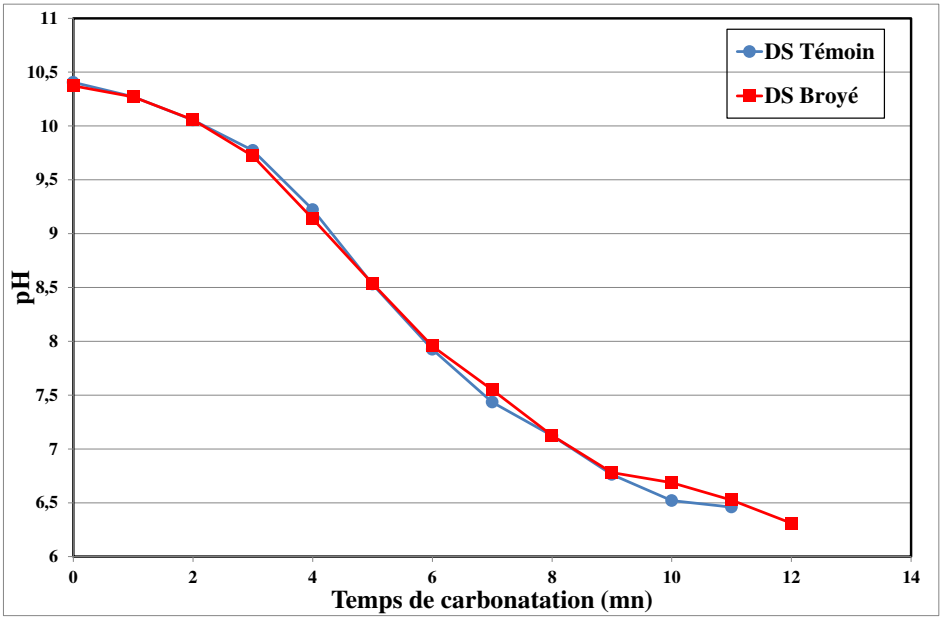


Figure 20 Courbes de descente du pH en fonction du temps obtenues lors de la carbonatation d'une SR témoin et d'une SR tamisée, puis broyée en dessous de 20 µm

Toutefois, les Figure 21 et Figure 22 mettent en évidence le rôle des étapes de tamisage et de broyage sur le comportement des saumures après carbonatation. En effet, la carbonatation des saumures, bien que n'étant pas plus rapide après ces étapes de broyage, est plus efficace. Cela se traduit par une remontée du pH moins importante lorsque la saumure a subi ces traitements. En effet, la remontée du pH après l'arrêt de l'injection de CO_2 est due à la dissolution lente de phases porteuses d'ions OH^-, telles que la portlandite et la brucite.

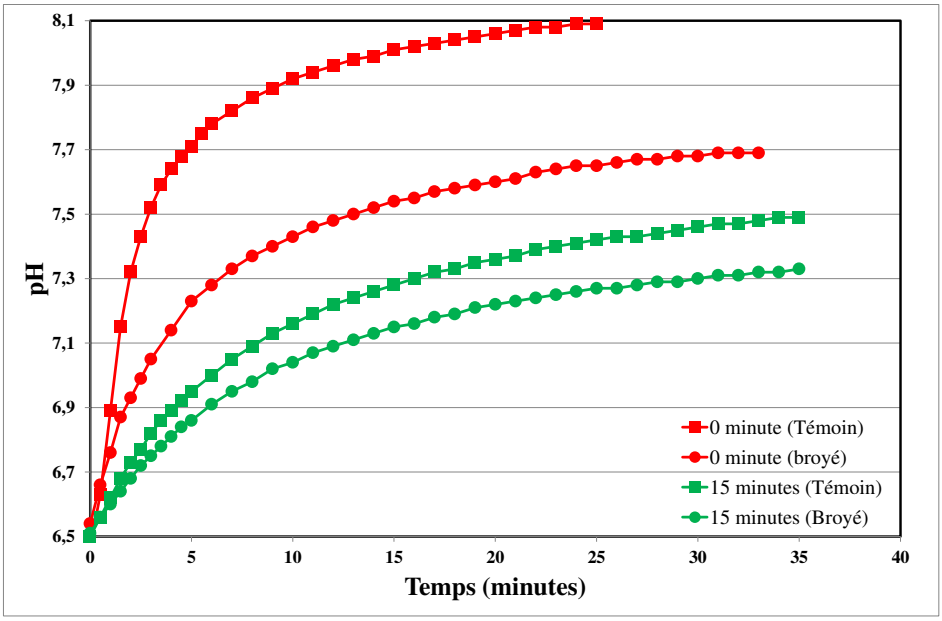


Figure 21 Suivi de la remontée du pH en fonction du temps après le maintien du pH à 6,5 pendant 0 et 15 minutes pour des SR témoins et broyées.

Sur la Figure 21, nous pouvons voir qu'en l'absence de maintien du pH à 6,5 (0 minute), la saumure témoin voit son pH remonter jusqu'à 8,1, alors que le pH de la saumure après broyage ne remonte qu'à 7,7.

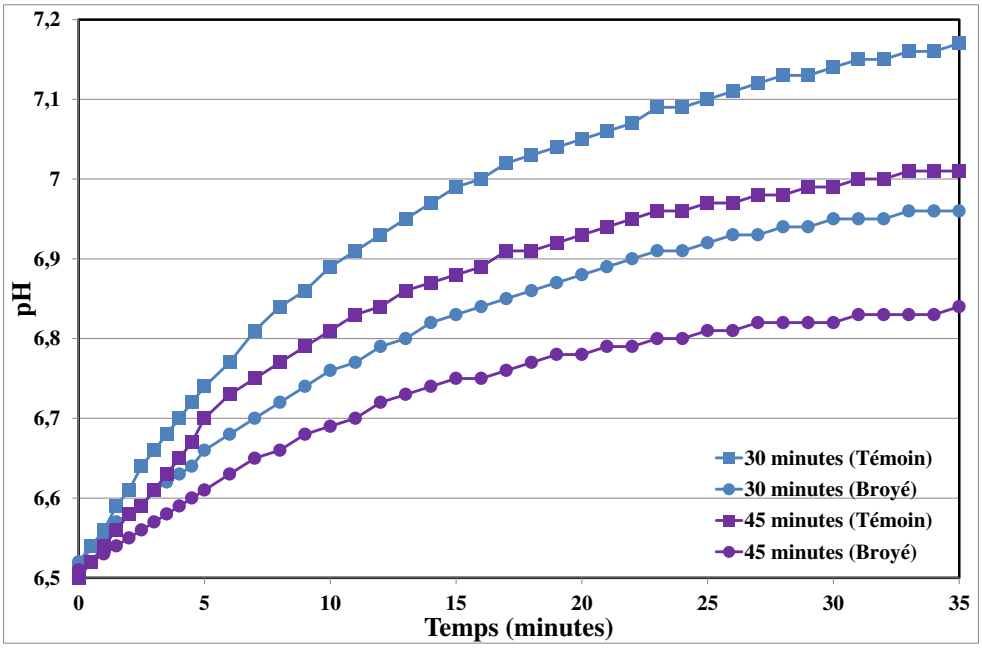


Figure 22 Suivi de la remontée du pH en fonction du temps après le maintien du pH à 6,5 pendant 30 et 45 minutes pour des SR témoins et broyées.

Sur la Figure 22, pour un temps de maintien de 45 minutes à pH 6,5, le pH de la saumure traitée tend vers un pH de l'ordre de 6,85 contre 7 pour la saumure témoin. Cet écart entre les deux saumures peut être jugé comme étant infime, mais sur la base de ces brèves observations (35 minutes), nous pouvons imaginer qu'à l'équilibre thermodynamique (ou dans la pratique,

après le temps de séjour dans l'installation et la tuyauterie de transport), l'écart entre les 2 saumures sera plus élevé (de l'ordre de 0,5 à 1). On admet communément que le pH remonte de 1 à 1,5 unité en l'absence de broyage.

Ces expériences ont été répétées sur un effluent différent d'une autre soudière du groupe Solvay. Cet effluent, appelé BAM, est composé majoritairement des SR et d'autres effluents de la soudière. C'est pourquoi nous avons décidé d'employer le même protocole d'étude.

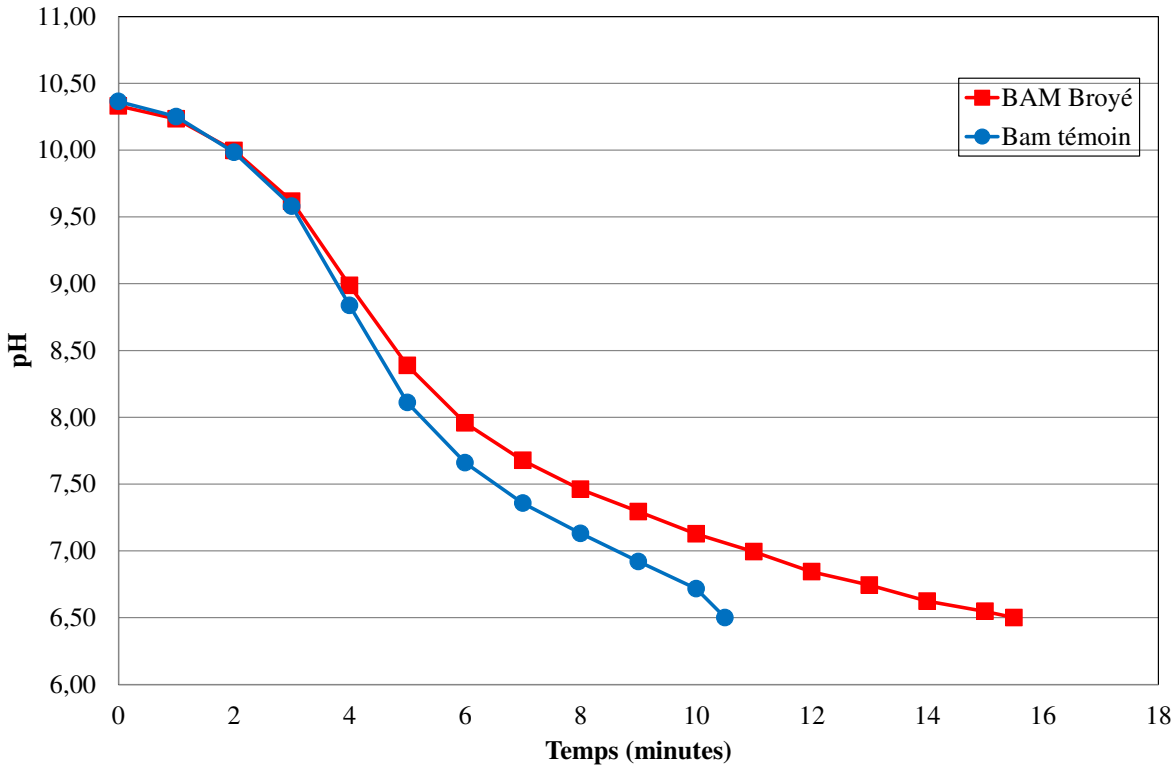


Figure 23 Courbes de descente du pH en fonction du temps obtenues lors de la carbonatation d'une BAM témoin et d'une BAM tamisée, puis broyée en dessous de 20 µm

Contrairement à ce qu'il se passe avec les SR de Dombasle, la Figure 23 montre qu'après broyage et tamisage, il existe une différence de comportement entre les 2 brouets vis-à-vis de la carbonatation. Cela est dû à la présence de gros grains de chaux dans les liquides BAM. Le broyage de ces grains augmente la surface de chaux à carbonater. La quantité de CO_2 en solution étant constante entre les 2 séries d'essais, une diminution plus lente du pH est donc observée.

Les courbes de suivi de la remontée du pH avec le temps (Figure 24 et Figure 25) montrent qu'il y a très peu d'influence de la durée de maintien du pH à 6,5. En effet, après 25 minutes, le pH des brouets BAM est compris entre 6,6 et 6,8 unités qu'ils aient été broyés ou non, que le pH ait été maintenu 0, 15, 30 ou 45 minutes à 6,5 alors que pour les SR de Dombasle, ces pH étaient compris entre 6,8 et 8,1 unités. Toutefois, contrairement à ce qui était observé avec

les SR de Dombasle, le pH ne semble pas, ici, atteindre un palier. La remontée du pH, certes plus lente que pour les SR, semble être régulière. Cela indique la présence de composés alcalins à faible vitesse de dissolution (probablement de la brucite et de la chaux persistante). En effet, une étude portant sur l'influence de Mg sur la carbonatation a montré son effet inhibiteur sur la cinétique de carbonatation (Filippov *et al.*, 2013b, Grandjean, 2013).

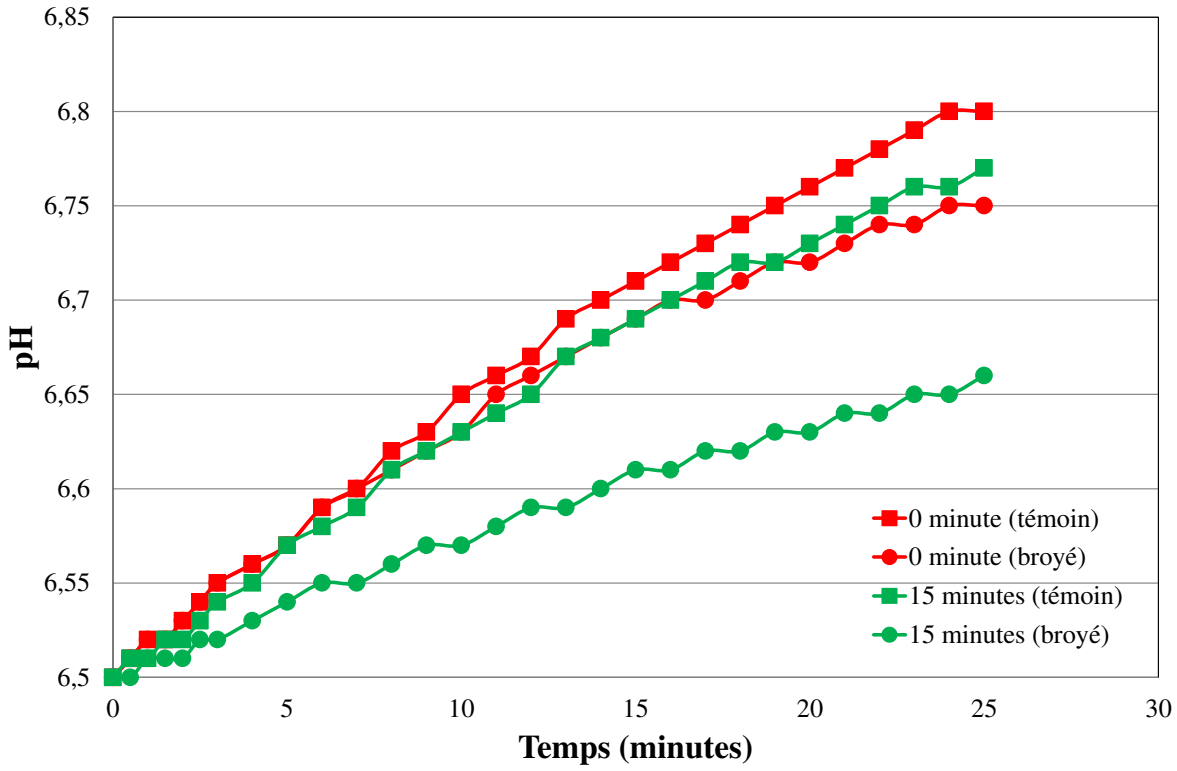


Figure 24 Suivi de la remontée du pH en fonction du temps après le maintien du pH à 6,5 pendant 0 et 15 minutes pour des BAM témoins et broyées

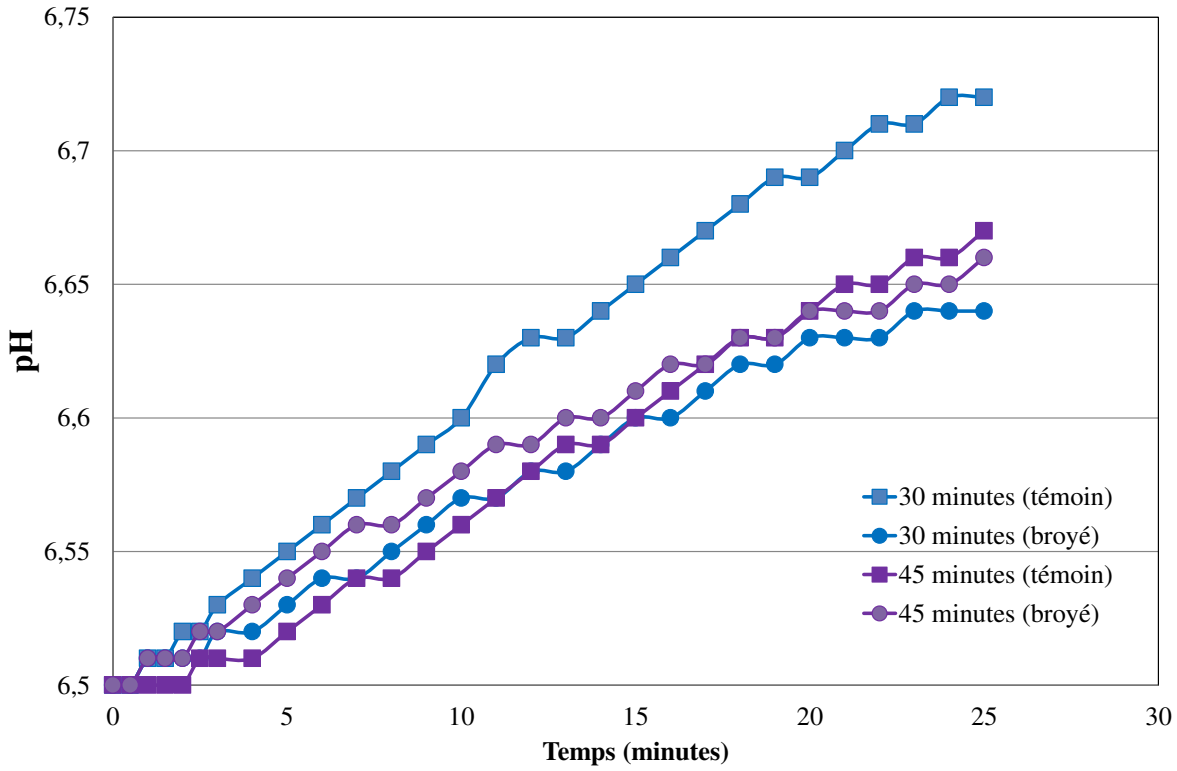


Figure 25 Suivi de la remontée du pH en fonction du temps après le maintien du pH à 6,5 pendant 30 et 45 minutes pour des BAM témoins et broyées

Ces essais de broyage réalisés sur des produits différents montrent :

- que le broyage est efficace sur les deux produits et permet de mieux neutraliser les produits alcalins ;
- qu'il est possible de neutraliser correctement le mélange d'effluents (BAM) qui est pourtant passé par une phase de refroidissement et de vieillissement ;
- qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux produits traités.

2.3.3 Choix entre le broyage et la séparation par hydro-cyclone

Le choix entre la technique à utiliser ne peut être qu'une décision basée sur une analyse technico-économique de la situation. En effet, le coût élevé du broyage doit être mis en balance avec le gain modéré qu'il engendre sur l'efficacité de la carbonatation de l'ensemble des eaux résiduaires. Quant à la séparation par hydro cyclone, elle génère une quantité de grosses particules dont le devenir n'est pas défini et qui risque d'entrainer des coûts supplémentaires non chiffrés actuellement.

Toutefois, pour donner une idée au lecteur des diamètres des particules mis en jeu, voici un tableau récapitulatif donnant la distribution granulométrique des saumures résiduaires de Dombasle sur Meurthe :

Tableau 4 Distribution granulométrique des solides présents dans les saumures résiduaires de la soudière de Dombasle sur Meurthe

Fractions, µm	Essai du 04/02/2011		Essai du 4/04/2011	
	Refus, g	**Refus, %**	Refus, g	**Refus, %**
>100	1 700,40	7,53	3 054	9,27
[80 ; 100]	151,80	0,67	125,41	0,38
[60 ; 80]	14,20	0,06	203,10	0,62
[40 ; 60]	402,90	1,78	427,80	1,30
< 40	20 316,70	89,95	/	/
[20 ; 40]	/	/	1 191,43	3,62
< 20	/	/	27 929,26	84,81
Total	**22 586**	**100**	**32 931**	**100**

Ce tableau, relatif à la soudière de Dombasle sur Meurthe, montre :

- qu'il y a peu de particules comprises entre 40 et 100 µm et que de ce fait, il est inutile de réaliser un broyage poussé ;
- que la quantité de matière à broyer ne représenterait qu'environ 10 % de la masse totale de solide, ce qui pourrait expliquer la similitude des courbes de carbonatation de la Figure 20 pour les SR de Dombasle témoin et traitées (peu de différences granulométriques).

Chapitre 3

NECESSITE DE SEPARER LES PHASES EN VUE DE VALORISATIONS INDUSTRIELLES

1 Choix de la méthode de séparation

Ce chapitre présente le choix de la technique pour la séparation des phases présentes dans les saumures résiduaires du procédé Solvay après carbonatation de ces dernières. Comme mentionné dans le chapitre précédent, après la carbonatation, les minéraux présents en suspension sont principalement la calcite, $CaCO_3$, et le gypse, $CaSO_4,2H_2O$. L'objectif de ce chapitre est d'analyser les techniques séparatives pour obtenir un produit carbonaté qui pourrait être utilisé comme nouvelle matière première ou valorisé dans la gestion de l'environnement (désulfuration, traitement des eaux…) et un produit contenant essentiellement le gypse qui pourrait être valorisé dans le bâtiment.

1.1 Présentation des différentes techniques de séparation possibles

Lors de la séparation de deux minerais, les possibilités ne sont pas nombreuses. En effet, la séparation peut, soit s'appuyer sur une différence de propriétés physiques, soit sur une différence de propriétés physico-chimiques entre les composants du minerai.

Les propriétés physiques les plus utilisées des espèces à séparer sont les propriétés massiques telles que la densité et le magnétisme. Ces propriétés physiques conduisent aux séparations gravimétrique et magnétique.

Un deuxième groupe de méthodes utilise les propriétés superficielles des minéraux, telles que l'affinité à l'eau ou l'adsorption de la charge électrique. Cette dernière propriété permet une séparation électrostatique. La technique séparative qui s'appuie sur la différence d'affinité vis-à-vis de l'eau est appelée la **flottation.** Elle s'appuie sur le bilan hydrophile / hydrophobe des minéraux à séparer. Ces différences de propriétés superficielles des minéraux en suspension en présence d'air peuvent être naturelles ou induites par l'ajout d'un ou plusieurs composé(s) chimique(s), visant à collecter l'un des minéraux ou à déprimer l'autre.

1.2 Discussion et choix

Dans le cas présent, le gypse et la calcite possèdent des propriétés physiques peu contrastées (densité, couleur, magnétisme, conductivité) qui ne semblent pas permettre d'envisager une séparation possible par les techniques séparatives basées sur des différences de propriétés physiques. En effet, la densité de la calcite est généralement comprise entre 2,6 et 2,8 et sa couleur est blanche, tandis que la densité du gypse, de couleur blanche également, est de l'ordre de 2,3. De surcroît, les flux à traiter ne permettent pas l'utilisation des techniques séparatives citées précédemment. En effet, le volume de suspension à traiter, à savoir environ

1000 m^3/h, ne permet pas d'envisager l'utilisation de la méthode gravimétrique étant donné la granularité fine des particules. La densité de suspension de matière du flux étant très faible, à savoir environ 30 grammes de solide par litre de saumures après la carbonatation, il n'est pas pertinent d'envisager une séparation électrostatique, car celle-ci s'effectue en voie sèche. En outre, la petite taille des particules à séparer est également un frein à l'utilisation d'une telle technique. Il est à noter aussi que la faible densité de suspension de matière de la saumure carbonatée est un réel challenge à surmonter, car il est contre-indiqué d'utiliser un floculant lors d'une éventuelle décantation. L'utilisation d'un floculant entraînerait la floculation non sélective des particules de carbonates sur les particules de sulfates et empêcherait alors toute séparation ultérieure.

Les conditions de carbonatation (volume, densité de suspension, taille des particules…) limitent fortement le choix de la technique séparative. La faible taille des particules, au moins celle des carbonates, exclut l'utilisation de toute autre méthode de séparation que la **flottation**. En effet, seule celle-ci semble répondre au cahier des charges imposé par les conditions de carbonatation. Pour réaliser une telle séparation, des disparités dans les propriétés superficielles entre le gypse et la calcite devront être présentes ab initio ou induites par l'adjonction de réactifs chimiques. En flottation, les réactifs chimiques utilisés peuvent jouer 4 rôles différents :

- le collecteur, qui a pour but de permettre l'attachement de la particule hydrophobe à la bulle de gaz. Pour cela, les collecteurs possèdent une chaîne carbonée hydrophobe et une tête polaire capable de former une liaison avec les particules à flotter,
- le moussant, dont le rôle est d'abaisser la tension superficielle du milieu liquide afin d'obtenir des bulles de tailles calibrées optimisant ainsi la flottation et de stabiliser les mousses produites,
- le déprimant, qui a pour but de rendre hydrophile ou encore moins hydrophobe la surface des particules que l'on ne souhaite pas flotter,
- le dispersant, dont le rôle est d'empêcher l'agglomération des particules entre elles, ce qui gênerait la flottation sélective des particules hydrophobes.

Ici, la littérature et la pratique permettent de conclure que les deux minéraux ont les mêmes flottabilités indépendamment de la nature des collecteurs de flottation utilisés (Hanna and Somasundaran, 1976).

Cependant, l'hypothèse de faisabilité que nous avançons réside au niveau d'une différence faible en solubilité et du rôle probable de la force ionique pour accentuer la différence en

adsorption des tensioactifs anioniques sur la surface des carbonates et des sulfates. De plus, comme nous avons vu dans le chapitre 2, il existe une différence dans la répartition des tailles des particules entre carbonates et sulfates, laquelle peut être utilisée pour gérer l'attachement différentiel sur des bulles dont la distribution en taille serait optimale.
Enfin, du fait de la force ionique élevée du milieu (saumures résiduaires), nous pensons que le phénomène de stabilisation des bulles (Craig *et al.*, 1993a, 1993b, Kracht & Finch, 2009, Del Castillo *et al.*, 2010) peut être utilisé pour effectuer une flottation avec peu de moussant, voire sans ajout de moussant.

2 Application de la flottation aux objets de types différents

La flottation est une technique séparative utilisée industriellement depuis les années 1930 permettant la récupération en masse de métaux nécessaires au développement industriel. De fait, la production de métaux stratégiques par flottation n'a eu de cesse d'augmenter durant le XX^{ème} siècle pour soutenir la croissance des pays développés. La flottation traite environ 80 % des minerais extraits à l'échelle planétaire, représentant environ 2 à 2,2 milliards de tonnes par an, d'après le conseil national de la recherche des Etats-Unis (National Research Council). Depuis les années 1990, le domaine de la flottation a énormément évolué en termes de connaissances et de techniques, grâce à une recherche devenue de plus en plus pointue (Dobby et Finch, 1990). Cela a conduit à l'évolution du procédé de flottation jusqu'alors réalisé dans des cellules de flottation dites mécaniques dont l'évolution essentielle concerne l'augmentation du volume (Forsberg, 1997) qui conduit à la diminution de la dissipation d'énergie. L'apparition de colonnes de flottation et aujourd'hui de réacteur-séparateurs a ainsi permis d'augmenter la qualité de la séparation et la compacité de l'installation (Jameson, 1988, Finch, 1994, Harbort *et al.*, 1994, Del Villar, 2010).

2.1 Les différents procédés de flottation

2.1.1 Cellules de flottation conventionnelles

La flottation en cellules conventionnelles est historiquement la première mise en œuvre du concept de flottation. Les premières utilisations industrielles de ce procédé datent des années 1905-1910.

2.1.1.1 Schéma

Dans une cellule de flottation conventionnelle ou mécanique (Figure 26), une hélice est entraînée par un rotor ce qui permet de créer une vive agitation au sein de la cellule. L'air est

injecté dans l'arbre du rotor, ce qui lui permet d'arriver dans la cellule à l'endroit où les forces de cisaillement sont les plus intenses. Cela entraîne la création de fines bulles d'air. Celles-ci se chargent de matière minérale et remontent dans la cellule pour finir dans la mousse. Les mousses peuvent s'écouler naturellement ou être entraînées par raclage. L'opération peut être continue. Pour cela, il suffit d'alimenter en permanence la cellule et de soutirer les stériles en pied de cellule. On obtient alors un débit constant de mousses. Les stériles peuvent être renvoyés vers une seconde cellule de flottation, on parle alors de banc de cellules de flottation, ou être envoyés vers une toute autre opération telle que la décantation ou la filtration, par exemple.

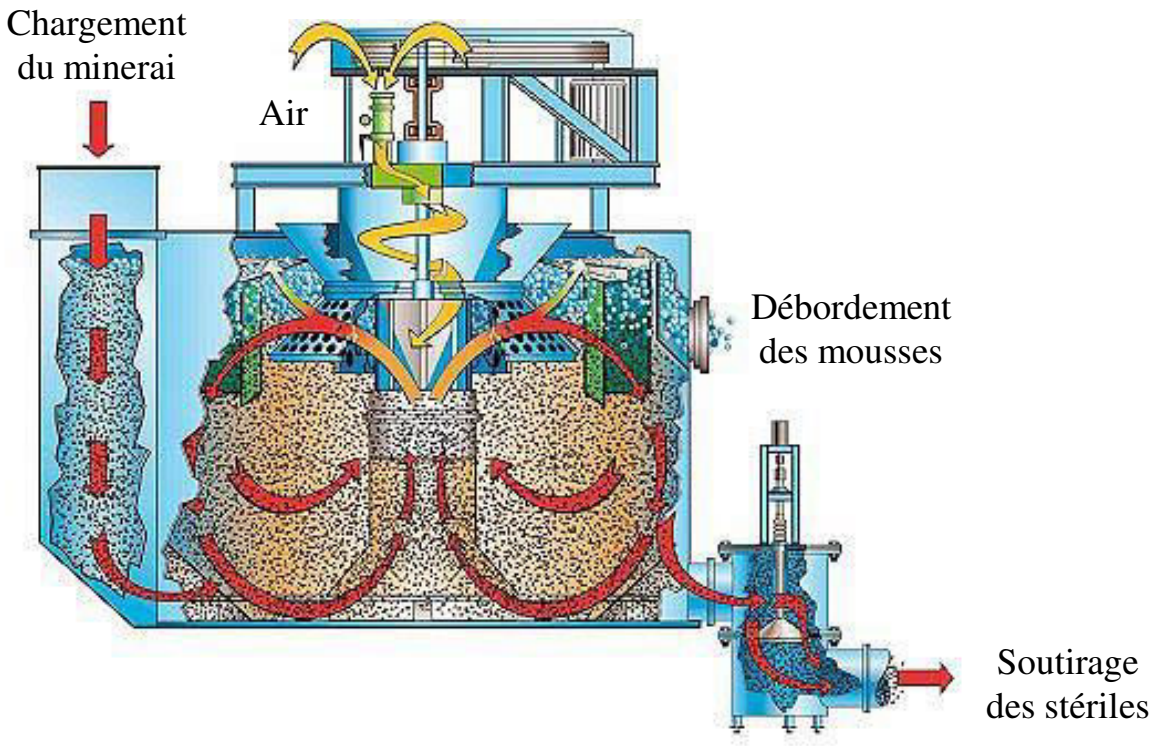


Figure 26 Schéma d'une cellule de flottation conventionnelle fonctionnant en continu (Smart Cell de Wemco de 300 m^3, site web : http://www.flsmith.com)

2.1.1.2 Avantages et inconvénients

Pour mieux comprendre les avantages et les inconvénients d'une cellule de flottation conventionnelle, les mécanismes élémentaires de la flottation sont rappelés ci-dessous (Figure 27).

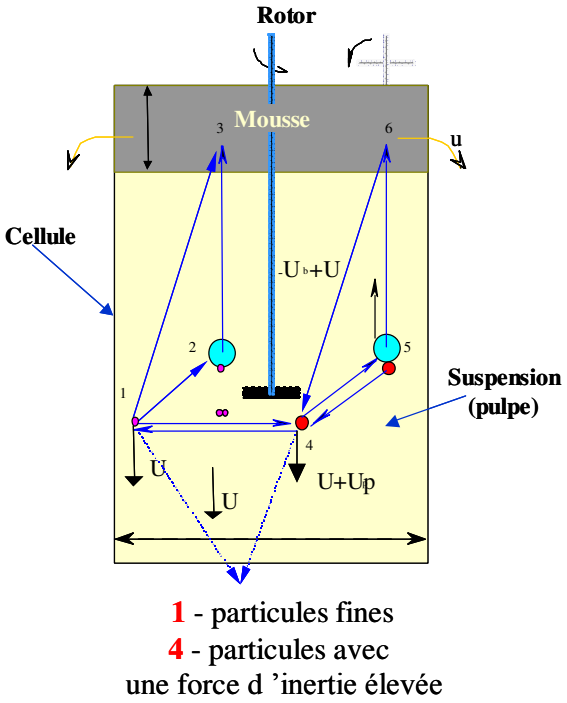


Figure 27 Schéma du principe de la flottation en cellule conventionnelle

Ainsi, les étapes sont les suivantes :

- 1-2 : attachement d'une fine particule sur une bulle,
- 1-3 : flottation mécanique des fines particules (entraînement dans le sillage d'une bulle),
- 1-4 : agrégation de deux fines particules pour créer une particule à forte force d'inertie,
- 2-3 : flottation de l'agrégat « bulle-particule(s) » vers la mousse,
- 4-1 : désagrégation d'une particule à forte force d'inertie,
- 4-5 : attachement d'une particule à forte force d'inertie sur une bulle,
- 5-4 : détachement bulle – particule,
- 5-6 : flottation de l'agrégat « bulle – particule »,
- 6-4 : retour en suspension d'une particule à forte force d'inertie préalablement flottée.

Pour comprendre les avantages et inconvénients des différents types d'appareil de flottation, il est nécessaire de présenter ici la structure de la constante de flottation, K :

$$K = Z_l.P_c.P_a.P_s \text{ (en } s^{-1}) \qquad [34]$$

Avec Z_l, l'intensité de collision « bulle-particule » en s^{-1}, P_c, la probabilité de collision « bulle-particule », P_a, la probabilité d'attachement et P_s, la probabilité de stabilité de l'ensemble « bulle-particule ».

P_c dépend de la nature et de la taille des particules à flotter, P_a des propriétés de la surface des particules et de l'interface « bulle-particule » et P_s de l'hydrodynamique de l'appareil de flottation utilisé.

L'intensité de collision peut être représentée par :

$$Z_1 = 5.0\left(\frac{d_p + d_b}{2}\right)^2 \left(U_p^2 + U_b^2\right)^{1/2} \qquad [35]$$

avec d_p et d_b le diamètre des particules et des bulles et où U_i, la vitesse instantanée des entités (bulles ou particules), est calculé par la formule d'Abrahamson (1975) :

$$\sqrt{U_i^2} \approx 0{,}33.\frac{E_a^{4/9}.d_i^{7/9}}{\nu^{1/3}}.\left(\frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_f}\right)^{2/3} \qquad [36]$$

avec E_a, l'énergie dissipée dans le système, d_i, le diamètre de l'objet i, ν, la viscosité dynamique du liquide, ρ_i et ρ_f, les masses volumiques de l'objet i et du liquide.

L'indice i se rapporte soit aux bulles, soit aux particules, tandis que l'indice f se rapporte au liquide (fluide).

Ainsi, l'avantage de la cellule de flottation mécanique (à turbine) est qu'elle assure une probabilité de collision P_c « bulle-particule » élevée, des suites des conditions hydrodynamiques turbulentes. En effet, l'intensité de collision dépend de l'énergie dissipée dans le système, laquelle dans la zone du rotor peut atteindre une valeur de 1000 W/kg pour une valeur moyenne de 0,7 à 2 W/kg. En flottation, on considère que l'efficacité de flottation est égale au produit de l'efficacité de collision « bulle-particule » par l'efficacité d'attachement « bulle-particule » et il est communément accepté que dans une cellule de ce type, l'efficacité de la collision « bulle – particule » est de 70 %. L'efficacité de l'attachement de la particule à la bulle n'est quant à elle que de 40 %. Cela vient du fait que les conditions hydrodynamiques favorisant la rencontre entre une bulle et une particule entraînent également la désagrégation de cet ensemble.

En outre, la cellule de flottation conventionnelle est très consommatrice d'énergie, car globalement il y a un moteur électrique pour une cellule de flottation.

2.1.2 Colonnes de flottation

Depuis leur invention en 1963 par Pierre Boutin et Rémi J. Tremblay (Boutin et Tremblay, 1963, 1964), les colonnes de flottation ont vu leur utilisation connaître un essor permanent et les connaissances dans ce domaine s'accroître. Ce n'est qu'en 1980, à Mines Gaspé au

Canada, qu'une colonne de flottation est utilisée pour la première fois dans un contexte industriel.

2.1.2.1 Schéma

La colonne de flottation industrielle (Figure 28) est généralement de forme cylindrique (diamètre de 0,5 à 4,6 m) ou rectangulaire (jusqu'à 4 x 20m) ayant une hauteur variant entre 9 et 15 mètres. L'alimentation peut se faire dans la partie haute de la colonne, entre 1 m et 2m du sommet de la colonne lorsque la colonne fonctionne en régime à contre-courant vis-à-vis des bulles d'air remontant le long de la colonne. En co-courant, l'alimentation est alors introduite dans la partie basse de la colonne. Les mousses peuvent mesurer entre 30 cm et 1,5 m. Les bulles sont introduites ou créées en pied de colonne et remontent donc à contre-courant du flux de matière, qui est lui évacué en pied de colonne (stériles). La zone comprise entre le point d'introduction des bulles et l'alimentation de la colonne est appelé « zone de collection », tandis que la zone comprise entre l'alimentation et le sommet est appelée « zone de lavage », du fait de l'introduction possible d'eau de lavage pour empêcher l'entraînement mécanique des particules hydrophiles dans les mousses. Contrairement aux cellules de flottation conventionnelles, les colonnes de flottation fonctionnent donc nécessairement en continu.

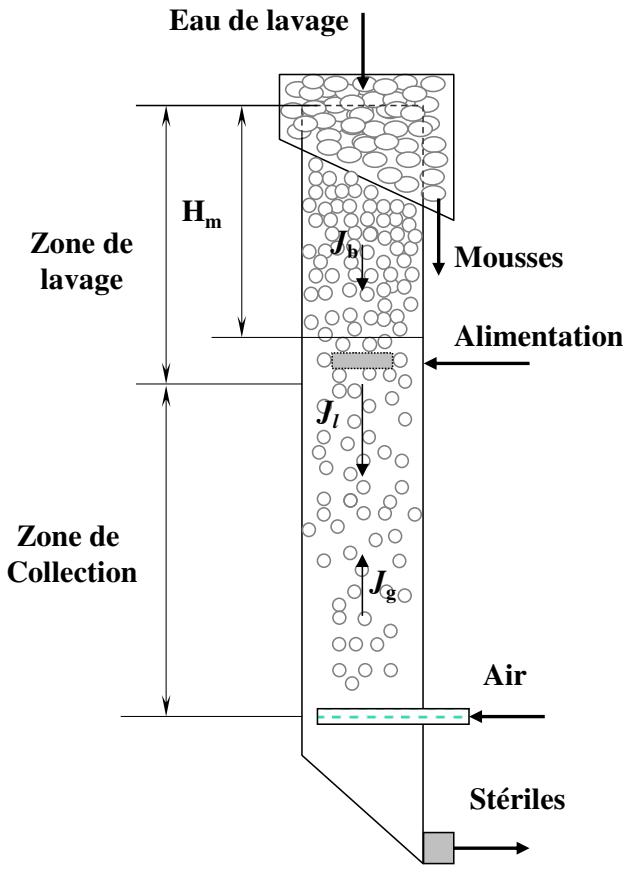


Figure 28 Schéma d'une colonne de flottation

2.1.2.2 Avantages et inconvénients

L'engouement pour la colonne de flottation provient des nombreux avantages qu'elle possède par rapport à la cellule conventionnelle de flottation. En effet, une colonne peut remplacer plusieurs cellules ou opérations de séparation ce qui se traduit par un gain d'espace de plancher, par une diminution du nombre d'instruments requis, et par conséquent par une automatisation plus simple. Aussi, l'absence d'agitation mécanique à l'intérieur de la colonne diminue les coûts de maintenance et d'énergie. Par contre, elle peut requérir de l'eau de lavage pour améliorer la qualité du concentré dans les systèmes présentant de l'entraînement de gangue au concentré.

D'un point de vue phénoménologique, la colonne de flottation favorise l'efficacité de l'attachement bulle – particule, du fait de l'absence d'agitation mécanique. En revanche, cette absence se traduit également par une efficacité de collision bulle – particule bien plus faible que dans une cellule conventionnelle. En effet, cette efficacité n'est ici que de 10 % contre 70 % dans les cellules mécaniques. De ce fait, on est obligé d'augmenter la hauteur des colonnes pour multiplier les nombres de collisions bulle – particule.

2.2 Analyses des phénomènes de collision bulle / particule dans la flottation

Les phénomènes d'attachement « bulle – particule » dépendent principalement de trois facteurs, à savoir la taille des bulles, la taille des particules et enfin le régime hydrodynamique dans lequel a lieu cet attachement.

Ce chapitre a pour but de donner des éléments de réponse pour expliquer la flottation préférentielle des particules de gypse par rapport à celles de calcite.

2.2.1 Influence de la taille des bulles

Le diamètre des bulles est fonction du type de générateur de bulles et est conditionné par les caractéristiques de la pulpe d'alimentation de la colonne (densité de suspension, pH, force ionique…).

Les différents modèles, déterministes (Tableau 5) et statistiques (Saffman et Turner, Levitch, Abrahamson, Shubert…), montrent tous que pour un diamètre de particule donné, la probabilité (l'intensité) de collision décroît avec l'augmentation de la taille des bulles.

Tableau 5 Les modèles de collision

Auteur(s)	Modèle	Remarque(s)
Langmuir – Blodgett, 1948	$E_C = \left(\frac{K}{K + 0{,}2} \right)^2$ Où : $K = \frac{\rho_p . \upsilon_p . d_p^2}{9 . \eta . d_b}$	• Force d'inertie des particules • Ecoulement potentiel (sans couche de frontière) • Ne tenant pas compte des effets : - d'engrenage - de sédimentation - de diffusion
Sutherland, 1948	$E_C = 3 . \frac{d_p}{d_b}$	• $d_p << d_b$ • Ecoulement potentiel • Effet d'engrenage (liaison tangentielle particule-bulle) • Forces de pesanteur et d'inertie insignifiantes
Gaudin, 1957	$E_C = \frac{3}{2} . \left(\frac{d_p}{d_b} \right)^2$	• Ecoulement de Stokes • Particules sans inertie
Flint – Howarth, 1971	$E_C = \frac{G}{G + 1}$ Où : $G = Stk . Fr = \frac{v_p}{v_b}$	• Sédimentation selon la loi de Stokes

Anfruns – Kitchener, 1977	$E_C = \frac{\left(1+d_p/d_b\right)^2}{1+v_p/v_b}\left[\frac{v_p}{v_b}+\frac{2.\psi_c^0}{\left(1+d_p/d_b\right)^2}\right]$	• ψ_c^0 valeur de la fonction courant sur la trajectoire d'interception (i.e. θ = 90° et $r=\frac{d_p+d_b}{2}$)
Weber – Paddock, 1983	Pour $\mathrm{Re}_b < 200$: $E_C = \left(1+\frac{2}{1+\left(37/\mathrm{Re}_b\right)^{0,85}}\right)\frac{d_p}{d_b}$ Pour $\mathrm{Re}_b < 300$: $E_C = \frac{3}{2}.\left(\frac{d_p}{d_b}\right)^2\left(1+\frac{\frac{3}{16}\mathrm{Re}_b}{1+0,249\,\mathrm{Re}_b^{0,56}}\right)$	• Surface de bulles est immobile • Effet de sédimentation • Effet d'engrenage • $\frac{\rho_s-\rho_l}{\rho_l} < 0,1$
Yoon – Lutrell, 1989	Ecoulement de Stokes ($\mathrm{Re_b} << 1$) $E_C = \frac{3}{2}.\left(\frac{d_p}{d_b}\right)^2$ Ecoulement potentiel ($\mathrm{Re_b} >> 1$) $E_C = 3.\frac{d_p}{d_b}$ Ecoulement intermédiaire $E_C = \left(\frac{d_p}{d_b}\right)^2\left(\frac{3}{2}+\frac{4.\mathrm{Re}_b^{0,72}}{15}\right)$	• Reprend les modèles de Sutherland et Gaudin • Combinaison des 2 modèles pour les écoulements intermédiaires

Schulze, 1989	$$E_C = E_C^{IC} + E_C^G + \left[1 - \frac{E_C^{IC}}{\left(1 + d_p/d_b\right)^2}\right].E_C^{IN}$$ Avec : - $E_C^{IC} = \frac{2.\psi_C}{\left(1 + v_p/v_b\right).v_b.\mathrm{Re}_b^2}$ - $E_C^G = \sin^2\theta_C\left(1 + \frac{d_p}{d_b}\right)^2 \frac{v_p}{v_b}$ Où : $\theta_C = 78{,}1 - 7{,}37.\log \mathrm{Re}_b$ pour $20 < \mathrm{Re_b} < 400$ $\theta_C = 85{,}5 - 12{,}49.\log \mathrm{Re}_b$ pour $1 < \mathrm{Re_b} < 20$ $\theta_C = 85{,}0 - 2{,}50.\log \mathrm{Re}_b$ pour $0{,}1 < \mathrm{Re_b} < 1$ - $E_C^{IN} = \left(\frac{1}{1 + v_p/v_b}\right)\left(1 + \frac{d_p}{d_b}\right)^2\left(\frac{K}{K + a}\right)^b$ Où : $$K = \frac{\rho_p.\upsilon_p.d_p^2}{9.\eta.d_b}$$	• Combinaison des 3 effets suivants : - d'interception - gravitationnel - d'inertie • Cf Tableau 6 pour les valeurs de a et b
Nguyen – Van, 1992	$$E_C = \frac{2.D}{9.Y.\left(1 + v_p/v_b\right)}.\left(\frac{d_p}{d_b}\right)^2\left\{\left[\left(X + C\right)^2 + 3.Y^2\right]^{1/2} + 2\left(X + C\right)\right\}^2$$	• Modèle numérique assumant que la collision bulle-particule est due aux forces hydrodynamiques à longue portée et gravitationnelle

	Avec : $$X = \frac{3}{2} + \frac{9.\mathrm{Re}_b}{32 + 9{,}888.\mathrm{Re}_b^{0{,}694}}$$ $$Y = \frac{3.\mathrm{Re}_b}{8 + 1{,}736.\mathrm{Re}_b^{0{,}518}}$$ $$C = \frac{v_p / v_b}{\left(d_p / d_b\right)^2}$$ $$D = \frac{\left[(X+C)^2 + 3.Y^2\right]^{1/2} - (X+C)}{3.Y}$$	• Distance bulle – particule durant collision négligeable devant les tailles de la bulle et de la particule • La bulle est une sphère rigide • La particule n'altère pas le mouvement de la bulle • Particules sans inertie

Tableau 6 Valeurs de a et b (d'après Schulze, 1989)

Re_b	> 500	250-500	100-250	50-100	25-50	5-25	< 5
a	0,5	0,6	0,8	1,12	2,06	2,48	1,3
b	2	2	2	1,84	2,06	1,95	3,7

Pour étayer notre propos, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Dukhin (Dai *et al.*,1998), qui s'appuie sur le modèle Sutherland (1948). Le modèle de Sutherland était valable pour un écoulement potentiel, prenait en compte l'effet d'interception d'une particule par une bulle en négligeant les forces de pesanteur et d'inertie. Le modèle proposé par Dukhin est une généralisation du précédent modèle aux cas où la surface de la bulle peut être mobile, où les forces d'inerties ont une influence sur la probabilité de collision.

Les forces d'inerties interviennent dans le calcul de l'angle de tangence, θ_t, angle à partir duquel une particule est entraînée ou non vers la surface de la bulle, du fait de la compétition entre deux forces (Figure 29) :

- une force d'attraction de la particule vers la surface de la bulle qui apparaît lors du drainage du film liquide les séparant,
- une force de répulsion de la particule, qui n'est autre que la force centrifuge qui repousse la particule vers le liquide.

La Figure 29 nous montre comment une particule de diamètre d_p arrivant sur une bulle de diamètre d_b peut être interceptée ou non par la bulle. La vitesse, v_p, est la vitesse à laquelle la particule arrive au voisinage de la bulle. Il existe un angle, θ_t, au-delà duquel les particules ne sont pas interceptés par la bulle. Il n'y a alors pas d'attachement bulle-particule.

Une expression de cet angle, θ_t, a été proposée par Dukhin (1982) :

$$\theta_t = \arcsin\{2\beta[(1+\beta^2)^{1/2} - \beta]\}^{1/2} \qquad [37]$$

dans laquelle le nombre adimensionnel β est défini comme :

$$\beta = \frac{2fE_{c-SU}}{9K_3} \qquad [38]$$

où $E_{c\text{-}SU}$ est la probabilité de collision de Sutherland (1948), à savoir $3d_p/d_b$ et K_3 est défini comme :

$$K_3 = \frac{f.v_b(\rho_p - \rho_f)r_p^2}{9\eta r_b} \qquad [39]$$

avec f, un facteur prenant en compte la théorie de Goren et O'Neill (1971) sur la force de pression (ici f = 2), ρ_p et ρ_f, les masses volumiques des particules et du fluide, v_b, la vitesse terminale d'une bulle de rayon r_b, r_p le rayon de la particule et η la viscosité dynamique du liquide.

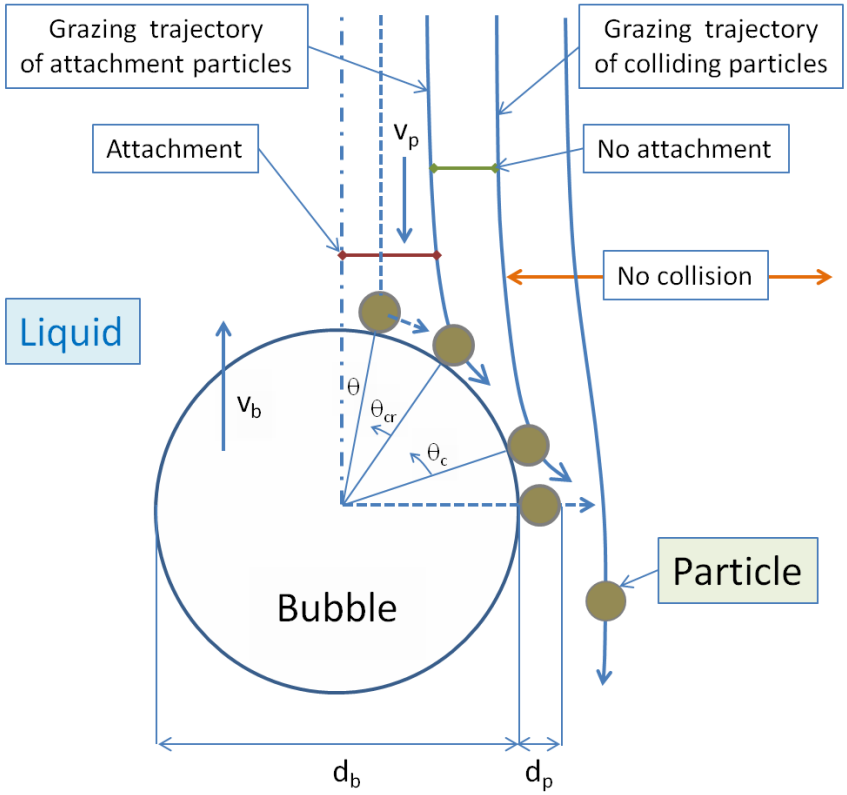


Figure 29 Collision bulle-particule et attachement dans la flottation (selon Nguyen-Van *et al.*, 1998)

Comme le montre la Figure 30, le modèle développé par Dukhin (dit modèle GSE) est celui qui colle le mieux aux résultats expérimentaux. C'est pour cela que ce modèle est retenu pour la suite de la démonstration concernant le rôle des tailles des particules et des bulles et pour une modélisation future.

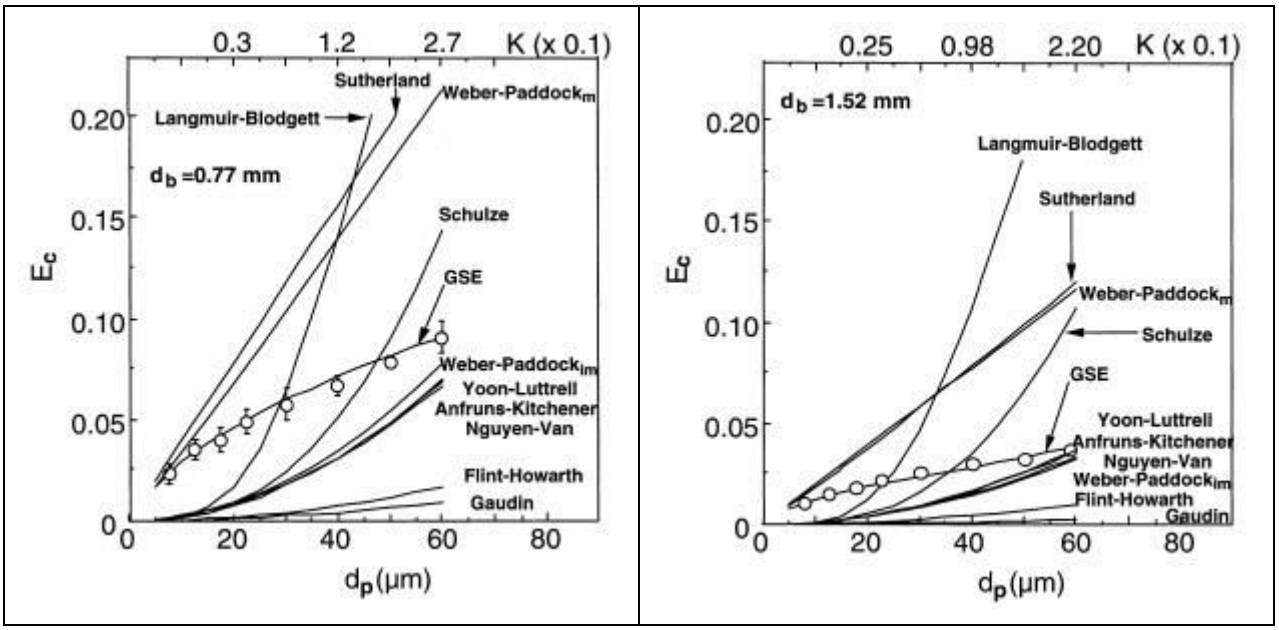


Figure 30 Comparaison entre les efficacités de collision expérimentales (cercles) et théoriques (courbes) en fonction de la taille des particules et du nombre de Stokes pour des bulles de 0,77 mm (gauche) et 1,52 mm (droite) (d'après Dai et al., 2000)

La Figure 31 montre que la différence de probabilité de collision entre des particules de calcite, dont la taille est de 1 µm et la densité de 2,7 et des particules de gypse, dont la taille est de 50 µm et la densité de 2,3, est très significative.

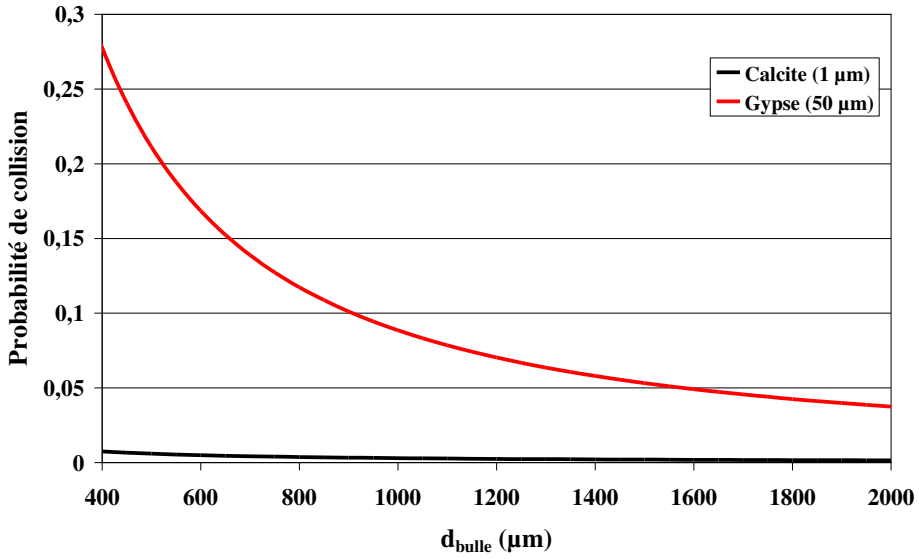


Figure 31 Comparaison des probabilités de collision de particules de calcite (1 µm) et de gypse (50 µm) avec des bulles de 0,4 à 2 mm selon le modèle de Dukhin (Dai *et al.*, 1998)

En outre, le rapport de ces probabilités de collision est relativement constant en fonction de la taille des bulles et de l'ordre de 30 (37,4 pour une bulle de 0,4 mm et 25,7 pour une bulle de 2 mm) comme le montre la Figure 32.

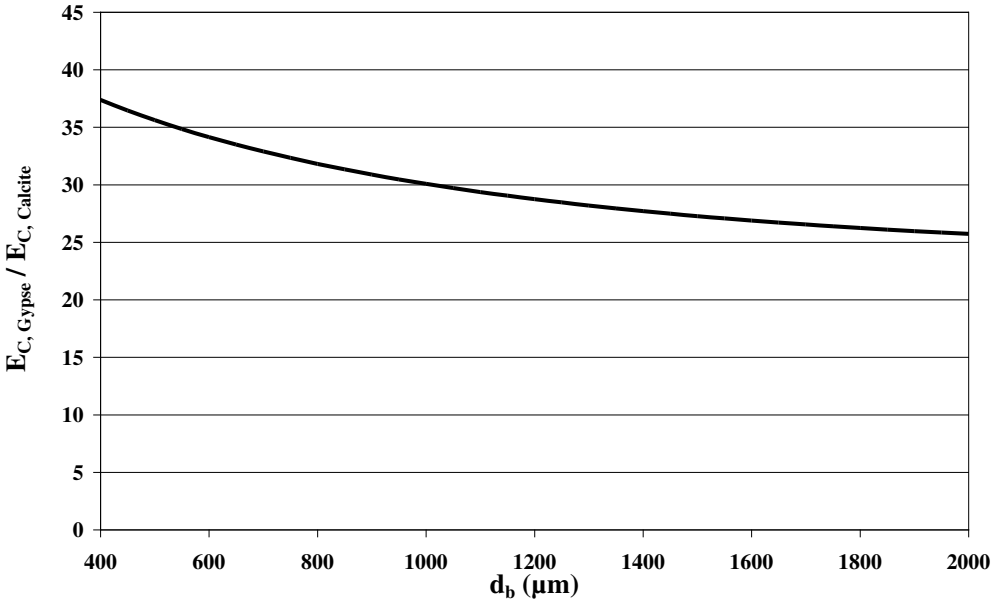


Figure 32 Evolution du rapport des probabilités de collision d'une particule de gypse de 50 µm et d'une particule de calcite de 1 µm avec une bulle en fonction de la taille des bulles (en µm) selon le modèle de Dukhin (Dai *et al.*, 1998)

Ces résultats montrent une possibilité de flottation sélective si les propriétés de surface des 2 minéraux permettent un attachement aux bulles d'air. En effet, il faut avoir un contraste d'hydrophobie suffisant pour former l'ensemble « bulle – particules » stable. En outre, la formation de cet ensemble peut être également favorisée par la force ionique élevée du milieu de séparation (interactions électrostatiques).

Nous pouvons donc conclure qu'en **l'absence de collecteur**, la différence de taille entre particules de gypse et de calcite devrait permettre une **séparation**.

2.2.2 Influence de la taille des particules

Tout en gardant le même modèle, nous avons cherché à connaître l'influence de la taille des particules sur la probabilité de collision bulle – particule pour des bulles de 1 et 1,5 mm (Figure 33). Quelle que soit la taille de la bulle, plus la particule est grande, plus la probabilité de collision est élevée. Cela vient du fait que la force d'inertie de la particule croît avec sa taille, ce qui minimise l'impact de la déformation des filets de courant autour de la bulle sur la particule.

En outre, plus la bulle est fine, plus la probabilité de collision avec une particule de taille donnée augmente. Cela vient également du fait qu'une bulle plus petite déformera moins les filets de courant qui l'entourent qu'une bulle plus grande. Les particules subiront donc moins la force centrifuge qui tend à les éloigner de la bulle.

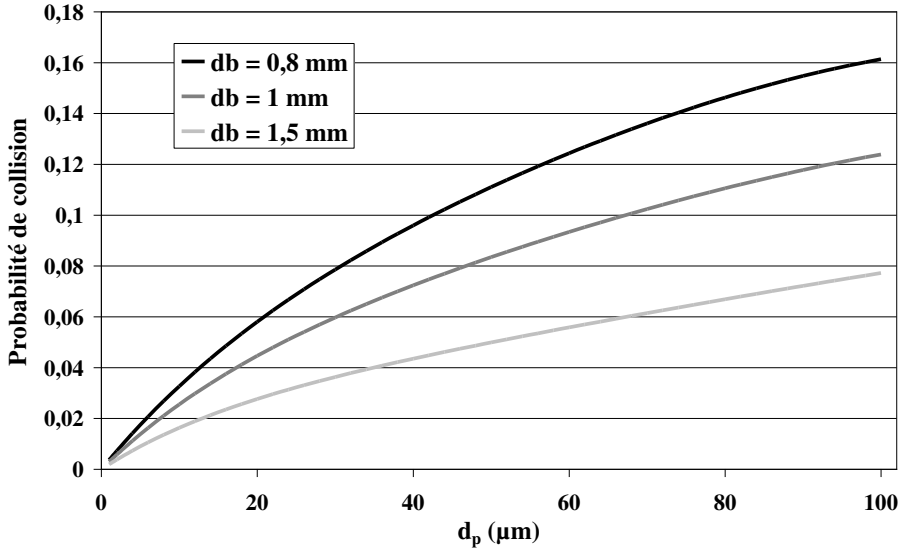


Figure 33 Influence de la taille des particules sur la probabilité de collision bulle – particule pour des tailles de bulles différentes calculées selon le modèle de Dukhin (Dai *et al.*, 1998)

2.2.3 Influence des conditions hydrodynamiques

Le régime hydrodynamique dans lequel se déroule la collision bulle-particule joue également un rôle prépondérant. En effet, dans les colonnes de flottation industrielles, l'agitation est assurée par la remontée des bulles le long de la colonne, ce qui donne une énergie dissipée relativement faible, en moyenne 0,08-0,1 W/kg (Filippov et al, 2000a). Dans les cellules de flottation conventionnelles, un rotor a pour rôle d'agiter la pulpe pour permettre la création de fines bulles, la collision de celles-ci avec les particules et enfin pour empêcher la sédimentation des particules au fond de la cellule.

En utilisant la CFD (Computational Fluid Dynamics), Liu et Schwarz (2009) et Koh et Schwarz (2003, 2006) ont montré que l'intensité de collision augmente quand l'énergie dissipée dans le milieu augmente. Or, dans les cellules de flottation conventionnelles, la présence d'un rotor agitant en permanence la suspension est une source de turbulence du fait de la forte dissipation d'énergie, jusqu'à 1000 W/kg dans la zone du rotor et 2-3 W/kg en moyenne dans la cellule. Au contraire, dans les colonnes de flottation industrielles, où l'agitation est assurée par l'écoulement à contre-courant et le déplacement des bulles, la dissipation d'énergie est faible, 0,1 W/kg, et la turbulence limitée. Cela revient à dire que la probabilité de collision est plus importante dans une cellule de flottation conventionnelle que dans une colonne de flottation industrielle.

3 Objectifs de la thèse

Dans ce dernier paragraphe, nous allons définir et détailler les objectifs de la thèse. Ces objectifs sont les suivants :

- développer la méthode et définir les conditions optimales pour la séparation des particules de gypse et de carbonate obtenues par carbonatation des saumures résiduaires du procédé Solvay,
- optimiser les paramètres de séparation pour obtenir un, voire deux produits valorisables,
- adapter le modèle et réaliser le dimensionnement d'une colonne industrielle à partir des résultats des essais pilotes.

3.1 Optimiser les paramètres de séparation des phases minérales

Si la séparation des phases est faisable, alors il faudra optimiser le procédé afin d'obtenir la séparation la plus nette possible en vue de la valorisation des deux flux (mousses et stériles) sortant de la colonne de flottation. Pour cela, nous chercherons à connaître le rôle de chacun des paramètres variables (débit des phases, débit des réactifs, hauteur de la colonne, température, paramètres de carbonatation…) sur la séparation gypse/carbonate.

Dans cette section, nous décrivons succinctement les rôles de différents paramètres cités précédemment sur l'efficacité de la séparation.

- Rôle du débit d'alimentation en pulpe

Pour mieux comprendre le rôle du débit d'alimentation en pulpe, les notions de productivité et de sélectivité doivent être introduites. Sans en donner les définitions mathématiques, qui seront abordées dans des chapitres ultérieurs, voici des éléments permettant de comprendre ces notions :

- la productivité de la colonne de flottation est la grandeur qui rend compte de la **quantité** de produit séparé ;
- la sélectivité de la colonne de flottation est la grandeur qui évalue la **qualité** de cette séparation.

Comme dans tout procédé de séparation, ces notions guident l'utilisateur vers le choix final du débit à traiter. Il est aisé de comprendre qu'une forte productivité entraînera inéluctablement une sélectivité médiocre de la colonne. A l'inverse, une forte sélectivité de la colonne de flottation signifiera à coup sûr une faible productivité. Il apparaît donc nécessaire de trouver un **fonctionnement optimal** de la colonne de flottation permettant d'obtenir à la

fois une productivité et une sélectivité intéressante. Cet optimum dépend bien évidemment de la valorisation future des produits séparés. Par exemple, dans l'industrie pharmaceutique, la sélectivité est primordiale. Des impuretés ne pourraient être tolérées dans le produit final.
En conclusion, le débit d'alimentation en pulpe devra être choisi de telle manière que la qualité de la séparation (sélectivité) sera jugée intéressante vis-à-vis de l'utilisation ultérieure des produits séparés (gypse, carbonate), mais également que la quantité de produit séparé (productivité) par le procédé sera conforme aux attentes.

- Rôle du débit d'alimentation en gaz

De la même manière que le débit d'alimentation en pulpe, le débit d'alimentation en gaz doit être choisi par rapport à la sélectivité et à la productivité de la colonne de flottation qu'il engendre.
En effet, un faible débit entraînera une quantité de bulles insuffisante pour collecter l'ensemble des particules de gypse (faible productivité). Toutefois, le peu de bulles présente s'attachera préférentiellement à ces dernières (forte sélectivité). Au contraire, un fort débit de gaz permettra de flotter la quasi-totalité des particules de gypse (forte productivité), mais entraînera également une forte quantité des particules de carbonates (faible sélectivité). Il est à noter que le débit d'alimentation en gaz ne peut pas être augmenté indéfiniment. A partir d'un certain débit, l'écoulement ne se fait plus correctement dans la colonne de flottation. L'écoulement devient un « écoulement avec bouchons », tandis que l'écoulement voulu est un « écoulement homogène ».

- Rôle du conditionnement du collecteur

Le conditionnement du réactif ou collecteur (température, concentration) peut s'avérer tout aussi important que son débit d'injection. En effet, même si c'est bel et bien sa consommation, et donc son débit, qui permettent de chiffrer ce poste de dépense, les conditions dans lesquelles celui-ci est injecté influencent son efficacité dans la colonne de flottation.
Le débit de collecteur détermine directement la quantité de particules de gypse flottées. Pour un fort débit de collecteur, la quantité de produit hydrophobe récupérée est importante (forte productivité). Dans notre cas, puisque les deux produits répondent favorablement aux mêmes collecteurs, un fort débit de collecteur entraînera une chute de la sélectivité. Au final, **le débit de collecteur** répond aux **mêmes contraintes que les débits d'alimentation en pulpe et en gaz** vis-à-vis de la sélectivité et de la productivité de la colonne de flottation.

Toutefois, il ne faut pas négliger le conditionnement du collecteur, qui influe sur son efficacité. La concentration à laquelle le collecteur se trouve avant injection dans la colonne ne doit **pas dépasser la concentration micellaire critique** (CMC) (Miller & Misra, 1984). En effet, à l'état de micelle, le collecteur perd toute son efficacité. Il est donc nécessaire de diluer suffisamment le collecteur pour se placer sous cette CMC. Or, pour un industriel, la concentration à laquelle doit être préparé le collecteur est une question importante. Si le collecteur doit être trop fortement dilué avant son utilisation, cela nécessitera de grands stockages ou de préparer le collecteur trop fréquemment. Ce problème peut être résolu en jouant sur la température de conditionnement du collecteur. En effet, **la CMC des collecteurs croit avec la température**. Cela permet de concentrer davantage celui-ci lors de sa préparation.

- Rôle de la hauteur de la colonne

La hauteur de la colonne a un rôle prédominant dans l'efficacité de la séparation. Bien qu'entraînant un surcoût non-négligeable, l'augmentation de la hauteur de la colonne de flottation permet :

- d'améliorer les conditions hydrodynamiques de l'écoulement à contre-courant « pulpe-bulles » par l'augmentation du rapport hauteur sur diamètre ;
- d'augmenter sa sélectivité du fait d'un plus grand nombre de processus d'attachement-détachement bulle-particule ;
- plus de flexibilité dans l'utilisation de la colonne avec la possibilité de faire évoluer la taille des zones de collection et de lavage.

- Rôle des paramètres de carbonatation

Outre les paramètres de fonctionnement propres à la colonne de flottation, il faut citer les paramètres de carbonatation qui jouent un rôle non-négligeable sur la séparation des phases. En effet, selon la nature et la quantité des carbonates, la colonne de flottation peut se comporter légèrement différemment. En effet, le temps de carbonatation, c'est-à-dire le temps de séjour de la pulpe dans la colonne de carbonatation, et la température jouent sur la nature des carbonates formés. Il a été montré que les carbonates de calcium précipités peuvent se présenter sous forme de calcite ou d'aragonite. Ces minéraux n'ont pas exactement les mêmes comportements lors de la flottation.

De surcroît, du fait de la sursaturation en sulfates dans les SR, une augmentation du temps de carbonatation permet d'obtenir des baguettes de gypse plus grandes. Or, le modèle de Dukhin

prédit une meilleure flottabilité des particules lorsque la taille de celles-ci augmente, comme nous l'avons montré précédemment dans ce chapitre.

En conclusion, **les paramètres de carbonatation** (temps et température) **devront également être étudiés du point de vue de la séparation par flottation.**

- Optimisation des micro-processus de flottation : le réacteur - séparateur

Les récentes évolutions dans le domaine de la flottation résident dans la maîtrise de toutes les étapes de la flottation (création de bulles calibrées, amélioration de la collision bulle – particule, transport de l'agrégat bulle – particule vers la mousse). C'est dans ce contexte que le réacteur – séparateur, où les micro-processus de la flottation sont séparés spatialement, a vu le jour. En effet, contrairement aux cellules conventionnelles et aux colonnes industrielles, où la collision bulle-particule et la flottation proprement dite se font dans un seul et même espace, le réacteur-séparateur se divise en deux zones :

- dans la première zone, zone de très forte turbulence, les particules sont mises en contact avec de très fines bulles néo-formées afin d'assurer une probabilité de collision proche de 100 %, les bulles pourront se former directement sur la surface des particules hydrophobes ;
- dans la seconde zone, zone de faible turbulence, les agrégats « bulle-particule » sont séparés de la pulpe et ne risquent pas d'être désolidarisés par l'agitation du milieu et sont aisément collectés.

Ce type d'installation a pour volonté de tirer les avantages des cellules conventionnelles, où l'agitation permet la collision bulle-particule, et des colonnes industrielles, où la faible agitation permet la stabilité de l'agrégat « bulle-particule ».

Cependant, dans notre cas, cette nouvelle technologie n'est pas envisageable, car les particules de carbonates et de sulfates présentent un bilan hydrophile / hydrophobe similaire. **La réussite de la séparation réside surtout dans la différence de taille entre les particules de carbonates (très fines) et de sulfates**. Augmenter la probabilité de collision entre les carbonates et les bulles n'est donc pas souhaitable.

3.2 Définition d'une colonne industrielle

Sans entrer trop en détail sur les méthodes et les modèles utilisés pour le changement d'échelle, ce chapitre a pour but de donner les lignes directrices de la démarche pour que le lecteur comprenne les enjeux des essais réalisés durant de la thèse.

Pour une colonne de flottation, la récupération R d'un minéral est donnée par l'équation suivante, découlant du modèle à 2 zones développé par Dobby et Finch (1986) :

$$R = \frac{R_c R_f}{1 - R_c + R_c R_f} \qquad [40]$$

Où R_c et R_f sont respectivement les récupérations dans les zones de collection et de lavage.

Yianatos *et al.* ont proposé un modèle semi-empirique permettant d'estimer R_f. Ainsi la récupération dans la zone de lavage peut être estimée par l'équation suivante, dépendant de la vitesse superficielle du gaz J_g, de la vitesse superficielle de l'eau J_w et de la hauteur de mousse H_f (Yianatos *et al.*, 1998) :

$$R_f = 95.\exp\left[-1{,}44.10^{-2}\,\frac{H_f\left(1+3.J_w\right)}{J_g^3}\right] \qquad [41]$$

En ce qui concerne la récupération dans la zone de collection R_c, il est nécessaire de développer un modèle mathématique décrivant cette zone. Ainsi, parmi les nombreuses théories de la flottation, les équations de transferts de matière sont les plus utilisées (Rubinstein, 1993, Rubinstein *et al.*, 1998, Dobby & Finch, 1990, Sastry *et al.*, 1970, Samyguin *et al.*, 1985, Ityokumbul, 1992, Shekhirev *et al.*, 1993).

En couplant ces équations au modèle de la dispersion axiale, souvent utilisé pour décrire les colonnes dans l'industrie chimique comme étant des réacteurs piston non-idéaux, Levenspiel donne une solution analytique définissant la récupération dans la zone de collection pour une cinétique du premier ordre (Levenspiel, 1972) :

$$R = 1 - \frac{4.a.\exp\left(1/2.N_d\right)}{\left(1+a\right)^2\exp\left(a/2.N_d\right) - \left(1-a\right)^2\exp\left(-a/2.N_d\right)} \qquad [42]$$

avec $a = \left(1 + K.\tau.N_d\right)^{1/2}$ et $N_d = D/U_{sg}L$

Dans l'équation précédente, N_d est le vessel dispersion number (=1/Bo, Bo nombre de Bodenstein), L la longueur de la zone de collection, τ le temps de séjour moyen, D le coefficient de dispersion et U_{sg}, la vitesse interstitielle définie par l'équation [50].

Cette équation fait intervenir le paramètre a, qui met en évidence le rôle de la constante de flottation K et l'importance des conditions hydrodynamiques dans la colonne à travers le nombre N_d. Dans ce modèle, la constante K est un paramètre récapitulatif de l'attachement des particules sur les bulles et prend en compte les deux microprocessus essentiels de l'événement élémentaire de flottation : l'intensité d'attachement, I_a et l'intensité de

détachement, I_d. Le rapport de ces intensités détermine l'efficacité de séparation caractérisé par le coefficient K :

$$K = \frac{I_a . t_p}{I_d . t_b} \qquad [43]$$

où t_p est le temps de séjour des particules dans la pulpe et t_b le temps de séjour des particules sur les bulles.

Dans une colonne de flottation, un autre paramètre qui influence la récupération dans la zone de collection est le coefficient de dispersion axiale D qui traduit le degré d'agitation dans la colonne due à différence de vitesse de fluides (gaz, liquide) selon la section de la colonne. Ce coefficient de dispersion est proportionnel à $d_c^{4/3}$. Lors de l'augmentation du diamètre de la colonne lors du passage de l'échelle pilote à l'échelle industrielle, l'augmentation du coefficient de dispersion entraîne la détérioration de la récupération.

Ces deux paramètres (la constante de flottation K et le coefficient diffusion D) déterminent donc le calcul de dimensionnement d'une colonne lors du passage de l'échelle pilote à l'échelle industrielle.

Chapitre 4

MISE EN PLACE DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE DE SEPARATION PAR FLOTTATION

Ce chapitre est l'occasion de se familiariser avec la colonne de flottation d76 (son organisation spatiale, son fonctionnement…) et de dévoiler les premiers résultats de son exploitation concernant l'influence de la composition de la phase liquide sur la taille des bulles.

4 Installation expérimentale semi-pilote

La colonne de flottation, installée sur trois étages au sein de STEVAL (STation Expérimentale de VALorisation des matières premières et des substances résiduaires), à Vandœuvre-lès-Nancy, se compose principalement d'une colonne en polycarbonate dont le diamètre est de 3 pouces (7,62 centimètres).

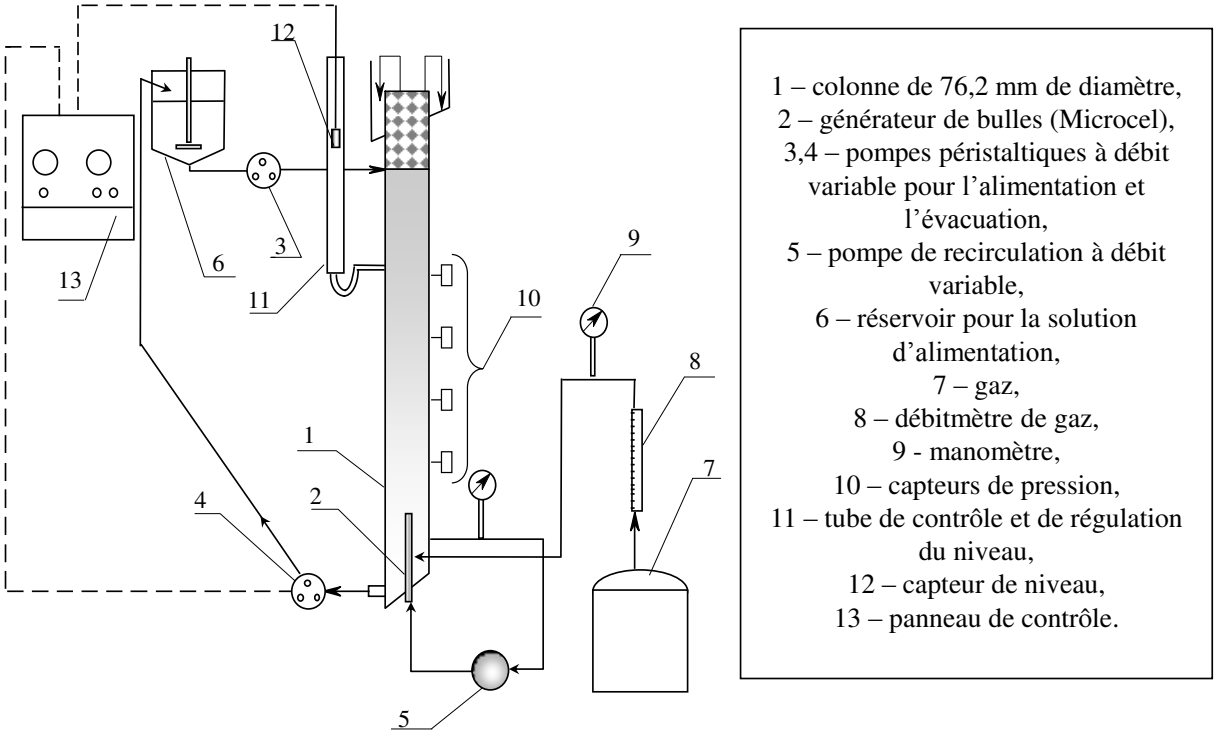


Figure 34 Schéma organisationnel de la colonne de flottation d76

La Figure 34 montre que cette colonne (1) est alimentée en son sommet par une pompe péristaltique (3), qui injecte à débit constant le mélange (solution ou brouet) présent dans la cuve d'alimentation (6). Dans la configuration utilisée pour l'étude de la composition de l'alimentation sur la taille des bulles, la phase liquide est en circuit fermé. En effet, la pompe péristaltique en pied de colonne (4) renvoie le liquide en sortie à la cuve d'alimentation (6) comme schématisé précédemment. Cela permet une homogénéisation constante de la solution étudiée.

En outre, le gaz (7) est injecté en pied de colonne dans le générateur de type Microcel (2) (Figure 35). La pompe de recirculation (5) renvoie une partie des stériles de flottation avec

une pression de 2 bar à travers le générateur de bulles (2). Dans le générateur, le flux gazeux rentre en contact perpendiculairement avec ce flux de liquide et rencontre des éléments de cisaillement, ce qui engendre de fines bulles de gaz à la sortie du générateur. Celles-ci remontent le long de la colonne si leurs tailles leur permettent d'avoir une vitesse ascensionnelle supérieure à la vitesse descendante de la phase liquide. Il s'agit d'un écoulement à contre-courant entre les bulles et le liquide.

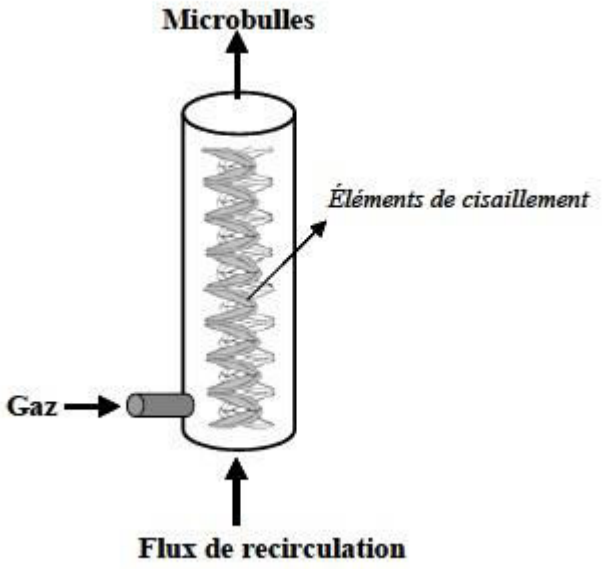


Figure 35 Schéma du générateur de bulles Microcel

En ce qui concerne l'instrumentation, un panneau de contrôle (13) permet de moduler le débit d'alimentation, le débit de gaz ainsi que le débit traversant le générateur de bulles Microcel. Le débit de la pompe péristaltique en pied de colonne est asservi au capteur de niveau (12) pour un niveau qui varie de manière cyclique avec une amplitude maximale d'environ 5 centimètres.

Enfin, quatre capteurs de pression (10) sont installés le long de la colonne de flottation. Les valeurs de ces pressions relatives sont collectées et affichées sur un écran d'ordinateur, qui affiche également le taux de rétention de gaz et calcule le diamètre moyen des bulles entre capteurs selon la méthode présentée ultérieurement dans ce chapitre.

- Flexibilité de l'installation

Le principal avantage de la colonne d76 réside dans sa flexibilité. En effet, la hauteur de la colonne peut être modifiée de 3 à 6 mètres, avec un pas de 50 centimètres, puisque la colonne est composée de tronçons de 50 centimètres sur certains desquels peuvent se brancher les

capteurs de pressions. Cela implique une modularité de la configuration des capteurs de pression. Nous pouvons donc décider de focaliser les prises de pression sur une partie de la colonne suivant les phénomènes que nous souhaitons observer.

En outre, pour les différentes expériences, deux générateurs de bulles fonctionnant différemment pourront être utilisés. L'un des générateurs est de type interne, c'est-à-dire que les bulles sont formées in situ. Il s'agit du générateur évoqué précédemment, le générateur Microcel, dont le point positif est qu'il ne nécessite pas d'ajout d'eau courante. L'autre générateur est de type externe, c'est-à-dire que les bulles sont créées à l'extérieur de la colonne grâce à un élément poreux, puis injectées au pied de la colonne. Il s'agit du générateur Flotaire (Figure 36), qui nécessite la présence supplémentaire d'une pompe permettant son alimentation en eau fraîche.

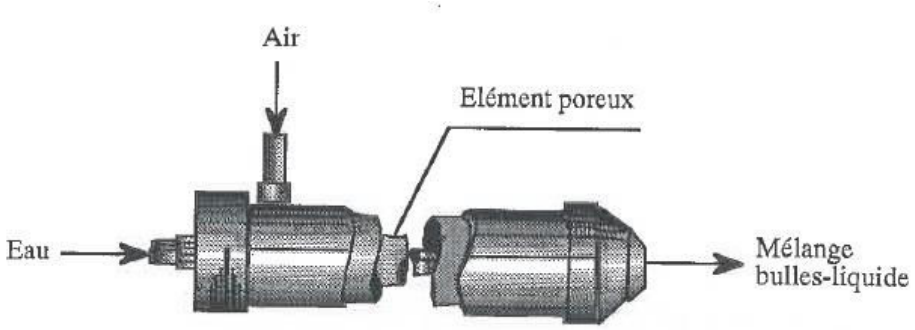


Figure 36 Schéma du générateur de bulles Flotaire

En plus de la nature différente des fluides (le générateur Flotaire ne peut pas être alimenté en brouet, car cela boucherait les pores), ces 2 générateurs fonctionnent avec des débits d'ordre de grandeur différents. Le générateur Microcell a besoin d'un débit 10 fois supérieur à celui du générateur Flotaire pour assurer globalement la même taille moyenne de bulles.

5 Influence de la composition et de la charge ionique sur la taille moyenne des bulles dans la colonne de flottation

L'un des paramètres qui influence la taille des bulles et par conséquent les résultats finaux de flottation est la composition ionique de la pulpe. La flottation dans les saumures alcalines qui fait l'objet de ce travail va être sûrement impactée par la nature des cations et des anions présents en solution. Cette problématique du rôle des cations et des anions sur la taille des bulles et les interactions bulle / particule (microprocessus d'attachement) est devenue l'une des thématiques les plus étudiées ces dernières années à cause de la nécessité du traitement des minerais dans l'eau de mer. La présence en quantité non-négligeable de différents ions

dans l'eau de mer change les propriétés physico-chimiques du milieu par rapport à celles de l'eau industrielle utilisée dans la flottation traditionnelle. En outre, la présence de ces ions peut également augmenter la consommation en réactifs (moussants, collecteurs, déprimants ou dispersants) dont les effets peuvent être annihilés notamment par précipitation (Ex : Oléate + Ca^{2+}). Toutefois, la présence de ces ions n'a pas que des effets négatifs sur le processus de flottation. En effet, l'association de certains de ces ions (Na^{+}, $Ca^{2+,}$ Mg^{2+}, Cl^{-}) peut inhiber la coalescence des bulles (Craig, 1993a, 1993b) et ainsi conduire naturellement à la formation de bulles fines sans avoir besoin d'utiliser de moussant. C'est donc dans ce contexte que l'étude de l'influence de la concentration en sels de chlorure sur la taille moyenne des bulles et sur la distribution de la taille des bulles est réalisée.

5.1 Analyses des méthodes d'estimation de la taille moyenne des bulles

5.1.1 Méthodes directes

Les méthodes directes consistent à isoler des groupes de bulles et ensuite à réaliser leurs caractérisations géométriques par diverses méthodes optiques (photographie, caméra haute vitesse, traitement d'images) dans le but de déterminer la distribution de la taille des bulles dans la colonne de flottation (Yianatos, 1993). Pour parvenir à isoler ces bulles, plusieurs méthodes ont été développées. Une première méthode consiste à adapter la forme de la colonne afin de parvenir à un écoulement monocouche des bulles dans le but de les photographier. Cette méthode ne sera pas détaillée ici, car elle nécessite une modification géométrique de la colonne de flottation existante, ce qui n'est pas compatible avec son utilisation future. La seconde méthode consiste en l'échantillonnage des bulles à l'aide d'un dispositif expérimental complexe visant à séparer les bulles du reste de l'écoulement.

5.1.1.1 Echantillonneur mobile de bulles

Ce premier échantillonneur de bulles (Figure 37), également appelé échantillonneur McGill dans la littérature, a été conçu par l'équipe scientifique de J.A. Finch (Chen *et al.*, 2001) de l'université McGill au Québec. Perfectionné l'année suivante par Grau et Heiskanen (2002), le dispositif consiste en un tube de 5 centimètres de diamètre et de longueur adaptable reliant le milieu d'échantillonnage (colonne ou cellule de flottation) à une chambre de vision parallélépipédique dont les dimensions sont variables (environ 20 centimètres de longueur et de largeur pour une profondeur d'environ 5 centimètres). Le dispositif, préalablement rempli d'eau, est ouvert pour permettre l'ascension de bulles, jusqu'à atteindre la chambre. Là, un

appareil photographie les bulles, dont le contraste a été accru par une source de lumière installée de l'autre côté de la chambre de vision. La profondeur de la chambre doit donc permettre un écoulement monocouche des bulles. En effet, la superposition de bulles rendrait plus compliquées leurs caractérisations géométriques.

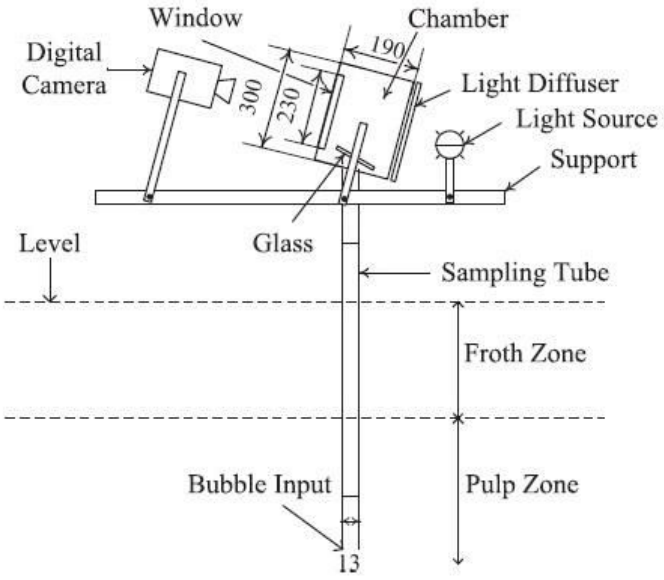


Figure 37 Schéma de l'échantillonneur mobile de bulles (Vinett *et al.*, 2011)

Cette technique a été utilisée dans de nombreuses publications (Schwarz et Alexander, 2006), plus récemment (Vinett *et al*., 2011) et semble donner des résultats précis. Il est à noter que pour cette dernière publication, les auteurs ont adapté un logiciel de traitement d'image pour recenser les bulles et mesurer leur diamètre.

5.1.1.2 Echantillonneur de bulles latéral

Pour ce second échantillonneur de bulles, les concepteurs (Rodrigues et Rubio, 2003) ont imaginé un prélèvement du flux (bulles et liquide) circulant dans la colonne par un échantillonneur latéral (Figure 38). La procédure de mesure de la taille des bulles inclut l'échantillonneur de bulles, un microscope et un appareil photo CCD. Ce système a été conçu avec pour but d'éviter les changements violents de direction et la création de turbulence dans la colonne. L'échantillonneur proprement dit est un tube d'acier d'un diamètre de 10 mm et de longueur adaptable. La partie permettant la visualisation des bulles est faite de 2 panneaux de verre espacés de 3 mm. La surface de visualisation mesure 25 x 25 mm. Pour les bulles dont le diamètre est inférieur à 2 mm, l'hypothèse de la non-déformation des bulles au contact des parois est avancée. Les photographies sont prises à travers le microscope et un logiciel de traitement d'image (*Image Tools*) est utilisé. Une source lumineuse d'une puissance de 250 W

est utilisée pour améliorer le contraste des photographies prises et permettre une meilleure mesure du diamètre des bulles.

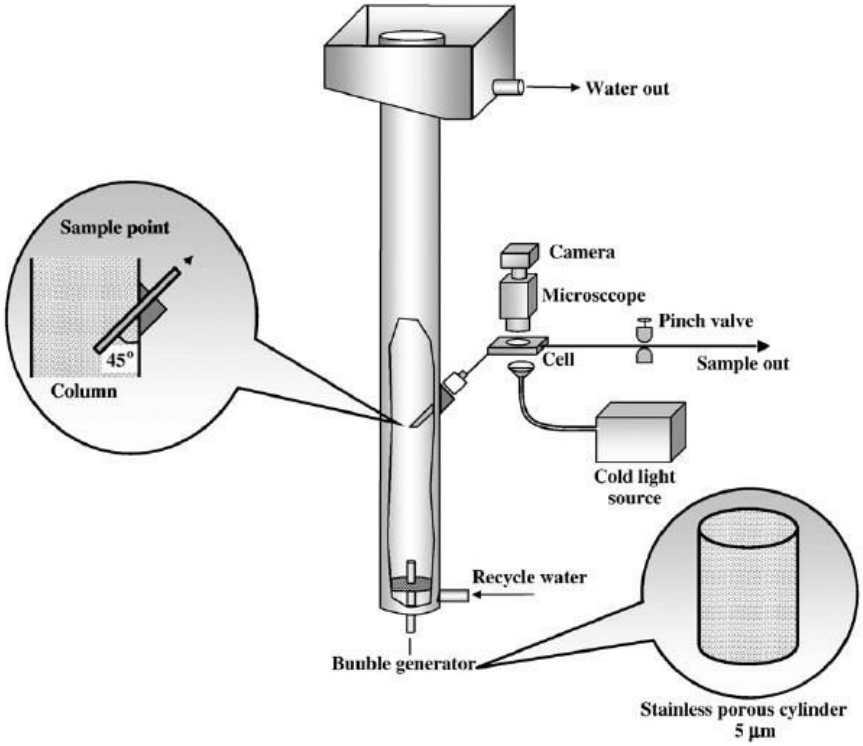


Figure 38 Echantillonneur de bulles latéral (Matiolo *et al.*, 2011)

Cette technique est notamment utilisée par Matiolo *et al.* (2011). Elle permet d'obtenir la distribution de la taille des bulles en fonction de leur diamètre. Cette technique a permis de quantifier l'influence d'un moussant, le dowfroth 250, sur la taille des bulles générées par un générateur de bulles poreux (Figure 38).

5.1.2 Méthodes indirectes

Ces méthodes procèdent toutes de la même façon. La taille moyenne des bulles est calculée de façon théorique selon la méthode appelée « Drift Flux Analysis » que nous développerons ultérieurement dans ce même chapitre. Cette théorie s'appuie sur la connaissance expérimentale de ε_g, la rétention fractionnaire de gaz et du débit de gaz dans la colonne. Quand le gaz est introduit dans une colonne remplie d'eau, le liquide se déplace. Le pourcentage volumique du liquide déplacé correspond à la rétention du gaz (ε_g). Le complément de ε_g (= 1 - ε_g) est la rétention de liquide (ε_l). Dans la littérature anglo-saxonne, ε_g est appelé « gas holdup ». Nous allons utiliser la même terminologie.

5.1.2.1 Par séparation des phases

Cette méthode, par essence discontinue, est la plus simple imaginable (Finch & Dobby, 1990). Elle consiste en l'échantillonnage du mélange « bulles – phase liquide », suivi d'une détermination des volumes respectifs après démixtion des phases comme représenté sur le schéma suivant (Figure 39) :

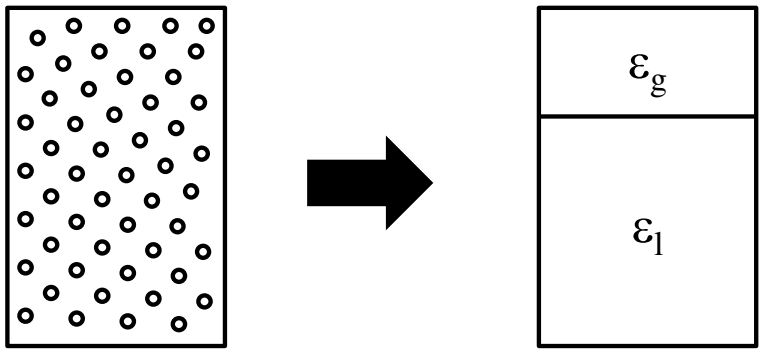


Figure 39 Schéma de la détermination expérimentale des rétentions gazeuse et liquide par séparation des phases

5.1.2.2 A partir d'une différence de pression

La mesure du « gas holdup » est réalisée localement dans la zone de collection (Yianatos *et al.*, 1989) par la mesure de la différence de pression (ΔP) entre deux points A et B, par l'expression suivante :

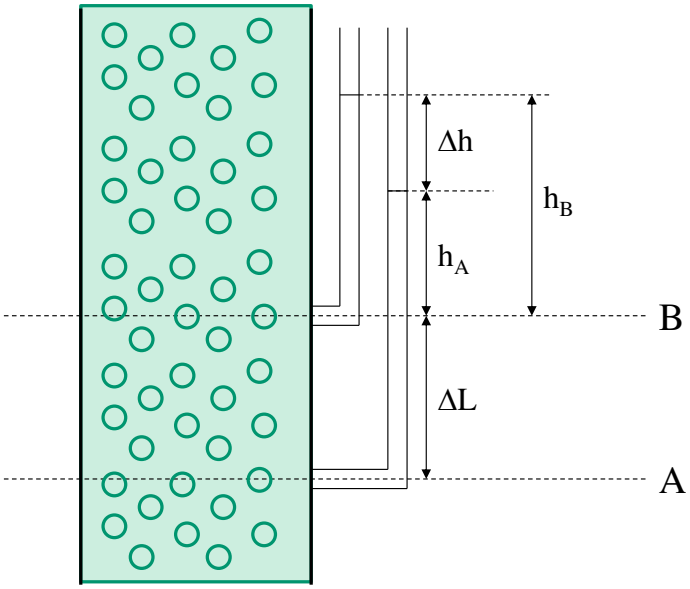


Figure 40 Schéma de principe de la prise de pression entre deux points A et B par tubes manométriques

$$\Delta P_{AB} = \rho_{sl} \cdot g \cdot \Delta L \cdot (1 - \varepsilon_g) \qquad [44]$$

Avec ρ_{sl} : densité de pulpe,

g : accélération de la pesanteur,

ΔL : La distance entre les points,

d'où l'expression du « gas holdup » moyen entre les points A et B :

$$\left\langle \varepsilon_g \right\rangle = 1 - \frac{\Delta P_{AB}}{\rho_{sl}.g.\Delta L} \qquad [45]$$

ΔP_{AB} s'exprime également en fonction de la différence de pression manométrique :

$$\Delta P_{AB} = \rho_{tube}.g.(\Delta L - \Delta h) \qquad [46]$$

Avec Δh la différence de niveau dans les tubes manométriques et ρ_{tube} la densité volumique du liquide remplissant le tube manométrique.

Ici, le liquide dans les tubes manométriques est toujours le même que celui dans la colonne. On a donc :

$$\left\langle \varepsilon_g \right\rangle = \frac{\Delta h}{\Delta L} \qquad [47]$$

Dans le cas où la pression est connue à plusieurs hauteurs le long de la zone de collection et qu'un polynôme d'interpolation peut être utilisé pour approximer la pression en tous les points de la zone de collection, le « gas holdup » peut alors être approximé à toute hauteur, h, grâce à la dérivée en fonction de la hauteur de ce polynôme d'interpolation.

$$\boxed{\varepsilon_g(h) = 1 - \frac{1}{\rho_{sl} g}.\frac{dP}{dh}(h)} \qquad [48]$$

Cette expression permet alors d'obtenir le « gas holdup » à toute hauteur de la zone de collection et ainsi de quantifier le phénomène de coalescence des bulles en fonction de la hauteur par simple visualisation graphique. Deux cas limites sont à noter :

- Si la pression est constante dans la colonne en fonction de la hauteur, le « gas holdup » est alors constant et vaut 1. Cela correspond au cas de la colonne vide
- Si le profil de pression est linéaire en fonction de la hauteur, le « gas holdup » est alors constant (cette valeur dépend des conditions de fonctionnement). Cela correspond à l'absence de coalescence des bulles dans la zone de collection.

5.1.2.3 A partir de la conductivité

Ce capteur est basé sur le modèle de Maxwell (Maxwell, 1892) qui relie la concentration d'une phase dispersée non-conductrice aux conductivités de la phase continue (conductrice) seule et à celle de la dispersion (Tavera *et al.*, 1996). Cela signifie la mesure de 2 conductivités dans 2 tubes différents, à savoir un tube dans lequel est mesurée la conductivité du mélange et un autre dans lequel est mesurée la conductivité de la phase continue d'où sont siphonnées les bulles d'air. Le rapport entre ces 2 conductivités permet le calcul du gas

holdup dans le mélange gaz-liquide (Figure 41). Cette méthode permet d'enregistrer en continu les fluctuations du gas holdup. Le gas holdup est déterminé par l'équation suivante :

$$\varepsilon_g = \frac{\left(1-\left(\kappa_{slg}/\kappa_{sl}\right)\right)}{\left(1+\left(0{,}5.\kappa_{slg}/\kappa_{sl}\right)\right)} \qquad [49]$$

Où κ_{slg} et κ_{sl} désignent respectivement les conductivités électriques du mélange gaz-liquide et du liquide seul.

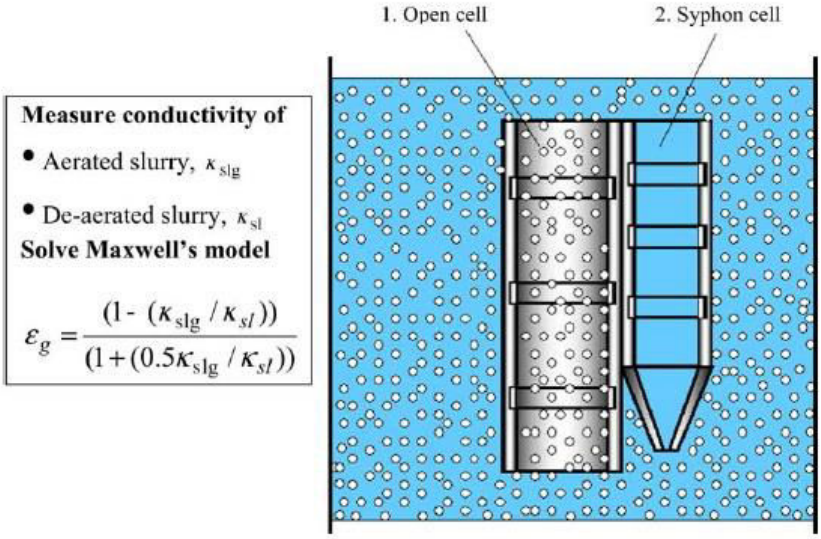


Figure 41 Schématisation du capteur de conductivité et résolution de l'équation de Maxwell pour déterminer le gas holdup (Dahlke *et al.*, 2004)

Cette méthode, développée par l'équipe de Tavera (1998a, 1998b, 2001) a notamment été utilisée dans les publications de Gomez et Finch (2002) et de Dahlke *et al.* (2004).

- **Calcul théorique de la taille moyenne des bulles**

Une fois le « gas holdup » déterminé expérimentalement de façon précise, l'obtention de la taille moyenne des bulles nécessite l'utilisation d'une méthode théorique. Cette méthode est basée sur la théorie de la traînée (drift flux analysis) développée par WALLIS. Elle est présentée ci-dessous.

Si les bulles ont un même diamètre, la vitesse relative entre la phase gazeuse et la pulpe (U_{sg}) pour un régime à contre-courant est donnée par l'équation suivante :

$$U_{sg} = \frac{J_g}{\varepsilon_g} + \frac{J_P}{\left(1-\varepsilon_g\right)} \qquad [50]$$

avec J_g et J_p, les vitesses superficielles du gaz et de la pulpe.

Pour un système bi-phasique (gaz-liquide), on va considérer que $U_{sg} = U_{bs}$ et que $J_p = J_l$,

avec U_{bs} la vitesse relative d'ensemble des bulles (bubble swarm) et J_l la vitesse superficielle de liquide.

Or, l'équation générale de la vitesse relative d'un fluide pour un régime d'écoulement non laminaire est la suivante (Masliyah, 1979) :

$$U_{bs} = \frac{g.d_b^2.(1-\varepsilon_g)^{m-1}.(\rho_{sl}-\rho_b)}{18.\mu_{sl}.(1+0.15.\mathrm{Re}_{bs}^{0.687})} \qquad [51]$$

avec d_b, le diamètre des bulles, ρ_b et ρ_{sl}, les densités volumiques des bulles et du brouet (slurry), Re_{bs}, le nombre de Reynolds d'une bulle dans le groupe et μ_{sl} la viscosité dynamique du brouet (slurry).

En outre, m est une fonction du nombre de Reynolds qui peut être déterminée selon Richardson et Zaki (1954) par les relations suivantes :

$m = (4.45 + 18\ d_b / d_c)\ Re_b^{-0.1}$ si $1 < Re_b < 200$ [52]

$m = 4.45\ .\ Re_b^{-0.1}$ si $200 < Re_b < 500$ [53]

où d_c est le diamètre de la colonne et Re_b le nombre de Reynolds de bulles, calculé par la formule $\mathrm{Re}_b = \frac{\rho_l.U_t.d_b}{\mu_l}$, avec ρ_l et μ_l respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du liquide et U_t la vitesse terminale ascensionnelle de la bulle.

Dans cette équation, la relation entre U_{bs} et U_t fait intervenir Re_{bs} dont l'expression est :

$$\mathrm{Re}_{bs} = \frac{\rho_{sl}.U_{bs}.d_b}{\mu_{sl}}.(1-\varepsilon_g) \qquad [54]$$

Si l'on connaît la relation entre U_t et d_b, la détermination du diamètre moyen des bulles à partir de la valeur du gas holdup peut être facilement calculée par les équations précédentes. En effet, il n'existe alors qu'un seul paramètre jouant sur la valeur théorique de U_{bs}, à savoir le diamètre des bulles d_b. En procédant à un calcul itératif sur celui-ci, nous allons alors pouvoir faire converger la valeur théorique de U_{bs} calculée par l'équation [51] de Masliyah vers la valeur expérimentale de U_{Sg}. La valeur de d_b permettant d'obtenir l'égalité $U_{sg} = U_{bs}$ sera alors considérée comme étant la valeur moyenne du diamètre des bulles entre les points A et B.

La relation donnant la vitesse terminale d'une bulle isolée en fonction, U_t, de son diamètre, d_b, peut être obtenue avec un polynôme d'interpolation prenant en compte le plus de points expérimentaux obtenus par plusieurs groupes de recherches. C'est ainsi qu'à partir des données de Clift *et al.* (1978), la relation suivante peut être obtenue :

$$U_t = 3.10^6\, d_b^3 - 36240\, d_b^2 + 150.58\, d_b - 0.007 \qquad [55]$$

où U_t et d_b sont respectivement exprimées en m/s et en m.

Nous pouvons également utiliser le polynôme suivant, obtenu en utilisant les vitesses terminales des bulles isolées dans des milieux contenant une faible proportion d'agents tensio-actif (Filippov, 1996)

$$U_t = 3\,235\,389\, d_b^3 - 39\,143.66\, d_b^2 + 149.5308\, d_b \qquad [56]$$

Ces relations ne peuvent pas être utilisées au-delà d'un diamètre de 2,5 mm, car la trajectoire des bulles change à partir de ce diamètre. En effet, une oscillation des bulles est alors observée (Clift *et al.*, 1978).

Une autre possibilité est de calculer la vitesse terminale d'une bulle isolée en utilisant l'équation générale de la vitesse relative d'un fluide, U_{bs}, pour un régime d'écoulement non laminaire (Masliyah, 1979) avec un « gas holdup » nul.

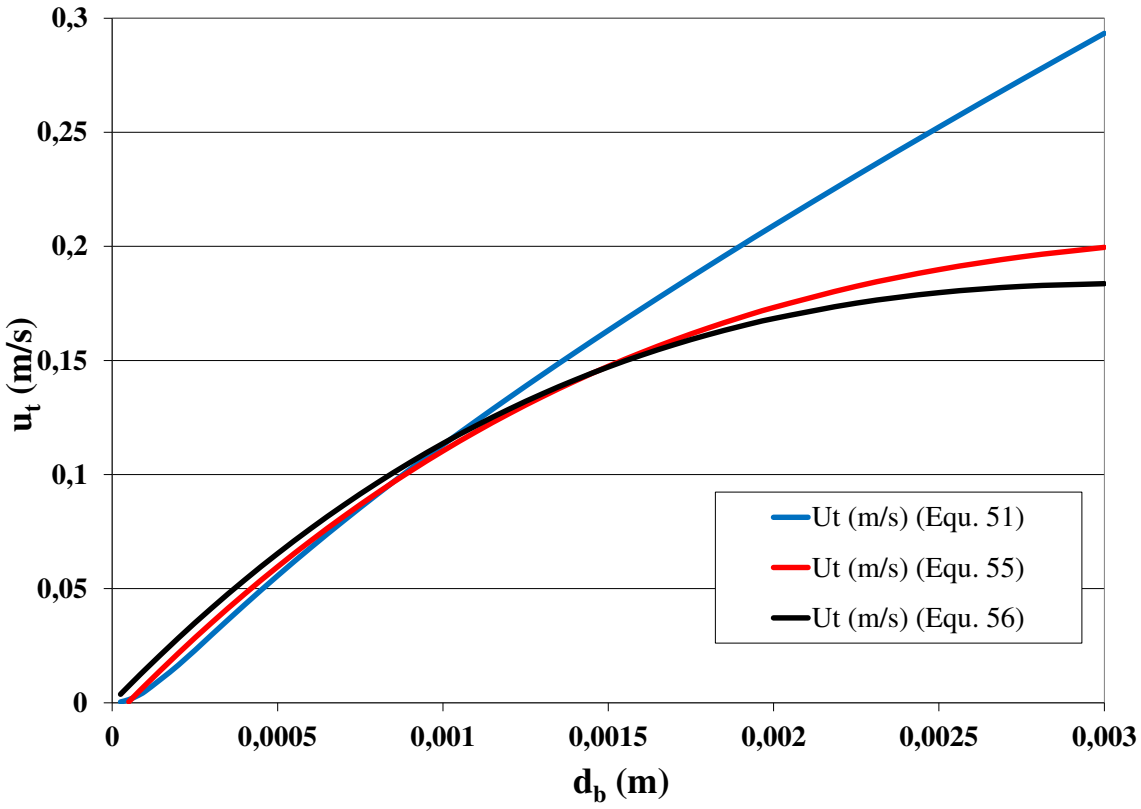


Figure 42 Vitesse terminale d'une bulle isolée en fonction de son diamètre donnée selon la théorie de Masliyah et deux relations empiriques

La courbe précédente (Figure 42) montre l'évolution de la vitesse terminale ascensionnelle U_t d'une bulle isolée en fonction du diamètre d_b de celle-ci. Nous pouvons ainsi voir que les trois relations liant U_t à d_b donnent des résultats assez similaires notamment pour des diamètres de l'ordre de 1,2 mm. Toutefois, nous préférons utiliser la relation obtenue en présence de tensio-

actifs (ici en noire), car elle se prête bien au cas de la flottation (utilisation de moussants, collecteurs…).

Cette courbe (calculée avec Equ. 56) permet également de déterminer la taille minimale que les bulles doivent avoir pour remonter vers les mousses. En effet, les bulles dont la taille est trop faible, c'est-à-dire dont la vitesse ascensionnelle est trop faible seront entraînées directement vers les stériles.

5.1.3 Choix de la méthode de détermination de la taille des bulles

Les méthodes les plus précises de détermination du diamètre des bulles ou de leur distribution sont basées sur des techniques de photographie directe (Shah *et al.*, 1992, Akita et Yoshida, 1974), d'optique (O'Connor *et al.*, 1989), ou d'échantillonnage direct des bulles par capteur décrit par Tucker *et al.* (1994) et utilisé notamment par Rodrigues et Rubio (2003), Vinett *et al.* (2011)… Ces méthodes exigent une forme adaptée de la colonne pour éviter les effets de déformation de vision avec la méthode photographique ou les perturbations dues à l'introduction d'un capteur qui provoque une coalescence des bulles. De plus, la rétention de gaz doit alors être assez faible pour distinguer des bulles isolées.

Bien que n'ayant pas connu de réel développement dans la dernière décennie, car étant peu utilisée, la méthode Drift Flux Analysis, détaillée dans la section 2.1.2.3, a été choisie du fait de la simplicité de sa mise en œuvre, car elle ne nécessite pas une installation spéciale ou un capteur interne. Par contre, comme toutes les tailles moyennes de bulles sont calculées par la même méthode, la précision de cette dernière est alors moins importante tant que l'erreur est systématique, ce qui est le cas de la méthode Drift Flux Analysis qui sous-estime la taille moyenne des bulles selon Matiolo *et al.* (2011). Cependant cette conclusion peut être critiquée car le prélèvement d'échantillon de bulles se réalise au milieu de la colonne où la vitesse de gaz est maximale et le diamètre de bulle est supérieur à celui près des parois de la colonne. Deuxièmement, le schéma d'expérimentation montre une variation significative de la trajectoire des bulles dans l'échantillonneur incliné à 45°. Cela entraîne une variation de la vitesse ascensionnelle des bulles et peut conduire à une coalescence, c'est-à-dire une augmentation du diamètre des bulles mesurés par traitement d'images. Il est évident que les tailles moyennes de bulles obtenus dans le travail de Matiolo *et al.* (2011) sont supérieures à ceux obtenus par la méthode de Drift Flux Analysis.

En d'autres termes, les méthodes d'échantillonnage direct des bulles, qui ont connu de forts développements ces dernières années, peuvent être critiquées puisqu'elles ne tiennent pas

compte du fait qu'il existe une distribution radiale de la taille des bulles sur une section de colonne. Le prélèvement de bulles ne peut donc pas être représentatif de la totalité des bulles de la colonne. De surcroît, le prélèvement de bulles latéral a pour but de stopper le déplacement de celles-ci pour en obtenir des photographies plus fidèles. Se faisant, les conditions hydrodynamiques s'en trouvent changées, car les bulles passent d'une zone à forte vitesse à une zone à vitesse nulle, ce qui entraîne une augmentation de la pression au voisinage des bulles. Cette modification de la pression semble être prise en compte lors de la détermination de la distribution de la taille des bulles dans les travaux plus récents (Gomez & Finch, 2007).

Enfin, la méthode Drift Flux Analysis permet l'évaluation **en temps réel** et **en continu** de la taille moyenne des bulles lors des essais, ce qui est un atout pour le contrôle des essais de flottation effectués ultérieurement. Elle ne nécessite que la mesure de la masse volumique de la solution, qui peut être aisément réalisée dans la cuve d'alimentation. La seule contrainte réside dans la distribution homogène des bulles dans la colonne. En effet, cette méthode se base sur l'hypothèse où toutes les bulles sont homogènes.

La méthode de prise de pression, comme dans la section 5.4.2.6, permet d'évaluer la variation de la taille moyenne des bulles selon la hauteur de la colonne, qui est un facteur déterminant le dimensionnement des colonnes industrielles.

Enfin, la charge ionique élevée de la saumure favorise la formation des fines bulles dont la taille est presque calibrée. Une distribution homogène détermine alors une vitesse ascensionnelle similaire de l'ensemble des bulles et justifie phénoménologiquement l'application de la méthode de Drift Flux Analysis pour le système étudié dans cette thèse.

5.2 Dispositif expérimental

Les expériences sont réalisées sur une colonne de flottation (d76) mesurant 3 mètres de haut et ayant un diamètre intérieur de 3 pouces (7,62 centimètres). Il s'agit de la même colonne que celle décrite dans la publication de Filippov *et al.* (2000a). Toutefois, l'injection des bulles, produites par le générateur de bulles Flotaire, se fait ici à une hauteur de 62,5 centimètres depuis le bas de la colonne et de façon latérale, alors que dans la publication mentionnée précédemment, 3 générateurs de bulles étaient utilisés dont celui de Microcel et les bulles sortaient de ce générateur à une hauteur de 32 cm (Figure 43). Cette différence dans le choix du générateur provient de problèmes rencontrés avec l'ancien générateur. Ces

problèmes seront détaillés ultérieurement dans ce chapitre. Toutefois, il est à noter que cela n'a pas d'incidence sur le dispositif de prise de pression.

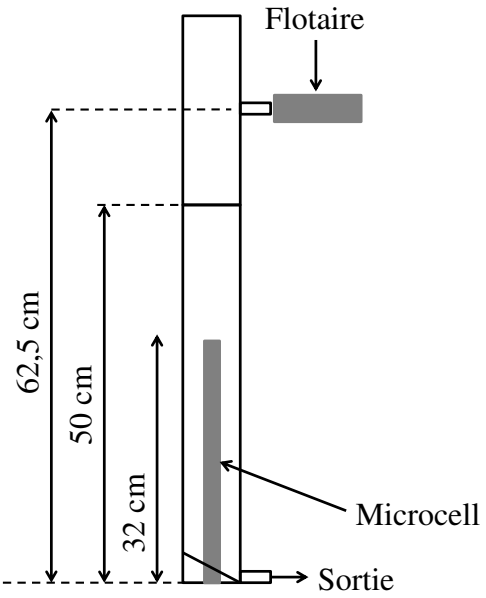


Figure 43 Schéma du pied de la colonne d76 avec les générateurs de bulles Microcel et Flotaire

Dans la configuration choisie, seuls deux capteurs de pression sont utilisés (Figure 44). Les points de prise de pression P1 et P2 se situent respectivement à 112,5 et 187,5 cm de hauteur, au milieu de la zone de collection. Le calcul de la taille moyenne de bulles se fait donc sur une hauteur de 75 cm située au milieu de la zone de collection, ce qui la rend bien représentative de la taille des bulles durant le processus de flottation. Enfin, l'alimentation se fait à une hauteur de 237,5 cm, soit une zone de collection de 175 cm de hauteur représentant 58,3 % de la hauteur totale de la colonne. Le niveau de liquide dans la colonne est réglé par un dispositif de flotteur qui influe sur le débit de la pompe de soutirage.

NB : Le générateur de bulles Flotaire nécessite l'introduction d'un débit de liquide dans la colonne en plus du débit d'alimentation. Ce débit a été fixé à 1,7 L/min pour une utilisation optimale du générateur de bulles. Cela signifie qu'en dessous du point d'injection des bulles règne un débit descendant plus fort de 1,7 L/min que dans le reste de la colonne. Cela risque donc d'entraîner les très fines bulles vers la sortie (pied de la colonne).

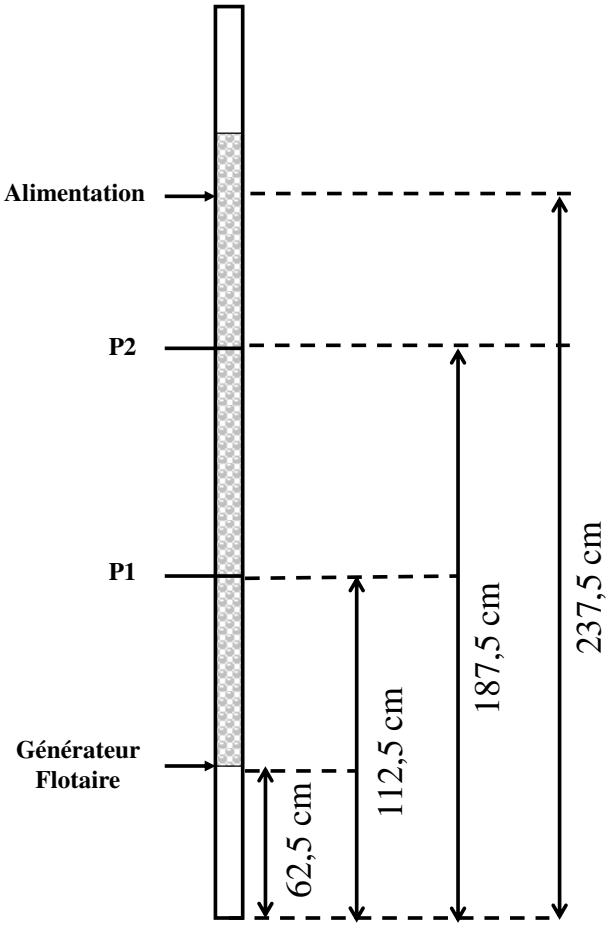


Figure 44 Schéma simplifié de la colonne de flottation d76 où P1 et P2 représentent les prises de pression

5.3 Protocole expérimental

Tout d'abord, la colonne est entièrement purgée afin d'éviter les contaminations d'un essai à l'autre, y compris au niveau de la pompe de recirculation utilisée dans la configuration où le générateur de bulles est de type Microcel. Entre deux séries différentes (utilisation d'un sel de chlorure différent), l'intégralité de l'installation est lavée à l'acide nitrique diluée à 0,1 %, puis rincée à l'eau courante.

Ensuite, la solution est préparée dans la cuve d'alimentation en mélangeant une quantité variable d'eau courante (eau potable, non déminéralisée) à différents sels de chlorure :

- NaCl de qualité alimentaire (ESCO) ;
- $MgCl_2$, 6 H_2O pur (Prolabo) ;
- $CaCl_2$ technique en solution contenant 33,9 % massique de $CaCl_2$ (obtenu par titration des chlorures).

Généralement 30 ou 40 L d'eau sont utilisées pour permettre l'homogénéisation du mélange dans la cuve d'alimentation. En outre, la sortie (stériles) est renvoyée directement dans la

cuve d'alimentation, ce qui limite la consommation de la solution d'alimentation et assure l'homogénéisation du mélange.

Six débits d'alimentation de la solution synthétique ont été utilisés, allant de 0,49 à 4,5 L/min, c'est-à-dire de 0,19 à 1,70 cm/s, couvrant ainsi une large gamme de débits parmi lesquels des débits d'alimentation rencontrés dans les colonnes de flottation industrielles.

De même, neuf débits d'air ont été testés, allant de 0,51 à 4,49 L/min, c'est-à-dire de 0,19 à 1,69 cm/s, couvrant également une large gamme de débits parmi lesquels des débits d'air rencontrés dans les colonnes de flottation industrielles. Il est à noter que la plupart du temps, les derniers débits d'air sont trop élevés, car ils provoquent l'apparition de grosses bulles d'air au centre de la colonne de flottation.

5.4 Résultats

5.4.1 Générateur interne de bulles Microcel

Les photos de la Figure 45 mettent en évidence les difficultés liées à l'utilisation du générateur de bulles Microcel. En effet, sur la photo de gauche, malgré le rendu visuel, il ne s'agit que d'un mélange eau-bulles. Ces dernières sont tellement fines qu'elles rendent la solution trouble, mais le problème de la finesse de ces bulles est qu'elles sont aspirées vers le bas de la colonne au lieu de remonter. Le débit descendant est accru en pied de colonne du fait du mode de fonctionnement du générateur de bulles Microcel. Comme indiqué sur la Figure 35, une partie de la pulpe (ici, la solution) doit être prélevée dans la colonne pour traverser le mélangeur statique. Le débit est de l'ordre de 15 L/min. En outre, la présence de bulles dans la pompe de recirculation entraîne un fonctionnement inhabituel du générateur.

Sur la photo de droite, nous pouvons voir de grosses bulles remonter au centre de la colonne. Ces bulles apparaissent de façon cyclique après l'accumulation d'air dans la pompe de recirculation. Ce fonctionnement périodique nous a conduit à **changer de générateur de bulles**.

Figure 45 Photographies mettant en évidence les problèmes rencontrés lors de l'utilisation du générateur de bulles Microcel dans la colonne d76

5.4.2 Générateur externe de bulles : Flotaire

Le problème mentionné précédemment a été résolu en choisissant d'utiliser un générateur de bulles différent, le générateur Flotaire (Figure 36). Cela a pour conséquence le non-entraînement des bulles vers le pied de la colonne comme on le voit dans la Figure 46. En effet, le débit descendant en pied de colonne entre la sortie des bulles et la sortie vers les stériles n'est alors augmenté que de 1,7 L/min au lieu de 15 L/min, comme c'est le cas avec le générateur Microcel.

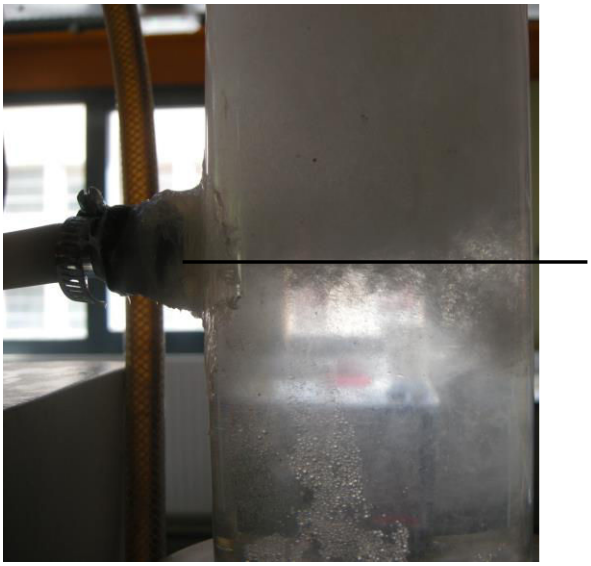


Figure 46 Photographie prouvant la résolution du problème par l'utilisation du générateur de bulles Flotaire dans la colonne d76

5.4.2.1 Série de référence : eau

Pour obtenir la référence en terme de gas hold-up et donc de taille moyenne de bulles dans la zone de collection, une série d'essais a été réalisée avec de l'eau courante de la ville de Vandoeuvre-lès-Nancy. Cette eau contient des concentrations en ions calcium, sodium, magnésium et chlorure négligeables devant les concentrations mises en jeu par la suite. En effet, les concentrations en sodium, calcium et magnésium valent respectivement 20,0 ; 50,8 et 4,0 mg/l.

Lors de cette série, pour les débits en air faibles, il peut arriver que la taille moyenne de bulles ne soit pas calculable, car le modèle n'est valable que pour des bulles d'une taille maximale de 3 mm. En effet, pour certains débits d'air, la différence de pression manométrique n'était alors que de 2, voire 3 mm. La prise de pression étant difficile dans ces conditions, les erreurs engendrées, étant assez grandes, sont difficiles à évaluer à priori. Les résultats pour ces cas extrêmes doivent alors être interprétés avec prudence.

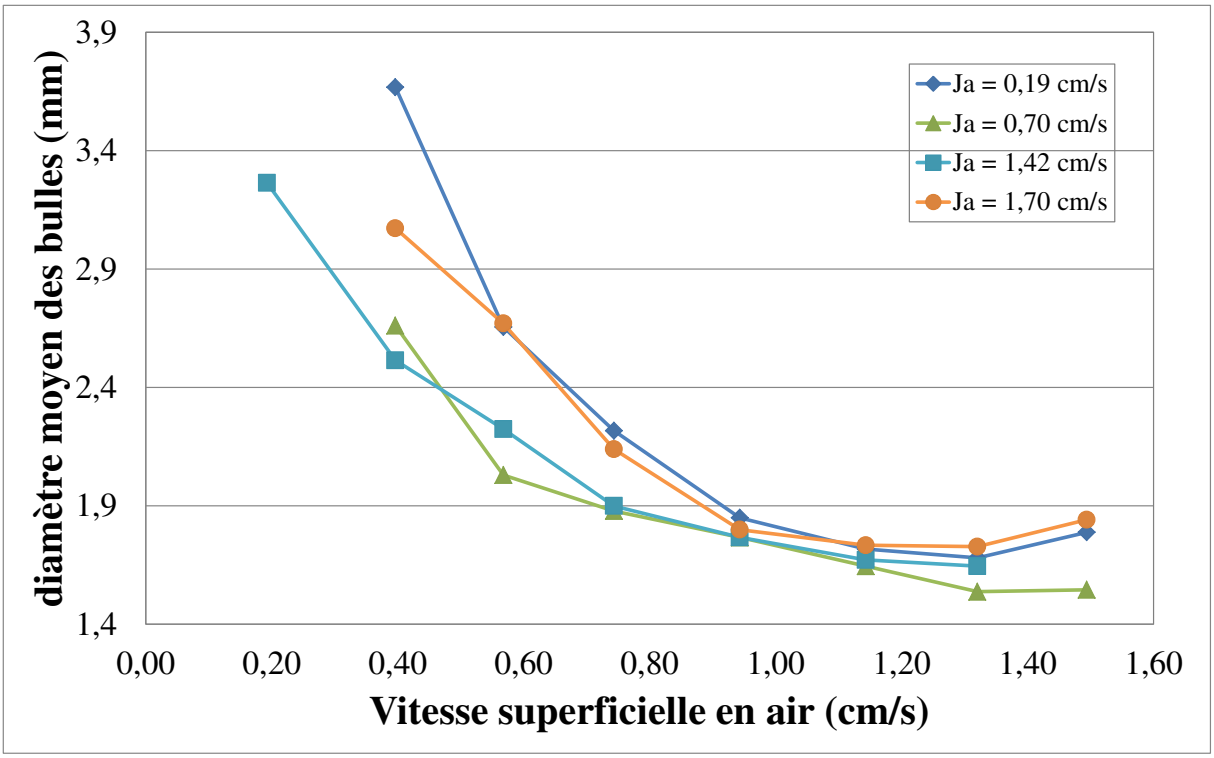


Figure 47 Evolution de la taille moyenne des bulles dans l'eau en fonction de la vitesse superficielle en air (cm/s) pour différentes vitesses superficielles d'alimentation allant de 0,19 à 1,70 cm/s

Lors de cette série d'essais, pour chaque essai donné (débits d'air et de liquide fixés), les bulles sont visuellement toutes de la même taille. La distribution de la taille des bulles semble être relativement homogène, ce qui renforce le choix de la méthode de détermination numérique de la taille moyenne des bulles dans la zone de collection. Il ne semble pas y avoir de coalescence de bulles dans la colonne. L'utilisation du générateur de bulles Flotaire semble permettre d'obtenir des bulles calibrées dont la taille dépend peu due la vitesse superficielle d'alimentation J_a (Figure 47). En revanche, la taille moyenne des bulles dépend plus fortement du débit d'air injecté dans le générateur de bulles. En effet, plus le débit d'air est élevé, plus la taille des bulles diminue jusqu'à atteindre un minimum pour une vitesse superficielle en air de l'ordre de 1,2 cm/s. Au-delà de cette valeur, la taille moyenne des bulles augmente légèrement, puis le régime d'écoulement des bulles change dans la colonne passant à un régime transitoire (Shah *et al.*, 1982).

5.4.2.2 Influence du cation Ca^{2+}

Pour cette série, 3 concentrations ont été utilisées, à savoir des concentrations de 33,23 - 66,46 et 99,69 g/L de $CaCl_2$, c'est-à-dire des concentrations en Ca^{2+} de 12, 24 et 36 g/L. Cette dernière concentration correspond à la concentration en calcium dans les saumures résiduaires (36 g/L). Les masses volumiques des 3 solutions sont respectivement de 1026,5 - 1055 et

1083,5 g/L. Comme mentionné précédemment, le $CaCl_2$ utilisé se présente sous la forme d'une solution contenant 33,9 % massique de $CaCl_2$. Les 66,1 % complémentaires sont considérés comme étant uniquement de l'eau pour le calcul des doses à ajouter dans l'eau courante.

Contrairement à la série de référence, lors de cette série, la taille des bulles n'est visuellement pas du tout homogène dans la colonne. En effet, dès la sortie du générateur de bulles, une grande quantité de très fines bulles est observée, mais plus haut dans la colonne, la proportion de ces bulles a grandement diminué montrant que la coalescence bien qu'inhibée en présence de Ca^{2+} et Cl^- (Craig *et al.*, 1993a, 1993b) est tout de même présente. On ajoutera tout de suite que nous attribuons cette coalescence aux conditions dynamiques de mouvement des bulles tandis que dans les travaux de Craig, il n'y a aucune précision sur les régimes hydrodynamiques.

Dès une concentration en Ca^{2+} de 12 g/L dans la solution, la différence avec l'essai de référence est très visible (Figure 48). En effet, la taille moyenne des bulles dans la zone de collection est comprise entre 0,64 et 1,19 mm, alors qu'elle était comprise entre 1,58 et 2,68 mm pour l'essai de référence. L'augmentation d'un facteur 2, puis d'un facteur 3 de la concentration en ions Ca^{2+} ne semble pas avoir un impact très marqué sur la taille moyenne des bulles, dont l'évolution en fonction du débit d'air reste sensiblement la même. L'augmentation de la vitesse superficielle en gaz entraîne l'augmentation de la taille moyenne des bulles.

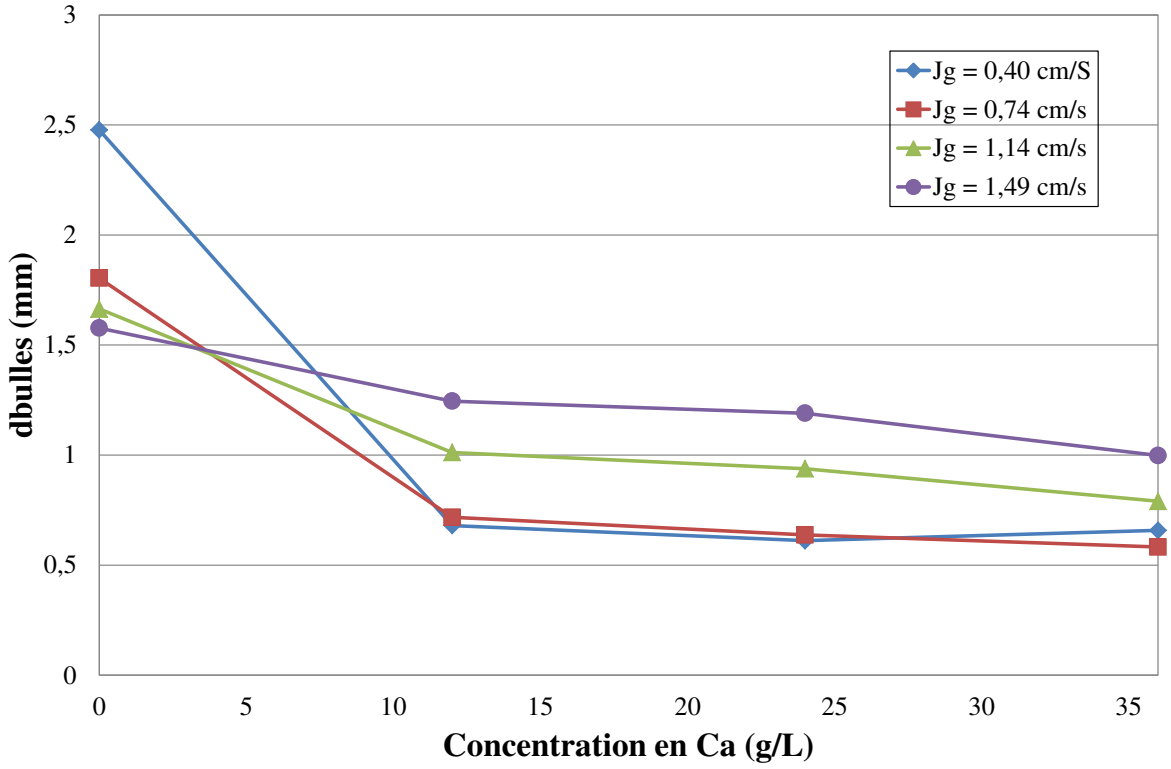


Figure 48 Evolution de la taille moyenne des bulles en fonction de la concentration en calcium en solution pour une vitesse superficielle d'alimentation J_a fixée à 0,94 cm/s à différentes vitesses superficielles J_g en air

5.4.2.3 Influence du cation Na^+

Pour cette série, 3 concentrations différentes en NaCl ont été utilisées, à savoir 20,34 – 40,67 et 61,01 g/L, c'est-à-dire des concentrations en sodium de 8, 16 et 24 g/L, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la concentration en Na^+ dans l'eau de mer, à savoir 10,78 g/kg selon Millero *et al.* (2008), ainsi qu'à la concentration en sodium dans les saumures résiduaires (20 g/L). Les masses volumiques des 3 solutions, utilisées dans la détermination du diamètre moyen des bulles, sont respectivement de 1012,5 – 1026,5 et 1042 g/L. Le NaCl, de qualité alimentaire, a été supposé pur pour le calcul des doses ajoutées à l'eau courante.

Tout comme lors de la série de référence, lors de cette série, la taille des bulles semble être homogène dans la colonne. La présence d'ion Na^+ dans le milieu semble permettre la formation de bulles bien plus fines dès la sortie du générateur de bulles. Celles-ci sont insensibles à la coalescence lors de leur ascension dans la colonne, ce qui est compatible avec les observations de Craig *et al.* (1993a, 1993b) sur le fait que l'association des ions Na^+ et Cl^- inhibe la coalescence des bulles.

Dès l'ajout de l'équivalent en NaCl de 8 g/L d'ion Na^+ (Figure 49), la différence avec l'essai de référence est flagrante avec des tailles moyennes de bulles comprises entre 0,66 et 1,14

mm là où les tailles moyennes des bulles étaient comprises entre 1,58 et 2,68 mm pour l'essai de référence.

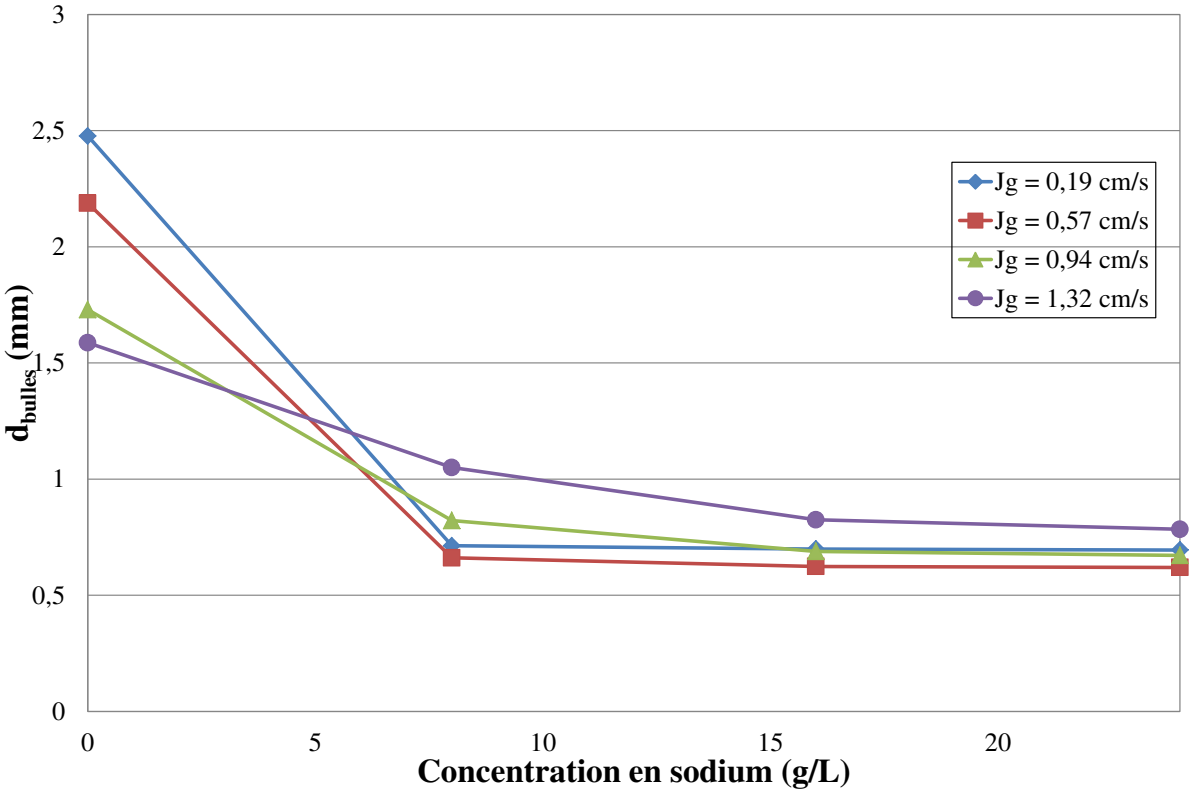


Figure 49 Evolution de la taille des bulles en fonction de la concentration en sodium en solution pour une vitesse superficielle d'alimentation J_a fixée à 0,94 cm/s à différentes vitesses superficielles J_g en air

Les courbes montrent qu'il n'y a guère de différence de comportement entre les concentrations en Na^+ de 16 et 24 g/L. Comme dans le cas du calcium, un accroissement de la vitesse superficielle en air entraîne une augmentation de la taille moyenne des bulles. Toutefois, les variations du diamètre moyen des bulles est moindre dans le cas du sodium.

5.4.2.4 Influence du cation Mg^{2+}

Pour cette série, 5 concentrations différentes en magnésium ont été utilisées, à savoir 0,5 – 1 – 1,5 – 2 et 2,5 g/L, ce qui correspond à des concentrations de l'ordre de grandeur de la concentration en Mg^{2+} dans l'eau de mer, qui est de 1,28 g/kg selon Millero *et al.* (2008). Ces concentrations correspondent à des concentrations en $MgCl_2$ de 2,30 – 4,59 – 6,89 – 9,18 et 11,48 g/L. Pour cette série et du fait de l'incertitude sur l'état d'hydratation du chlorure de magnésium après séchage, une analyse chimique de la dernière solution a été réalisée par absorption atomique. Il a été ainsi mesuré que la concentration en ion Mg^{2+} était de 2,93 g/L au lieu des 2,50 g/L initialement visés. Les autres concentrations en Mg^{2+} ont alors été recalculées à partir de cette mesure. En outre, cette analyse chimique a permis de vérifier que

les concentrations en Na^+ et Ca^{2+} sont très faibles dans l'eau courante utilisée, avec des concentrations respectivement égales à 20,0 mg/L et 50,8 mg/L. Les masses volumiques des solutions préparées valent respectivement 1000, 1001, 1002, 1005 et 1005 g/L.

Lors de cette série, les concentrations utilisées sont bien plus faibles que lors des séries précédentes, ce qui permet de voir plus précisément l'évolution de la taille moyenne des bulles en fonction du débit d'air avec l'augmentation en ions Mg^{2+} dans le milieu (Figure 50). Ainsi, pour une concentration en Mg^{2+} de 0,5 g/L (0,59 g/L dans les faits), les tailles moyennes des bulles sont comparables à celles obtenues avec l'essai de référence quelle que soit la vitesse superficielle en air.

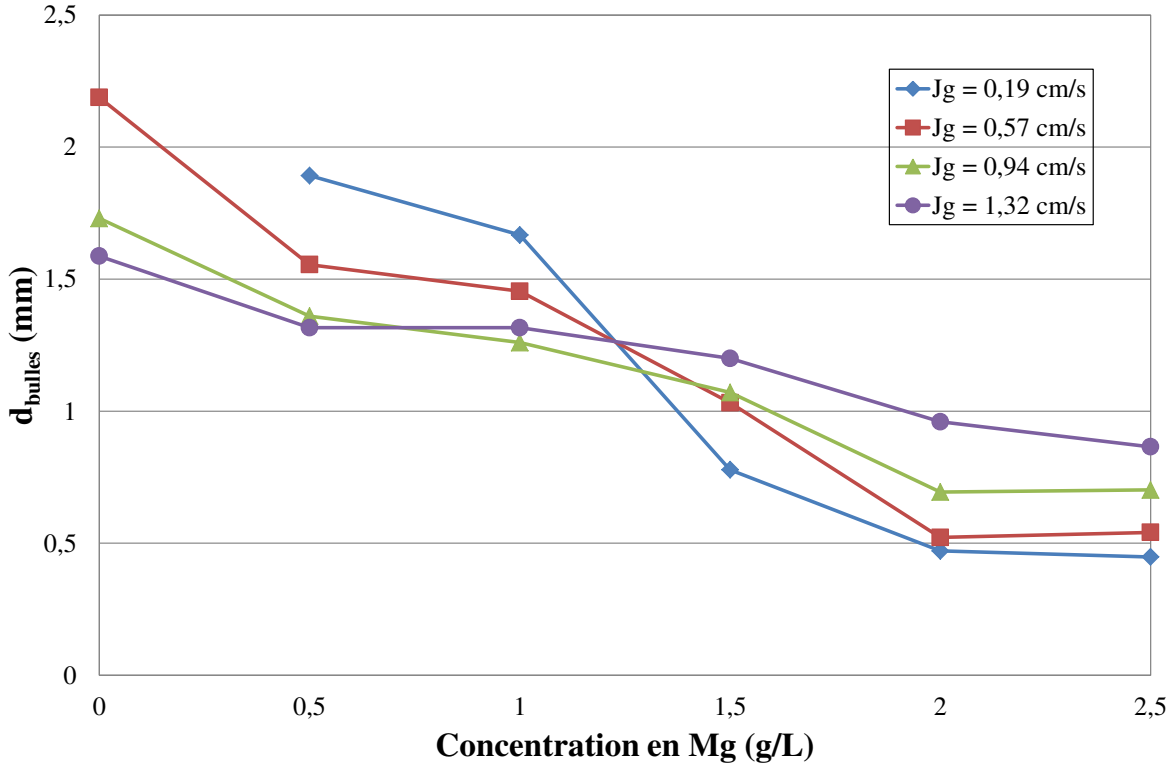


Figure 50 Evolution de la taille moyenne des bulles en fonction de la concentration en magnésium pour une vitesse superficielle d'alimentation J_a fixée à 0,94 cm/s à différentes vitesses superficielles J_g en air

Il n'y a pas de différence notable entre les essais à 0,5 et 1 g/L (0,59 et 1,17 g/L dans les faits) de Mg^{2+}. De même, les points des essais à 2 et 2,5 g/L (2,34 et 2,93 g/L dans les faits) de Mg^{2+} semblent se confondre ce qui indique une saturation de l'effet bénéfique dû à la présence de $MgCl_2$ sur la diminution globale du diamètre des bulles dans la solution. Enfin, comme dans les cas précédents, un accroissement de la vitesse superficielle en air entraîne une augmentation de la taille moyenne des bulles. Toutefois, ces variations sont plus accentuées que dans le cas du sodium, mais moindre que dans le cas du calcium. Le magnésium a donc un effet intermédiaire en comparaison au sodium et au calcium.

5.4.2.5 Mélanges de cations Na^+ et Ca^{2+}

Pour cette série, un mélange de cations, Na^+ et Ca^{2+}, a été utilisé pour comprendre leurs rôles respectifs dans la taille moyenne des bulles lors du processus de flottation, mais également pour vérifier s'il y a un effet synergique sur la taille des bulles lorsque ces deux cations sont en solution.

Pour cela, cette série a été réalisée après la série où la concentration en Ca^{2+} était de 36 g/L et une quantité de NaCl a été rajoutée pour obtenir une concentration en Na^+ de 10, puis 20 g/L. Les masses volumiques des mélanges sont respectivement égales à 1102 et 1119 g/L.

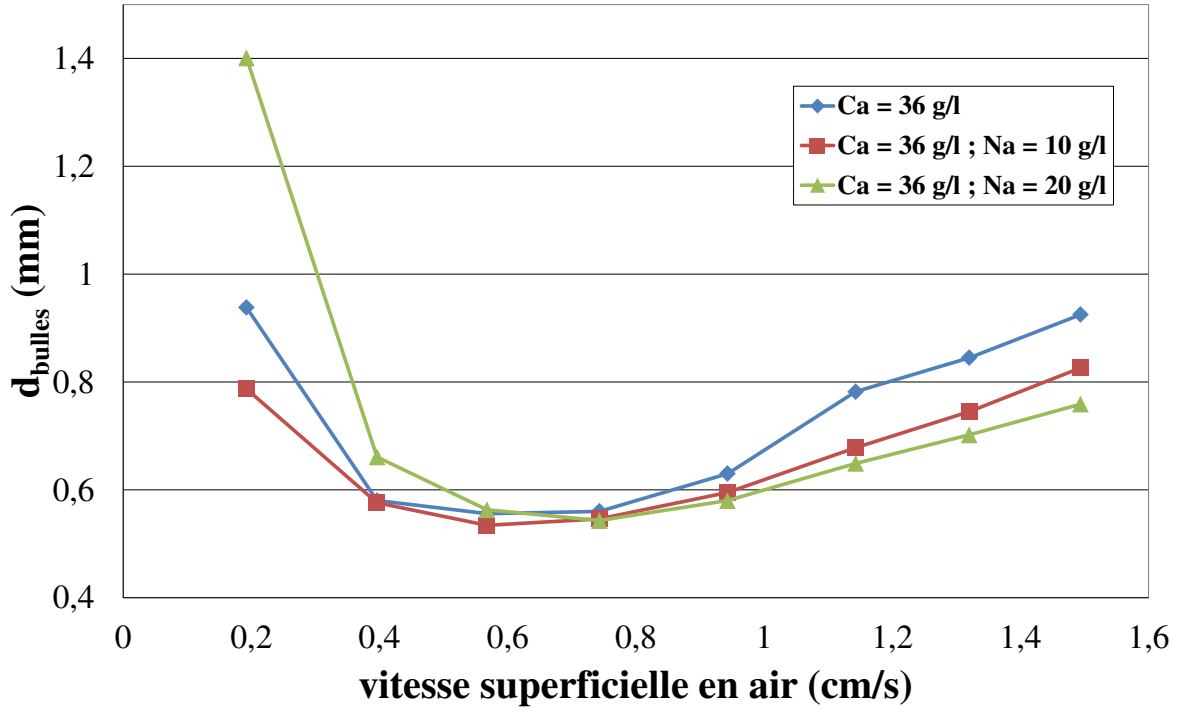


Figure 51 Evolution de la taille des bulles en fonction de la vitesse superficielle en air (cm/s) pour une vitesse superficielle d'alimentation J_a de 0,70 cm/s à différentes concentrations en Ca^{2+} et Na^+

Comparé à l'essai où la concentration en Ca^{2+} était de 36 g/L, l'essai avec un premier ajout de NaCl montre une diminution de la taille moyenne des bulles à tous les débits d'air (Figure 51). Cette différence est de plus en plus marquée aux vitesses superficielles d'air supérieures à 0,8 cm/s.

L'ajout d'une seconde quantité de NaCl conduit à une augmentation de la taille moyenne des bulles pour les vitesses superficielles d'air inférieures à 0,7 cm/s. Au-delà d'une vitesse superficielle d'air de 0,8 cm/s, les bulles deviennent en moyenne plus fines que lors des deux essais précédents.

5.4.2.6 Evolution de la taille des bulles en fonction de la hauteur de la colonne

Lors de cette série d'expériences, la colonne fait maintenant 5,50 m de haut, suite à l'ajout de 5 tronçons à la colonne. Les points de pression sont disposés exactement à 2,00 m, 2,499 m, 3,499 m et 4,52 m en prenant l'origine au niveau de la mousse pour des raisons pratiques liés au calcul du « gas holdup » dans la colonne. En effet, grâce à l'utilisation de 4 capteurs de pression, il est possible d'obtenir un polynôme d'interpolation décrivant l'évolution de la pression en fonction de la hauteur. Cela permet d'obtenir une fonction continue $\varepsilon_g(h)$ décrivant le « gas holdup » en fonction de la hauteur h et donc de calculer une estimation de la taille moyenne des bulles en tout point de la colonne.

La Figure 52 montre qu'à un faible débit d'air (0,5 cm/s – graphique du haut), les solutions de NaCl et de $CaCl_2$ se comportent de la même façon. De fines bulles, de l'ordre de 600 µm, sont créées dans le générateur de bulles Flotaire. Dans l'eau courante, la coalescence des bulles est mise en évidence avec une augmentation de la taille moyenne des bulles de 2 à 3 mm sur toute la hauteur de la colonne.

Pour un débit d'air plus fort, mais usuel, à savoir 1 cm/s (Figure 52 – graphique du bas), les solutions de NaCl et de $CaCl_2$ ne se comportent alors plus de la même façon. En effet, en pied de colonne la taille moyenne des bulles est sensiblement équivalente, avec un diamètre moyen de l'ordre de 700 µm sans variation en présence de 0,5 ou 1 M de NaCl. Par contre, au fur et à mesure, avec la coalescence, le diamètre moyen des bulles peut croître jusqu'à atteindre 1,2 mm en présence de 0,5 M de $CaCl_2$. La taille moyenne des bulles reste tout de même toujours inférieure à celle obtenue dans l'eau courante, ce qui ne contredit pas le fait que $CaCl_2$ en solution contribue à inhiber la coalescence des bulles.

NB : Faute de temps, des essais similaires utilisant $MgCl_2$ n'ont pu être réalisés.

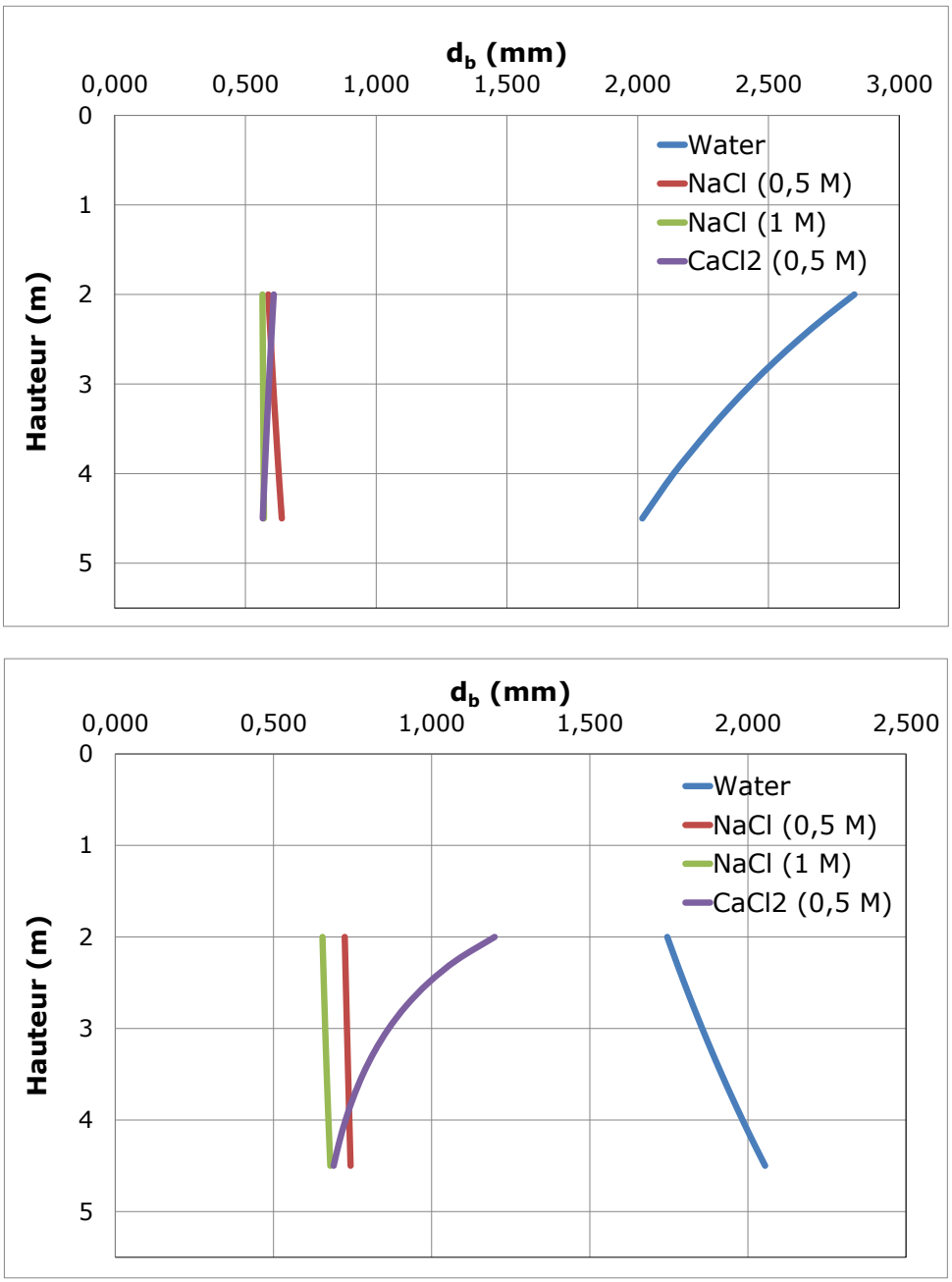


Figure 52 Evolution de la taille moyenne des bulles en fonction de la hauteur pour un débit de liquide de 1 cm/s et des débits d'air de 0,5 cm/s (graphique du haut) et 1 cm/s (graphique du bas)

5.4.2.7 Synthèse / Discussion

Selon Craig *et al.* (1993a, 1993b), les sels ioniques NaCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ utilisés ici conduisent tous à l'inhibition de la coalescence (

Tableau 7). En effet, les cations Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}, ainsi que l'anion Cl^- sont de type α et on sait que les combinaisons $\alpha\alpha$ inhibent la coalescence des bulles.

Tableau 7 Codification de la coalescence des bulles dans des solutions d'électrolytes par l'assignation expérimentale des propriétés α ou β et l'utilisation des règles de combinaison (selon Craig *et al* 1993a, avec données additionnelles).

Ions		Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	H^+	$(CH_3)NH_3^+$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_3NH^+$	$(CH_3)_4N^+$
Assignment		α	α	α	α	α	α	α	β	β	β	β	β
OH^-	α		✓	✓					×				
Cl^-	α	✓	✓	✓		✓	✓		×	×	×	×	×
Br^-	α		✓	✓	✓				×				×
NO_3^-	α	✓	✓	✓			✓		×				
SO_4^{2-}	α	✓	✓	✓		✓			×				
$(COO_2)^{2-}$	α			✓					×				
IO_3^-	α		✓										
ClO_3^-	β		×										
ClO_4^-	β		×			×		×	✓				
CH_3COO^-	β		×	×	×	×		×	✓				✓
SCN^-	β		×										

✓ = inhibit coalescence; × = no inhibition; αα, ββ = ✓ αβ, βα = ×.

Cette règle d'attribution des types α et β s'appuyait à l'origine uniquement sur l'expérience. Récemment, la signification physique des paramètres α et β est devenu claire (Henry & Craig, 2010). La plupart des électrolytes augmentent la tension superficielle de l'eau (Weissenborn & Pugh, 1996), ce qui implique un appauvrissement de la concentration ionique à l'interface gaz / liquide. Cela est dû à la force répulsive exercée par la charge image dans la bulle (Figure 53).

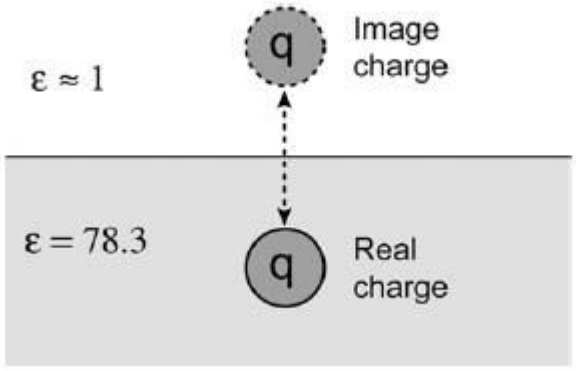


Figure 53 Répulsion de l'ion de l'interface vers la solution par la présence d'une charge image de même taille et même polarité. Ici ε désigne la permittivité relative (ou la constante diélectrique) de l'eau = 78,3 et de l'air =1 (d'après Jungwirth et Tobias, 2006)

Cependant, les ions qui sont globalement absents à l'interface peuvent être préférentiellement adsorbés dans la couche extérieure de l'interface (Jungwirth & Tobias, 2006). L'interface a une profondeur et la concentration en ions y varie. Ceci a conduit Marcelja à proposer que les types α et β sont liés à la position des ions à l'interface (Marcelja, 2006).

Pour prouver cette hypothèse, Pegram et Record ont analysé les données existantes concernant la tension superficielle (Pegram et Record, 2006). En prenant comme référence les ions Na^+ et SO_4^{2-}, qui sont totalement exclus de l'interface, ils ont déterminé des coefficients de partages $K_{p,i}$ des ions entre l'interface air/eau et la solution. Un ion ayant une concentration à l'interface égale à celle en solution a un coefficient de partage valant 1. Les ions ayant des coefficients de partage supérieurs à 1 s'accumulent préférentiellement à l'interface air/eau. Ils sont ainsi parvenus à classer les ions et on note alors une bonne corrélation entre ce classement et les types α et β (Tableau 8).

Tableau 8 Coefficients de partage de différents ions Pegram et Record (2007)

Ion	$K_{p,i}$	Type
Na^+	0 (par définition)	α
SO_4^{2-}	0 (par définition)	α
Li^+	0,08	α
K^+	0,12	α
NH_4^+	0,25	α
F^-	0,53	α
OH^-	0,58	α
Cl^-	0,69	α
CH_3COO^-	1,30	β
ClO_3^-	1,44	β
H^+	1,50	β
SCN^-	1,64	β
ClO_4^-	1,77	β

Les types α et β, qui étaient à l'origine déterminés expérimentalement (Craig *et al.*, 1993a, 1993b), décrivent en fait la position des ions à l'interface air/eau. Ceci prouve que **la coalescence des bulles est gouvernée par la position des ions à l'interface air/eau**. La coalescence peut donc être inhibée par l'appauvrissement (αα) et l'enrichissement (ββ) d'ions à l'interface air/eau (Figure 54).

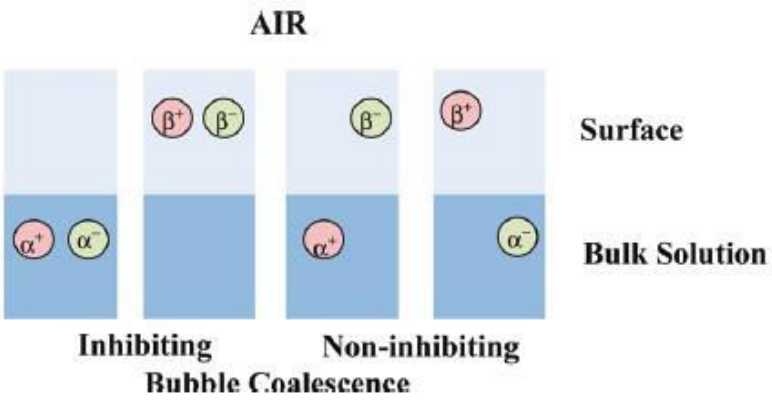


Figure 54 Schématisation des différentes combinaisons entre cations et anions

HYPOTHESE : Dans l'absence de données concernant les coefficients de partage de Ca^{2+} et Mg^{2+}, nous émettons l'hypothèse que le coefficient de partage du calcium est compris entre celui du sodium (0) et celui du magnésium. Ainsi, Mg^{2+} intègrerait plus profondément la couche d'hydratation de la bulle que Ca^{2+} et Na^{+} qui en est exclus. La différence de comportement entre les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} pourrait s'expliquer par la différence de taille entre ceux-ci. En effet, le cation Mg^{2+} est nettement plus petit que le cation Ca^{2+} (0,66 Å contre 0,99 Å). Du fait de sa petite taille, l'ion Mg^{2+} perd davantage de mobilité que l'ion Ca^{2+} par le phénomène d'hydratation.

La position des anions à l'interface détermine la déstabilisation des liaisons hydrogène entre les dipôles de l'eau. Du fait que le chlorure est un ion α, sa concentration près de l'interface est faible. La simulation moléculaire permet d'obtenir une représentation statistique de la répartition des ions et des dipôles de l'eau à l'interface eau – liquide (Figure 55).

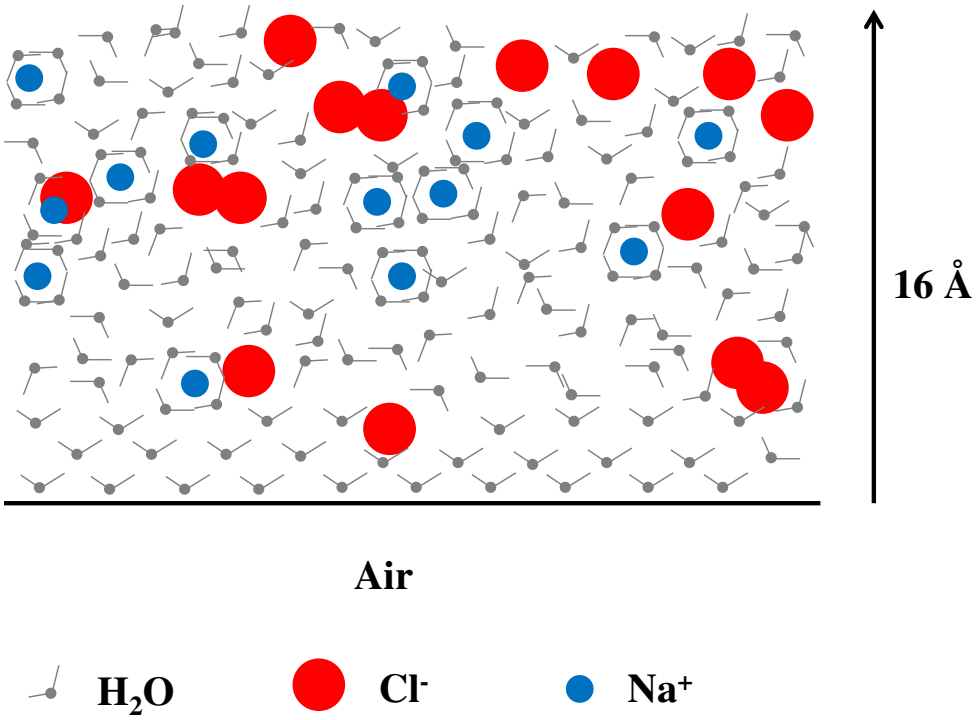


Figure 55 Représentation schématique de la répartition des cations et des anions à l'interface air - liquide (adapté de Jungwirth et Tobias, 2001)

Cela signifie que dans les solutions à fortes concentrations en chlorure, l'eau est plutôt structurée à l'interface gaz-liquide, car les liaisons hydrogène ne sont pas perturbées. Dans une solution de NaCl, les cations Na^+ sont localisés dans la couche extérieure de la zone de transition, par définition des coefficients de partage (Tableau 8). Cela explique que la coalescence est inhibée dans une solution de NaCl. En effet, la comparaison des données thermodynamiques sur la solubilisation des halogénures de sodium et de potassium et les valeurs de l'angle de contact sur les cristaux des mêmes sels (Hancer *et al.*, 2001) permet de proposer les schémas de structuration de l'eau en fonction des différents cations (Figure 56).

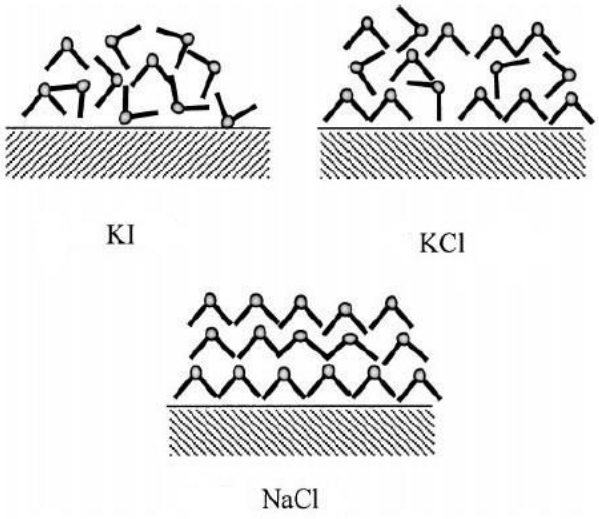


Figure 56 Etat de structuration des dipôles de l'eau à l'interface des solides KI, KCl et NaCl : mise en évidence de l'effet structurant de Na (Hancer *et al.*, 2001)

La couche d'hydratation sur la surface de NaCl est bien structurée ce qui laisse avancer l'hypothèse de l'absence de liaison hydrogène entre l'anion chlorure et les dipôles de l'eau. Le cation de potassium, qui a un coefficient de partage de 0,12 (Tableau 8), entraîne une légère déstabilisation de la structuration de l'eau sur la surface de KCl qui aboutit à une faible valeur de l'angle de contact (8°) (Hancer *et al.*, 2001).

En comparant les interactions de NaCl avec l'eau et la distribution des cations et chlorures selon la modélisation moléculaire (Jungwirth et Tobias, 2001), on peut supposer l'existence d'une couche structurée à l'interface gaz – liquide, dont la stabilité déterminerait l'inhibition de la coalescence des bulles. L'analyse du rôle des cations doit se faire selon les capacités des cations apportés dans la solution à déstabiliser la couche structurée à l'interface gaz-liquide. **En conclusion, c'est donc la distribution des différents cations dans la direction normale à l'interface gaz - liquide et leur propension à déstabiliser les dipôles de l'eau dans la couche de transition qui détermine leur effet sur la coalescence des bulles.**

En outre, la différence de comportement entre les cations Na^+ et Ca^{2+} peut s'expliquer par la différence de charge et la différence de coefficient de partage à l'interface air – liquide entre ceux-ci. Ces différences conduisent à un meilleur blindage de l'interface air – liquide par les cations Na^+ que par les cations Ca^{2+} (Figure 57). En effet, la présence des cations Ca^{2+} dans la couche interfaciale déstabilise la structuration des dipôles de l'eau.

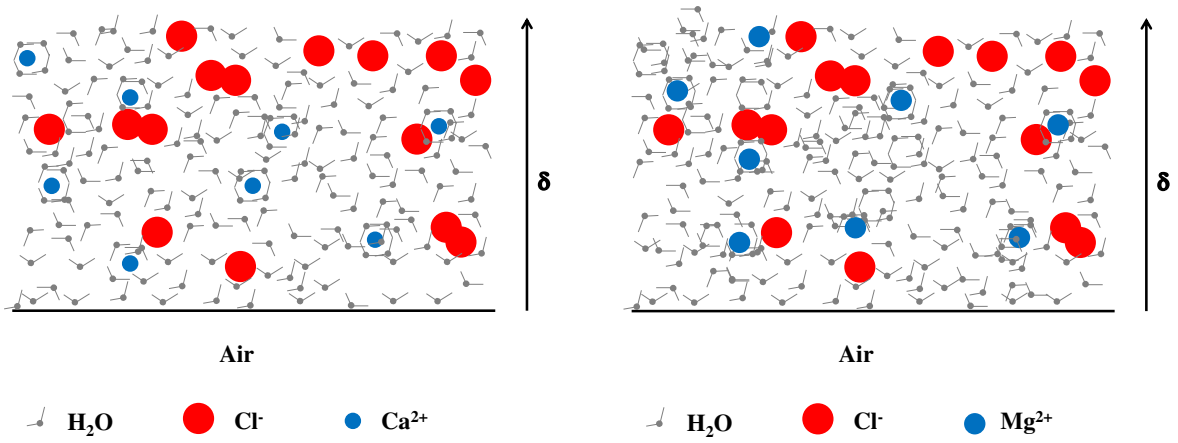


Figure 57 Représentation schématique de la répartition des ions à l'interface air - liquide d'épaisseur δ. A gauche : mélange Ca^{2+} et Cl^- ; à droite : mélange Mg^{2+} et Cl^-

La relative absence de Mg^{2+} dans la couche d'hydratation de la bulle, comme c'est le cas pour Na^+, permettrait également un blindage efficace de l'interface air – eau. Du fait de ce blindage, les bulles rebondissent alors les unes sur les autres, ce qui expliquerait l'**absence de coalescence aux faibles débits d'air**.

Aux forts débits, la différence de structuration de la couche de transition explique les différences de comportements. En effet, aux forts débits, la microturbulence a plus d'impact sur des couches mal structurées (Figure 58), comme c'est le cas en présence de Ca^{2+} et Mg^{2+}. Ceci explique la coalescence des bulles aux forts débits dans les solutions de $CaCl_2$ et $MgCl_2$. Au contraire, dans les solutions de NaCl, la structuration des dipôles de l'eau au voisinage des bulles étant très bonne, les microturbulences ont moins d'impact.

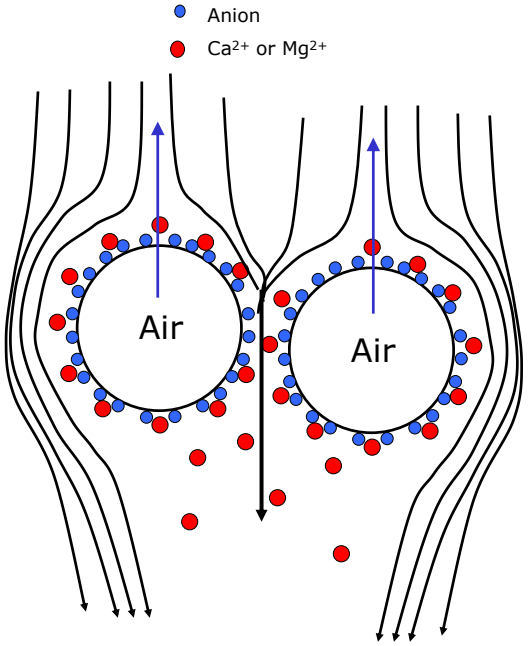


Figure 58 Déstabilisation des couches de dipôles à l'interface air/eau dans les solutions de $CaCl_2$ et $MgCl_2$

Chapitre 5

ETUDE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT DE LA FLOTTATION EN COLONNE

1 Paramètres de fonctionnement et paramètres de contrôle

Dans ce chapitre sont présentés les principaux résultats obtenus sur la colonne de flottation D76 (LEM de Nancy). Toutefois, pour mieux analyser ces résultats, nous devons définir les paramètres permettant de faire varier le fonctionnement d'une colonne de flottation et définir les outils décrivant l'efficacité de la séparation par flottation.

1.1 Paramètres de fonctionnement

Les paramètres de fonctionnement sont les paramètres sur lesquels l'opérateur de la colonne de flottation peut directement agir. Il s'agit du débit d'alimentation en saumure carbonatée, du débit d'air, de la hauteur de la mousse et du choix des réactifs chimiques (collecteur, moussant, déprimant, dispersant), ainsi que de son débit.

1.1.1 Débits des fluides

- Débit d'alimentation en saumure carbonatée

Le débit d'alimentation, Q_a, joue un rôle important dans le procédé de flottation. Il a un impact direct sur les performances de la colonne, car il agit sur le temps de séjour des particules à séparer et sur la taille des bulles. En effet, pour un débit trop faible, une bonne séparation des carbonates et des sulfates pourra être obtenue du fait d'un temps de séjour des particules élevé et d'une faible taille moyenne des bulles, mais la productivité ne sera pas intéressante pour l'industriel. A l'inverse, pour un débit trop élevé, la séparation ne sera pas efficace du fait d'un temps de séjour des particules trop court et de bulles trop grosses. Il existe donc un débit d'alimentation optimum pour lequel séparation et productivité répondent aux critères de l'industriel.

Pour mieux se rendre compte des débits d'alimentation utilisés et pour pouvoir comparer ces débits entre les différentes colonnes, celui-ci est divisé par la section A_c de la colonne pour obtenir ce qu'on appelle la vitesse superficielle d'alimentation, J_a, que l'on exprime en cm/s :

$$J_a = \frac{Q_a}{A_c} \qquad [57]$$

En effet, en ramenant le débit d'alimentation à la section de la colonne, il est alors possible de comparer le fonctionnement de colonnes ayant des diamètres incomparables (les colonnes industrielles peuvent avoir des diamètres atteignant 4 mètres, tandis que les colonnes de laboratoire peuvent avoir des diamètres de l'ordre du centimètre, par exemple). Cela est possible, car sauf problèmes hydrodynamiques, les colonnes de flottation fonctionnent

globalement avec les mêmes vitesses superficielles d'alimentation en pulpe. Ainsi, la vitesse superficielle optimale se situe entre 1 et 1,5 cm/s, ce qui pour la colonne utilisée au LEM de Nancy correspond à des débits compris entre 2,74 et 4,10 L/min.

- Débit d'alimentation en air

Le débit d'alimentation en air, Q_g, est également un paramètre important conditionnant un bon fonctionnement de la colonne de flottation pour lequel il existe également un optimum. Ainsi, pour un débit d'air trop faible, peu de bulles seront formées, ce qui entraînera la flottation de peu de particules hydrophobes ou hydrophobisées, principalement le gypse ici. Les stériles contiennent alors encore une concentration élevée en sulfates. Par contre, si le débit d'air est trop élevé, des particules hydrophiles peuvent être flottées par entraînement mécanique (entraînement des fines dans le sillage des bulles), ce qui entraînera également une mauvaise séparation des phases. En outre, il existe un débit d'air au-delà duquel le régime hydrodynamique est inintéressant pour la flottation. En effet, à partir de ce débit, l'écoulement n'est plus homogène et de grosses bulles apparaissent empêchant ainsi le bon écoulement des mousses.

De même que nous l'avons fait précédemment avec le débit d'alimentation, nous utilisons, pour caractériser la phase gazeuse, la vitesse superficielle de l'air J_g, exprimée en centimètre par seconde (cm/s) :

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} \qquad [58]$$

Pour une colonne de flottation, il existe toujours un rapport optimal J_a/J_g. Pour un débit d'alimentation constant, la vitesse superficielle de l'air influence d'une manière complexe les microprocessus de flottation. L'augmentation de la vitesse superficielle de l'air fait croître la rétention d'air et le diamètre moyen des bulles. La surface des bulles conditionne la capacité de transport alors que l'augmentation du diamètre diminue la probabilité de collision bulles/particules. La coalescence des bulles augmente également avec la rétention d'air. Enfin, de même que pour le débit d'alimentation en liquide, la vitesse superficielle d'air optimale se situe entre 1 et 1,5 cm/s, ce qui pour la colonne utilisée au LEM de Nancy correspond à des débits compris entre 2,74 et 4,10 L/min.

1.1.2 Hauteur de mousses

La hauteur de mousses est un paramètre important, qui peut à lui seul conditionner la qualité de la séparation. En effet, ce paramètre qui est réglable, permet de jouer sur la structure de la

mousse (Figure 59) et ainsi d'obtenir des mousses plus ou moins sèches. Si elles sont trop sèches, elles ne s'écouleront pas naturellement et pourraient même, dans certains cas, s'écrouler sous leur propre poids. Ce problème peut être résolu en diminuant la hauteur des mousses. Au contraire, en augmentant cette hauteur, on favorise le drainage de la phase liquide dans les canaux interbulles en permettant aux mousses trop liquides de mieux se charger en solide. Or dans notre cas, la présence de liquide dans celles-ci signifie l'entraînement d'une trop grande quantité de carbonates car une proportion importante de granularité trop fine (< 2 µm) ne leur permet pas de se distinguer de la phase liquide même pour les intensités de turbulences faibles générées par les bulles ascendantes. Il faudra donc faire en sorte d'avoir les mousses les plus sèches possible, sans toutefois arriver au cas extrême de mousses ne s'écoulant pas. Dans les faits, les hauteurs usuelles des mousses se situent entre quelques centimètres et jusqu'à 1,50 m.

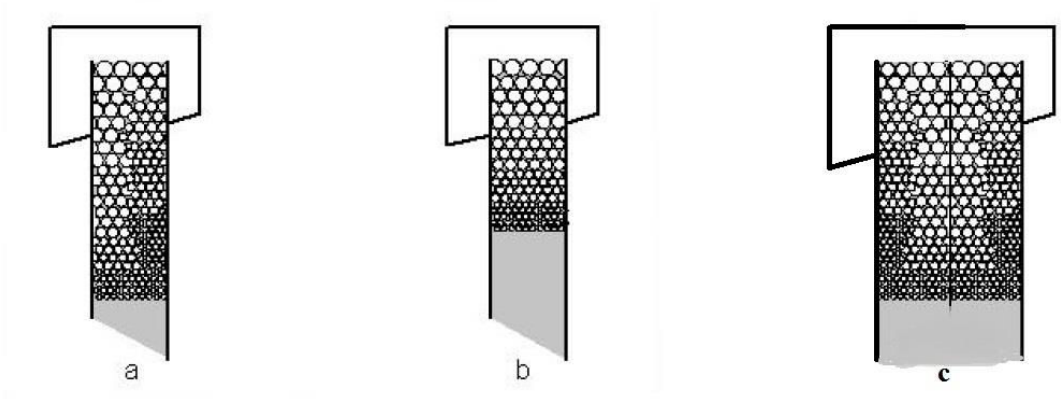


Figure 59 Différentes structures de mousses (a/ mousses instables; b/ mousses stables, c/ mousses dans colonne large)

En outre, il arrive, dans certains cas, que les mousses ne s'écoulent pas de façon homogène (Figure 59, a). Cela peut se produire si la colonne n'est pas parfaitement verticale ou après que les mousses se soient écroulées sous leur propre poids. Il est alors difficile de rétablir leur écoulement normal.

1.1.3 Choix des réactifs

Différents réactifs (moussants et collecteurs) ont été testés afin d'évaluer leur efficacité sur la séparation des carbonates et des sulfates. Les produits utilisés figurent dans le tableau suivant :

Tableau 9 Liste des réactifs chimiques testés lors des essais de flottation

Réactif	Producteur	Composé principal	Caractéristique
Aerofroth 65	Cytec	Polypropylène glycol	Moussant
MIBC	Ficher scientifique	Methyl isobutyl carbinol	Moussant
Oléate de sodium pur	Merck	Oléate de sodium	Collecteur anionique (carboxylate)
Oléate de sodium technique	Beauseigneur	Oléate de sodium	Collecteur anionique (carboxylate)
Laurate de sodium	Merck	Laurate de sodium	Collecteur anionique (carboxylate)
Flotinor S 072	Clariant	C16/C18-alkylsulfate de sodium	Collecteur anionique (alkylsulfate)
Aero 830 Promoter	Cytec	Acides gras	Collecteur anionique
Aero 845N (Procol CA540)	Cytec	Tetrasodium N-(1,2-dicarboxyethyl –n octadecylsulfosuccinamate	Collecteur anionique (carboxylate et alkylsulfonate)
Cataflot	CECA	Amine primaire C18-C18	Collecteur cationique
Dodécylsulfate de sodium	Euromedex	Dodécylsulfate de sodium	Collecteur anionique (alkylsulfate)
Isofol 12	Sasol olefins & surfactants	2-Butyloctanol	Collecteur non-ionique
Isofol 16	Sasol olefins & surfactants	7-Hexadecanol	Collecteur non-ionique

NB : Aero 845N et Procol CA540 sont en fait le même produit, mais appelés différemment par leurs fournisseurs respectifs (Cytec et Allied Colloids Manufacturer)

Le choix des réactifs de flottation a été déterminé dans l'objectif de séparer les sulfates et les carbonates de calcium dans une solution à très forte force ionique. De ce fait, la plupart des collecteurs sélectionnés sont des réactifs anioniques, mais les amines primaires ont été aussi testées pour tester la possibilité de séparation selon les interactions électrostatiques dues à la différence de la charge de surface. En outre, tenant compte des études réalisées sur les effets synergiques des réactifs de structure moléculaire différente (Filippov et Filippova, 2006, Filippov *et al.*, 2012), les additifs non-ioniques ont été également testés en combinaison avec les réactifs anioniques.

1.2 Paramètres de contrôle de la séparation

Pour contrôler les résultats de la séparation par flottation, il est nécessaire d'avoir des outils permettant de déterminer si la séparation est suffisamment efficace. Ces outils sont le rendement et la sélectivité.

1.2.1 Rendement

Traditionnellement, le principal outil de contrôle de la séparation par flottation est le rendement massique. Ce rendement détermine une proportion. **Ici**, et contrairement à ce qui se pratique dans la flottation, le rendement en carbonates est exprimé en fonction de la quantité de carbonates présents dans les stériles. Cela permet d'afficher la volonté d'obtenir des rendements, à la fois en sulfates et en carbonates, les plus élevés possible. L'objectif clairement énoncé est d'obtenir des rendements supérieurs à 80 %.

Les rendements sont déterminées selon les formules mathématiques suivantes :

$$Rdt_{SO4}^{mousses} = \frac{Q_{SO4}^{mousses}}{Q_{SO4}^{alimentation}} \qquad [59]$$

$$Rdt_{CO3}^{stériles} = \frac{Q_{CO3}^{stériles}}{Q_{CO3}^{alimentation}} \qquad [60]$$

Or, nous savons qu'en régime permanent, les débits massiques entrant dans la colonne sont égaux aux débits massiques en sortant et que l'on obtient le débit massique d'un produit i dans le flux j par simple produit entre le débit massique du flux j par la teneur en produit i dans le flux j, ce qui se traduit mathématiquement par les égalités suivantes :

$$Q_{alimentation} = Q_{stériles} + Q_{mousses} \qquad [61]$$

$$Q_i^j = Q_j . y_i^j \qquad [62]$$

où y_i^j représente la teneur en groupement i dans la phase j.

Parmi ces grandeurs, nous mesurons $Q_{mousses}$ et $Q_{stériles}$ par empotement simultané, c'est-à-dire que les prises d'échantillons sont chronométrées, puis pesées. De même, les analyses chimiques des carbonates et des sulfates dans les mousses et les stériles permettent de connaître les teneurs en sulfates et en carbonates dans les mousses et les stériles, à savoir $y_{SO_4}^{mousses}$, $y_{CO_3}^{mousses}$, $y_{SO_4}^{stériles}$ et $y_{CO_3}^{stériles}$.

Nous pouvons donc calculer les récupérations en sulfates dans les mousses et en carbonates dans les stériles de la colonne de flottation par les formules suivantes :

$$Rdt_{SO_4}^{mousses} = \frac{Q_{mousses}.y_{SO_4}^{mousses}}{Q_{stériles}.y_{SO_4}^{stériles} + Q_{mousses}.y_{SO_4}^{mousses}} \quad [63]$$

$$Rdt_{CO_3}^{stériles} = \frac{Q_{stériles}.y_{CO_3}^{stériles}}{Q_{stériles}.y_{CO_3}^{stériles} + Q_{mousses}.y_{CO_3}^{mousses}} \quad [64]$$

Encore une fois, pour éviter la confusion, il est important de remarquer que nous parlerons ici de la récupération des carbonates dans les stériles et non dans les mousses. Cette manière de raisonner est contraire à celles des spécialistes de la flottation, mais permet à un lecteur de mieux comprendre les résultats. En effet, en adoptant ce point de vue, une bonne séparation des sulfates et des carbonates se traduira par des valeurs élevées des récupérations en sulfates dans les mousses et en carbonates dans les stériles.

1.2.2 Sélectivité

La sélectivité est un nombre adimensionnel dont le but est de décrire qualitativement la séparation par flottation. Il s'agit en fait du quotient des coefficients de partage des sulfates entre les mousses et les stériles sur celui des carbonates. Il est donc fonction des teneurs en sulfates et en carbonates dans les stériles et les mousses. Les analyses chimiques des carbonates et des sulfates dans les mousses et les stériles permettent le calcul de la sélectivité du procédé de séparation par flottation selon la formule suivante :

$$Sélectivité = \frac{y_{SO_4}^{mousses}.y_{CO_3}^{stériles}}{y_{SO_4}^{stériles}.y_{CO_3}^{mousses}} \quad [65]$$

Ainsi, si la sélectivité est égale à 1, cela signifie que les coefficients de partage des sulfates et des carbonates entre les mousses et les stériles sont identiques. En d'autres termes, cela indique qu'il n'y a pas eu de séparation.

Si la sélectivité est inférieure à 1, alors la séparation a eu l'effet contraire à celui attendu. En effet, une telle sélectivité indique que le produit devant se retrouver préférentiellement dans les mousses est en fait majoritairement dans les stériles.

Les sélectivités attendues sont donc supérieures à 1. En effet, celle-ci est donc d'autant plus grande que les teneurs en sulfates dans les mousses et en carbonates dans les stériles sont élevées et que les teneurs en sulfates dans les stériles et en carbonates dans les mousses sont faibles. C'est donc un bon élément de contrôle de la séparation des phases minérales par le

procédé de flottation. Les séparations par flottation sont jugées très bonnes pour des sélectivités supérieures à 30.

Tableau 10 Ordre de grandeur des sélectivités

Sélectivité	< 1	1	> 1	> 10	> 30	> 50
Séparation	Inversée	Aucune	Faible	Bonne	Très bonne	Excellente

2 Résultats des premiers essais de flottation

Les premiers essais ont été réalisés à partir de brouets obtenus après carbonatation et décantation sur le pilote semi-industriel (DECALCO 1) dans la configuration de la Figure 60. Le pilote DECALCO 1 est composé :

- d'une colonne de carbonatation de 1 m de diamètre et de 10 m de haut permettant de traiter 10 m^3/h de SR avec un gaz composé à 85 % d'air et à 15 % de CO_2,
- d'un décanteur lamellaire dimensionné pour traiter l'ensemble des saumures résiduaires carbonatées (SRC) afin d'obtenir un brouet ayant une teneur de 20 % de solide,
- d'une colonne de flottation de 10 m de haut et de 30 cm de diamètre pouvant traiter de 3 à 4 m^3/h de SRC décantée,
- d'un filtre-presse pouvant traiter les stériles sortants de la colonne de flottation.

Lors de la décantation des saumures carbonatées, un floculant est ajouté pour pouvoir traiter l'ensemble du brouet par flottation. Durant cette opération, notre volonté est d'augmenter sa densité de suspension de 3 % à 20 %. Pour ce faire, de nombreux essais de floculation ont été menés en laboratoire avec des floculants anioniques, cationiques ou non-ioniques, ainsi qu'avec des coagulants (Tableau 11).

Tableau 11 Liste des floculants et coagulants utilisés

Floculant	Fournisseur	Molécules	Type
Magnafloc 10	Ciba	Polyacrylamide	anionique
Flopam AN 910	SNF Floerger	Polyacrylamide	anionique
Flopam AN 934	SNF Floerger	Polyacrylamide	anionique
Aquisol A8614	Ionic France	Polyacrylamide	anionique
Aquisol A9314	Ionic France	Polyacrylamide	anionique
Betzdearborn AP1126P	GE Infrastructures	Polyacrylamide	anionique
Superfloc A185	Cytec	Polyacrylamide	anionique
Flopam AH 912 SH	SNF Floerger	Polyacrylamide	non-ionique
Flopam FA 920 VHM	SNF Floerger	Polyacrylamide	non-ionique
Flopam FA 920 BPM	SNF Floerger	Polyacrylamide	non-ionique
Flopam FA 920 SH	SNF Floerger	Polyacrylamide	non-ionique
Floquat TS 45 SH	SNF Floerger	Chlorure de polydiallyldimethylammonium	cationique
Aquisol C8807	Ionic France	Polyacrylamide	cationique
$FeCl_3$		Chlorure de fer	coagulant
		Polycholorosulfate d'aluminium	coagulant

Les floculants ont été testés entre 0,5 ppm et 5 ppm de manière à obtenir une vitesse de décantation élevée (voisine de 10 m/h) pour une dose la plus faible possible (voisine de 2 ppm).

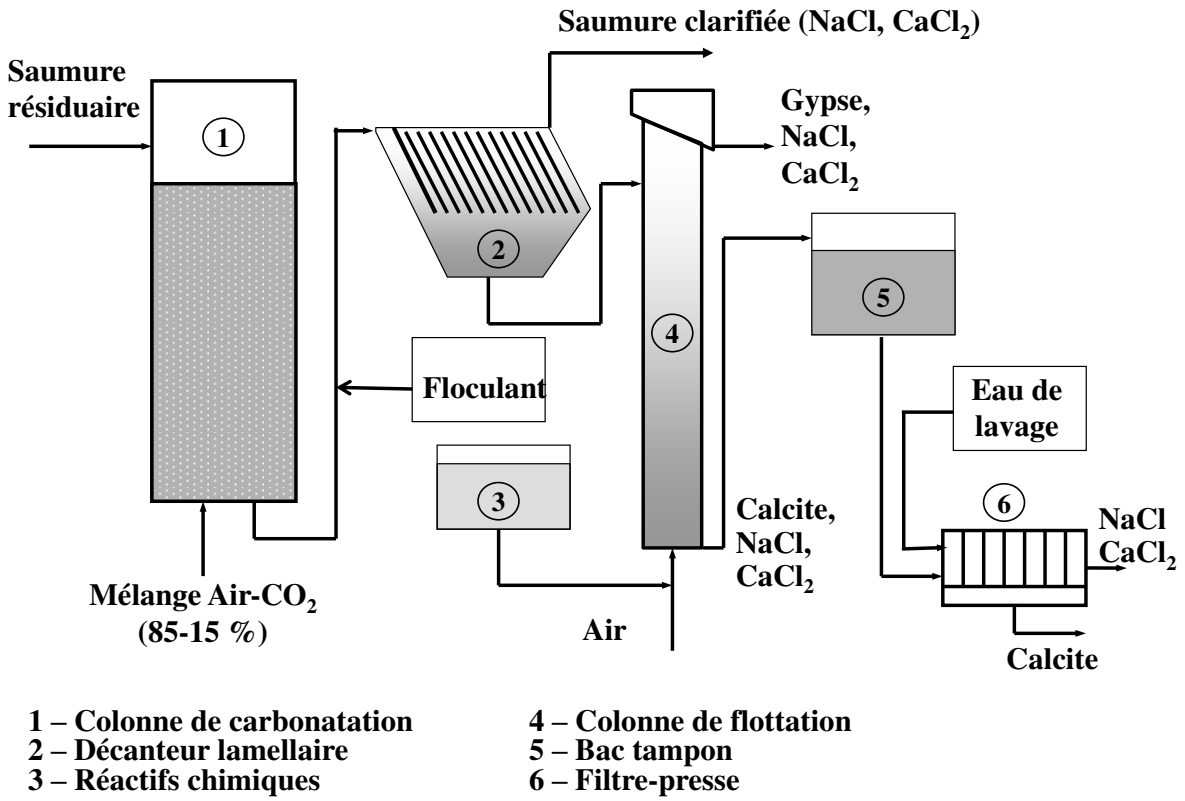


Figure 60 Schéma simplifié du pilote industriel DECALCO 1

Les essais de flottation ont été réalisés dans un premier temps sur la colonne D76 du LEM de Nancy de 3 mètres de haut et possédant 2 capteurs de pression avant la mise en marche de l'étape de flottation sur le pilote industriel DECALCO 1. Cela devait permettre de vérifier la faisabilité de la séparation en présence de floculant et de trouver de bons paramètres de fonctionnement, afin de les adapter sur la colonne industrielle.

2.1 Résultats de flottation

Le Tableau 12 répertorie les résultats des essais de flottation réalisés sur les brouets concentrés obtenus après décantation de la saumures carbonatée en présence de floculant anionique, cationique et non-ionique. Les doses de floculants et d'oléate utilisées sont respectivement de 1 ou de 2 ppm selon les essais et de 8 ppm, à l'exception de l'essai 10. Les vitesses superficielles d'alimentation de l'ordre de 0,7-0,73 cm/s en saumure carbonatée concentrée sont relativement faibles pour permettre l'obtention d'un haut rendement en sulfates. Les vitesses superficielles en air balaient une large gamme (de 0,72 à 1,70 cm/s) pour permettre, encore une fois, d'augmenter la récupération des sulfates dans les mousses. La taille moyenne des bulles rencontrées lors de ces essais est faible avec des bulles inférieures à

0,7 mm pour plus de la moitié des essais. Cela provient du fait que les débits d'alimentation en saumure sont faibles, mais également des propriétés tensioactives des floculants utilisés.

Tableau 12 Récapitulatif des essais effectués en présence de floculant

	Floculant					Rendements (%)			
Repère	Nom	Dose(ppm)	Ja (cm/s)	Jg (cm/s)	$C_{oléate}$ (ppm)	CO3	SO4	sélectivité	d_{bulles} (mm)
1	Betzdearborn AP 1126P	2	0,702	0,841	8	88,6	10,6	0,9	0,65
2	Betzdearborn AP 1126P	2	0,702	1,327	8	97,2	2,5	0,9	0,96
3	Flopam AN 910	2	0,702	1,667	8	92,4	5,4	0,7	1,18
4	Betzdearborn AP 1126P	1	0,702	0,965	8	92,2	16,3	2,3	0,66
5	Betzdearborn AP 1126P	1	0,702	1,352	8	92,0	16,0	2,2	0,94
6	Flopam AN 910	1	0,702	1,692	8	89,3	18,6	1,9	1,13
7	Aquisol C8807	2	0,702	0,797	8	91,5	8,0	0,9	0,58
8	Aquisol C8808	2	0,702	0,99	8	81,7	19,1	1,1	0,68
9	Aquisol C8809	2	0,702	1,232	8	80,7	19,0	1,0	0,82
10	Aquisol C8810	2	0,351	0,625	16	77,8	33,1	1,7	0,45
11	Flopam FA 920 BPM	1	0,731	0,72	8	95,5	13,2	3,2	0,55
12	Flopam FA 920 BPM	1	0,731	1,206	8	92,4	14,7	2,1	0,83
13	Flopam FA 920 BPM	1	0,731	0,965	8	91,1	17,7	2,2	0,69

Les **résultats de ces essais ne sont pas concluants**. En effet, pour l'ensemble des essais, les sélectivités sont médiocres, comprises entre 0,7 et 3,2. De même, à l'exception de l'essai 10, qui est un essai à part du fait du très faible débit d'alimentation, les rendements en sulfates n'atteignent pas les 20 %, ce qui est loin des attentes de l'industriel, à savoir 80 %. Les rendements en carbonates dans les stériles sont très bons. La présence de floculant dans les SRC empêche donc la flottation des particules de sulfates et de carbonates.

Le Tableau 13 répertorie les essais de flottation entrepris pour améliorer les performances de la séparation malgré la présence de floculant. En effet, les essais 14 à 16 ont été réalisés avec une moindre dose de floculant anionique en association avec un coagulant, le $FeCl_3$. Les essais 17 à 28 ont été réalisés avec des doses plus importantes d'oléate de sodium, à savoir 17 et 30 ppm, pour permettre de meilleurs rendements en sulfates. En outre, pour ces essais, la défloculation par agitation a été étudiée avec des temps de turbinage de 0, 2, puis 12 minutes. De même que pour les essais précédents, de faibles vitesses superficielles d'alimentation ont été utilisée pour favoriser la flottation des particules. Enfin, pour la plupart de ces essais, la taille moyenne des bulles est inférieure à 0,6 mm, ce qui montre à nouveau le caractère tensioactif des floculants, mais qui peut également être du fait de la présence d'oléate en plus fortes doses.

Tableau 13 Récapitulatif des essais effectués en présence de floculant et de coagulant, avec des essais de défloculation et d'utilisation de fortes dose d'oléate de sodium

	Floculant					Rendements (%)			
Repère	Nom	Dose(ppm)	Ja (cm/s)	Jg (cm/s)	$C_{oléate}$ (ppm)	CO3	SO4	sélectivité	d_{bulles} (mm)
14	Flopam AH 912SH	1 + FeCl3 (0,5)	0,702	0,771	8	88,1	22,0	2,1	0,56
15	Flopam AH 912SH	1 + FeCl3 (0,5)	0,702	1,012	8	85,0	24,6	1,9	0,68
16	Flopam AH 912SH	1 + FeCl3 (0,5)	0,702	1,524	8	88,2	17,2	1,6	1,02
17	Flopam AN 910	2,5 + défloc (12')	0,731	0,746	17	86,3	16,6	1,3	0,55
18	Flopam AN 910	2,5 + défloc (12')	0,731	0,625	30	84,2	19,9	1,3	0,51
19	Flopam AN 910	2,5 + défloc (2')	0,731	0,746	17	75,8	28,8	1,3	
20	Flopam AN 910	2,5 + défloc (2')	0,731	0,625	30	80,8	24,6	1,4	0,51
21	Flopam AN 910	2,5	0,731	0,746	17	75,1	29,8	1,3	0,55
22	Flopam AN 910	2,5	0,731	0,625	30	81,8	21,5	1,2	0,50
23	Flopam AN 910	2,5 + défloc (12')	0,731	0,746	17	82,9	23,9	1,5	0,56
24	Flopam AN 910	2,5 + défloc (12')	0,731	0,625	30	87,4	16,1	1,3	0,51
25	Flopam AN 910	2,5 + défloc (2')	0,731	0,746	17	81,4	22,3	1,3	0,56
26	Flopam AN 910	2,5 + défloc (2')	0,731	0,625	30	87,0	18,1	1,5	0,51
27	Flopam AN 910	2,5	0,731	0,746	17	80,7	20,7	1,1	0,55
28	Flopam AN 910	2,5	0,731	0,625	30	84,0	21,8	1,5	0,50

Les résultats de ces essais sont meilleurs que ceux des premiers essais, mais ils ne sont toujours pas concluants. En effet, les sélectivités sont cette fois-ci toujours supérieures à 1 et les rendements en sulfates dépassent régulièrement les 20 % sans toutefois atteindre 30 %. La défloculation ne semble avoir aucune incidence sur la flottation. Il est à noter que l'augmentation de la dose d'oléate de sodium ne semble pas accroître les rendements en sulfates. Des doses de 17 ppm semblent même donner de meilleurs rendements.

Les rendements en sulfates et les sélectivités de tous les essais sont respectivement représentés dans les Figure 61 et Figure 62. La Figure 61 met bien en évidence les faibles rendements en sulfates obtenus en les comparant à l'objectif annoncé de 80 %. La Figure 62, quant à elle, met en avant les faibles sélectivités obtenues.

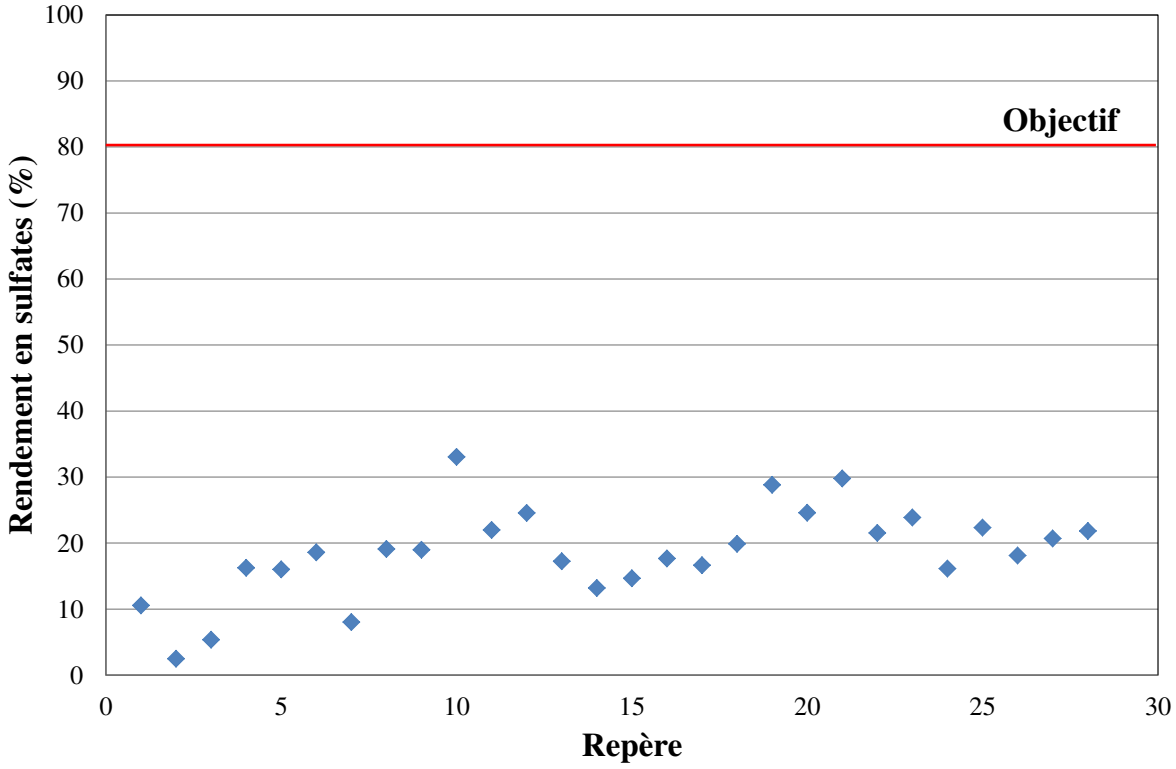


Figure 61 Mise en évidence des faibles récupérations en sulfates lors de la flottation en présence de floculant (coagulant)

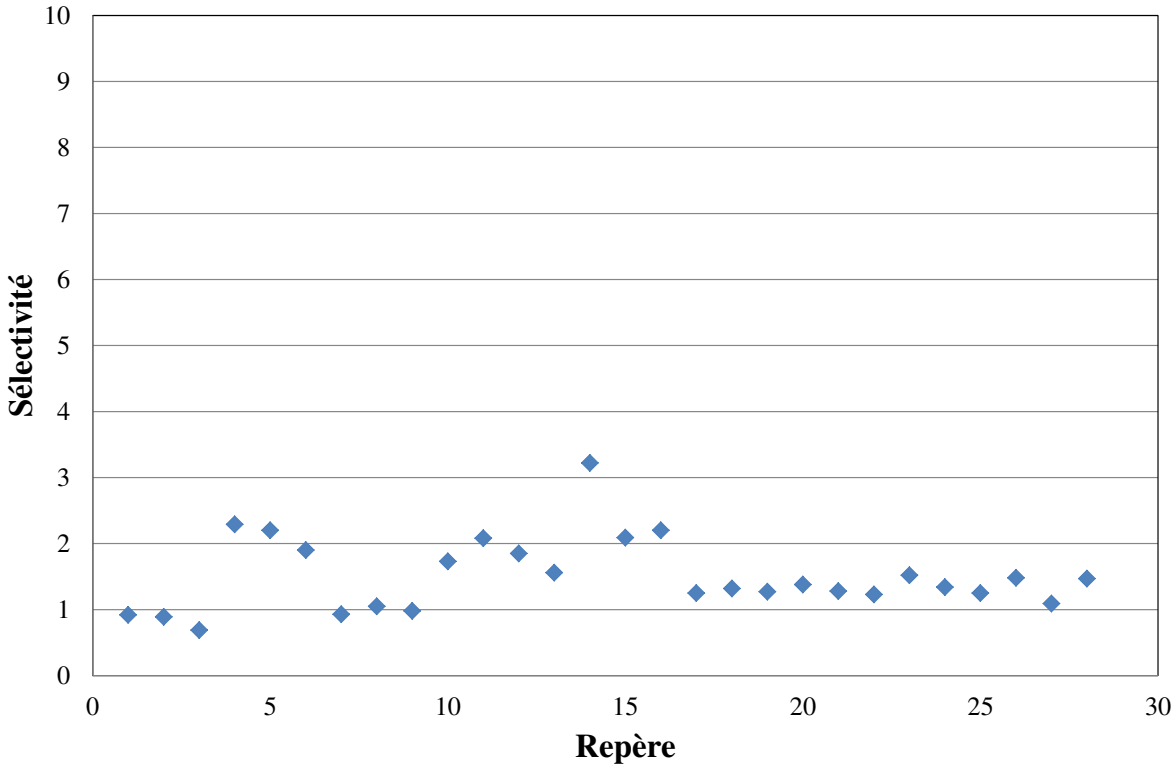


Figure 62 Mise en évidence de la non-sélectivité de la flottation en présence de floculant (coagulant)

En conclusion, la présence de floculant (ou de coagulant) dans le brouet est à bannir. Elle empêche toute possibilité de séparation des sulfates et des carbonates en gênant la flottation de tous les types de particules. Cette non-sélectivité provient du fait que la floculation (coagulation) est un phénomène non-sélectif, c'est-à-dire que les particules de carbonates et de sulfates s'agglomèrent aléatoirement.

Il a été bien démontré dans le chapitre 3 et dans la thèse de M. Grandjean que la surface des carbonates néoformés à la suite de la carbonatation est plutôt hydratée. Une agglomération non sélective va alors rendre la surface du gypse hydrophile. De plus, la taille fine des particules de carbonates accentuera cet effet d'hydrophilisation et de fortes doses de collecteurs n'auront donc aucune incidence. De même, la défloculation à l'aide d'une turbine n'apporte pas une réponse favorable.

2.2 Nouvelle configuration du pilote DECALCO

Du fait de ce problème lié à la présence de floculant, il a été décidé de procéder à une reconfiguration du pilote selon le schéma suivant :

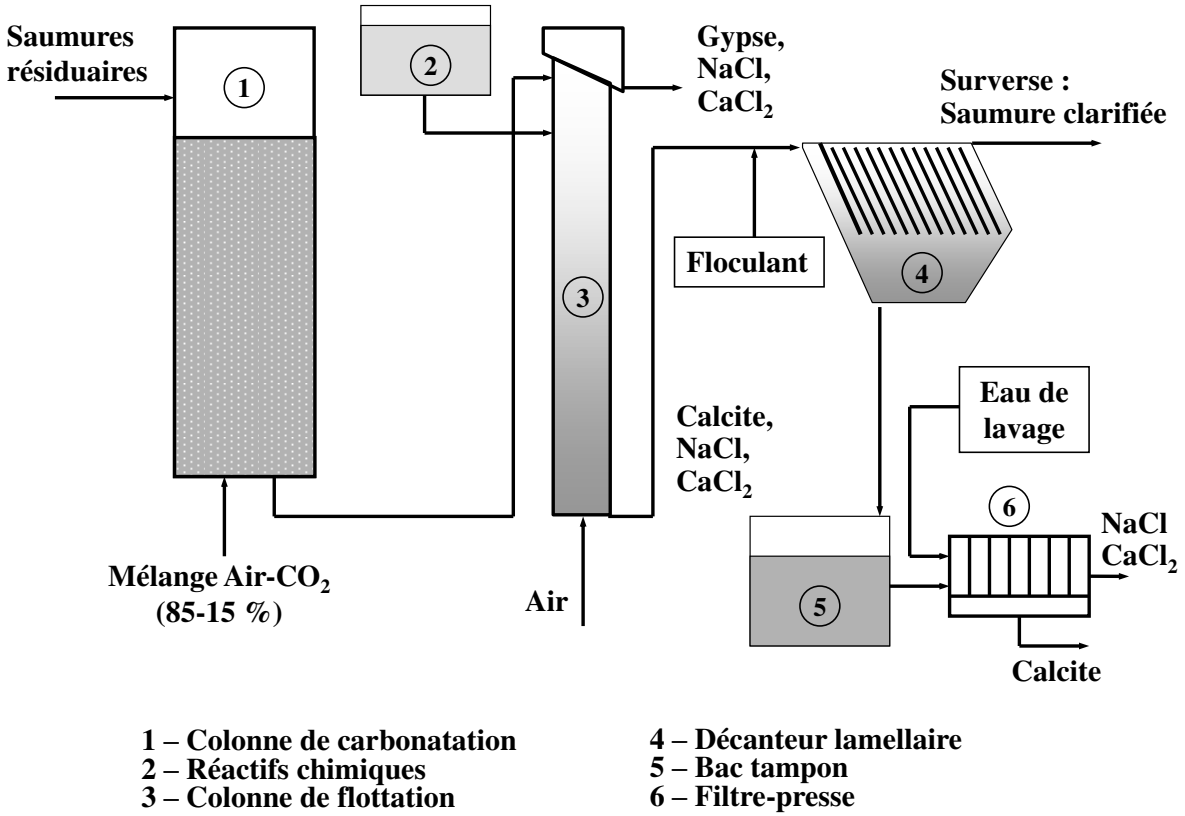


Figure 63 Schéma simplifié du pilote industriel DECALCO 2

Dans cette nouvelle configuration, appelée DECALCO 2, la flottation a lieu directement après la carbonatation sans étape de décantation bien que la pulpe soit très diluée. Cela permet

d'effectuer une flottation sans présence de floculant. L'étape de décantation n'est toutefois pas abandonnée, mais est réalisée uniquement sur les stériles avant leur filtration et leur lavage dans le filtre-presse. Les stériles représentent la majeure partie du flux sortant de la colonne de flottation.

3 Principaux résultats de la colonne D76 du LEM de Nancy

3.1 Essais sans réactif chimique

Afin de vérifier les résultats acquis dans les chapitres 3 et 4, deux essais sans aucun réactif ont été réalisés. En effet, d'après le chapitre 3, la différence de flottabilité entre les particules de sulfates et celles de carbonates réside principalement dans la différence de taille entre celles-ci car elle détermine la probabilité de collision P_c dont l'expression mathématiques complexe (modèle de Dukhin) est donnée au chapitre 3.

Cependant le microprocessus d'attachement bulle - particule est déterminé aussi par la probabilité de fixation des particules sur la surface des bulles. Ce microprocessus est d'ailleurs contrôlé par les propriétés de surface telles que l'hydrophobie ou la charge.

En l'absence de collecteur, l'attachement peut être réalisé par les interactions électrostatiques entre la bulle et les particules. En effet le point isoélectrique du gypse en présence de 10^{-3}-10^{-1} M/L d'électrolyte se situe près du pH 10 (Sposito, 1984). La charge de la surface du gypse est donc positive au pH de flottation fixé à 7. La surface des bulles étant chargée négativement, on peut donc supposer la possibilité de fixation du gypse sur les bulles d'air.

La surface des particules de la calcite est plutôt hydratée et le point isoélectrique dépend fortement de la pression partielle de CO_2 dans le système. La littérature montre une variabilité de ce paramètre de 5,38 à 10,8 (Moulin et Roques, 2003) avec le point de charge nulle (PCN) près de 5-5,5 pour la calcite fraichement broyée et conditionnée pendant 30 min dans la solution d'électrolyte (Smani *et al.*, 1975).

La combinaison des facteurs superficiels (charge de surface) et la faible taille des carbonates conditionnent un attachement préférentiel du gypse (dont la taille est de 10 à 100 µm) aux bulles d'air et donc une flottation préférentielle du gypse par rapport à une calcite fine et hydrophile.

De ce fait, il peut être intéressant de ne pas utiliser de collecteur, car ce sont les particules de sulfates qui s'accrocheront préférentiellement aux bulles. D'après le chapitre 4, la composition ionique des saumures résiduaires permet l'obtention de fines bulles. En d'autres termes, la présence de moussant ne devrait pas être nécessaire pour obtenir de fines bulles

d'air en solution. La présence de fines bulles et l'absence de collecteur devrait donc permettre la flottation préférentielle et accrue des particules de gypse.

Les résultats de ces 2 essais sont très intéressants. En l'absence totale de réactif chimique, les résultats suivants sont obtenus (Tableau 14) :

Tableau 14 Résultats des 2 essais de flottation réalisés en l'absence totale de réactif chimique

			Rendement (%)			
Essai	Ja (cm/s)	Jg (cm/s)	CO_3	SO_4	Sélectivité	d_{bulles}
1	1,18	1,25	77	71,2	8,28	0,78
2	1,18	0,89	84,8	69,1	12,52	0,67

Le Tableau 14 montre que les rendements obtenus sont proches des objectifs. Les sélectivités sont alors de l'ordre de 10, ce qui prouve l'amélioration de la séparation en comparaison aux essais effectués en présence de floculant. La **nouvelle configuration du pilote industriel a donc bien résolu les problèmes rencontrés précédemment**.

En outre, l'augmentation de la vitesse superficielle en air, de 0,89 à 1,25 cm/s, entraîne une augmentation de la taille moyenne des bulles, de 0,67 à 0,78 mm, ce qui conduit à une diminution de la sélectivité de la séparation de 12,5 à 8,3. En effet, l'augmentation du nombre de bulles et de leur taille moyenne entraînent certes une légère augmentation du rendement en sulfates, mais également une forte diminution du rendement en carbonates dans les stériles. Cela provient du fait que les fines particules de carbonates sont alors entraînées dans le sillage des bulles. En effet, l'augmentation de la taille moyenne des bulles change les conditions hydrodynamiques et la trajectoire des bulles ayant pour effet une modification de l'intensité de la turbulence. L'intensité de la turbulence peut être calculée par la formule suivante :

$$E_a = g.\left[\frac{J_g\left(1-\varepsilon_g\right)-J_a.\varepsilon_g}{1-\varepsilon_g}\right] \qquad [66]$$

Dans le cas présent, les intensités calculées valent 0,073 et 0,052 W/kg respectivement. Les échelles spatiales de micro-turbulence de Kolmogorov sont calculées selon la formule suivante :

$$L = \frac{\mu}{\rho.V} \qquad [67]$$

où μ est la viscosité dynamique du liquide, ρ sa masse volumique et V la vitesse du liquide. D'après cette formule, les échelles de la micro-turbulence valent alors 58 et 64 μm respectivement pour des vitesses superficielles en air de 1,25 et 0,89 cm/s. L'augmentation de l'énergie dissipée et la diminution de l'échelle de micro-turbulence favorisent l'intensité de

collision entre bulles et particules indépendamment de la nature des particules. De la même manière, l'intensité de turbulence affecte la probabilité d'attachement des particules aux bulles d'air, cette dernière étant déterminée essentiellement par la taille des particules. Par conséquent le phénomène de détachement se manifestera plus pour le gypse que pour les particules de calcite. Il est à noter que la morphologie des particules de gypse peut favoriser le détachement même pour les faibles énergies de dissipation rencontrées dans les colonnes de flottation. Cependant, en tenant compte de la faible différence entre les échelles de micro-turbulence, les résultats seront plutôt proches pour les particules de gypse, ce qui est confirmé par le niveau de rendement en gypse assez proche pour les 2 essais. A l'inverse, la collision entre les bulles et les carbonates étant plus importante pour les valeurs d'énergie dissipée plus élevée, le détachement ne se manifestera pas du fait que la taille des carbonates est au moins 5 fois inférieure à l'échelle de micro-turbulence. Une fois piégées dans le sillage des bulles, les particules de carbonates seront entraînées dans les mousses.

Pour rappel, les formules d'Abrahamson et de Saffman et Turner permettent de calculer l'intensité de collision Z_1 (en s^{-1}), c'est-à-dire le nombre de collisions entre bulles et particules par unité de temps.

La formule d'Abrahamson (1975), mentionnée au chapitre 3, est applicable pour des fortes conditions de turbulence et l'intensité de collision se calcule de la façon suivante :

$$Z_1 = 5.0\left(\frac{d_p + d_b}{2}\right)^2 \left(U_p^2 + U_b^2\right)^{1/2} \qquad [68]$$

$$\sqrt{U_i^2} = (0.33 - 0.4)\cdot \frac{E_a^{4/9}\cdot d_i^{7/9}}{\nu^{1/3}} \cdot \left(\frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_f}\right)^{2/3} \qquad [69]$$

La formule de Saffman et Turner (1956) est quant à elle applicable aux faibles conditions de turbulence, ce qui est le cas ici. L'intensité de collision se calcule alors :

$$Z_1 = \sqrt{\frac{8\pi}{15}}\left(\frac{d_p + d_b}{2}\right)^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2} \qquad [70]$$

En outre, pour ces essais 1 et 2, la taille limite des bulles qui sont entraînées par le flux liquide descendant vers les stériles a été calculée. Ces tailles valent respectivement 202 et 191 µm. Ces valeurs ont été calculées à partir de la Figure 42 en prenant en compte l'Equ 51 (Masliyah, 1979). Cela explique les faibles rendements en carbonates dans les mousses. En effet, les fines bulles capables de collecter les fines particules de carbonates (1 µm) sont entraînées directement dans les stériles.

Enfin, lors de ces essais, la structure des mousses n'était pas celle attendue : les mousses étaient très liquides. En effet, les bulles dans les mousses éclataient trop rapidement du fait qu'elles n'étaient pas assez chargées en solide. **L'ajout de collecteur devrait donc permettre aux bulles de se charger davantage en solide, tout en retardant leur éclatement**. En effet, la présence du collecteur sur la surface des particules du gypse, en plus de l'effet d'hydrophobie qui va augmenter la probabilité d'attachement, va aussi favoriser l'expulsion de l'eau non seulement de la surface du gypse mais aussi de la surface des bulles présentes dans les mousses en les rendant donc plus sèches. Cela va par conséquent diminuer l'entrainement mécanique des carbonates.

3.2 Influence des différents réactifs

Différents réactifs (moussants, collecteurs) ont été testés afin d'évaluer leur efficacité sur la séparation des carbonates et des sulfates. Les principaux résultats de flottation avec ces produits sont répertoriés dans le tableau suivant (Tableau 15) :

Tableau 15 Principaux résultats de flottation obtenus avec les différents réactifs testés

					Rendement (%)					
Réactif	J_a (cm/s)	J_g (cm/s)	$C_{réactif}$ ($\%_{massique}$)	$C_{réactif}$ (ppm)	CO_3	SO_4	sélectivité	d_{bulles} (mm)	T (°C)	Injection
Aero 65	0,72	0,98	0,5	15	93,0	10,0	1,5	0,63	~20°C	Pompe
Dodécylsulfate de sodium	1,13	0,82	0,2	5,6	85,3	75,8	18,3	0,66	~20°C	Pompe
Laurate de sodium	1,13	0,89	0,1	2,8	87,8	81,9	32,5	0,81	~20°C	Pompe
Laurate de sodium + Isofol 12	1,13	0,94	0,1	2,8	91,0	84,2	53,5	0,85	~20°C	Pompe
Oléate de sodium	1,13	0,80	0,05	2,97	93,8	76,4	48,4	0,78	~20°C	Pompe
Oléate de sodium	1,22	0,99	0,05	1,72	86,4	85,5	37,5	/	30°C	Haute
Oléate de sodium + Isofol 12	1,13	1,14	0,1	2,8	94,1	79,1	60,0	0,87	~20°C	Pompe
Oléate de sodium + Isofol 16	1,13	0,85	0,05	2,97	97,2	54,9	42,5	1,15	~20°C	Pompe
Oléate de sodium technique	1,13	0,87	0,05	2,97	89,7	80,2	35,3	0,84	~20°C	Pompe
Oléate de sodium technique	1,26	0,85	0,05	0,8	93,9	86,2	95,2	/	30°C	Haute
Procol CA540	1,13	0,65	1	7	78,4	82,9	17,7	0,57	~20°C	Pompe
Procol CA540	1,13	0,65	1	14	54,4	83,5	6,0	0,55	~20°C	Pompe
Procol CA540	1,13	0,65	1	39	34,5	89,9	4,7	0,55	~20°C	Pompe

Le Tableau 15 montre que l'utilisation d'un puissant moussant seul (Aero 65) ne permet pas la récupération dans les mousses des sulfates (10 %). Cela provient du fait que le moussant change la charge des bulles et empêche la collection des particules. Les mousses ne sont pas stables, car elles ne sont pas chargées. Hormis les essais avec de fortes doses de Procol CA540, les résultats obtenus sont plutôt encourageants avec parfois des sélectivités excellentes (laurate de sodium + isofol 12, oléate de sodium + isofol 12, oléate de sodium technique), parfois des rendements en sulfates attractifs (laurate de sodium, oléate de sodium, oléate technique, Procol CA540) mais toujours avec des rendements en carbonates dans les stériles très intéressants. Cela montre que **la séparation sulfates / carbonates peut être obtenue à l'aide de nombreux collecteurs différents.**

Dans la suite, seuls les résultats des essais de flottation utilisant l'oléate de sodium sont analysés. En effet, il s'agit d'un carboxylate, dérivé des acides carboxyliques, possédant une chaîne carbonée de 17 atomes de carbone. Il est largement utilisé pour la flottation industrielle des minerais de fluorine, de barytine, des apatites et divers oxydes (Sis et Chander, 2003, Filippov *et al.*, 2012). Il est généralement utilisé pour la flottation des composés calciques. Il a des aptitudes à complexer les ions métalliques tels que les alcalino-terreux Ca^{2+} et Ba^{2+}. Sauf précision du contraire, l'oléate utilisé pour les essais présentés dans la suite est celui de la marque Merck, dont la pureté est meilleure que celle du produit fourni par Beauseigneur.

3.3 Influence des débits des phases sur la performance de séparation

3.3.1 Influence du débit d'alimentation

L'ensemble des expériences dont sont tirés les résultats présentés en Figure 64 et Figure 65 a été réalisé avec une concentration en oléate dans la solution mère de 1 % massique, une concentration en oléate dans la colonne d'environ 30 ppm (de 29 à 33 ppm), une vitesse superficielle de gaz d'environ 1 cm/s (de 0,99 à 1,06 cm/s) et une hauteur de mousse identique dans la colonne de flottation, à savoir 40 cm.

Il est à noter que ces flottations n'ont pas été réalisées les mêmes jours, c'est-à-dire avec la même saumure, donc d'autres éléments intervenant dans les performances de la colonne de flottation (densité de suspension et composition des phases solide et liquide de l'alimentation) peuvent rendre plus délicate l'analyse de l'influence du débit d'alimentation.

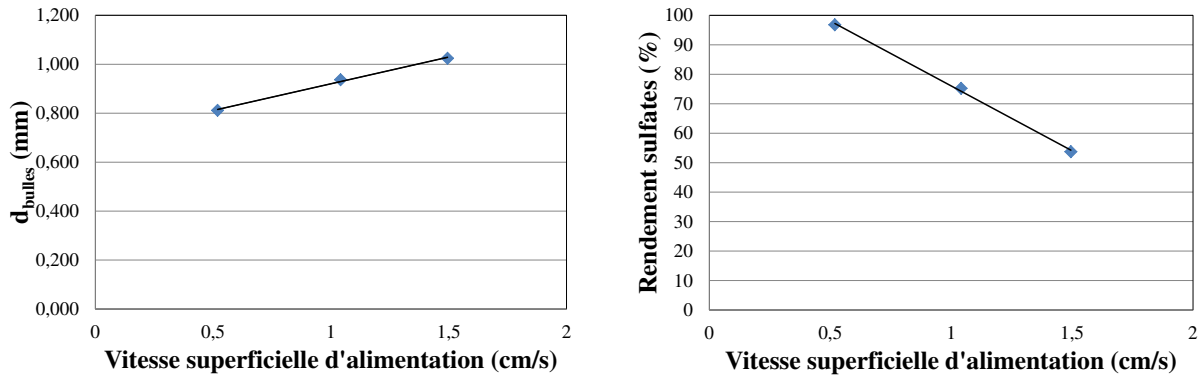


Figure 64 Influence de la vitesse superficielle d'alimentation sur la taille moyenne des bulles dans la zone de collection (gauche) et sur la récupération des sulfates dans les mousses (droite)

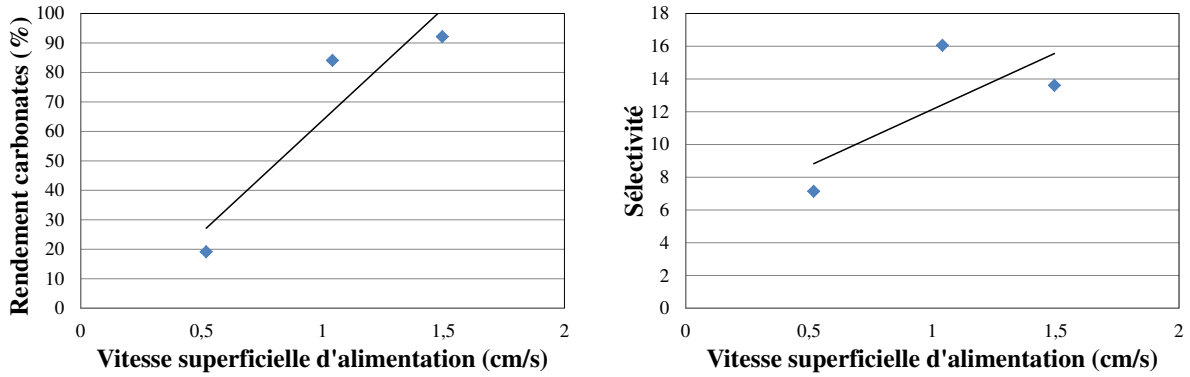


Figure 65 Influence de la vitesse superficielle d'alimentation sur la récupération des carbonates dans les stériles (gauche) et sur la sélectivité de la flottation (droite)

Ainsi, l'augmentation de la vitesse superficielle d'alimentation entraîne :

- une forte dégradation de la récupération des sulfates dans les mousses (Figure 64) ;
- une forte augmentation de la récupération des carbonates dans les stériles (Figure 65), ce qui correspond à une forte diminution de la récupération des carbonates dans les mousses. Ceci est directement lié au fait que le temps de séjour de la pulpe dans la zone de collection est alors de plus en plus faible en rendant l'attachement des particules aux bulles moins probable. En outre, nous remarquons que la récupération en carbonates est nettement plus impactée que la récupération des sulfates. Cela peut également venir du fait que, comme la Figure 64 l'indique, les bulles sont de plus en plus grandes et défavorisent davantage la collision bulles / carbonates que la collision bulles / sulfates, car ces derniers ont une taille nettement plus grande. Or, nous avions vu précédemment, dans le chapitre 3, que la taille des bulles joue directement sur la probabilité de collision entre les bulles et les particules.

Au final, tous ces effets déterminent l'existence d'un maximum de sélectivité sur le procédé de flottation en colonne en fonction de la vitesse superficielle d'alimentation (Figure 65). En

effet, aux faibles vitesses (J_a = 0,5 cm/s), le temps de séjour de la pulpe dans la colonne ainsi que la finesse des bulles dans la zone de collection (d_b = 0,81 mm) permettent de flotter un maximum de sulfates (96,8 %), mais également de carbonates (80,9 %) résultant alors en une sélectivité faible (7,1). De même, aux fortes vitesses d'alimentation (J_a = 1,5 cm/s), le faible temps de séjour de la pulpe et donc des particules dans la colonne ainsi que l'augmentation de la taille moyenne des bulles dans la zone de collection (d_b = 1,02 mm) mènent à des récupérations faibles en sulfates (53,7 %) et en carbonates (7,9 %), entraînant alors une faible sélectivité du procédé (13,6). Entre ces deux extrêmes, il existe donc une vitesse superficielle telle que le temps de séjour et la tailles des bulles dans la colonne permettent une flottation préférentielle des particules de gypse, car celles-ci ont une probabilité de collision plus grande avec les bulles que n'ont les fines particules de carbonates.

Il faut également mentionner que la variation de la vitesse superficielle de l'alimentation influence d'une manière très significative la taille moyenne des bulles dans la colonne de 3 m de hauteur. Ce phénomène peut être expliqué par l'entrainement d'une proportion non négligeable des bulles fines avec la phase liquide dans les stériles à la suite d'une vitesse ascensionnelle insuffisante lorsque J_a augmente de 0,5 à 1,5 cm/s.

3.3.2 Influence du débit d'air

Pour appréhender l'influence du débit d'air sur les performances de la colonne de flottation, 2 séries d'essais ont été réalisées. La série 1 correspond à une vitesse superficielle d'alimentation en SRC de 0,70 cm/s, une concentration en oléate de sodium dans la solution mère de 0,5 % massique et dans la colonne de flottation de 8 ppm. Enfin, la densité de suspension de matière (DSM) est d'environ 9 % suite à la décantation naturelle de l'échantillon. La série 2 correspond, quant à elle, à une vitesse superficielle d'alimentation en SRC de 1,18 cm/s, des concentrations en oléate de sodium dans la solution mère et dans la colonne valant respectivement 1 % massique et 29,3 ppm. La densité de suspension de matière est alors de 2,7 %. Il n'y a donc pas eu de décantation. Ces paramètres sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 16 Conditions expérimentales d'utilisation de la colonne pour les séries d'essais 1 et 2

Série	J_a (cm/s)	$C_{oléate}$ (%$_{massique}$)	$C_{oléate}$ (ppm)	DSM (%)
Série 1	0,70	0,5	8	9
Série 2	1,18	1	29,3	2,7

Ces profondes différences d'utilisation de la colonne expliquent pourquoi nous obtenons des tailles moyennes de bulles différentes pour des vitesses superficielles d'air similaires. Toutefois, malgré ces différences, les mêmes tendances sur la taille moyenne des bulles, sur la sélectivité (Figure 66) et sur le rendement en carbonates dans les stériles (Figure 67) sont obtenus.

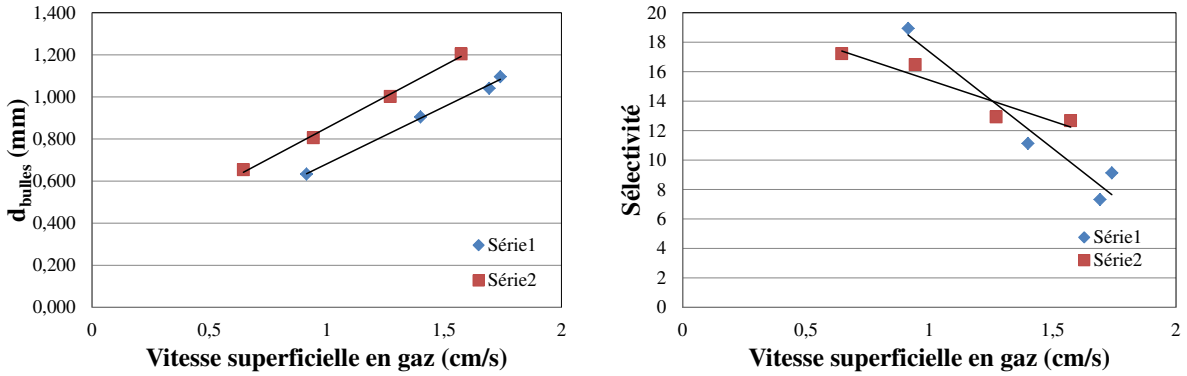


Figure 66 Influence de la vitesse superficielle en gaz sur le diamètre moyen des bulles (gauche) et sur la sélectivité de la flottation (droite)

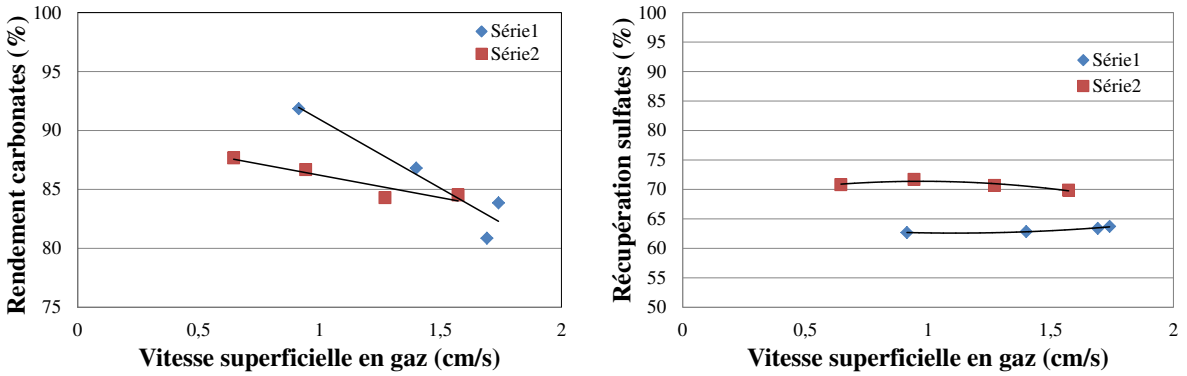


Figure 67 Influence de la vitesse superficielle en gaz sur les récupérations en carbonates dans les stériles (gauche) et en sulfates dans les mousses (droite)

Lors des essais de la série 1, la vitesse superficielle en air augmente de 0,92 à 1,74 cm/s. Le rendement en carbonates dans les stériles diminue alors de 91,9 à 83,9 %. Cela provient de l'augmentation de la taille moyenne de bulles de 0,63 à 1,1 mm, car cela provoque un entraînement accru d'eau dans les mousses (Figure 68, gauche). Or, comme il a été mentionné précédemment, la très faible taille des carbonates leur permet d'être entraînés mécaniquement

dans les mousses dans le sillage des bulles. Ce phénomène est mis en évidence sur la Figure 68 (droite).

En outre, les différences de concentration en oléate dans la colonne entre la série 1 (8 ppm) et la série 2 (29,3 ppm) sont mises en évidence sur la Figure 68. En effet, moins d'eau est entraînée dans les mousses de la série 2 car la concentration élevée en oléate de sodium permet de chasser l'eau de la mousse et de la surface du gypse flotté. Cela explique pourquoi le rendement en carbonates dans les stériles est meilleur pour la série 2. Enfin, contrairement à ce à que l'on pourrait s'attendre, l'augmentation de la concentration en oléate dans la colonne entraîne un accroissement de la taille moyenne des bulles (Figure 66) malgré l'effet tensio-actif de cette molécule. En effet, pour une même vitesse superficielle en gaz, la taille moyenne des bulles est plus grande pour la série 2 que pour la série 1. L'augmentation de la taille moyenne des bulles est due à 2 phénomènes qui peuvent se manifester dans la colonne. Le premier est lié au principe de fonctionnement du générateur de bulles Microcel utilisé qui peut entraîner dans le circuit de la pompe une proportion des fines bulles en modifiant ainsi la taille moyenne de l'ensemble des bulles prises en compte pour la mesure du gaz holpup dans la zone de collection. Le second phénomène, qui est partiellement lié au premier, consisterait à favoriser les vitesses ascensionnelles différentes qui sont la cause de la coalescence des bulles et donc de l'augmentation de la taille moyenne des bulles.

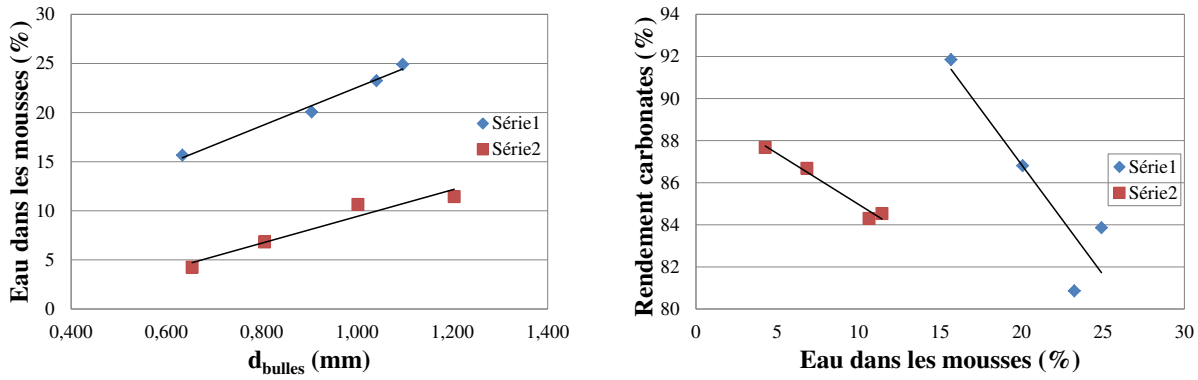


Figure 68 Rendement en eau dans les mousses en fonction du diamètre moyen des bulles (gauche) et rendement en carbonates dans les stériles en fonction du rendement en eau dans les mousses (droite)

En conclusion, **l'influence de la vitesse superficielle en gaz sur les performances de séparation de la colonne est une étude complexe**. En effet, la seule variation de cette vitesse entraîne la modification de la taille moyenne des bulles, qui elle-même conditionne les micro-processus de flottation, mais aussi l'entraînement de liquide dans les mousses. Du fait de ce changement, il n'est pas évident de conclure quant à l'impact direct de la vitesse superficielle en gaz.

Toutefois, ce paramètre doit être réglé de telle sorte qu'il permette l'obtention de fines bulles d'air dont la taille favorise la collection des particules de gypse. De plus, de fines bulles entraîneront une quantité moindre d'eau vers les mousses et donc de carbonates par entraînement mécanique. Cependant la finesse des bulles est limitée par le débit d'alimentation pour éviter leur entraînement vers les stériles.

Par conséquent, seule l'analyse des rapports J_a/J_g permettra de conclure sur le domaine optimal de ces paramètres sur la sélectivité du procédé et le rendement des différents composés.

3.3.3 Rapport optimal entre J_a/J_g

Pour les séries 1 et 2 décrites précédemment dans le Tableau 17, les rapports J_a/J_g ont été calculés afin de mettre en évidence l'existence d'un rapport optimal vis-à-vis des rendements et de la sélectivité de la séparation.

La Figure 69 (gauche) montre, pour la série 2, la présence d'un rapport optimal J_a/J_g dans le domaine étudié pour le rendement en sulfates dans les mousses. Cet optimum s'explique par le fait que pour un rapport trop faible, c'est-à-dire pour une vitesse superficielle en gaz élevée, l'augmentation de la taille moyenne des bulles implique une baisse de la probabilité de collision bulles – particules. Au contraire, pour un rapport trop fort, c'est-à-dire pour une vitesse superficielle en gaz trop faible par rapport à la vitesse superficielle d'alimentation, la quantité de gaz introduite ne permet pas de flotter suffisamment de sulfates. Ce raisonnement est valable pour la série 2, car la quantité importante d'oléate de sodium (29,3 ppm) entraîne l'apparition de grosses bulles aux fortes vitesses superficielles en gaz, mais aussi qu'une proportion des fines bulles est entraînée dans les stériles, même pour une vitesse superficielle d'alimentation proche de 1,2 cm/s. Le calcul montre que pour la série 2 les bulles inférieures à 180 µm sont entraînées directement dans les stériles sans possibilité d'apporter les particules qu'elles ont collectés aux mousses (Figure 42).

A l'inverse, pour la série 1, la faible quantité d'oléate de sodium (8 ppm) ne conduit pas à l'apparition de grosses bulles d'air aux fortes vitesses superficielle en gaz. En effet, la composition ionique du milieu permet l'obtention de fines bulles de gaz sur une large gamme de débit. De fait, l'augmentation de J_g, et donc la diminution du rapport J_a/J_g, conduit à une augmentation du rendement en sulfates (Figure 69, gauche).

La Figure 69 (droite) montre pour les séries 1 et 2 la même tendance à l'augmentation du rendement en carbonates dans les stériles avec l'augmentation du rapport J_a/J_g. Cela peut

s'expliquer par le fait qu'aux fortes valeurs de J_g, la taille moyenne des bulles grandit et le phénomène d'entraînement mécanique des carbonates vers les mousses s'amplifie. A l'inverse, aux faibles valeurs de J_g, la fine taille moyenne des bulles conduit à un entraînement mécanique limité des carbonates vers les mousses. En raisonnant cette fois-ci sur le paramètre J_a, il est possible d'expliquer ces variations du rendement en carbonates dans les stériles. En effet, aux faibles valeurs de J_a, le temps de séjour élevé de la SRC dans la colonne et la relative grande quantité de bulles dans la colonne conduit à un rendement dégradé (de 92 à 82 % pour la série 1 et de 88 à 84 % pour la série 2). A des vitesses plus élevées, le faible temps de séjour de la SRC dans la colonne de flottation favorise un bon rendement en carbonates dans les stériles.

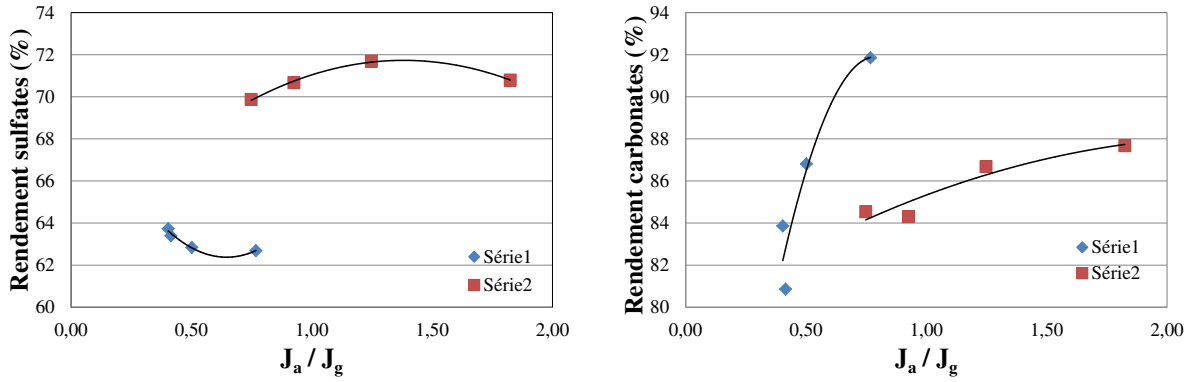


Figure 69 Influence du rapport J_a / J_g sur le rendement en sulfates dans les mousses (gauche) et sur le rendement en carbonates dans les stériles (droite)

La Figure 70 donnant la sélectivité de la séparation en fonction du rapport J_a/J_g montre que le rendement en carbonates dans les stériles a plus d'influence que le rendement en sulfates dans les mousses sur la sélectivité de la séparation. En effet, les Figure 69 (droite) et Figure 70 montrent les mêmes tendances. Cela vient du fait que la variation du rapport J_a/J_g a peu d'influence sur le rendement en sulfates dans les mousses (variations de moins de 2 %) et prouve une flottabilité sans collecteur du gypse et peu sensible aux fortes variations des conditions opératoires.

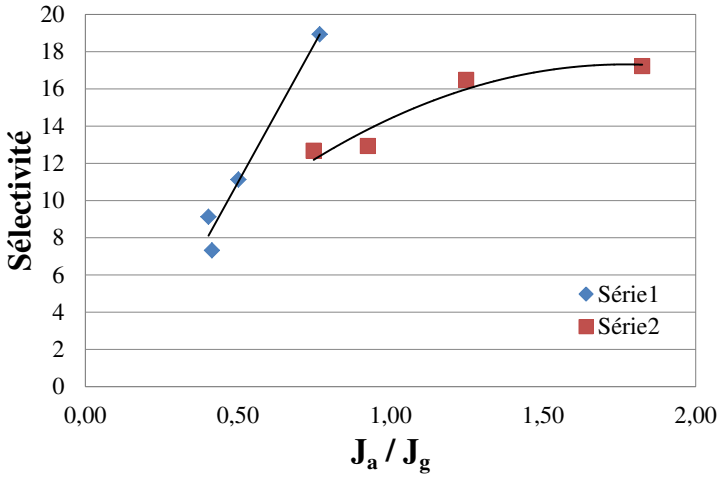


Figure 70 Influence du rapport J_a/J_g sur la sélectivité de la séparation

Il serait utile de procéder à une étude plus approfondie sur l'influence du rapport J_a/J_g dans une plus large gamme de celui-ci et de faire varier la vitesse superficielle d'alimentation.

3.4 Influence des paramètres liés à l'oléate de sodium

3.4.1 Choix de la position de l'alimentation

L'influence de la position de l'alimentation en oléate a également été étudiée. En effet, il est possible d'alimenter l'oléate directement dans la pompe de recirculation située au pied de la colonne (position P1), mais également 25 cm en dessous de l'alimentation en saumure carbonatée (position P2), c'est-à-dire en haut de la colonne (Figure 71). Les essais réalisés ont montré que la position de l'introduction de l'oléate n'avait que très peu d'influence sur les performances de la colonne de flottation D76 du LEM de Nancy. En parallèle, les essais sur la colonne pilote industrielle DECALCO 2 ont montré de biens meilleurs résultats lorsque l'oléate de sodium était introduit le plus près possible de l'alimentation en saumure résiduaire. Pour permettre d'extrapoler les résultats de la « petite » colonne vers le « grande », il a donc été choisi d'alimenter l'oléate de sodium en position P2. En fait, dans la partie basse de la colonne de flottation, la finesse des bulles peut être assurée par la présence de NaCl et de $CaCl_2$. En l'absence totale d'oléate, de fines bulles (diamètre moyen inférieur à 1 mm) sont obtenues sur l'ensemble de la hauteur, mais la mousse obtenue n'est alors pas stable et ne peut s'écouler correctement. Choisir la position haute pour l'oléate de sodium et en mettre très peu revient alors à s'appuyer sur la présence de NaCl et de $CaCl_2$ dans les saumures carbonatées pour assurer la finesse des bulles dans une grande partie de la colonne et à utiliser l'oléate de sodium uniquement pour stabiliser la mousse pour permettre à celle-ci de s'écouler naturellement.

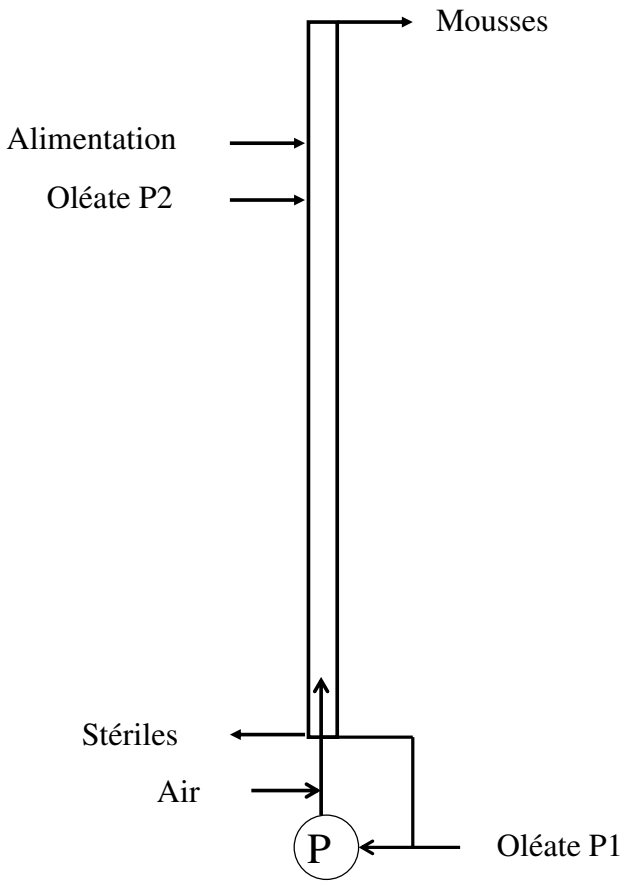


Figure 71 Schématisation des deux positions possibles pour l'introduction de l'oléate de sodium

De plus, une introduction de l'oléate dans la pompe de recirculation favorise une élimination de ce tensioactif de la colonne avec les stériles et conditionne des dosages plus importants que nécessaire pour assurer un attachement stable aux bulles d'air et une structure de la mousse favorable à la rétention des particules et à un écoulement correct.

L'introduction dans la position haute assure également une répartition équilibrée de l'oléate avec le flux descendant.

3.4.2 Concentration en oléate de sodium dans la colonne

La concentration en oléate de sodium dans la colonne de flottation doit être choisie de sorte qu'un maximum de gypse soit récupéré dans les mousses sans pour autant récupérer les particules de calcite. La Figure 72 (gauche) met bien en évidence la diminution du rendement en carbonates dans les stériles avec l'augmentation de la concentration en oléate dans la colonne. Cela entraîne une diminution de la sélectivité (Figure 72, droite), car le rendement en sulfates n'augmente pas de manière significative. En outre, si la concentration en oléate de sodium est trop élevée dans la colonne de flottation, une déstabilisation des bulles est observée. De bons résultats de séparation ont été obtenus avec une concentration très faible

par rapport aux premiers résultats (30 ppm). En effet, le 02/02/2011, 85,99 % de gypse (**point en rouge sur la courbe**) ont pu être flottés, tandis que 88,32 % des carbonates ne l'étaient pas avec seulement 1,40 ppm d'oléate de sodium dans la colonne. Du fait de la faible teneur en solide dans l'alimentation, cela revient à une utilisation d'environ 30 g d'oléate de sodium par tonne de résidu sec traité ce qui est inférieur aux dosages utilisés dans la flottation des minerais (100-300 g/t en moyenne).

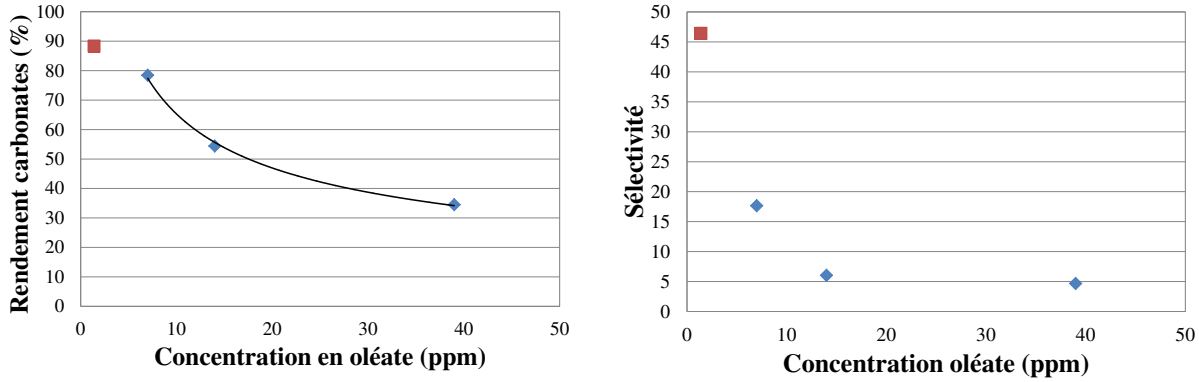


Figure 72 Influence de la concentration en oléate de sodium dans la colonne de flottation sur le rendement en carbonates dans les stériles (gauche) et sur la sélectivité de la flottation (droite)

3.4.3 Concentration en oléate dans la solution d'alimentation

L'injection d'oléate de sodium nécessite la préparation d'une solution mère, dont la concentration et le vieillissement peuvent avoir une influence sur les performances de la séparation. En effet, l'oléate de sodium est connu pour vieillir rapidement après sa mise en solution, car il se dimérise et devient alors insoluble et ne participe donc plus à la collection des particules hydrophobes.

L'oléate de sodium ayant une concentration micellaire critique (CMC) très faible (Millero & Misra, 1984), à savoir 0,104 g/L à 20°C et 0,137 g/L à 25°C, il a donc été décidé de réaliser des solutions à des concentrations de l'ordre de 0,05 $\%_{massique}$ (ce qui correspond à 0,5 g/l) pour éviter la formation de micelles, car celles-ci n'ont pas de propriétés collectrices. De nombreux essais de flottation réalisés à des concentrations supérieures à la CMC de l'oléate dans la solution mère ont montré que plus le débit d'alimentation en oléate de sodium était élevé, meilleure était le rendement en sulfate (Figure 74) et la séparation. C'est ce que mettent en évidence la Figure 73 et la Figure 74.

Les résultats présentés dans la Figure 73 ont été obtenus en utilisant les mêmes vitesses superficielles d'alimentation et de gaz, la même concentration en oléate dans la colonne, la même hauteur de mousse et surtout, la même saumure pour chaque série. Ainsi, la série 3 a

été réalisée en utilisant des vitesses superficielles J_a et J_g égales et valant 1,04 cm/s et une concentration en oléate de l'ordre de 33 ppm, tandis que la série 4 a été réalisée en utilisant des vitesses superficielles J_a et J_g égales et valant 1,17 cm/s et une concentration en oléate de l'ordre de 30 ppm. Pour les deux séries, la hauteur de mousse n'a pas été changée et vaut approximativement 45 cm (Tableau 17).

Tableau 17 Conditions expérimentales d'utilisation de la colonne de flottation pour les séries 3 et 4

Série	J_a (cm/s)	J_g (cm/s)	$C_{oléate}$ (ppm)	$H_{mousses}$ (cm)
Série 3	1,04	1,04	33	45
Série 4	1,17	1,17	30	45

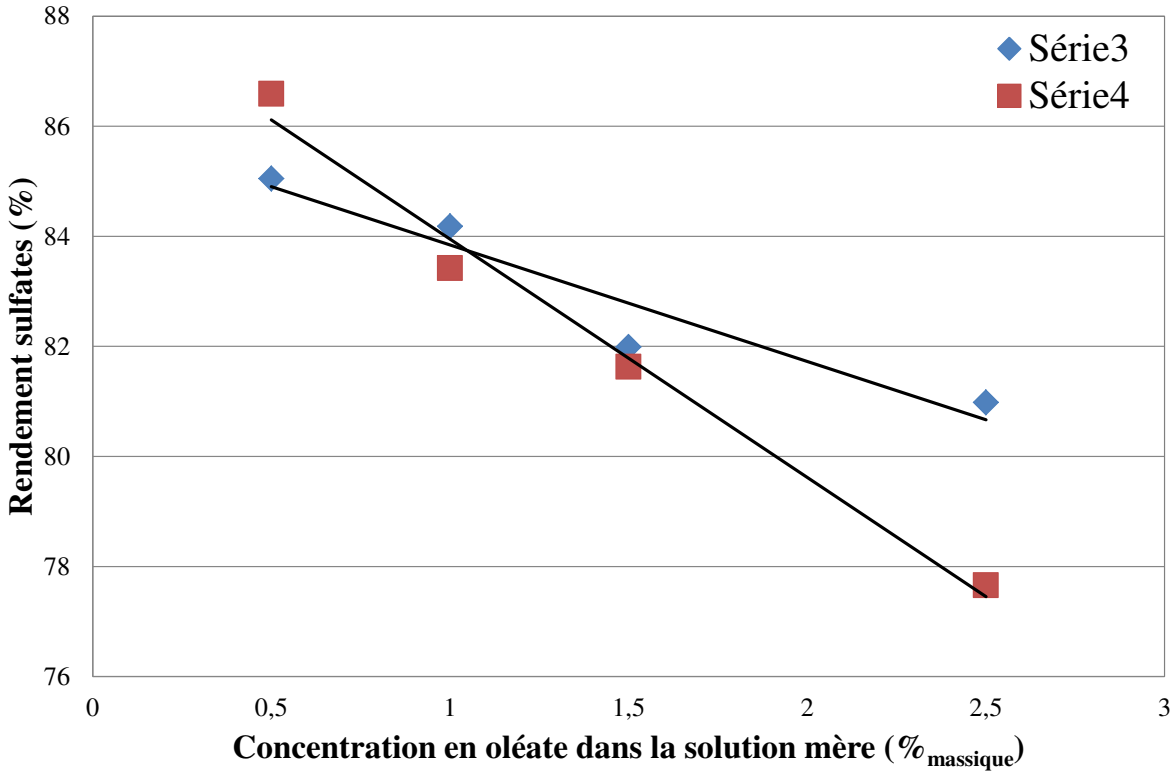


Figure 73 Influence de la concentration en oléate dans la solution mère sur la récupération en sulfates

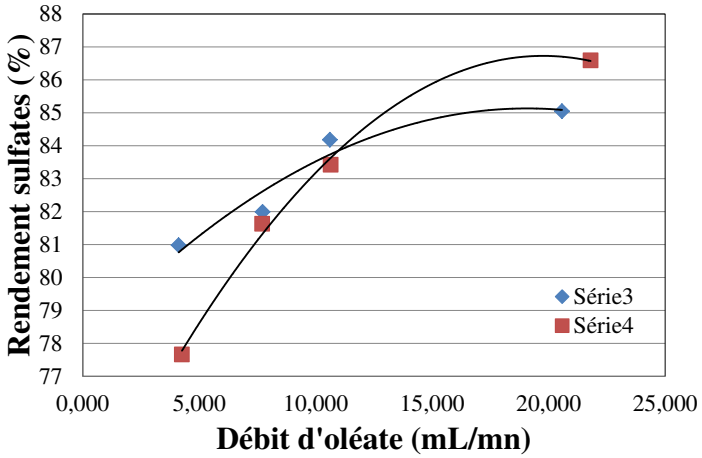


Figure 74 Mise en évidence de l'importance du débit d'oléate sur la récupération des sulfates

On observe aussi que plus la concentration en oléate de sodium dans la solution mère est diluée, plus le débit de la pompe d'alimentation d'oléate doit être élevé pour maintenir la concentration voulue dans la colonne, ici 33 et 30 ppm. **Utiliser des solutions d'oléate de sodium à une concentration supérieure à la CMC de l'oléate de sodium est donc un gâchis.**

3.4.4 Température

Selon Ofor et Nwoko (1997), la gamme de température optimale pour la flottation de la baryte ($BaSO_4$) est de 30-40°C pour augmenter la disponibilité des formes ioniques, avec une adsorption maximale de l'oléate de sodium sur la baryte à 40°C. En outre, la récupération de la baryte augmente avec la concentration en oléate de sodium dans la solution de départ jusqu'à atteindre un maximum de récupération lorsque la concentration en oléate de sodium atteint la CMC.

S'appuyant sur ce résultat obtenu pour la baryte, l'influence de la température à laquelle est préparé l'oléate de sodium dans sa solution mère a été étudiée sur la colonne de flottation D76 du LEM de Nancy (Figure 75). Deux séries d'essais 5 et 6 ont été réalisées avec une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 43,5°C. La série 5 correspond à des vitesses superficielles en alimentation et en gaz de 1,13 et 0,89 cm/s, des concentrations en oléate de sodium dans la solution mère et dans la colonne de 0,05 % massique et 3 ppm, avec une taille moyenne des bulles de 0,80 mm pour les températures étudiées. Pour la série 6, les vitesses superficielles en alimentation et en gaz valent 1,13 et 0,92 cm/s, les concentrations en oléate de sodium dans la solution mère et dans la colonne sont de 0,05 % massique et 1,4 ppm, avec une taille moyenne des bulles obtenues dans les 3 cas de 0,81 mm. Pour ces 2

séries, les conditions expérimentales d'utilisation de la colonne de flottation D76 sont récapitulées (Tableau 18) :

Tableau 18 Conditions expérimentales d'utilisation de la colonne de flottation pour les séries 5 et 6

Série	J_a (cm/s)	J_g (cm/s)	$C_{oléate}$ (%)	$C_{oléate}$ (ppm)	d_{bulles} (mm)
Série 5	1,13	0,89	0,05	3	0,80
Série 6	1,13	0,92	0,05	1,4	0,81

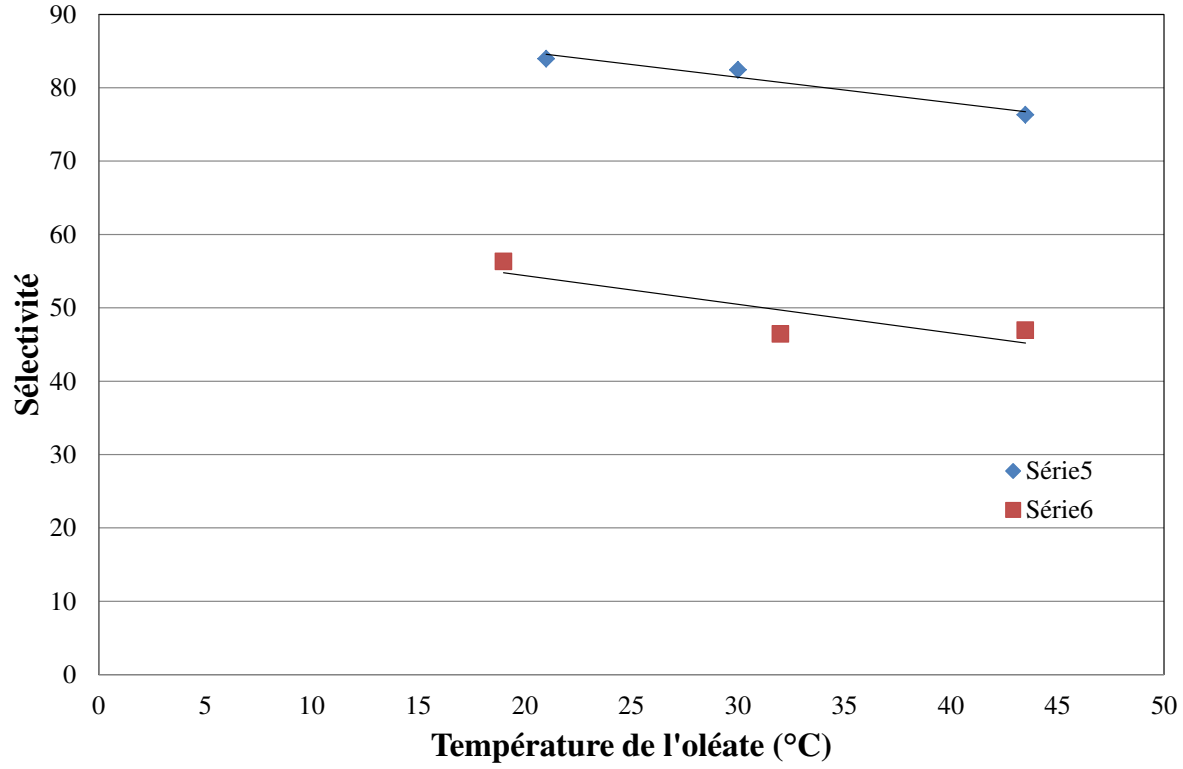


Figure 75 Influence de la température de l'oléate de sodium sur la sélectivité de la séparation

L'élévation de la température de l'oléate de 20 à 43,5 °C conduit à une faible diminution de la sélectivité. Il semblerait donc inutile de prévoir le chauffage de la solution d'oléate au-delà de d'une température voisine de 20 – 25°C. Ces 2 séries de résultats montrent que les sélectivités restent cependant excellentes (> 70 pour la première série et > 45 pour la seconde).

A travers ces 2 séries d'essais, nous pouvons remarquer que de faibles concentrations en oléate de sodium dans la solution mère et dans la colonne permettent comme cela a été prédit précédemment l'obtention de très bonnes séparation sulfates / carbonates (provenant principalement d'un faible entraînement des carbonates dans les mousses). En effet, les rendements en sulfates dans les mousses et en carbonates dans les stériles sont de l'ordre de 93 % et 85 % pour la série 5 et de 86 % et 88 % pour la série 6. L'objectif est donc atteint dans ces essais quelle que soit la température de l'oléate dans la gamme étudiée.

3.5 Influence de la hauteur de la colonne

Dans cette dernière partie, l'étude de l'influence de la hauteur de la colonne sur la séparation sulfates / carbonates a été réalisée. Cela a été effectué en insérant des tronçons de 50 cm dans la zone de collection de la colonne sans toucher à la zone de lavage.

Des essais similaires ont été réalisés pour des hauteurs de 4, 5 et 6 mètres, alors que jusqu'à présent les essais avaient été réalisés avec une hauteur de 3 mètres. Le but de cette manœuvre est d'augmenter la hauteur de la zone de collection afin de permettre aux particules de gypse et de carbonates de subir plus de microprocessus d'attachement et détachement aux bulles d'air. Ceci devrait permettre d'accroître la sélectivité du procédé de flottation.

La Figure 76 met en évidence l'influence de la hauteur sur la sélectivité de la séparation. En effet, elle montre clairement l'augmentation de celle-ci lorsque la hauteur de la zone de collection croît. La hausse de la sélectivité semble être linéaire avec l'accroissement de la hauteur de la colonne de flottation.

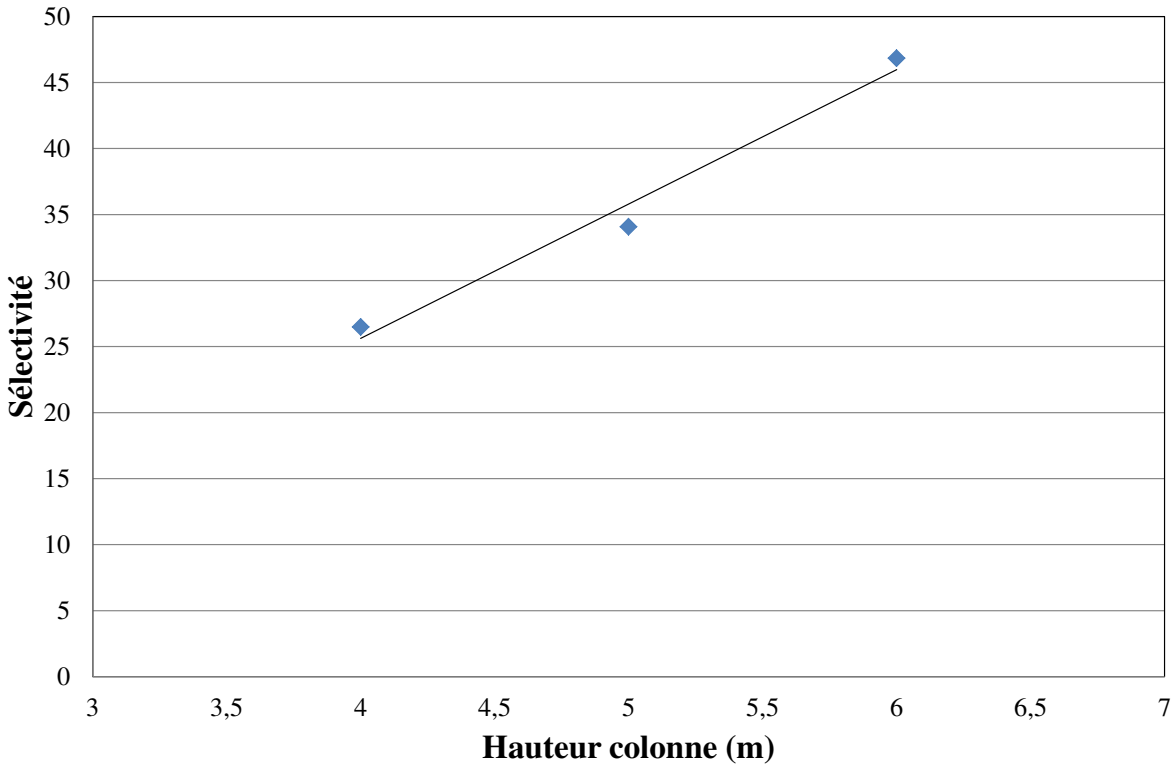


Figure 76 Influence de la hauteur de la colonne sur la sélectivité de la séparation

L'approche conventionnelle du dimensionnement consiste à faire varier le débit d'alimentation pour accéder aux intensités des microprocessus de flottation. Cependant, comme cela a été démontré précédemment, la modification de la vitesse superficielle d'alimentation impacte sensiblement tous les microprocessus de flottation. On se trouve alors

qualitativement dans des expérimentations différentes. L'applicabilité de cette approche est limitée à un intervalle de variations très étroit. De plus, l'augmentation de la vitesse superficielle d'alimentation modifie la taille moyenne des bulles dans la colonne. Dans l'approche utilisée dans ce travail, le débit des phases est constant et la variation du diamètre moyen des bulles est faible. On reste par conséquent dans des conditions hydrodynamiques presque similaires, ce qui permettra d'évaluer plus correctement les intensités des microprocessus de flottation lors du dimensionnement.

Les résultats de cette série seront utilisés pour effectuer le dimensionnement des colonnes industrielles. En effet, l'avantage d'avoir pu faire évoluer la taille de la colonne de flottation D76 du LEM de Nancy est que nous avons donc virtuellement 4 colonnes de même diamètre ayant des hauteurs allant de 3 à 6 m. Travailler avec des colonnes de même diamètre, mais de hauteur variable, permettra d'évaluer plus correctement l'intensité des microprocessus de flottation dans le modèle que nous présenterons au chapitre 7.

Chapitre 6

RESULTATS OBTENUS SUR LA COLONNE PILOTE INDUSTRIEL (DECALCO)

Les pilotes industriels DECALCO 1 et 2 sont équipés d'une colonne de flottation d'une hauteur utile de 10 m et d'un diamètre de 305 mm. Celle-ci a été conçue (DECALCO 1) dans le but de traiter 3 à 4 m^3/h de saumures résiduaires carbonatées et décantées pouvant contenir jusqu'à 20 % massique de solide. Comme il a été démontré plus tôt dans le chapitre 5 que la flottation n'était pas possible après une étape de décantation utilisant un floculant, le pilote a subi une modification technique (DECALCO 2) dont la principale conséquence est l'alimentation de la colonne de flottation directement avec une partie des saumures résiduaires carbonatées. Le schéma suivant décrit la colonne de flottation :

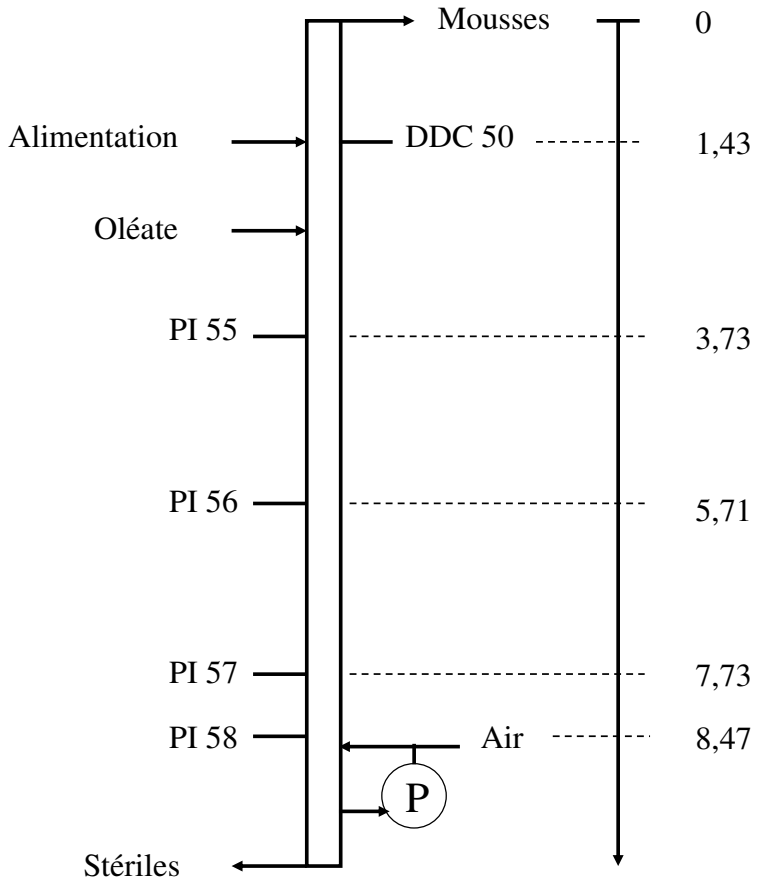


Figure 77 Schéma simplifié de la colonne de flottation D305 du pilote DECALCO 2

La colonne de flottation est ainsi alimentée à une hauteur de 1,43 m depuis le haut. L'oléate de sodium est quant à lui introduit environ 1 m plus bas. La pompe de recirculation du générateur de bulles, de type Microcel, soutire les stériles à 75 cm du fond de la colonne et réinjecte le mélange SRC-bulles à 1,5 m du fond. Cela permet de créer une zone de calme de 75 cm entre la sortie des stériles et le soutirage de la pompe de recirculation. Les fines bulles alors entraînées vers les stériles ont ainsi le temps de coalescer entre elles pour former de plus grosses bulles ayant une vitesse ascensionnelle supérieure à la vitesse descendante du liquide.

Enfin, 4 capteurs de pression sont placés tout au long de la colonne pour déterminer la rétention d'air et donc le diamètre moyen des bulles. Un 5ème capteur de pression, le DDC50, permet de réguler la hauteur des mousses. Pour cela, le poids des mousses est négligé devant le poids du liquide présent au-dessus du niveau du capteur.

1 Influence de la température

Ce paramètre ne devait pas être étudié sur le pilote, mais les différences de température ambiante en Lorraine ont mis en évidence que la température de la solution d'oléate de sodium jouait un rôle dans l'obtention d'une bonne séparation des phases. En effet, les essais de flottation du mois de juillet sont globalement les meilleurs essais réalisés à ce jour. Or, ce mois correspond à la période la plus chaude de l'année en Lorraine, avec des températures moyennes de 30°C.

Ainsi, à posteriori, à l'aide des relevés de températures sur la base d'Ochey (située à quelques kilomètres de Dombasle sur Meurthe) sur la période comprise entre le 23 septembre et le 29 novembre 2010, nous avons pu tracer la figure suivante qui donne les récupérations en sulfates et en carbonates en fonction de la température observée le jour et à l'heure du prélèvement. Ainsi, la Figure 78 montre que la température a davantage d'effet sur la récupération des sulfates que sur la récupération des carbonates dans les mousses. Cela est cohérent avec le fait que l'on a obtenu de bons résultats de flottation durant l'été. En effet, le contraste de flottation entre sulfates et carbonates augmente avec la température. Cela entraîne une augmentation de la sélectivité de la séparation.

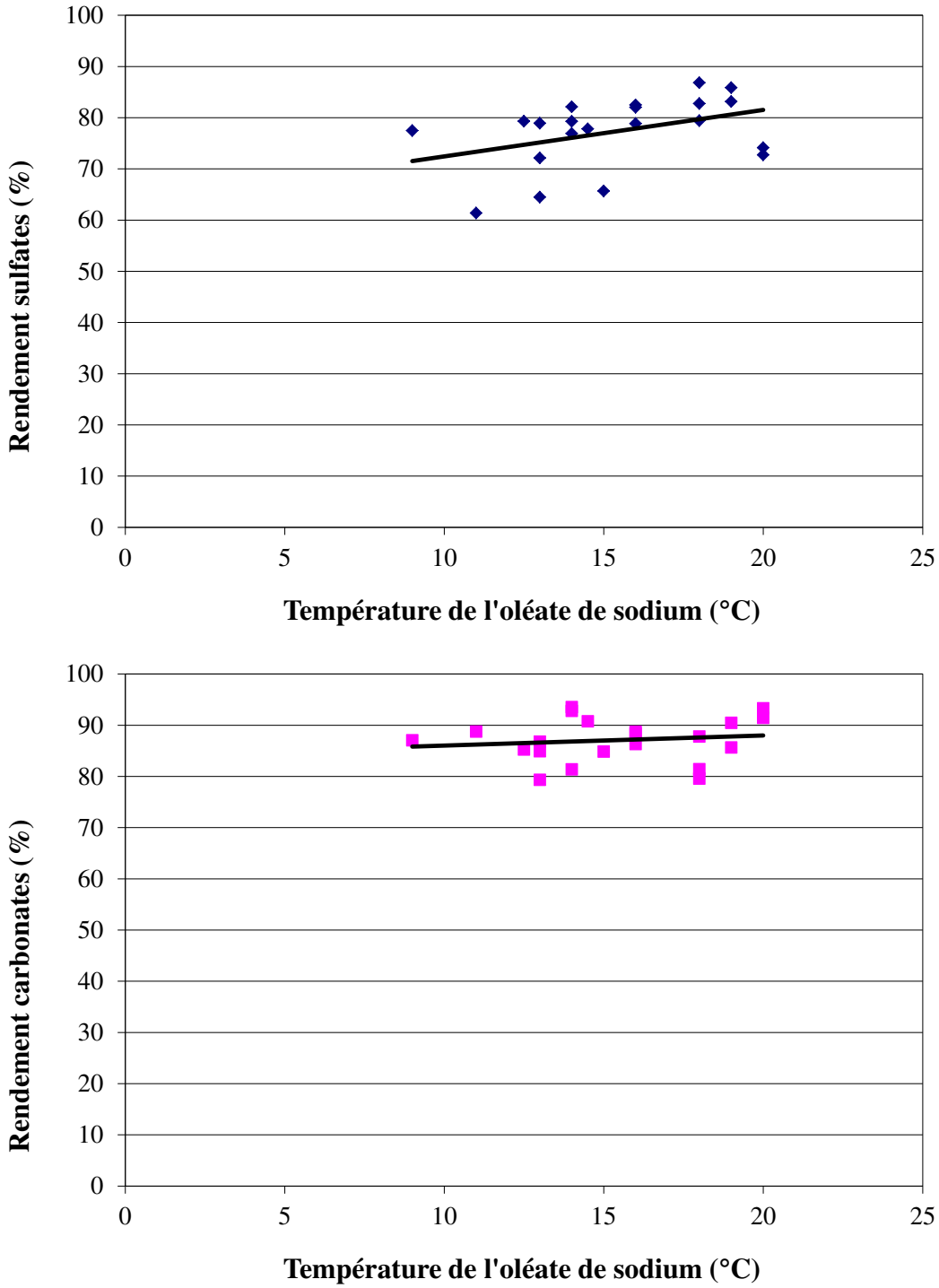


Figure 78 Influence de la température de l'oléate de sodium dans la cuve d'alimentation sur les rendements en sulfates dans les mousses (haut) et en carbonates dans les stériles (bas) pour un débit d'alimentation de 3 m^3/h

Les résultats précédents ont été obtenus avec un débit d'alimentation en SRC de 3 m^3/h. Lors du démarrage du pilote industriel, les essais avaient été réalisés avec des débits d'alimentation en SRC de 2 m^3/h (Figure 79) dans la période estivale comprise entre le 5 juillet le 22 septembre 2010.

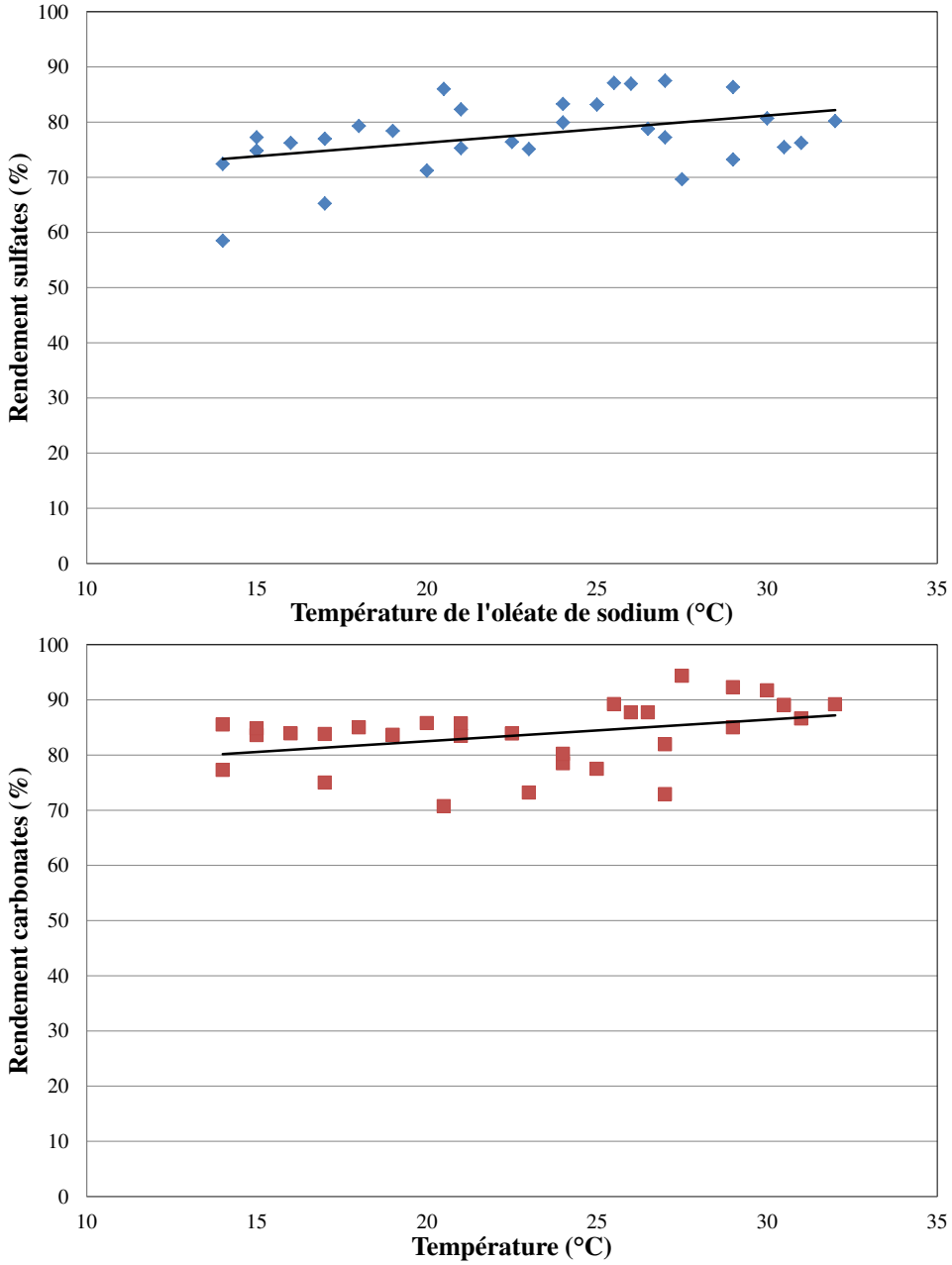


Figure 79 Influence de la température de l'oléate de sodium dans la cuve d'alimentation sur les rendements en sulfates dans les mousses (haut) et en carbonates dans les stériles (bas) pour un débit d'alimentation de 2 m^3/h

Compte tenu de la faible précision sur la mesure de température, dans la gamme de température considérée (entre 8 à 33°C), la Figure 79 montre malgré tout qu'une température comprise entre 20 et 30 °C semble conduire dans les mousses aux rendements les plus élevés en sulfates et les plus faibles en carbonates.

Ces observations permettent de conclure que, dans la gamme de température rencontrée sur la colonne D305, la séparation sulfates / carbonates est favorisée à des températures supérieures à 25°C.

2 Influence du temps de séjour dans la colonne de carbonatation

Dans un premier temps, nous avons décidé d'étudier l'influence du temps de carbonatation sur la sélectivité de la colonne de flottation. Si nous prouvons qu'il existe un réglage de la colonne de carbonatation maximisant la sélectivité de la colonne de flottation, cela nous conduira à une compréhension plus globale du procédé de carbonatation/flottation en introduisant la dépendance de la flottation vis-à-vis des conditions de carbonatation.

2.1 Définition du temps de passage et du temps de contact

Le **temps de passage** est une caractéristique importante d'un réacteur ouvert en mode continu en génie chimique. Il indique le temps théorique que passe les réactifs ou produits dans le réacteur. La définition mathématique est donnée en divisant le volume V du réacteur par le débit volumique Q le traversant :

$$\tau = \frac{V}{Q} \qquad [71]$$

Cette durée est égale à la moyenne des temps de séjour si le mélange réactionnel est considéré comme non-compressible. Il est à noter que cette définition du temps de passage n'est valable que pour une phase homogène, car pour un mélange hétérogène, il faut tenir compte de la rétention de chaque phase. Par exemple, si la phase liquide n'occupe que la moitié du volume du réacteur, le temps de passage de celle-ci s'en trouve donc diminué de moitié.

Ainsi, pour une espèce i, occupant la fraction ε_i.V du volume de la colonne et étant alimenté par un débit volumique Q_i, le temps de passage est égal à :

$$\tau_i = \frac{\varepsilon_i . V}{Q_i} \qquad [72]$$

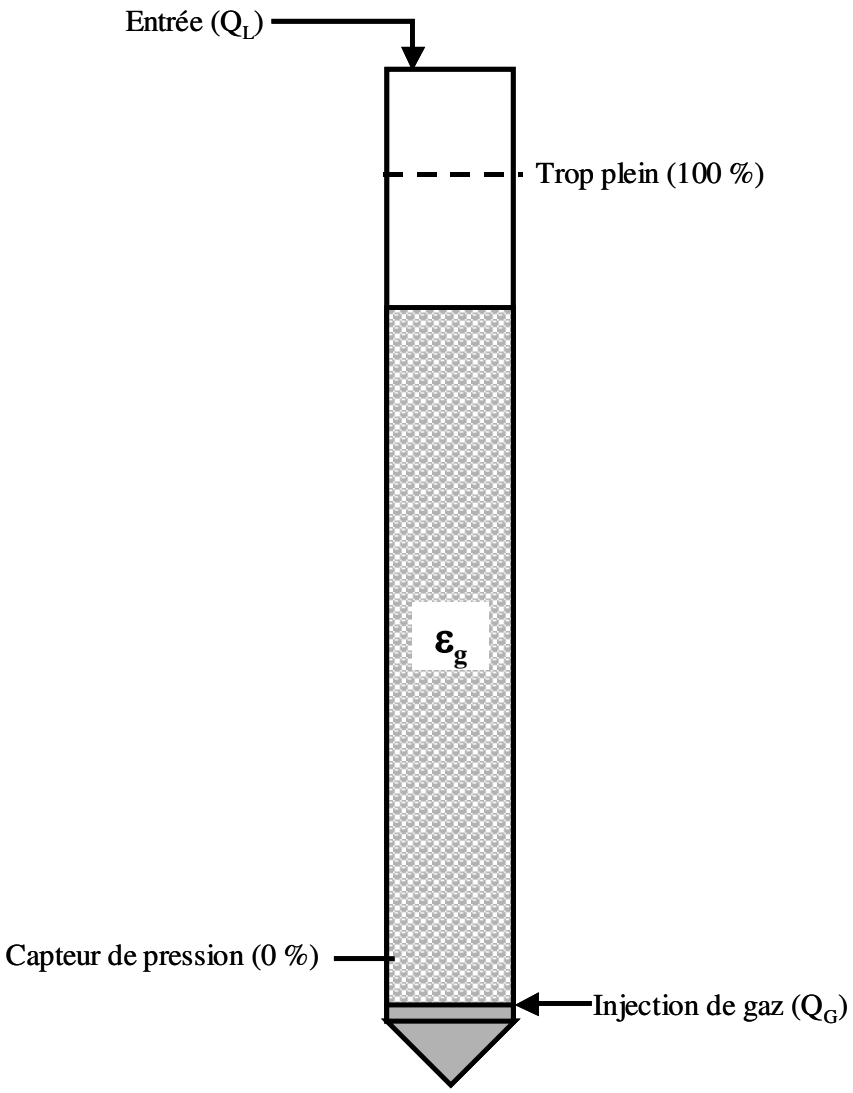


Figure 80 Schéma de la colonne de carbonatation à l'échelle 1/680 ème

Dans le cas présent, ce qui nous intéresse n'est pas le temps de passage des saumures résiduaires dans le réacteur de carbonatation, mais bien le **temps de contact** entre cette saumure et les bulles de gaz enrichies en dioxyde de carbone :

$$t_{contact} = \frac{V_L}{Q_L} \qquad [73]$$

où V_L représente le volume de saumure réellement en contact avec le gaz et Q_L le débit volumique de saumure à l'entrée du réacteur.

En effet, lorsqu'il n'y a plus contact entre la saumure et le gaz, il n'y alors plus de réaction, ce qui est le cas dans le cône situé en bas de la colonne. Toutefois, le volume de ce cône, à savoir environ 0,4 m^3, est négligeable devant le volume de la colonne où a lieu la réaction chimique, à savoir environ 6,5 m^3.

2.1.1 Difficultés liées au calcul des temps de passage et de contact

Les calculs du temps de passage et du temps de séjour ont été grandement compliqués par le fait que nous ne connaissions ni la rétention de gaz ε_g, ni le volume occupé par le mélange saumure – gaz dans le réacteur. En effet, le capteur de pression nous donnant le taux de remplissage de la colonne a été étalonné à l'eau en l'absence de bulle d'air. Or, ne connaissant pas la rétention de gaz, nous ne pouvons donc pas déterminer la masse volumique apparente du mélange et ainsi en déduire le vrai taux de remplissage de la colonne. Nous avons donc dû émettre des hypothèses pour permettre d'obtenir une valeur approximative des temps de passage et de contact.

Etant donné que la mesure du taux de remplissage de la colonne se fait par l'intermédiaire d'un capteur de pression et que nous ne connaissions pas la rétention de gaz, nous avons donc dû émettre l'hypothèse que le poids du gaz dans la colonne est négligeable et que par conséquent le capteur de pression ne lit que le poids du brouet. Cette hypothèse ne semble pas déraisonnable sachant qu'il faudrait une rétention de gaz d'environ 85 % pour que le poids du gaz représente enfin 1 % du poids du mélange saumure – gaz.

Cette hypothèse nous permet donc d'obtenir l'équation suivante :

$$\rho_{eau}.c.L_{\max} = \rho_L.L' \qquad [74]$$

où ρ_{eau} et ρ_L sont respectivement les masses volumiques de l'eau et de la saumure, L_{max} la hauteur correspondant à un remplissage à l'eau de 100 % de la colonne et c le taux de remplissage de la colonne donné par le capteur de pression. On a, par définition :

$$c = \frac{P}{P_{\max}} = \frac{P}{\rho_{eau}.g.L_{\max}} \qquad [75]$$

L'unique inconnue de cette équation est alors la hauteur L' de saumure dans la colonne équivalente au poids d'eau mesurée par le capteur de pression. Le produit de cette hauteur par la section A_C de la colonne nous donne donc le volume occupé par la phase liquide, à savoir V_L. On en déduit donc :

$$t_{contact} = \frac{V_L}{Q_L} = \frac{A_c.L'}{Q_L} = \frac{c.\rho_{eau}.L_{\max}.A_c}{\rho_L.Q_L} \qquad [76]$$

NB : Comme l'indique la Figure 80, le capteur de pression n'est pas situé à la même hauteur que l'injection de gaz. Il existe en effet une différence de hauteur de 43 cm. Cela a pour conséquence une sous-estimation du temps de contact entre la phase liquide et la phase

gazeuse. Pour bien faire, il faudrait prendre en compte ce volume de liquide et l'ajouter au produit $A_C.L'$:

$$V_L = A_c.L' + A_c.(1-\varepsilon_g)\Delta L_{capteur,injection} \qquad [77]$$

Or, ce volume de liquide fait intervenir la rétention de gaz ε_g que l'on ne connaît pas. Afin de calculer le temps de passage du liquide, nous allons par la suite faire l'hypothèse que la rétention de gaz est de 20 %, ce qui semble élevé pour une colonne à bulles, mais la force ionique de la saumure permet la création de fines bulles de gaz et la présence de NaCl et $CaCl_2$ dissout dans la saumure inhibe la coalescence des bulles.

En outre, il est à noter que la hauteur L' est en fait la hauteur qu'atteindrait la saumure dans la colonne en l'absence de bulles de gaz. Ainsi, en mesurant lors du fonctionnement de la colonne, la hauteur qui sépare la surface libre du mélange de la hauteur maximale (position du trop plein), on peut en déduire la hauteur H_{mes} qui sépare la surface libre du mélange du capteur de pression et ainsi déterminer la rétention de gaz ε_g par simple comparaison entre L' et H_{mes}. En effet, le produit de la différence entre ces deux hauteurs et de la section de la colonne nous donne le volume occupé par le gaz et par conséquent, on a :

$$\varepsilon_g = \frac{H_{mes} - L'}{H_{mes}} \qquad [78]$$

Cette équation nous permettra d'obtenir une première valeur de la rétention de gaz et ainsi de vérifier l'hypothèse faite sur sa valeur nécessaire au calcul du temps de passage.

2.1.2 Variations du temps de contact

On a donc par définition :

$$t_{contact} = \frac{A_c.\left[c.\rho_{eau}.L_{\max} + (1-\varepsilon_g)\Delta L_{capteur,injection}\right]}{\rho_L.Q_L} \qquad [79]$$

Les variations du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse peuvent donc provenir de :

- la variation de Q_L, le débit d'alimentation en saumures résiduaires,
- la variation de c, le taux de remplissage de la colonne,
- la variation de Q_G, le débit d'alimentation en gaz qui induit une variation de la rétention de gaz ε_g.

Les variations du débit d'alimentation en saumures résiduaires viennent du choix de l'opérateur. En effet, celui-ci a la possibilité de régler le débit d'alimentation. Ainsi, lors d'un

mauvais fonctionnement de la soudière entraînant une augmentation de la quantité de chaux à carbonater dans les SR, l'opérateur peut décider de diminuer le débit d'alimentation pour arriver plus facilement au pH de consigne en sortie de colonne.

La variation du taux de remplissage de la colonne est également un paramètre sur lequel peut jouer l'opérateur. Ce paramètre lui permet, tout comme le débit d'alimentation, de gérer la carbonatation des saumures. En effet, plus la colonne sera remplie et plus il lui faudra un débit important de gaz CO_2 pour carbonater les SR et atteindre la consigne de pH des SRC.

Enfin, les variations du débit de gaz CO_2 sont quant à elles asservies par l'automate qui régule le pH de la saumure résiduaire carbonatée. En effet, un pH-mètre situé en sortie de la colonne permet une mesure du pH de la solution avec un pH cible de 7,0. L'automate permet d'ajuster le débit de gaz afin d'assurer cette valeur. Il est à noter que cette valeur a été choisie après l'étude de l'influence du pH de carbonatation sur les phases présentes. Il a été déterminé qu'à ce pH, nous avions le maximum de calcite dans la saumure, mais aussi le moins de métaux lourds en solution.

2.2 Mode opératoire

Pour étudier l'influence du temps de carbonatation sur la sélectivité de la colonne de flottation et la réactivité des carbonates, nous avons utilisé quatre temps de contact différents dans la colonne de carbonatation, à savoir 29, 38, 48 et 58 minutes que nous avons obtenus en jouant à la fois sur le débit d'alimentation et sur le taux de remplissage de la colonne :

Tableau 19 Conditions opératoires de la colonne de carbonatation

$t_{contact}$ (min)	29	38	48	58
Q_L (m^3/h)	10	10	8	7
c (%)	60	80	80	85

Les conditions d'exploitation de la colonne de flottation ont quant à elles été maintenues constantes avec un débit d'alimentation en saumures de 2 m^3/h, un débit d'alimentation en air de 2,5 m^3/h, une concentration en oléate dans la colonne de 0,5 ppm et de 50 mg/L dans la solution injectée et une hauteur de mousse de 30 cm. La concentration en oléate dans la solution injectée a été choisie de manière à se situer en dessous de la concentration micellaire critique, qui est de 137 mg/L à 25°C.

Pour chacun de ces temps de séjour, nous avons effectué deux campagnes de prélèvements à plusieurs heures d'intervalle afin de vérifier que nous avions bien atteint le régime permanent, mais aussi pour tenir compte de l'instabilité de la composition de la saumure résiduaire injectée. Nous avons ainsi prélevé quatre échantillons de deux litres :

- un échantillon de saumures résiduaires correspondant à l'alimentation de la colonne de carbonatation,
- un échantillon de saumures résiduaires carbonatées correspondant à la sortie de la colonne de carbonatation,
- un échantillon de mousses sortant en tête de la colonne de flottation,
- un échantillon de stériles sortant en pied de la colonne de flottation.

De plus, pour l'échantillon de mousses, nous avons réalisé une mesure de débit, ce qui nous permet d'en déduire le débit de stériles, car le débit d'alimentation est considéré comme connu et stable.

Il est à noter que les échantillons ont été prélevés en suivant le flux de matière et en respectant les temps de séjour des saumures résiduaires dans les colonnes de carbonatation et de flottation. Ainsi, l'échantillon de saumures résiduaires carbonatées était prélevé 30 à 60 minutes après l'échantillon de saumures résiduaires prélevé en entrée de la colonne de carbonatation et les échantillons de mousses et de stériles prélevés 30 minutes après celui des saumures résiduaires carbonatées.

Ensuite, les échantillons étaient filtrés à chaud rapidement dans le laboratoire de Solvay-Dombasle. Le gâteau de filtration était divisé en trois parts égales. Le premier tiers était destiné aux analyses chimiques des carbonates et des sulfates, le second pour la spectrométrie Raman (utilisé dans la thèse de Mathilde Grandjean) et le dernier était congelé pour provoquer une trempe afin d'arrêter la réaction de carbonatation et permettre son analyse en diffraction des rayons X sans lyophilisation et en infra-rouge après séchage à l'air libre pendant 24h.

2.3 Exploitation des résultats

Les résultats de cette semaine d'essais ont été regroupés dans les trois figures suivantes, représentant respectivement l'influence du temps de contact sur la sélectivité de la colonne de flottation, sur la récupération des carbonates dans les stériles et sur la récupération des sulfates dans les mousses.

La Figure 81 montre que la sélectivité de la colonne de flottation dépend fortement du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse dans la colonne de carbonatation. En effet, les variations de la sélectivité sont très importantes, avec une valeur maximale de 43,0 pour un temps de contact de 38 minutes et une valeur minimales de 17,1 pour un temps de contact de 58 minutes. La Figure 82 et la Figure 83 montrent que cette grande variabilité est davantage due aux variations de la récupération des carbonates dans les stériles qu'aux variations de la récupération des sulfates dans les mousses. En effet, la récupération des sulfates dans les mousses est relativement stable avec une valeur maximale de 80,8 % pour un temps de contact de 48 minutes et une valeur minimale de 76,0 % pour un temps de contact de 58 minutes, tandis que la récupération des carbonates dans les stériles fluctue plus largement avec des valeurs allant de 84,2 % à 91,0 % pour des temps de contact respectifs de 58 et 38 minutes.

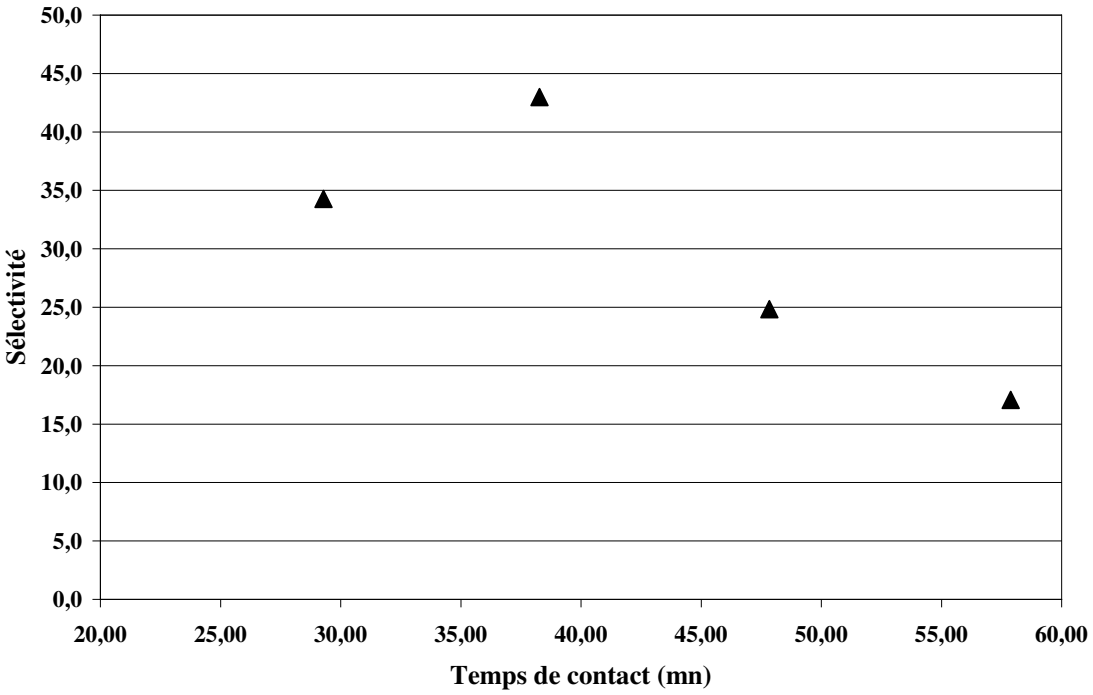


Figure 81 Influence du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse dans la colonne de carbonatation sur la sélectivité de la colonne de flottation

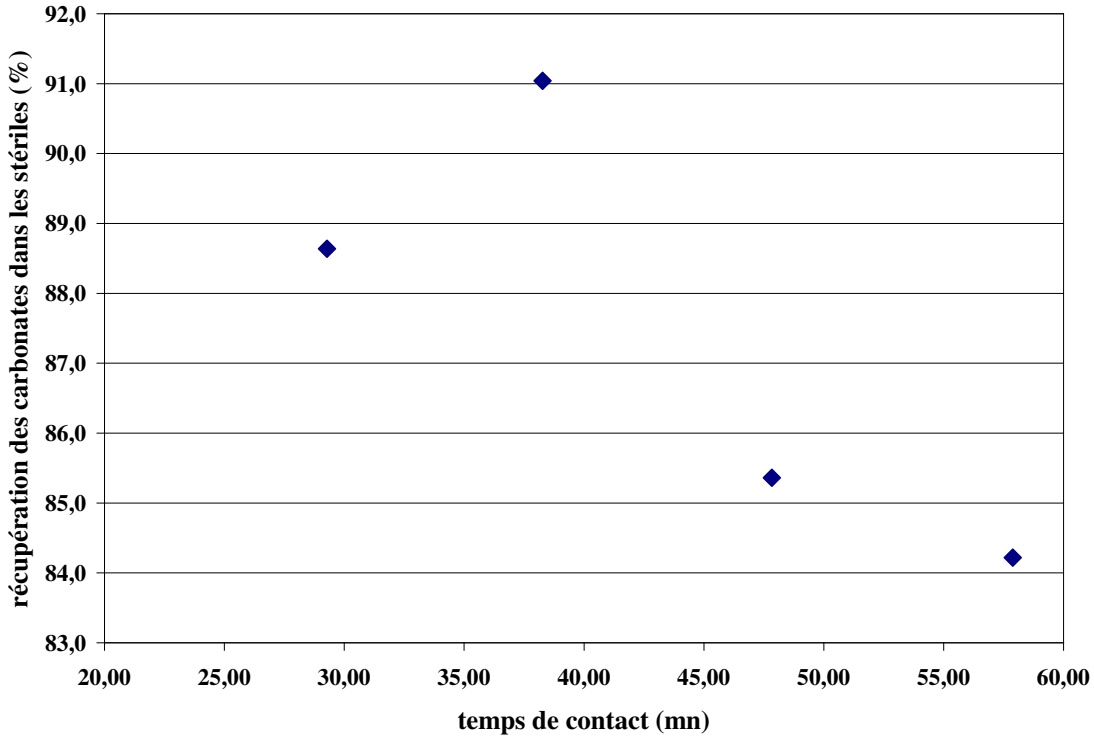


Figure 82 Influence du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse dans la colonne de carbonatation sur la récupération des carbonates dans les stériles

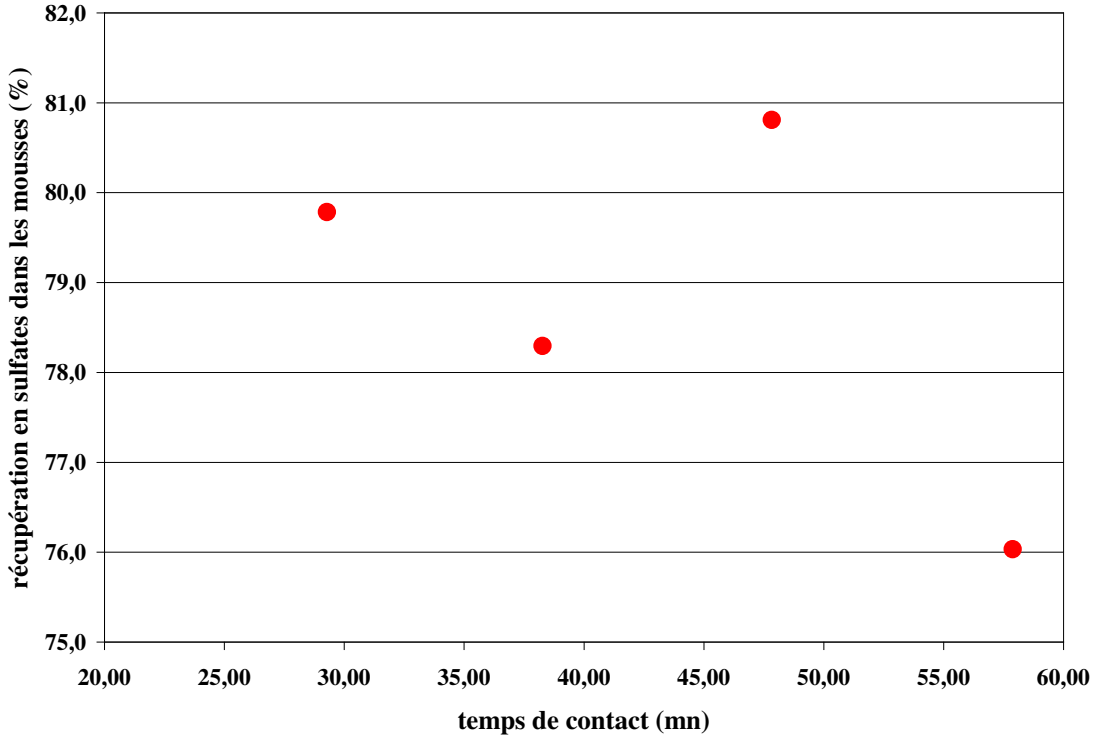


Figure 83 Influence du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse dans la colonne de carbonatation sur la récupération des sulfates dans les mousses

2.4 Discussion sur les résultats

Les variations du temps de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse lors de la carbonatation entraînent principalement des modifications de la granulométrie, de la morphologie et de la réactivité des carbonates néo-formés. Pour étayer le propos, une étude de la morphologie et de l'état d'hydratation des carbonates a été réalisée par Mathilde Grandjean (Grandjean, 2013). Les propriétés d'hydratation des surfaces minérales peuvent avoir des applications dans le domaine des géosciences comme lors de la flottation des sels solubles par des tensioactifs. Si les couches d'eau superficielles possèdent de fortes liaisons hydrogènes grâce à la présence d'ions structurants, le collecteur ne pourra pas accéder à la surface du minéral pour la rendre hydrophobe. Ce minéral restera donc dans les stériles lors d'une séparation par flottation. Il est probable que ce phénomène ait lieu lors de la séparation carbonates-sulfates après la carbonatation dans DECALCO. Nous présenterons ici les principaux résultats concernant l'influence de la carbonatation sur l'état de surface des particules de carbonates et sur leur morphologie.

Les différences de granulométrie peuvent s'expliquer par le simple fait que la variation du temps de contact entraîne une mise en concurrence entre la nucléation et la croissance des carbonates formés. En effet, pour un même taux de remplissage de la colonne, l'augmentation du débit d'alimentation en saumures résiduaires conduit à l'augmentation du débit d'alimentation en phase gazeuse afin de conserver un même pH en sortie de colonne, à savoir un pH de 7 unités ici. Cette augmentation du débit de gaz va entraîner l'augmentation de la quantité de CO_2 passant en solution et donc l'augmentation des sites de nucléation des carbonates, ce qui entraînera au final une diminution globale de leurs tailles. Ainsi, pour un même taux de remplissage de la colonne et pour un même pH cible en sortie de carbonatation, plus le temps de contact entre saumures et gaz est court, plus l'obtention de fines particules de carbonates est favorisée.

Or, en flottation en colonne ou en cellule, pour qu'une particule atteigne la mousse, il n'existe que deux possibilités. Soit la particule entre en collision avec une bulle et s'y attache efficacement, soit elle est entraînée dans le sillage des bulles qu'elle frôle par effets hydrodynamiques. Le premier cas s'applique majoritairement aux particules ayant une force d'inertie assez élevée pour ne pas être entraînées par les filets de courant autour des bulles, c'est-à-dire pour des particules possédant une taille non négligeable devant celle des bulles.

Le deuxième cas s'applique quant à lui aux particules de faible force d'inertie, c'est-à-dire aux particules de faibles tailles. On dit alors qu'elles sont flottées mécaniquement.

Nous en déduisons donc qu'aux faibles temps de contact entre saumures et gaz dans la colonne de carbonatation et étant donnée la taille des bulles dans la colonne de flottation, à savoir environ 800 µm, les fines particules de carbonates formées sont majoritairement flottées mécaniquement. Cela se vérifie en traçant la courbe donnant la quantité de carbonates entraînée dans les mousses en fonction du débit d'eau dans les mousses. En effet, la Figure 84 montre que plus le débit d'eau dans les mousses est important, plus la quantité de carbonates que l'on y récupère l'est également. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu sur la colonne d75 (Figure 68). Cela tend à prouver que les carbonates que l'on récupère dans les mousses proviennent de la flottation mécanique de fines particules, ce qui se traduit en terme de procédé par la volonté affichée d'obtenir des mousses les plus sèches possible pour limiter la récupération des carbonates. Toutefois, il faut savoir qu'une mousse trop sèche ne s'écoule pas naturellement, ce qui complique alors sa récupération.

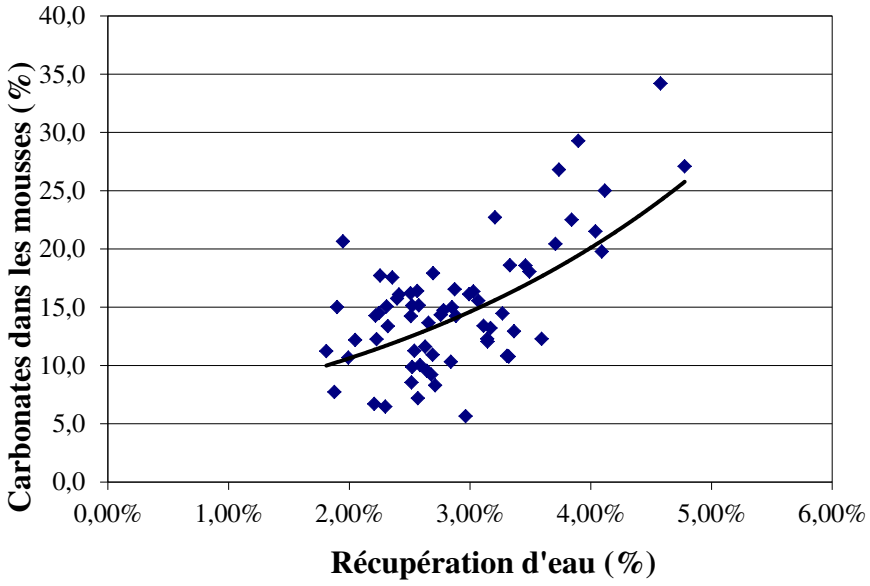


Figure 84 Récupération des carbonates dans les mousses en fonction de la récupération de l'eau dans les mousses du pilote DECALCO 2 : mise en évidence de l'entraînement mécanique des fines particules de carbonates

Nous en déduisons donc également que l'augmentation du temps de contact entre saumures et gaz dans la colonne de carbonatation entraîne une diminution de la quantité de carbonates récupérés dans les stériles. Cela se vérifie partiellement sur la Figure 82. En effet, nous observons bien une diminution de la quantité de carbonates récupérée lorsque le temps de contact passe de 38 minutes à 48 minutes, puis à 58 minutes. L'augmentation de la récupération des carbonates dans les stériles entre 29 minutes et 38 minutes de temps de

contact ne s'explique pas par le fait que des particules plus grandes sont plus facilement flottées. Toutefois, nous pouvons avancer l'hypothèse que les particules de carbonates formées avec un temps de contact de 29 minutes sont tellement fines qu'elles sédimentent mal et que par conséquent, elles sont plus faciles à entraînées mécaniquement dans le sillage des bulles.

Enfin, en ce qui concerne l'évolution de la récupération des sulfates dans la colonne de flottation, nous pouvons penser qu'il existe une concurrence entre la flottation des baguettes de gypse et la flottation des particules de carbonates du fait qu'il s'agit de 2 minéraux calciques. Ainsi, l'augmentation de la récupération en carbonates dans les mousses s'accompagne d'une diminution de la récupération des sulfates dans ces mêmes mousses. Cette diminution de la récupération des sulfates dans les mousses peut également s'expliquer par le fait qu'il y a un équilibre entre l'adsorption de l'oléate à la surface du gypse et à la surface de la calcite. Ainsi, à concentration constante en oléate dans la colonne de flottation, l'augmentation de la teneur en carbonates dans l'alimentation va entraîner une baisse de la quantité d'oléate adsorbé à la surface des baguettes de gypse et donc un bilan hydrophobe/hydrophile moins nettement à l'avantage de l'hydrophobicité des sulfates.

2.5 Etude spectroscopique des échantillons du pilote DECALCO 2 en fonction du temps de séjour

Dans ce paragraphe, la colonne de carbonatation est appelée R20. Les essais du 19 et du 20 juillet 2010 correspondent à un temps de séjour de 38 min, les essais de la matinée du 21 à un temps de séjour de 29 min, les essais de l'après-midi du 21 et de la matinée du 22 à un temps de séjour de 48 min et les essais du 23 à un temps de séjour de 58 min.

2.5.1 Etude en spectroscopie infra-rouge en réflexion diffuse : évolution des spectres au cours du procédé

Pour cette méthode, les échantillons sont séchés 24h à 40°C. La spectrométrie IR à réflexion diffuse a été choisie car elle permet de mettre en évidence les pics mineurs. La Figure 85 donne un exemple de spectres infra-rouge en réflexion diffuse.

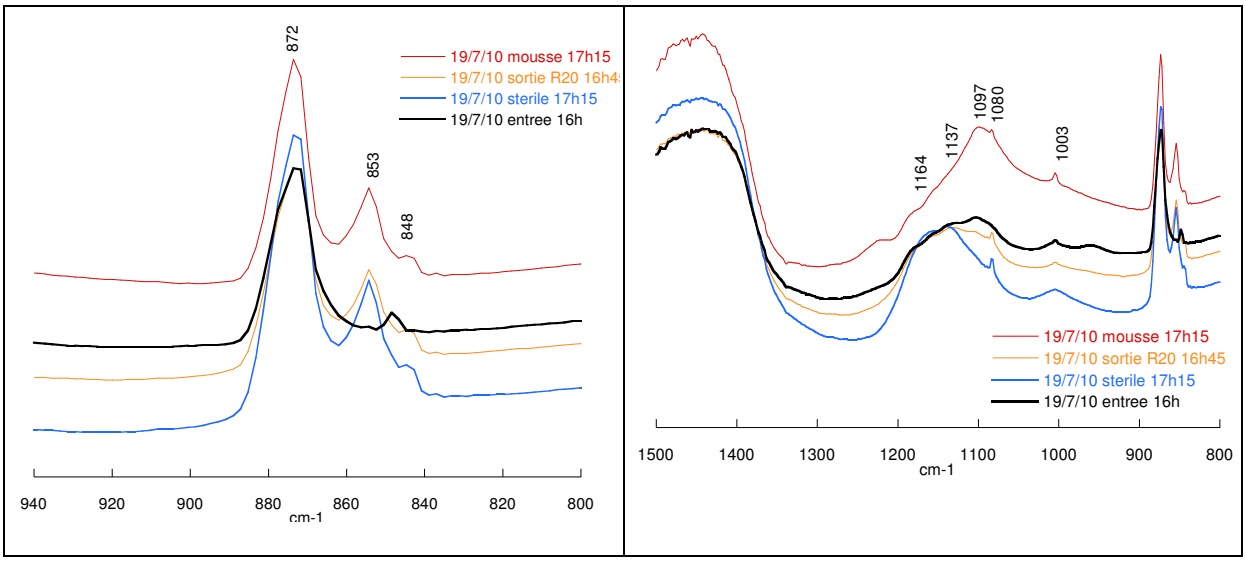


Figure 85 Spectre infra-rouge en réflexion diffuse des gâteaux de filtration de l'essai DECALCO du 19/7/10 à 17h15

2.5.1.1 Etude des carbonates dans les différents échantillons prélevés sur la colonne DECALCO 2 (Entrée SR, sortie SRC, mousses et stériles)

Entre 800 et 900cm^{-1} (Figure 85), on se situe dans la zone des carbonates (Farmer, 1974). Le pic à 853 cm^{-1}, absent à l'entrée de la colonne de carbonatation apparaît après carbonatation et persiste dans les mousses et les stériles. Ce pic, systématiquement associé à ceux à 700 et 1082 cm^{-1}, est attribué sans ambiguïté à de l'aragonite (Farmer, 1974). Ce polymorphe de $CaCO_3$, peu stable aux conditions atmosphériques, présente communément une morphologie de prisme allongé ou dipyramide acéré.

La cristallisation de ce minéral est favorisé par un fluide minéralisateur hypersalin, une forte teneur en magnésium, une pression élevée ou encore une cristallisation très rapide (Folk, 1974). Dans notre colonne de carbonatation, 3 conditions sur 4 sont respectées, ces observations sont donc en concordance avec la littérature.

La présence de ce carbonate de calcium instable est uniquement observée sur le pilote DECALCO 2. On peut imaginer que la vitesse de cristallisation est accélérée par le fort débit en CO_2, contrairement aux réacteurs de laboratoire. La flottation semble n'avoir aucun effet sur l'aragonite, en effet, on retrouve cette phase dans la mousse et le stérile.

Concernant l'hydratation des carbonates, la technique de spectroscopie en réflexion diffuse nous impose un séchage préalable de l'échantillon. Des essais de spectroscopie en transmission sur pâte humide ont été réalisés, sans grands résultats car les pics majeurs de carbonates et sulfates masquent totalement les petits pics d'eau structurée.

2.5.1.2 Comparaison entre entrée et sortie de la colonne de carbonatation en fonction des différents temps de séjours

Afin de répondre à une des questions posées sur la nature des carbonates formés au cours de la carbonatation, la comparaison des spectres IR en réflexion diffuse donne de premières indications même si elles ne concernent pas l'état d'hydratation.

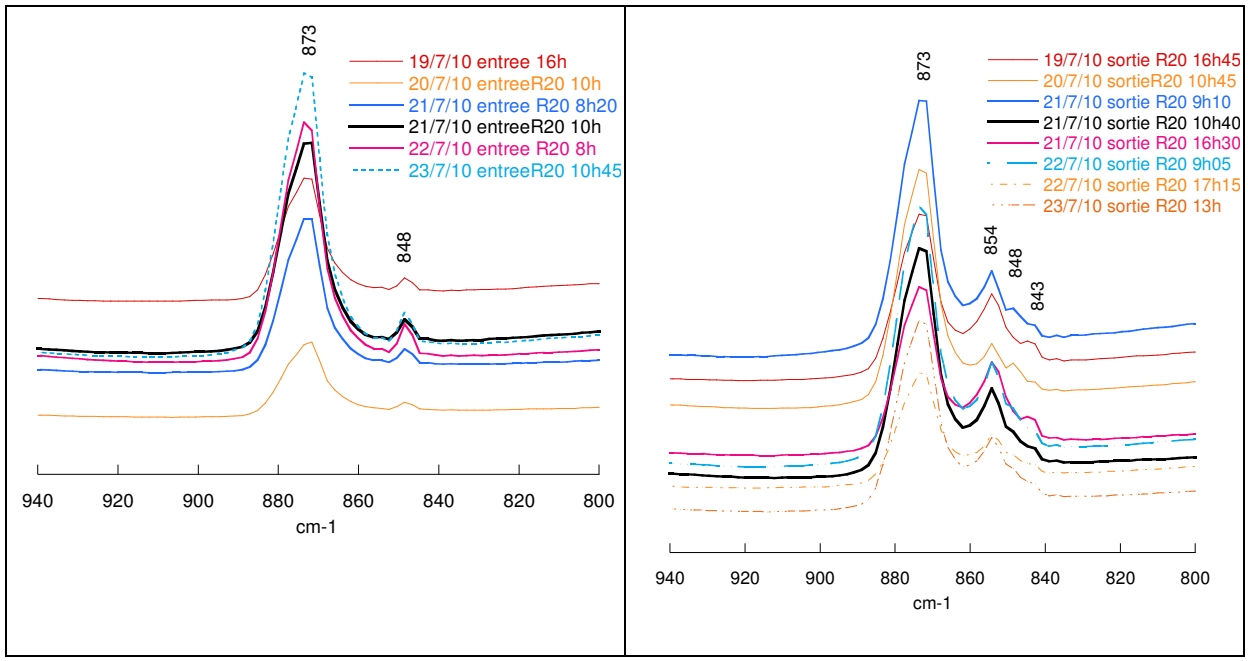


Figure 86 Spectre infra-rouge (entre 800 et 940cm^{-1}) en réflexion diffuse des gâteaux de filtration des entrées et sorties de la colonne de carbonatation pour différents temps de séjour.

En effet, entre 800 et 900 cm^{-1}, les pics à 873 et 848 cm^{-1} sont associés à de la calcite (Figure 86) (Farmer, 1974). Après carbonatation (Figure 86, droite), d'autres petits épaulements apparaissent à 854 et 843 cm^{-1}. Cela implique la formation d'autres phases carbonatées au cours de la carbonatation : le pic 854 cm^{-1} a été précédemment associé à de l'aragonite et l'épaulement à 843 cm^{-1} n'a pour l'instant pas été attribué.

D'après l'étude des spectres IR, le temps de séjour ne semble pas jouer un rôle direct sur la nature des carbonates formés. En effet, les épaulements sont présents pour tous les temps de séjours. D'autres méthodes complémentaires sont nécessaires pour conclure sur l'influence du temps de séjour dans la colonne de carbonatation.

Dans sa thèse, Mathilde Grandjean a mis en œuvre différentes méthodes pour déterminer l'état de surface des carbonates. Elle conclut que *« l'analyse infra-rouge (DRIFT) a montré une structuration de l'eau associée aux carbonates et aux phases fines de l'échantillon. Cette observation est en corrélation avec les résultats d'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC). La diffraction n'a pas mis en évidence d'eau de structure dans les carbonates,*

***l'hydratation de surface des grains de carbonates serait donc l'hypothèse la plus plausible**. Cette propriété d'hydratation des carbonates précipités par carbonatation accélérée peut être mise en relation avec leur grande capacité à s'agglomérer. Comparées à des saumures résiduaires remaniées lentement dans les digues, les produits de DECALCO 2 sont plus hydratés en surface ce qui aurait pour conséquence de favoriser les liaisons hydrogènes inter-grains. Le rôle de l'agglomération est un paramètre important dans la réactivité des carbonates. En effet, les mesures de vitesses de dissolution ont mis en évidence que la réactivité des carbonates augmentait considérablement s'ils avaient été préservés de la déshydratation et de l'agglomération des fines.*

Le produit carbonaté DECALCO 2 apparait donc comme un matériau ouvrant de bonnes perspectives de valorisation mais son mode de conservation doit prendre en compte la perte de réactivité en cas de déshydratation. »

Les pistes de valorisation de ce produit DECALCO 2 n'ont pas été étudiées en détail mais ont fait l'objet d'évaluation parmi lesquelles on peut citer :

- la désulfuration des fumées industrielles. Mathilde Grandjean a démontré que le produit DECALCO 2 permettait de piéger environ 70 % de SO_2 en présence de 14 % d'eau, ce qui en fait un produit ayant une réactivité comparable à celle de la chaux à haute surface spécifique (Sorbacal / Lhoist)
- la production de chaux dans un four flash. Une chaux très réactive a ainsi été obtenue à l'Ecole des Mines d'Albi et sur une mini installation pilote.
- la production de coulis de comblement et de bétons autoplaçants à l'université de Toulouse (Thèse en cours). Les produits actuellement obtenus montrent des propriétés à fort potentiel.

3 Evolution des concentrations en sulfates et en carbonates en fonction de la hauteur de la colonne

Pour mieux comprendre ce qui se passe dans la colonne de flottation, il a été décidé de procéder à des échantillonnages le long de la colonne. La colonne a été percée en 7 points répartis « intelligemment » sur la hauteur de la colonne. Avec l'alimentation, les stériles et les mousses, cela nous permet donc de connaître la composition du milieu en 10 points répartis le long de la colonne. La connaissance du profil de concentration en sulfates et en carbonates dans la colonne de flottation nous permettra par la suite de caler le modèle développé ultérieurement sur ces données réelles.

Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un « robinet mobile » permettant le prélèvement du mélange à une distance d'environ 10 cm du bord de la colonne pour éviter les effets de paroi (Figure 87).

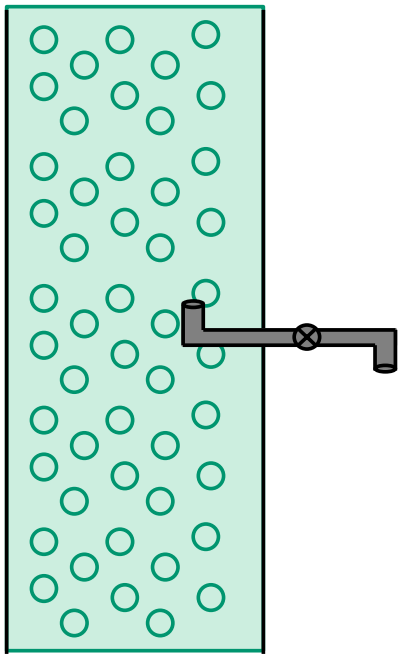


Figure 87 Schéma du robinet mobile utilisé pour les prélèvements réalisés le long de la colonne de flottation

Deux campagnes de prélèvements ont été réalisées. Le débit d'alimentation en SRC était alors de 3 m^3/h et celui en air de 2,5 m^3/h. Tous les autres paramètres de fonctionnement de la colonne de flottation ont été changés entre ces 2 essais. Les paramètres de fonctionnement et les résultats de la séparation sont développés ci-dessous :

- pour l'essai du 16 septembre 2011, l'échantillonnage a été réalisé de 9h à 9h20. Les rendements en sulfates dans les mousses et en carbonates dans les stériles valent respectivement 87,2 et 76,7 %, pour une sélectivité de 22,5. Les concentrations en oléate de sodium dans la solution mère et dans la colonne sont respectivement de 0,25 $\%_{massique}$ et 0,6 ppm, avec une température de 33°C dans la cuve de préparation. Enfin, la hauteur des mousses était de 40 cm.
- pour l'essai du 21 octobre 2011, l'échantillonnage a été réalisé de 10h15 à 10h35. Les rendements en sulfates dans les mousses et en carbonates dans les stériles valent respectivement 81,3 et 83,9 %, pour une sélectivité de 22,8. Les concentrations en oléate dans la solution mère et dans la colonne sont respectivement de 0,25 $\%_{massique}$ et 0,51 ppm, avec une température de 20°C dans la cuve de préparation. Enfin, la hauteur des mousses était de 30 cm.

Tableau 20 Récapitulatif des conditions opératoires pour les essais du 16/09/11 et du 21/10/11

Date	J_{alim} (cm/s)	J_{gaz} (cm/s)	$C_{oléate}$ (%)	$C_{oléate}$ (ppm)	H_{mousse} (cm)
16/09/11	1,14	0,95	0,25	0,6	40
21/10/11	1,14	0,95	0,25	0,51	30

Ces prélèvements sont analysés pour déterminer les concentrations en sulfates, en carbonates ainsi qu'en chlorures. Les profils de concentrations sont tracés dans les Figure 88 et Figure 89.

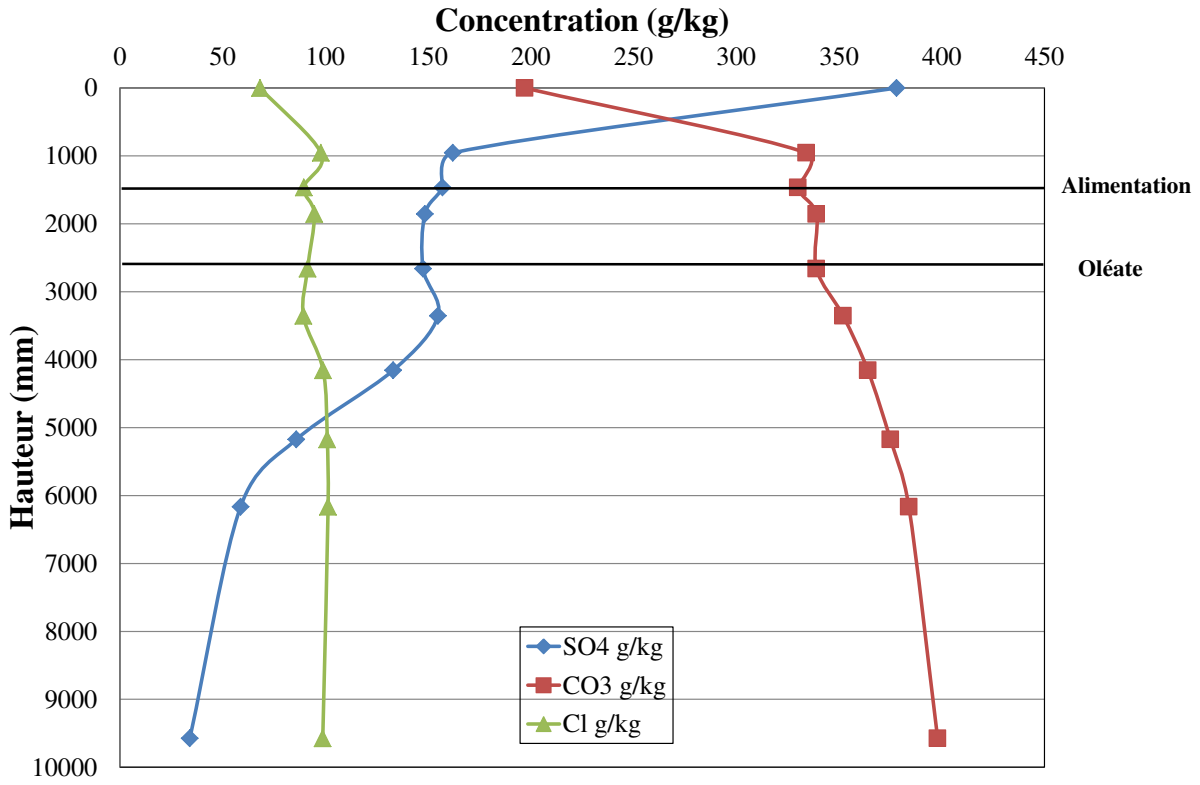


Figure 88 Evolution des concentrations en sulfates, carbonates et chlorures en fonction de la hauteur (essai du 16 septembre 2011)

Pour l'essai du 16/09/2011 (Figure 88), pour lequel les récupérations de sulfates dans les mousses et de carbonates dans les stériles valent respectivement 87,2 % et 76,7 % (rappelés dans le Tableau 21), la flottation des particules de gypse nécessite une hauteur de 4,5m. En effet, la concentration en sulfates ne varie pas entre le point d'introduction, à 1,5m de la surface des mousses, et une hauteur approximative de 3,5m. Ensuite, 2m suffisent pour diminuer drastiquement la concentration en sulfates dans la colonne. Au contraire, l'évolution de la concentration en carbonates dans la colonne est linéaire entre le point d'alimentation en SRC et la sortie vers les stériles. Les mousses jouent un rôle très important sur les carbonates. En effet, la concentration en carbonates chute de 334 à 197 g/kg entre le bas et le haut des mousses. Cette chute de la concentration est à mettre en parallèle avec l'augmentation

spectaculaire de la concentration en sulfates (de 162 à 378 g/kg). Cela signifie une bonne structuration des mousses avec un drainage important de l'eau apportée par les bulles. Ce drainage limite l'effet de l'entraînement mécanique des carbonates vers les mousses. **Cet important drainage est obtenu avec une hauteur de mousses de 40 cm**. Les variations de la concentration en chlorures confirment que l'eau est chassée des mousses. En effet, la concentration en chlorures est constante dans la colonne et diminue significativement dans les mousses. Les mousses ont une densité de suspension de matière de 220 $g_{solide}/kg_{mousses}$, alors que celle de l'alimentation en SRC n'était que de 25,9 g_{solide}/kg_{SRC}.

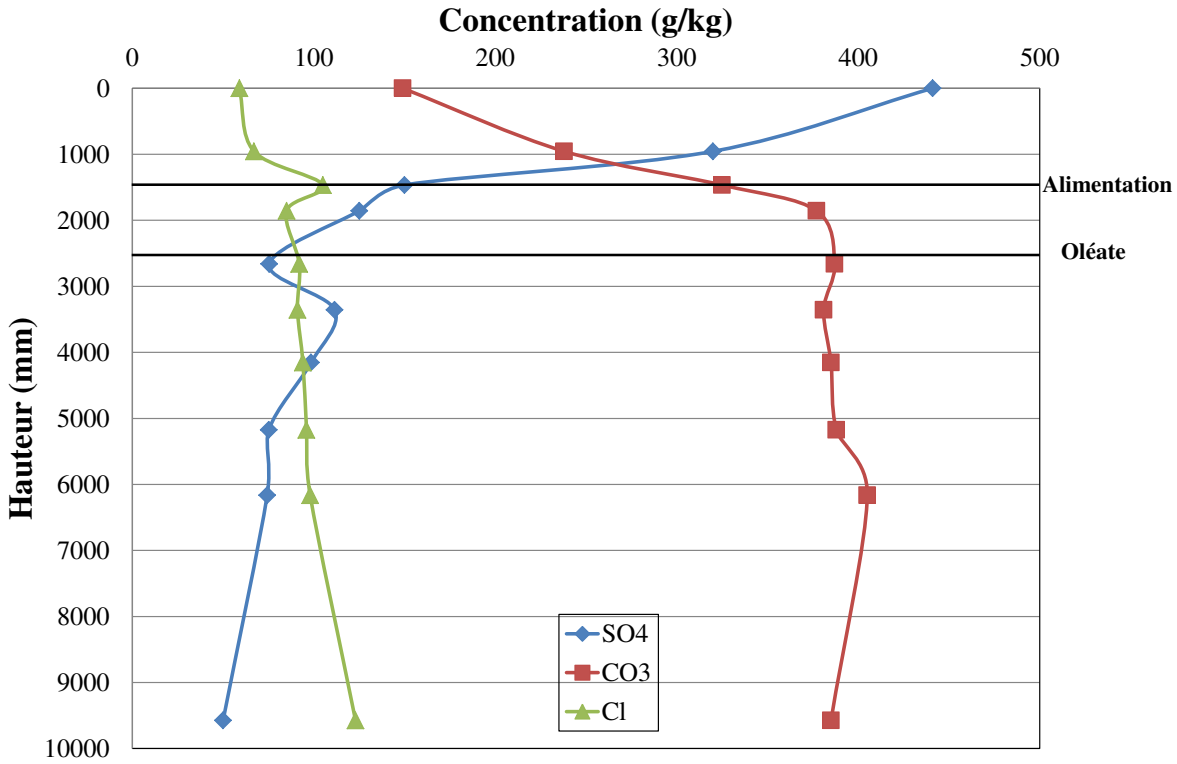


Figure 89 Evolution des concentrations en sulfates, carbonates et chlorures en fonction de la hauteur (essai du 21 octobre 2011)

Pour l'essai du 21/10/2011 (Figure 89), pour lequel les récupérations de sulfates dans les mousses et de carbonates dans les stériles valent respectivement 81,3 % et 83,9 % (rappelés dans le Tableau 21), la flottation des particules de gypse est plus rapide que lors du premier essai. En effet, la concentration en sulfates varie linéairement et peu entre le point d'introduction, à 1,5m de la surface des mousses, et la sortie des stériles. Une grande partie de la flottation de ces particules est assurée dès le point d'alimentation. En effet, en 50 cm, la concentration en sulfates passe de 150 g/kg (dans l'alimentation) à 320 g/kg (dans la zone de lavage). La concentration en carbonates dans la colonne suit une évolution inverse semblable à celle en sulfates. En effet, la concentration est quasiment constante entre l'alimentation et la

sorties des stériles, avec une légère chute à l'approche de l'alimentation, due à la flottation des particules de gypse. De même que lors de l'essai du 16/09/2011, les mousses jouent un rôle très important en drainant l'eau apportée par les bulles et en limitant l'effet de l'entrainement mécanique des carbonates vers les mousses ce qui a pour effet d'enrichir les mousses en sulfates. La concentration en carbonates chute de 238 à 149 g/kg entre le bas et le haut des mousses. **Un bon drainage peut également être obtenu avec une hauteur de mousses de 30 cm**. Les variations de la concentration en chlorures confirment que l'eau est chassée des mousses. En effet, la concentration en chlorures est constante dans la colonne et diminue significativement dans les mousses (de 100 à 60 g/kg). Les mousses ont une densité de suspension de matière de 221 $g_{solide}/kg_{mousses}$, alors que celle de l'alimentation en SRC n'était que de 29,2 g_{solide}/kg_{SRC}.

Malgré des conditions opératoires très semblables, des compositions de SRC en alimentation proches (les concentrations en carbonates et en sulfates valent respectivement 330 et 157 g/kg pour le premier essai et 325 et 150g/kg pour le second) et des sélectivités très similaires, les évolutions des concentrations en carbonates et en sulfates dans la colonne présentent des différences très notables. Dans le second cas, la récupération en sulfates est moins élevée (81,3 % contre 87,2 %), mais la récupération du gypse se fait sur une hauteur bien plus courte (30cm au lieu de 40cm). Il est à noter que ces différences de récupérations peuvent être dues à des concentrations différentes en oléate de sodium dans la colonne (0,6 contre 0,51 ppm). Toutefois, la baisse de concentration en oléate de sodium dans la colonne entre les 2 essais a un effet bénéfique sur la récupération en carbonates dans les stériles (76,7 % avec 0,6ppm contre 83,9 % avec 0,51ppm).

Tableau 21 Rappel des résultats de séparation pour les essais du 16/09/11 et du 21/10/11

Date	R_{SO4} (%)	R_{CO3} (%)	Sélectivité
16/09/11	87	77	23
21/10/11	81	84	23

Dans le dernier chapitre de la thèse, un modèle mathématique pour les colonnes de flottation sera proposé et les résultats de l'essai du 21/10/2011 seront utilisés pour déterminer l'intensité des microprocessus. Comme il existe une infinité d'intensités de microprocessus permettant l'obtention des mêmes récupérations en carbonates et sulfates, l'évolution du profil des

concentrations en sulfates et en carbonates dans la colonne servira à confronter le modèle à la réalité de la séparation carbonates/sulfates.

Ces premiers essais ont également permis de mesurer les métaux lourds contenus dans les liquides en sortie de procédé, avec un pH voisin de 8. Cette mesure a concerné uniquement les 8 métaux habituellement recensés comme les plus dangereux pour l'environnement (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 22 ci-dessous et une comparaison est faite avec les données mesurées en laboratoire où le pH était stabilisé à 7 d'une part et avec les données mesurées sur les eaux résiduaires de soudière avant carbonatation d'autre part.

Tableau 22 Teneurs en métaux lourds mesurées dans le procédé DECALCO 2 et au laboratoire

Composé	Teneurs à pH7 stabilisé (cf chapitre II)	Eaux résiduaires avant carbonatation	Sortie DECALCO (pH 8)
As	0,110	0,074	0,0008
Cd	0,012	0,0013	0,0018
Cr	0,054	0,015	0,047
Cu	0,079	0,010	0,001
Hg	< 0,001	< 0,001	< 0,0008
Ni	0,017	0,027	0,015
Pb	0,0083	0,021	0,0005
Zn	0,034	0,050	0,003
Total	0,315	0,1993	0,0699

Ce tableau montre que :

- le procédé DECALCO 2 abat les métaux lourds les plus dangereux pour l'environnement de façon significative à condition de rester à pH basique (voisin de 8). Seuls le chrome et le cadmium sont en légère augmentation. Il était important de vérifier ce point car si le procédé DECALCO avait fait augmenter la quantité de métaux dangereux, cela aurait été rédhibitoire pour le procédé.
- Vouloir atteindre un pH trop bas (voisin de 7) entraine la mise en solution rapide des métaux lourds.

Chapitre 7

DIMENSIONNEMENT DE LA COLONNE INDUSTRIELLE

1 Méthode de dimensionnement des colonnes de flottation

1.1 Principe de fonctionnement des colonnes de flottation

L'utilisation intensive des colonnes de flottation a nécessité le développement d'une méthode simple et précise pour calculer leurs dimensions et leurs paramètres de fonctionnement en se basant sur les résultats d'essais pilotes (Dobby et Finch, 1986, Rubinstein *et al.*, 1986). Les paramètres de fonctionnement des colonnes de flottation doivent être déterminés pour développer l'approche de dimensionnement.

Une colonne de flottation est une colonne verticale à section ronde ou rectangulaire. Le ratio hauteur sur diamètre doit être plus grand que 5. Elle comprend les unités suivantes (Figure 90): la colonne, le générateur de bulles, le distributeur d'alimentation et la gouttière pour l'évacuation des mousses.

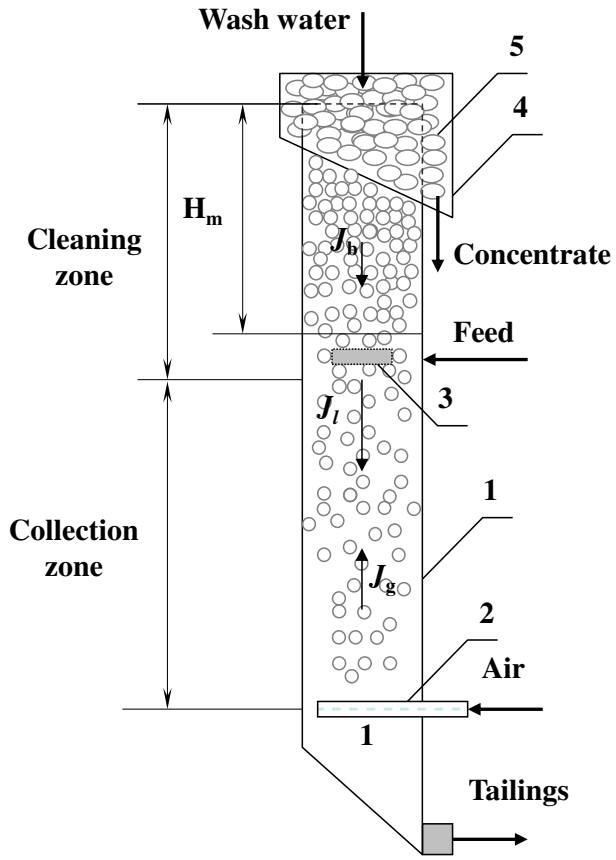


Figure 90 Schéma d'une colonne de flottation: 1 - colonne, 2 – générateur de bulles, 3 – distribution de l'alimentation, 4 – déchargement des mousses, 5 - mousses.
H_m: hauteur de mousses; J_b: vitesse superficielle d'eau de lavage; J_l: vitesse superficielle de la phase liquide; J_g: vitesse superficielle de gaz.

Une colonne de flottation comporte deux zones :

- la zone de collection, entre le générateur de bulles et le niveau d'alimentation. Selon Sastry (1981), Yianatos (1990) et Finch et Dobby (1990), la hauteur de cette zone doit représenter 75 à 80 % de la hauteur totale de la colonne,
- la zone de lavage qui n'est efficace que si l'eau de lavage est ajoutée au sommet des mousses. Cette zone correspond aux mousses si l'alimentation se situe à l'interface mousses/suspension. Si l'alimentation se fait sous l'interface mousses/suspension, la zone de lavage devient réelle. Cette zone est nécessaire au drainage des mousses pour éviter l'entraînement des particules hydrophiles dans les mousses.

L'alimentation de la suspension, après conditionnement avec les réactifs, se fait généralement à l'interface mousses/suspension ou juste dessous. La colonne permet le contact entre les mousses, la suspension, l'eau de lavage et les bulles ascendantes. Les bulles sont générées dans le générateur de bulles (2) localisé près du fond de la colonne (1). Les bulles chargées s'accumulent au-dessus de la suspension, formant ainsi des mousses (5) s'écoulant dans la gouttière.

Le diamètre de la colonne (d_c) détermine la capacité et l'efficacité de la flottation. Une augmentation de diamètre conduit à un accroissement du coefficient D caractérisant la dispersion axiale ($D \equiv d_c^{1/3}$). Cela provoque un changement des rendements quand on passe de l'échelle labo ou pilote à l'échelle industrielle (Dobby et Finch, 1985).

Les colonnes de grand diamètre peuvent avoir des circulations de suspension de plus grandes amplitudes causées par :

- la décantation des particules à proximité des parois de la colonne due à une aération plus faible de la suspension à cet endroit-là ;
- la rétention de gaz élevée sur la portion axiale provoquant un mouvement ascendant de la suspension et un entraînement des fines particules ;
- un profil de vitesse du liquide variable dû à l'écoulement plus lent près des parois.

La Hauteur de la colonne H_c et le rapport hauteur sur diamètre (H_c/d_c) sont les principaux paramètres qui conditionnent la conception des colonnes industrielles et leurs performances. Une augmentation du rapport H_c/d_c conduit à une diminution du flux ascendant de suspension, augmentant ainsi récupération et sélectivité. Typiquement, des colonnes de plus de 10m sont utilisées dans l'industrie.

Au début de l'exploitation des colonnes industrielles, il a été communément admis que plus la colonne était grande, meilleure était la performance. L'augmentation de la hauteur de la colonne peut vraiment améliorer l'utilisation de la surface des bulles et leur charge minérale. Mais cela peut également causer les phénomènes négatifs suivants :

- la surface des bulles est insuffisante pour la récupération intégrale des minéraux,
- la diminution de la vitesse ascensionnelle des bulles avec leur minéralisation fait que au final certains agrégats bulles/particule ont une flottabilité nulle,
- les mousses excessivement chargées nécessitent une augmentation de l'eau de lavage qui provoque le retour des particules depuis les mousses.

La vitesse superficielle d'alimentation J_a est le rapport du débit volumétrique d'alimentation Q_a et de la section de la colonne A_c. Elle est exprimée en cm/s :

$$J_a = \frac{Q_a}{A_c} = \frac{4.Q_a}{\pi.d_c^2} \qquad [80]$$

La vitesse superficielle d'alimentation détermine les performances de la colonne de flottation. Elle définit les valeurs des paramètres suivants:

1. le temps de séjour de la suspension,
2. la vitesse superficielle de la phase liquide J_l,
3. la vitesse ascensionnelle des bulles.

En raison de l'écoulement à contre-courant des flux, les bulles d'air (ou les agrégats particules/bulles) doivent dépasser une certaine vitesse pour atteindre les mousses, sinon elles sont entraînées dans les stériles. Ceci limite l'utilisation de fines bulles en flottation.

L'aération de la suspension est décrite par le **gas holdup** ε_g. Ce paramètre peut être mesuré par l'évolution du profil de la pression hydrostatique le long de la colonne due à la présence de gaz (bulles) dans la suspension. Le gas holdup dépend du débit d'air et de la capacité de la colonne. La phase gazeuse est décrite par sa vitesse superficielle J_g (cm/s) :

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} = \frac{4.Q_g}{\pi.d_c^2} \qquad [81]$$

où Q_g est le débit volumétrique en gaz.

Les colonnes de flottation possèdent toujours un optimum vis-à-vis du rapport J_a/J_g. Les effets du débit d'air sur les performances de la flottation à débit d'alimentation constant sont complexes. Une augmentation du débit d'air conduit à une augmentation du gas holdup et de la taille moyenne des bulles. La surface des bulles détermine leur capacité de transport tandis qu'une augmentation de leur diamètre réduit la probabilité de collision avec les particules. Une augmentation de l'aération induit également une augmentation de la coalescence des bulles. Ces phénomènes entraînent l'existence d'un optimum dans la courbe de la récupération en fonction de la vitesse superficielle en gaz (Figure 91).

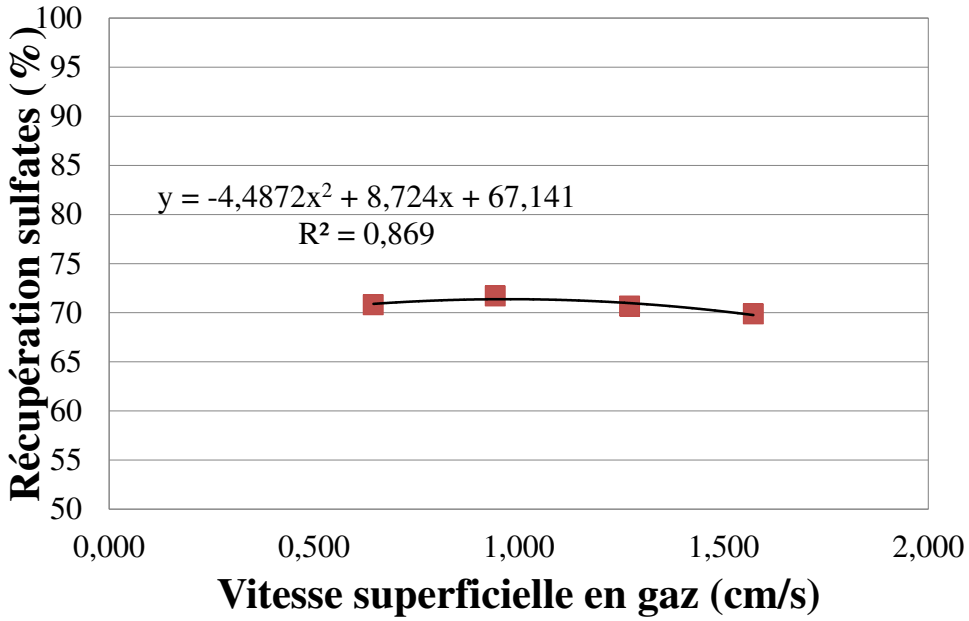


Figure 91 Influence de la vitesse superficielle en gaz J_g sur la récupération dans la zone de collection pour une colonne de 76,2 mm de diamètre.

Une forte augmentation du débit d'air peut causer l'apparition de grosses bulles du fait de la coalescence, un mélange intensif de la suspension et l'éclatement des bulles, ce qui a pour conséquence de dégrader fortement la flottation. Une diminution du débit d'air à un gas holdup constant entraîne des récupérations plus faibles malgré une augmentation de la probabilité de collision bulles/particules. Cela s'explique par une minéralisation élevée des bulles et au final leur entraînement vers les stériles.

Le **diamètre des bulles** dépend du type de générateur de bulles et de la composition et des propriétés de l'alimentation. La taille moyenne des bulles et la distribution de leurs tailles sont des facteurs clé d'une flottation réussie. Des mesures photographiques et la modélisation de la taille des bulles peuvent être réalisées pour un système biphasique gaz/liquide, mais pas pour un système triphasique comme c'est le cas en flottation. Pour la flottation, seule une estimation peut être entreprise par la méthode Drift Flux Analysis (Dobby et Finch, 1988). Pour un système biphasique, il est admis qu'avec des générateurs de bulles identiques, la distribution initiale de la taille des bulles est la même pour une colonne pilote et une colonne industrielle.

Les temps de séjour des particules et de la suspension. Tous les paramètres décrits précédemment affectent le temps de séjour τ_p des particules, qui détermine le rendement de la zone de collection. Le temps de séjour τ_l de la suspension peut être calculé à l'aide du débit volumétrique de stériles Q_s et le volume de la zone de collection (Finch et Dobby, 1990, Yianatos, 1990, Yianatos *et al.*, 1986) :

$$\tau_l = \frac{A_c H_c (1-\varepsilon_g)}{Q_s} \qquad [82]$$

Le temps de séjour τ_p des particules est plus élevé pour les petites particules (Dobby et Finch, 1985). Pour un régime à contre-courant, l'expression suivante peut être obtenue :

$$\tau_p = \tau_l \frac{J_l/(1-\varepsilon_g)}{J_l/(1-\varepsilon_g)+U_{sp}} \qquad [83]$$

où U_{sp} est la vitesse de sedimentation des particules calculée par l'équation de Masliyah (1979), et J_l la vitesse superficielle de la phase liquide. La différence entre les temps de séjour de la suspension τ_l et des particules τ_p est plus élevée pour les particules grossières. D'après les expériences de Dobby et Finch (1985), à des vitesses superficielles de suspension de 1 à 2 cm/s, le temps de séjour des particules de 120 µm correspond à 60 % du temps de séjour de la phase liquide alors que le temps de séjour des fines particules est proche de celui de la phase liquide.

Pour des colonnes industrielles, les particules inférieures à 100 µm se distribuent uniformément dans la phase liquide. Cela signifie que la turbulence dans la colonne de flottation permet d'empêcher la sédimentation des particules. Les tourbillons de turbulence influencent les temps de séjour des particules et de la suspension tout comme les débits d'air et d'eau de lavage.

1.2 Approche du changement d'échelle

Un nombre considérable de modèles ont été proposés pour la description des différents aspects de la colonne de flottation. Mais aucun d'entre eux pris séparément ne permet le calcul des paramètres de l'appareil. Un algorithme comprenant un certain nombre d'étapes est nécessaire pour résoudre ce problème. La technique proposée par des chercheurs canadiens (Dobby et Finch, 1986, Finch et Dobby, 1990) est la plus largement utilisée. Elle comprend les étapes suivantes :

1. une évaluation des constantes de flottation pour chaque minéral par des tests en laboratoire ;
2. un calcul des récupérations dans la zone de collection ;
3. un calcul des récupérations globales dans la colonne ;
4. une évaluation du degré de minéralisation des bulles.

Considérons chacune des 4 étapes du dimensionnement des colonnes de flottation. Une courbe similaire à celle obtenue en batch pour les constantes de flottation peut être obtenue dans une colonne laboratoire de faible hauteur (1 à 2 m). Les tests sont effectués avec

plusieurs étapes de traitement des stériles et l'analyse de tous les concentrés. Dans des conditions proches d'un écoulement piston dans une colonne de laboratoire, c'est-à-dire où il n'y a pas de diffusion turbulente (ce qui est vrai pour les colonnes de très petit diamètre), les résultats obtenus constituent une courbe de cinétique de flottation à partir de laquelle la constante de vitesse requise peut être déterminée. Etant donné que la flottabilité des minéraux diffère considérablement, Dobby et Finch (1986) ont proposé de distinguer les fractions à haute et faible flottabilité de chaque minéral de l'alimentation. La constante de flottation et la proportion de chaque fraction sont évaluées à partir de la courbe obtenue précédemment. Si la dispersion axiale dans la colonne de laboratoire ne peut pas être négligée, la valeur de K (constante de flottation) est calculée par résolution itérative d'une équation similaire à l'équation proposée par Levenspiel (1972) incluant la somme des valeurs de récupération des deux fractions. Le débit d'air correspondant au rendement maximal est considéré comme optimal et est obtenu expérimentalement. Il est difficile de prédire l'effet de l'aération sur les résultats de la flottation, car il influence à la fois la taille des bulles et l'efficacité de collision bulles/particules. Ainsi, le type de générateur de bulles de la colonne laboratoire et de la colonne industrielle doivent être les mêmes pour fournir la même distribution de taille des bulles. Le calcul de la hauteur optimale de la zone de collection à partir d'une équation dérivée de celle de Levenspiel constitue la deuxième étape du changement d'échelle.

1.3 Simulation des colonnes de flottation

Les techniques de changement d'échelle sont basées sur certains modèles de procédés et de machines. Parmi les nombreuses approches de la théorie de flottation, les équations de transferts de matière sont les plus utilisées (Rubinstein, 1995, Rubinstein *et al.*, 1986, Finch et Dobby, 1990, Sastry et Fuerstenau, 1970, Samyguin *et al.*,1985, Ityokumbul, 1992, Shekhirev *et al.*, 1993). La plupart des publications se réfère à l'approche classique de la conception des réacteurs chimiques qui permet d'estimer les dimensions des appareils industriels à partir de la connaissance des cinétiques de flottation et de l'hydrodynamique des colonnes à bulles :

$$\frac{dC}{dt} = -KC + div(UC) + div(D.gradC) \qquad [84]$$

où K est la constante de flottation, D le coefficient de dispersion et C la concentration en particules.

1.3.1 Rendement de la zone de collection

Le modèle de dispersion axiale est largement utilisé pour les colonnes de flottation. Cette théorie est basée sur l'hypothèse que le transfert de fluide dans la colonne est déterminé par

les vitesses relatives de phase et le coefficient de dispersion. Les flux radiaux sont considérés comme négligeables. La colonne est supposée se comporter comme un réacteur à écoulement piston non-idéal.

Avec cette approche, l'équation pour la concentration C en particules dans la zone de collection est la suivante :

$$D.\frac{d^2C}{dx^2} - U_i\frac{dC}{dx} - \frac{dC}{dt} = 0 \qquad [85]$$

où x est la coordonnée axiale et U_i la vitesse relative des phases ou vitesse interstitielle.

Pour une cinétique du premier ordre, la récupération R d'un minéral est donnée par la solution analytique de Levenspiel (1972) :

$$R = 1 - \frac{4.a.\exp\left(1/2.N_d\right)}{\left(1+a\right)^2\exp\left(a/2.N_d\right) - \left(1-a\right)^2\exp\left(-a/2.N_d\right)} \qquad [86]$$

avec $a = \left(1 + K\tau N_d\right)^{1/2}$ et $N_d = D/U_iL$

N_d = vessel dispersion number

L = hauteur de la zone de collection

τ = temps de séjour moyen

D = coefficient de dispersion

Calcul des coefficients de dispersion D

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la Distribution du Temps de Séjour (DTS) et le coefficient de dispersion D dans les colonnes. Tous sont basés sur le modèle de dispersion axiale et sont similaires à l'équation obtenue par Laplante *et al.* (1988) reliant D à la géométrie de la colonne industrielle (d_c) et au débit d'air. L'une de ces approximations peut être obtenue à partir de l'équation de Kolmogorov :

$$D = 0{,}35.d_c^{4/3}.g.J_g^{1/3} \qquad [87]$$

Le mélange est plus important dans les colonnes à grands diamètres en raison des irrégularités dans le profil des vitesses mais aussi en raison de l'absorption de la turbulence par les parois de la colonne.

Le « Vessel dispersion number N_d » peut être calculé en utilisant le coefficient de dispersion D :

$$N_d = \frac{D}{U_i}.\frac{1}{H_c}, \text{ où } U_i = \text{vitesse interstitielle} \qquad [88]$$

La vitesse relative des phases (ou vitesse interstitielle) peut être obtenue avec l'expression reliant la vitesse superficielle de la phase liquide et le gas holdup dans la colonne :

$$U_i = \frac{J_l}{1-\varepsilon_g} \qquad [89]$$

Il existe de nombreuses formules d'approximations de N_d en fonction des paramètres de la colonne.

Les expériences confirment la pertinence de l'approche de Kolmogorov (Baird et Rice, 1975, Manqiu et Finch, 1991).

$$D = 0{,}063.d_c\left(\frac{J_g}{0{,}016}\right)^{0,3} \qquad [90]$$

$$N_d = \frac{D}{J_p/(1-\varepsilon_g)+U_{sp}}.\frac{1}{H_c} \qquad [91]$$

1.3.2 Procédure de dimensionnement basée sur les intensités d'attachement et de détachement bulles/particules

La procédure de dimensionnement utilisée dans ce chapitre est basée sur le modèle de transfert biphasique pour les particules en suspension dans la pulpe et attachées aux bulles d'air (Samyguin *et al.*, 1985, Shekhirev *et al.*, 1993, Falutsu et Dobby, 1989, Filippov, 1996, Sastry et Lofftus, 1998) au lieu d'utiliser une constante de flottation unique. Elle inclut les intensités d'attachement et de détachement des particules aux bulles (Filippov, 1996, Filippov *et al.*, 2000b) :

$$\frac{dC_p}{dt} = -\mu.C_p + \nu.C_b - div(U_p.C_p) + div(D_p.gradC_p) \qquad [92]$$

$$\frac{dC_b}{dt} = \mu.C_p - \nu.C_b - div(U_b.C_b) + div(D_b.gradC_b) \qquad [93]$$

où C_p et C_b sont les concentrations volumétriques des particules en suspension et à la surface des bulles,

μ et ν sont les intensités d'attachement et de détachement,

U_p et U_b sont les vitesses absolues respectivement des particules et des bulles.

Les expressions $\mu.C_p$ et $\nu.C_b$ représentent le transfert des particules de la suspension vers la surface des bulles et inversement.

Le transfert de matière est affecté par la hauteur de la colonne et les vitesses U_p et U_b en dépendent également (Filippov, 1996).

$$C_p.\frac{dU_p}{dx} \neq 0 \qquad [94]$$

$$C_b . \frac{dU_b}{dx} \neq 0 \qquad [95]$$

Le modèle a été adapté à la flottation des particules de natures différentes et validé par des tests pilotes et industriels (Huot et Filippov, 1995, Filippov, 2000; Filippov et Filippova, 2003).

L'augmentation de la pression hydrostatique avec la hauteur ainsi que la coalescence des bulles ont une influence sur le gas holdup et sur la vitesse ascensionnelle des bulles dans la colonne. Cela a été confirmé expérimentalement par Gomez *et al.* (1995).

Le transfert des particules de la suspension vers la phase gazeuse détermine le changement de vitesse des particules au sein de la colonne. Les coefficients de dispersion pour les bulles et les particules sont également différents au sein de la colonne.

Par conséquent, en régime permanent, les équations s'écrivent (Filippov, 2000) :

$$0 = -\mu . C_p + \nu . C_b - U_p . \frac{dC_p}{dx} - \frac{dU_p}{dx} . C_p + D_p \frac{d^2 C_p}{dx^2} + \frac{dD_p}{dx} . \frac{dC_p}{dx} + \frac{Q}{A_c} \qquad [96]$$

$$0 = \mu . C_p - \nu . C_b + U_b . \frac{dC_b}{dx} - \frac{dU_b}{dx} . C_p + D_b \frac{d^2 C_b}{dx^2} + \frac{dD_b}{dx} . \frac{dC_b}{dx} \qquad [97]$$

L'expression Q/A_c est attribuée au retour d'un flux de particules Q des mousses vers la zone de collection dont la section est A_c.

Le schéma des transferts de particules entre les différentes zones de la colonne est représenté sur la Figure 92 (Filippov, 1996):

Les hypothèses sont que la colonne voit un flux de gaz ascendant, un flux d'alimentation et un flux d'eau de lavage. Les particules sortent de la colonne dans les mousses avec la phase gazeuse et une partie de la suspension et dans les stériles avec la suspension. Si la colonne est divisée en N zones avec un pas de h (le mélange dans l'élément de hauteur h est supposé parfait), la zone de collection comprend des zones de 2 à N-1. Dans ces zones, tous les transferts entre la suspension et les bulles sont possibles. Les transferts définissent le processus de séparation.

La zone 1 est l'interface entre la suspension et les mousses. Les particules sont transférées de la suspension vers les mousses par les étapes suivantes :

- le déplacement des bulles chargées vers les mousses ;
- le transfert des particules avec la suspension ou les bulles du fait de la dispersion.

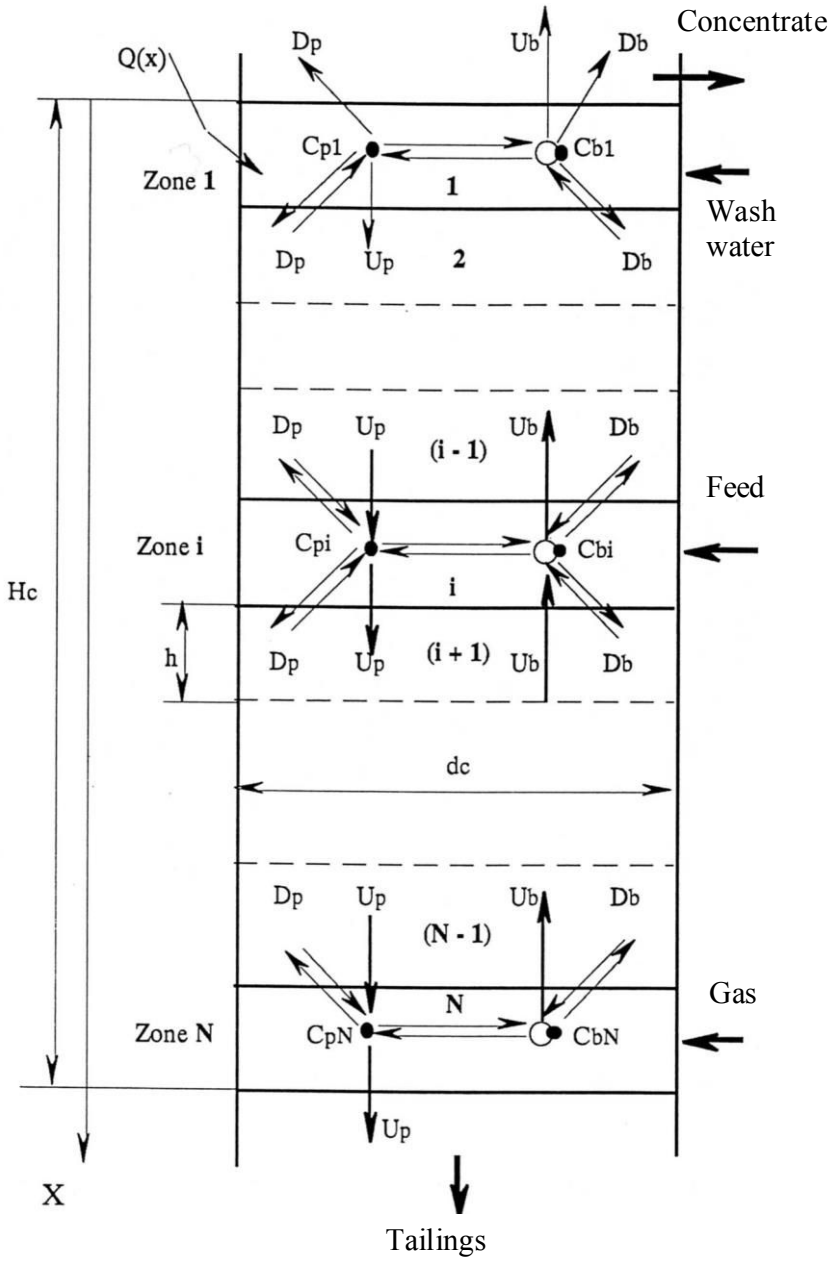


Figure 92 Schéma des transferts dans la zone de collection et connections aux zones externes. H_c est la hauteur de la zone de collection, d_c est le diamètre de la colonne, Q(x) est le flux de particules des mousses vers la suspension (Filippov *et al.*, 2000b)

La zone N correspond aux particules quittant la colonne vers les stériles. Les échanges par dispersion ne se font qu'avec la zone N-1.

Cette représentation rend possible l'utilisation de la méthode des éléments finis pour estimer le rendement global de la colonne en se basant sur les intensités d'attachement et de détachement des particules aux bulles, sur la distribution de la taille des particules dans l'alimentation, sur le diamètre moyen des bulles et sur le coefficient de dispersion.

Les changements de « gas holdup » le long de la colonne affectent tous les processus majeurs de la flottation en raison d'un changement du diamètre moyen des bulles.

Le principal paramètre influencé par le diamètre moyen des bulles est l'intensité d'attachement μ des particules aux bulles. Ce paramètre peut être estimé avec la formule suivante :

$$\mu = I_r . P_c . P_a \qquad [98]$$

Selon cette approche, la probabilité d'adhésion P_a est déterminée par le conditionnement des réactifs et ne change pas avec le changement d'échelle.

I_r est le nombre d'événements lorsque la particule est au voisinage de la bulle (I_r = nombre de collision bulles/particules par unité de temps et de volume dans la cellule de flottation), il dépend de la vitesse relative des bulles et des particules et peut être déterminé par (Filippov, 1996) :

$$I_r = \frac{3}{2} . \frac{U_b + U_p}{d_b} . \frac{\varepsilon_g}{1 - \varepsilon_g} \qquad [99]$$

La vitesse relative des particules par rapport à la suspension peut être calculée par l'équation de sédimentation de Masliyah (1979):

$$U_{pi} = \frac{g . d_{pi}^2 . (\rho_p - \rho_l)(1 - \varepsilon_s)^n}{18 . \mu_l . (1 + 0{,}15 . \mathrm{Re}_{ls}^{0{,}687})} \qquad [100]$$

avec

$$\mathrm{Re}_{ls} = \frac{d_{pi}^2 . \rho_l . U_{pi} (1 - \varepsilon_s)}{\mu_l} \qquad [101]$$

où ε_s = rétention de solide dans la suspension, μ_l = viscosité de la suspension. Selon Richardson et Zaki (1954), le paramètre n depend de l'intensité du mélange et est égal à 2,7 lorsque Re < 1000.

L'intensité globale de collision est $I_c = I_r . P_c$.

La probabilité P_c de collision bulles/particules est calculée par le modèle de Dukhin présenté précédemment au chapitre 3.

L'intensité de détachement peut être évaluée par des résultats expérimentaux ou par une méthode itérative qui suppose que le rapport entre les intensité d'attachement et de détachement est plus importante que leurs valeurs absolues (Shekhirev *et al.*, 1993). Le modèle a été validé sur le cas de la cassitérite en estimant de manière empirique les intensités d'attachement et de détachement ainsi que le taux de retour des particules depuis les mousses (Filippov *et al.*, 2000b).

1.4 Optimisation des paramètres du modèle

Le but est d'obtenir les intensités de minéralisation et déminéralisation et les pourcentages de retour à la mousse pour les carbonates et les sulfates en s'appuyant sur l'essai datant du 21 octobre 2011.

Pour cet essai, nous avions alors les paramètres suivants :

- débit d'alimentation de 3 m^3/h,
- débit d'air de 2,5 m^3/h.

Nous obtenions alors une taille moyenne de bulles de 0,85 mm avec des récupérations dans les mousses de 81 % pour les sulfates et de 16 % pour les carbonates.

Les analyses chimiques dosent les carbonates et les sulfates dans la phase solide. Il est alors considéré que l'intégralité des carbonates est sous forme de calcite et que l'intégralité des sulfates est sous forme de gypse. Cela permet d'obtenir le tableau de valeur suivant :

Tableau 23 Composition de la phase solide dans la colonne de flottation D305 obtenue par analyses chimique et recomposition de la phase minérale.

H (m)	CO3 (g/kg)	SO4 (g/kg)	$CaCO_3$ (g/kg)	$CaSO_4,2H_2O$ (g/kg)
9,695	149	441	249	790
8,74	238	320	397	574
8,23	325	150	542	269
7,84	377	125,1	629	224
7,035	387	75,4	645	135
6,34	381	111,5	635	200
5,54	385	98,5	642	177
4,52	388	75,2	647	135
3,53	405	74,3	675	133
0,12	385	50	642	90

Le Tableau 23 montre qu'en réalité, il n'y a pas que 2 minéraux à séparer. En effet, la somme des concentrations en calcite et en gypse n'est jamais égale à 1000 g/kg. Pour simplifier le problème, les concentrations en calcite et en gypse ont été normalisées (Tableau 24)

Tableau 24 Normalisation des concentrations en calcite et en gypse dans la colonne de flottation

			Normalisées	
H (m)	**$CaCO_3$ (g/kg)**	**$CaSO_4,2H_2O$ (g/kg)**	**$CaCO_3$ (g/kg)**	**$CaSO_4,2H_2O$ (g/kg)**
9,695	249	790	239	761
8,74	397	574	409	591
8,23	542	269	668	332
7,84	629	224	737	263
7,035	645	135	827	173
6,34	635	200	761	239
5,54	642	177	784	216
4,52	647	135	828	172
3,53	675	133	835	165
0,12	642	90	878	122

En utilisant les moindres carrés, les intensités d'attachement et de détachement des particules de calcite et de gypse, ainsi que les coefficients de retour des mousses ont été obtenus. La Figure 93 montre les résultats de cette optimisation.

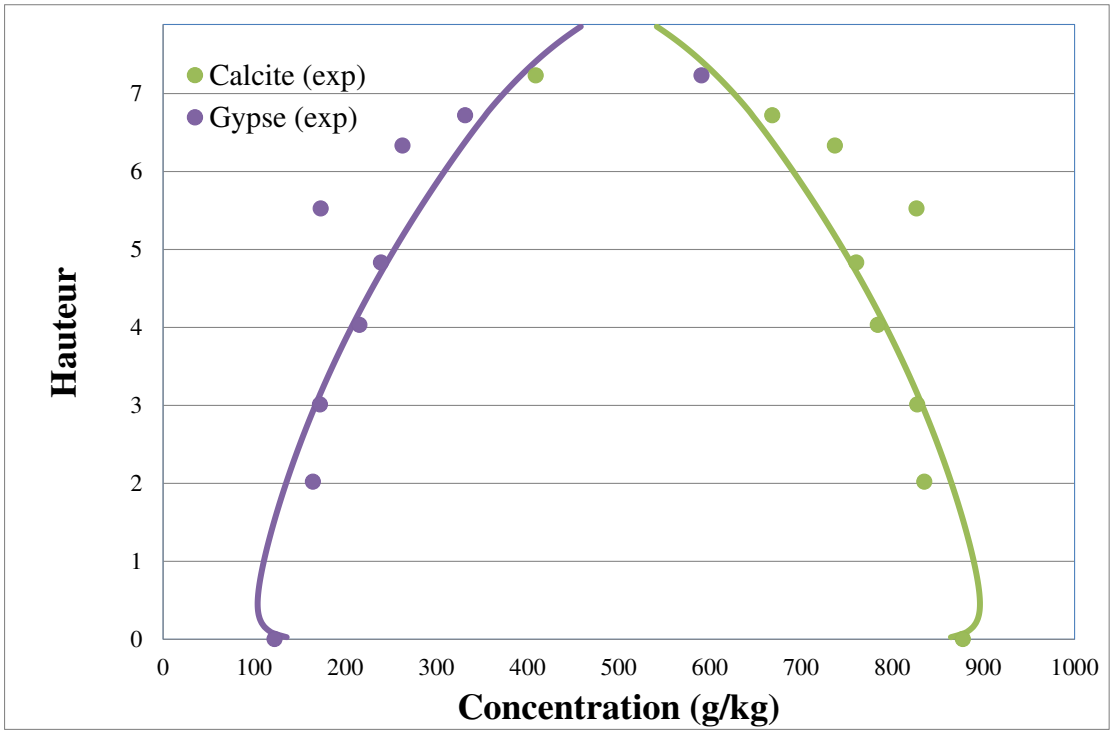


Figure 93 Comparaison entre les données expérimentales et le profil de concentration obtenu avec le modèle

Comme le montre la Figure 93, un problème pour « fitter » correctement les résultats est rencontré. En effet, en réalité, il y a une discontinuité dans la courbe réelle, à savoir vers 6 m (ce qui correspond au point d'alimentation en pulpe), provenant de l'existence de 2 zones distinctes, à savoir la zone de collection et la zone de lavage. Dans la zone de lavage, l'absence de courant descendant entraîne une baisse significative du coefficient de dispersion,

contrairement à ce qu'il se passe dans la zone de collection. Or, le modèle du coefficient de dispersion choisi pour la modélisation fait intervenir le débit de liquide. D'après nos calculs, les coefficients de dispersion dans les zones de collection et de lavage valent respectivement $5{,}2.10^{-2}$ m^2/s et $8{,}9.10^{-3}$ m^2/s.

Dans le modèle, il nous a été impossible de gérer cette discontinuité sans provoquer le bug de la simulation. Nous avons donc choisi d'imposer le coefficient de dispersion de la zone de collection à l'ensemble de la colonne, ce qui a pour conséquence de sous-évaluer la performance de la colonne. En effet, avec un coefficient de dispersion bien trop grand, la simulation de la zone de lavage n'est pas réaliste. La baisse d'agitation dans cette zone contribue à une meilleure séparation des phases.

2 Validation du modèle

A partir des paramètres obtenus précédemment, des simulations ont été réalisées pour vérifier le comportement du programme vis-à-vis de « perturbations » autour du point où ont été déterminés les paramètres. Il a été procédé à des modifications des débits d'alimentation en saumures résiduaires carbonatées et en air, de la hauteur de la colonne, de la taille moyenne des bulles…

La Figure 94 (gauche) décrit la réponse du modèle en terme de récupération de la calcite et du gypse dans les mousses lorsque la vitesse superficielle en gaz J_g est modifiée (de 0,8 à 1,4 cm/s) et que la vitesse superficielle de la phase liquide J_l est constante et égale à 1 cm/s. La courbe obtenue par simulation est en parfait accord avec celle obtenue par l'expérience (Figure 91). En effet, la récupération en gypse dans les mousses possède un optimum. L'augmentation de la vitesse superficielle en air conduit à l'augmentation de la récupération de carbonates dans les mousses par entraînement des fines particules dans le sillage des bulles.

La Figure 94 (droite) décrit la réponse du modèle en terme de récupération de la calcite et du gypse dans les mousses lorsque la vitesse superficielle de la phase liquide J_l est modifiée (de 0,7 à 1,3 cm/s) et que la vitesse superficielle en gaz J_g est constante et égale à 1 cm/s. La courbe obtenue est en accord avec l'expérience (Figure 64 et Figure 65).

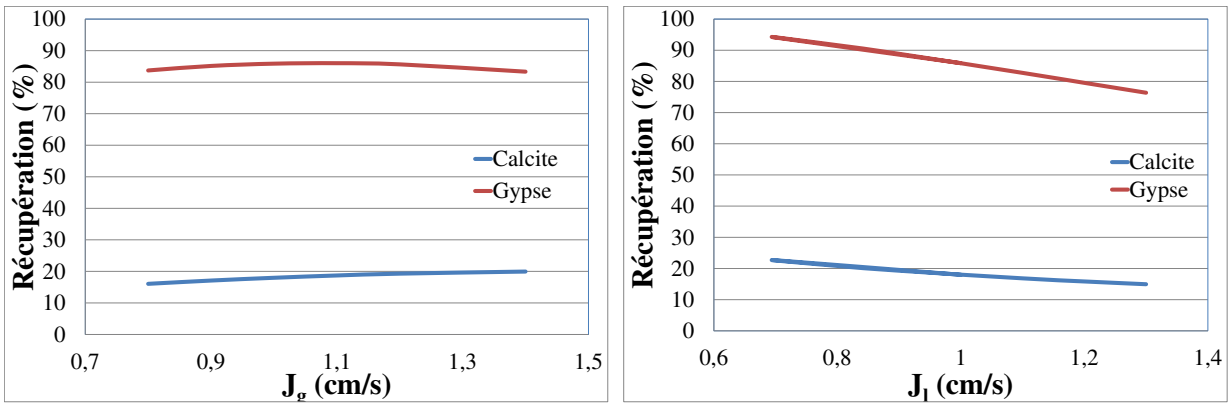


Figure 94 Influence des vitesses superficielle d'alimentation et d'air sur les récupérations en calcite et en gypse dans les mousses (à gauche, J_l = 1 cm/s ; à droite, J_g = 1 cm/s)

La Figure 95 décrit l'évolution de la sélectivité de la colonne de flottation en fonction de la vitesse superficielle en air (gauche) et de la vitesse superficielle en alimentation (droite). Les courbes obtenues sont cohérente avec ce que l'on sait de la flottation. En effet, l'augmentation de la vitesse superficielle en alimentation conduit à une diminution de la sélectivité de la colonne du fait de l'accroissement de la quantité de matière à séparer. L'existence d'un optimum sur la courbe de sélectivité en fonction de la vitesse superficielle en air provient de l'existence d'un optimum dans la courbe de récupération des sulfates dans les mousses.

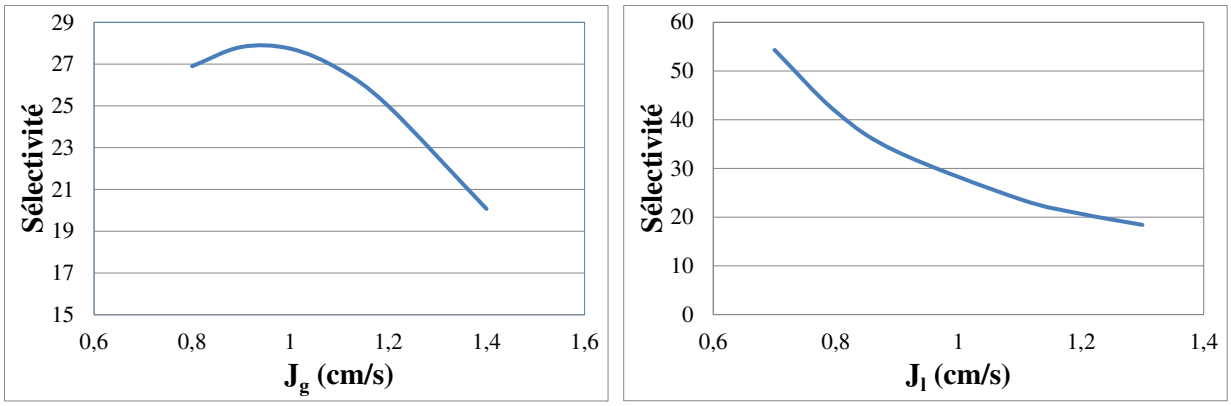


Figure 95 Influence des vitesses superficielles d'alimentation et d'air sur les sélectivités obtenues par le modèle (à gauche : J_l = 1 cm/s ; à droite : J_g = 1 cm/s)

La Figure 96 donne l'évolution de la sélectivité en fonction de la hauteur de la colonne de flottation. Cette courbe est en accord avec les expériences (Figure 76). En effet, l'augmentation de la hauteur de la colonne et donc de celle de la zone de collection permet une meilleure séparation calcite/gypse par l'augmentation du nombre de phénomènes d'attachement-détachement des particules aux bulles.

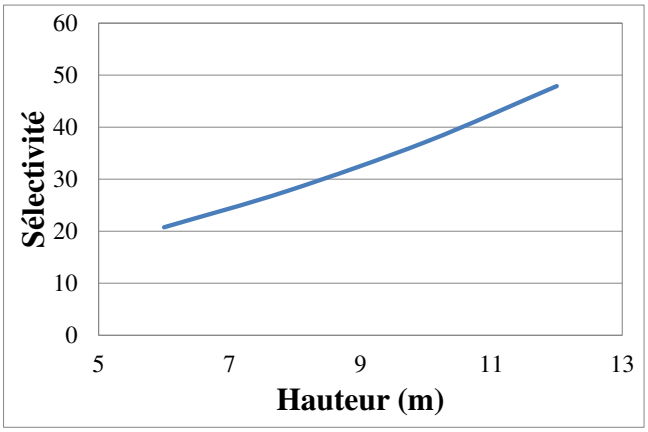


Figure 96 Influence de la hauteur de la colonne sur la sélectivité de la séparation obtenue par le modèle

Bien que le modèle donne des résultats en accord avec les expériences réalisées, il n'est pas tout à fait au point à cause de la discontinuité du flux de liquide dans la colonne au niveau de l'alimentation. Toutefois, les résultats des simulations peuvent nous donner une bonne estimation des résultats réels. Nous savons que les résultats donnés par le modèle sous-évaluent les performances de la colonne.

3 Proposition de dimensionnement de circuit global

Pour l'ensemble des propositions que nous allons faire dans la suite, le débit d'alimentation a été fixé à 250 m^3/h, ce qui correspond au tiers du flux sortant de la soudière de Dombasle-sur-Meurthe.

3.1 Une seule grande colonne

Nous avons ici choisi de ne travailler qu'avec une seule colonne de 3,5 m de diamètre et d'une hauteur de 12 m, traitant l'intégralité des 250 m^3/h d'alimentation (Figure 97).

Avec l'introduction de 380 m^3/h d'air et en faisant comme hypothèse que la taille moyenne des bulles reste de 0,85 mm, nous avons donc un coefficient de dispersion valant 0,1716 m^2/s.

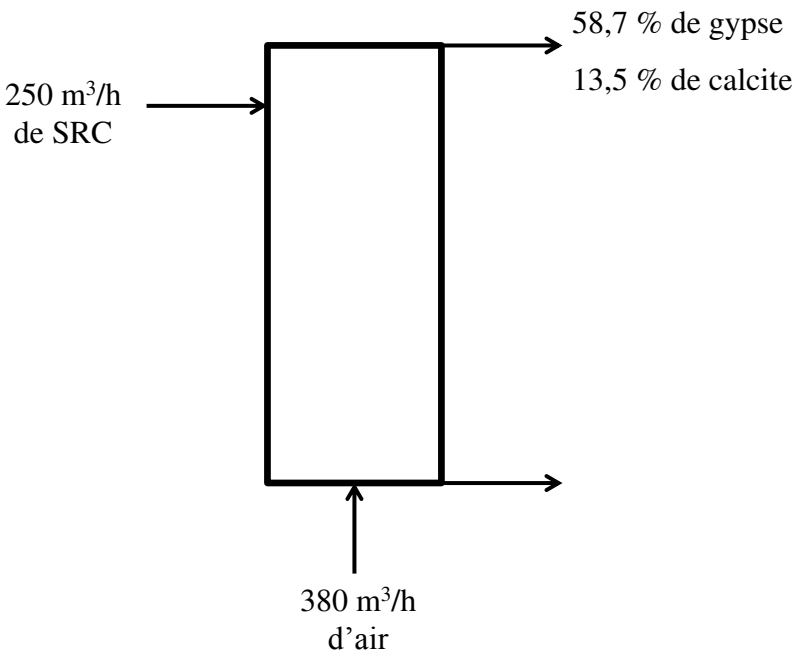


Figure 97 Schéma de la colonne de flottation de 3,5m de diamètre

Les performances de la colonne, calculées selon le modèle, sont alors médiocres vis-à-vis des sulfates :

- 13,5 % de carbonate dans les mousses,
- 58,7 % de sulfates dans les mousses.

3.2 Deux colonnes en parallèle

Pour cette seconde proposition, nous avons opté pour deux colonnes en parallèle de 2,2 m de diamètre et de 12 m de haut, alimentées par 125 m^3/h en alimentation (Figure 98). Avec un débit d'air de 150 m^3/h, nous obtenons un coefficient de dispersion valant 0,1569 m²/s, ce qui montre une légère amélioration par rapport à la configuration précédente.

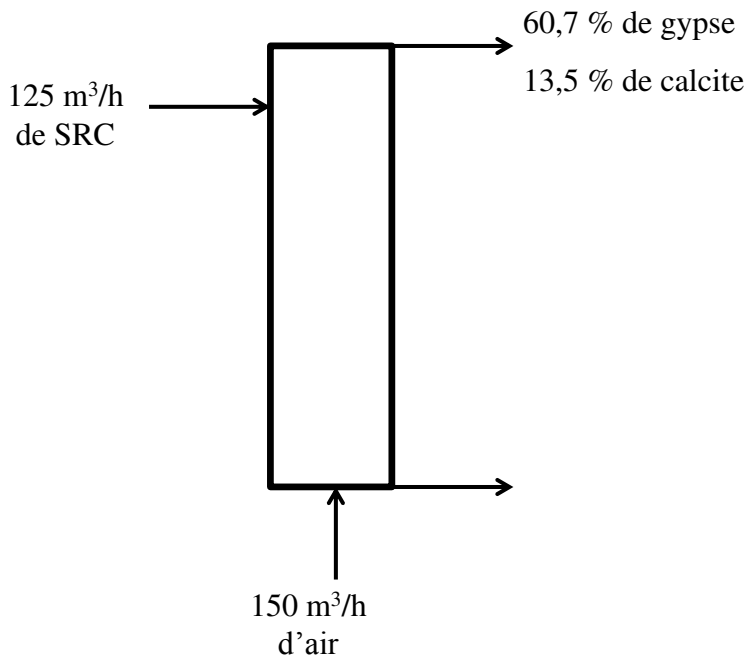


Figure 98 Schéma d'une des 2 colonnes de flottation en parallèle de 2,2m de diamètre (Le flux d'alimentation est divisé par 2)

Nous obtenons alors, par l'utilisation du modèle mathématique, des performances identiques vis-à-vis des carbonates et une légère augmentation pour les sulfates :

- 60,7 % de sulfates dans les mousses,
- 13,5 % de carbonates dans les mousses.

3.3 Deux colonnes en série

Enfin, l'ultime proposition, celle la plus intéressante vis-à-vis de la séparation, consiste en l'utilisation de deux colonnes de 3m de diamètre et de 12m de haut en série. L'alimentation est toujours de 250 m^3/h pour la première colonne, alors que sa sortie de stériles est choisie comme étant l'alimentation de la seconde colonne (Figure 99). Dans les 2 colonnes circulent 280 m^3/h d'air. Les coefficients de dispersion valent respectivement 0,1883, puis 0,1867 m²/s. En outre, les mousses de la seconde colonne sont réinjectées dans l'alimentation de la première colonne. Les récupérations en carbonates et en sulfates sont celles dans les mousses de la première colonne. Avec cette configuration, les sulfates sont flottés 2 fois, ce qui permet d'obtenir des stériles pauvres en sulfates après la seconde colonne.

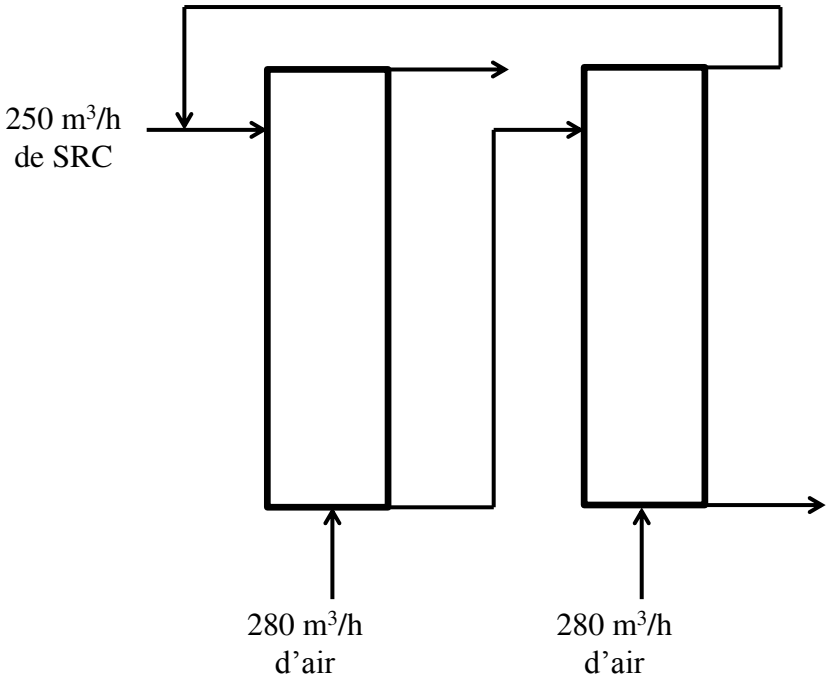


Figure 99 Schéma des 2 colonnes de flottation de 3m de diamètre en série

Les performances obtenues par le modèle mathématique sont alors intéressantes, puisque nous récupérons alors dans les mousses :

- 22,3 % de carbonates,
- 77,4 % de sulfates.

Cette proposition théorique se rapproche des 80 % des sulfates récupérés et des 80 % de carbonates non-flottés qui était un objectif pour l'industriel Solvay.

Il ne faut toutefois pas oublier que les performances obtenues pour chacune de ces configurations sont sous-évaluées.

4 Etude technico-économique

Selon une étude interne Solvay basée sur les premiers essais de faisabilité, une estimation du prix de revient du calcaire DECALCO pourrait se situer entre 60 et 100 euros la tonne hors transport.

En ce qui concerne la flottation proprement dite :

- les investissements liés à ce poste (colonnes de flottation et compresseurs d'air) représenteraient environ 10 à 15 % des investissements;
- les frais de fonctionnement (dont le poste principal correspond au coût de l'électricité nécessaire à la compression de l'air) et les charges représenteraient environ 25 % de la totalité des frais et charges.

La flottation ne semble donc pas, dans l'état des connaissances actuelles, comme étant le poste principal de dépense du procédé DECALCO. Il apparait clairement que c'est le procédé DECALCO tout entier qui doit être optimisé si la valorisation des produits est envisagée. En effet, le produit DECALCO se heurtera à la concurrence :

- dans l'épuration des fumées. Le coût du calcaire broyé utilisé en épuration des fumées varie entre 5 et 30 euros la tonne hors transport selon la granulométrie et de 100 à 160 euros la tonne hors transport pour la chaux vive. Le calcaire DECALCO n'a donc pas vocation à remplacer le calcaire broyé mais il pourrait être utilisé en désulfuration semi-humide car il est concurrentiel du point de vue coût et il est aussi réactif que les meilleures chaux actuellement sur le marché ;
- dans la production de chaux. Les différentes techniques de production de chaux sont traditionnellement connues et bien en place. La production de chaux à haute réactivité nécessitera d'abord la mise au point du procédé.
- dans la production de matériaux de construction (Coulis de comblement et bétons auto-plaçant ou BAP en particulier). Cette voie très prometteuse (Travaux en cours au LMDC de Toulouse) permettrait :
    - d'une part, la substitution intégrale du sable fin et de la bentonite dans la formulation des coulis de comblement par le calcaire DECALCO, avec également une faible diminution de la quantité de ciment incorporé (Quantités valorisables importantes),
    - d'autre part, une composition de BAP incorporant du calcaire DECALCO ayant des caractéristiques de stabilité (Absence de ségrégation) et de fluidité (Mise en place par gravité sans vibration) à l'état frais tout à fait remarquables qui permettrait une possible variation sur la composition de ces BAP sans remettre en cause les caractéristiques recherchées et pourrait avantageusement lever une réticence à l'utilisation plus généralisée de ces BAP.

Conclusion

Dans ce mémoire a été étudié un procédé de carbonatation des saumures résiduaires (SR) du procédé Solvay et de séparation des phases par flottation.

La carbonatation des SR est réalisée par l'injection d'un mélange air-CO_2 de composition variable. Il s'agit d'une carbonatation minérale indirecte. L'excès de chaux introduit lors de la régénération de l'ammoniac dans le procédé Solvay conduit à des SR alcalines riches en phases sensibles à la carbonatation ($Ca(OH)_2$, CaOHCl, Silicates de calcium hydratés (CSH) et $Mg(OH)_2$). L'injection de dioxyde de carbone dans les saumures entraîne la précipitation de carbonate de calcium, majoritairement sous forme de calcite lors de la carbonatation en laboratoire, mais également sous forme d'aragonite lors de la carbonatation dans la colonne du pilote DECALCO. Ce procédé permet la séquestration de 30 à 40 kg de CO_2 par tonne de Na_2CO_3 produite par le procédé Solvay, c'est-à-dire une diminution d'environ 10 % des émissions de dioxyde de carbone du procédé Solvay. La quantité de CO_2 séquestré dépend du degré de carbonatation atteint et donc du pH final des SR. En effet, il n'est pas forcément souhaitable de séquestrer la quantité maximale de dioxyde de carbone dans les SR comme nous le montre les analyses chimiques. La réglementation en vigueur donne une limite haute de pH à ne pas dépasser pour des rejets liquides dans l'environnement. Cette valeur est de 8,5. Pour un tel pH, seulement 20 kg de CO_2 sont séquestrés par tonne de Na_2CO_3 produite. Pour un pH neutre, il est alors possible de séquestrer 40 kg de CO_2 par tonne de Na_2CO_3 produite. Or, à un tel pH, l'étude de la carbonatation en laboratoire a montré le début d'un relargage massif des métaux lourds toxiques pour l'environnement, tels que le cadmium, le cuivre, le chrome, l'arsenic… **Le choix du pH auquel doit s'arrêter la carbonatation est donc un compromis entre la volonté de séquestrer la quantité maximale de CO_2 afin de réduire l'impact négatif du procédé Solvay et la nécessité de ne pas relarguer les métaux lourds dans la phase liquide**.

En outre, à la sortie des colonnes de distillation, les SR possèdent une sursaturation en ions sulfates, ce qui conduit à la précipitation de sulfate de calcium, tout d'abord sous forme de bassanite (hémihydrate), puis sous forme de gypse (dihydrate). Après carbonatation, la teneur en gypse dans les solides des SR carbonatées est de l'ordre de 200g/kg, contre 700g/kg pour les carbonates de calcium. Dans le but de valoriser les carbonates de calcium, qui représente une quantité non-négligeable des rejets solides, une séparation carbonate/sulfate est envisagée. L'emploi de technique de microscopie (Microscopie Electronique à Balayage et en Transmission, MEB et MET) a permis de mettre en évidence une différence entre la taille des particules de carbonates et de gypse. **En effet, les particules de carbonates sont majoritairement de très fines particules de l'ordre du micromètre, tandis que les**

particules de gypse forment de longues baguettes pouvant atteindre 100 µm. Cette différence notable est à prendre en compte pour le choix de la technique de séparation.

Du fait de propriétés physiques proches entre la calcite et le gypse, plusieurs méthodes de séparation communément utilisées ont dû être rejetées, telles que les séparations gravimétriques et magnétiques. Le choix de la méthode de séparation s'est porté sur la flottation, car seule celle-ci répond au cahier des charges de l'industriel (volume, densité de suspension, taille des particules…). Toutefois, la littérature montre que la séparation par flottation de deux minéraux calciques, que sont la calcite (ou l'aragonite) et le gypse, est difficile, car ils possèdent alors un contraste de flottabilité peu marquée. Les articles montrent alors la nécessité d'employer un déprimant pour l'un de ces minéraux afin d'améliorer l'efficacité de la séparation par flottation. **Cependant, les modèles de collision bulles-particules montrent qu'une différence notable de taille entre les particules à séparer entraîne une différence de comportement en flottation**. Ainsi, les fines particules ont plus de mal à rentrer en collision avec des bulles d'un diamètre donné que de grandes particules. Dans notre cas, les fines particules de carbonates, formées lors de la carbonatation, s'attacheront plus difficilement aux bulles que les particules de gypse.

De surcroît, un facteur, jusqu'à lors laissé de côté, a été étudié durant la thèse. Il s'agit de la force ionique élevée des SR du procédé Solvay. En effet, par définition, les SR sont fortement chargées en sels dissous, notamment NaCl et $CaCl_2$. Or, depuis le milieu des années 90, de nombreuses études ont montré l'impact de la présence d'électrolytes en solution sur la coalescence des bulles, et plus précisément sur l'inhibition de ce phénomène. Cela signifie qu'en présence de certains anions et cations, la coalescence des bulles, qui est un phénomène naturel, est réduite et la présence de fines bulles d'air en solution devient possible même en l'absence d'agent tensioactif usuel. Dans notre cas, les expériences ont prouvé que la présence en solution des cations Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} et de l'anion Cl^- permet, à l'aide de phénomènes très complexes, la formation de bulles inframillimétriques calibrées sans ajout de moussant. **Or, en flottation, il s'agit de la taille (inframillimétriques) et de la distribution (calibrées) recherchées pour une séparation optimale et robuste.**

Ainsi, du fait de la différence de taille entre les particules de carbonates et de sulfates, mais également de la forte force ionique du milieu, des premiers essais de flottation ont été réalisés dans une colonne pilote de 7,6 cm de diamètre et de 3 m de hauteur en l'absence de moussant et de collecteur. L'idée était de montrer une flottabilité préférentielle des particules de gypse en l'absence de réactif et une stabilité de la taille des bulles en l'absence de moussant. Ces premiers essais ont prouvé la faisabilité de la séparation, malgré le fait qu'il s'agisse de 2

minéraux calciques. Par la suite, plusieurs collecteurs ont été testés, ainsi que plusieurs configuration de la colonne (débit d'alimentation, débit d'air, position de l'alimentation en réactif…) afin de déterminer les paramètres de fonctionnant de la colonne de flottation permettant une flottation optimale. Il a ainsi été déterminé les paramètres optimaux suivants :

J_a (cm/s)	J_g (cm/s)	Collecteur	Concentration (ppm)	d_{bulles} (mm)
1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	Oléate de sodium	3	≈ 0,800

En outre, la concentration de l'oléate de sodium dans la solution mère doit être inférieure à sa concentration micellaire critique (CMC), qui vaut environ 0,1 g/l à température ambiante. La température de préparation de l'oléate de sodium a également été étudiée ici et il a été montré qu'une température ambiante conduisait aux meilleures performances. Cette température est celle qui permet le meilleur compromis entre la forme moléculaire de oléate de sodium qui a des propriétés moussantes, mais aucune propriété collectrice et la forme ionique de l'oléate de sodium qui a des propriétés collectrices, mais pas de propriété moussante. **Ainsi, de faibles doses d'oléate de sodium (3ppm) apportent une quantité suffisante de ces 2 formes pour collecter les particules de gypse et stabiliser efficacement les mousses formées.**

La faisabilité de la séparation ayant été montrée et des paramètres de fonctionnant optimaux ayant été déterminés, l'étude s'est poursuivie sur le pilote industriel DECALCO possédant une colonne de carbonatation de 1 m de diamètre pouvant traiter 10 m^3/h de SR et une colonne de flottation de 30,5 cm de diamètre pouvant traiter 3 à 4 m^3/h de SR carbonatées. En utilisant les paramètres optimaux obtenus précédemment sur la « petite » colonne pilote, de très bons résultats ont pu être obtenus, ce qui laisse entrevoir la possibilité de l'adaptation du procédé à une échelle industrielle. Toutefois, de légères modifications de ses paramètres ont dû être réalisées. En effet, la température optimale de préparation de l'oléate de sodium est légèrement supérieure sur le pilote DECALCO et les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'alimentation de celui-ci se fait au plus proche de l'alimentation en SR carbonatées. Cela provient du fait que la concentration en oléate de sodium dans la colonne a pu être divisée par 3, voire 4 avec l'utilisation de seulement 0,6 à 1 ppm d'oléate de sodium. Il était donc nécessaire de chauffer davantage pour libérer plus d'oléate de sodium sous sa forme ionique afin de collecter les particules de gypse. Enfin, dans l'optique de développer un modèle pour les colonnes de flottation, il a été procédé au prélèvement d'échantillon de SRC le long de la

colonne afin d'établir l'évolution des concentrations en carbonate et en sulfate dans celle-ci. En effet, cela permet de confronter les résultats du modèle à la réalité de la flottation.

Le modèle mathématique des colonnes de flottation est basé sur le phénomène d'attachement-détachement des particules sur les bulles et sur le déplacement des phases liquide vers le pied de la colonne et gazeuse vers le haut de la colonne. Un bilan de population est réalisé sur les particules solides, dont la concentration se partage entre les phases liquide et gazeuse. La diffusion axiale est prise en compte pour expliquer la dégradation des performances des colonnes de flottation lors de l'augmentation de leur diamètre. En se basant sur les prélèvements réalisés lors d'un essai sur la colonne de flottation du pilote DECALCO, les intensités d'attachement et de détachement sont déterminées de sorte que les rendements en carbonates et en sulfates soient identiques à ceux mesurés expérimentalement. Toutefois, comme il existe une infinité de couple « intensité attachement-intensité détachement », la méthode des moindres carrés est utilisée pour que les évolutions de concentration en carbonates et en sulfates obtenues par le modèle correspondent à celles observées sur le pilote. Enfin, en se basant sur le débit total de SR à traiter (1000 m^3/h, divisés en tronçons de 250 m^3/h), une proposition de design de colonnes de flottation à utiliser est réalisée. **Ainsi, le modèle montre que la meilleure configuration pour traiter 250 m^3/h de SR consiste à utiliser 2 colonnes de 3 m de diamètre et de 12 m de haut en série**. La première colonne élimine une première partie des sulfates (avec le moins de carbonates possible) et la seconde colonne achève la flottation des sulfates, quitte à entraîner une quantité non-négligeable de carbonates, car les mousses de cette seconde colonne sont mélangées aux SR carbonatées alimentant la première colonne.

Perspectives

Les perspectives qu'offre cette thèse sont diverses :

- une meilleure compréhension des phénomènes conduisant à l'inhibition de la coalescence des bulles est nécessaire. En effet, ce phénomène de plus en plus évoqué dans la littérature n'est pas entièrement compris et la recherche fondamentale permettra certainement de faire évoluer la façon de penser la flottation et notamment l'utilisation (dose) des réactifs chimiques.
- une modélisation des colonnes de flottation à l'aide d'un modèle 2 zones (zone de collection et zone de lavage) devrait permettre de ne pas rencontrer de discontinuité en terme de coefficient de dispersion axiale. Ainsi, à l'aide d'un programme itératif, il devrait être possible d'atteindre une solution des équations aux dérivées partielles où le flux sortant de la zone de collection (par le haut) est le même que le flux entrant dans la zone de lavage (par le bas).

- une maîtrise des intensités d'attachement-détachement des particules aux bulles en jouant sur les conditions hydrodynamiques, à savoir turbulentes pour favoriser l'attachement et calmes pour empêcher le détachement. Cela nécessite une nouvelle façon de concevoir les colonnes de flottation et donc l'optimisation du fonctionnement du réacteur-séparateur.
- Une étude approfondie sur les possibles voies de valorisations des produits obtenus après séparation des phases par flottation (mousses riches en sulfates et stériles riches en carbonates).

Références bibliographiques

Abrahamson, J., (1975) – Collision rates of small particles in a vigorous turbulent fluid, Chemical Engineering Science 30, 1371-1379.

Akita, K., Yoshida, F., (1974) - Bubble size, interfacial area and liquide-phase transfer coefficient in bubble columns, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 13 (1), 84-91.

Alamdari, A. Alamdari, A. Mowla, D., (2014) - Kinetics of calcium carbonate precipitation through CO2 absorption from flue gas into distiller waste of soda ash plant, Journal of Industrial and Engineering Chemistry (http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.038).

Anfruns, J.F., Kitchener, J.A., (1977) – Rate of capture of small particles in solution, Trans. Inst. Min. Metall. 86, C9-C15.

Antti, B.M., Forssberg, E., (1989) - Pulp chemistry in industrial mineral flotation. Studies of surface complex on calcite and apatite surfaces using FTIR spectroscopy. Minerals Engineering 2 (2), 217-227.

Astilleros, J.M., Fernández-Díaz, L., Putnis A. (2010) - The role of magnesium in the growth of calcite: An AFM study. Chemical Geology 271, p. 52–58.

Ayrinhac, F. (2005) **-** Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil. Thesis, 180p, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Berner, R.A. (1975) - The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 39, pp. 489 - 604. Pergamon Press.

Back, M., Kuehn, M., Stanjek, H and Peiffer, S. (2008) - Reactivity of Alkaline Lignite Fly Ashes Towards CO_2 in Water. Environ. Sci. Technol 42, p. 4520–4526.

Baird, M.H.I., Rice, R.G., (1975) – Axial dispersion in large unbaffled columns, The Chemical Engineering Journal 9, 171 – 174.

Bodénan, F., Deniard, Ph., (2005) - Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes, Chemosphere 51 (5), 335–347.

Bouchard, J., Desbiens, A., del Villar, R., Nunez E. (2009) - Column flotation simulation and control: An overview, Minerals Engineering 22 (6), 519-529.

Boutin, P., Tremblay, R.J., (1963) – Froth flotation method with counter-current separation, US Patent 3,339,730.

Boutin, P., Tremblay, R.J., (1964) – Method and apparatus for the froth flotation of ores, GB Patent GB970,841.

Breton C., (2002) – Carbonate de sodium – Procédé Solvay à l'ammoniac, Techniques de l'ingénieur, Référence J6195.

Bulut, G., Atak, S., Tuncer, E., (2008) – Celestite – Gypsum separation by flotation, Canadian Metallurgical Quarterly 47 (2), 119-126.

Chen, F., Gomez, C.O., Finch, J.A., (2001) - Technical note bubble size measurement in flotation machines, Minerals Engineering, Vol. 14 (4), 427-432.

Chen, T., Nevillea, A. Yuan, M. (2006) - Influence of Mg^{2+} on $CaCO_3$ formation-bulk precipitation and surface deposition. Chemical Engineering Science 61, p. 5318 – 5327.

Clift, R., Grace, J.R., Weber, M.E., (1978) - Bubbles, drops and particles, Academic Press, New-York.

Craig, V.S.J, Ninham, B.W., Pashley, R.M., (1993a) – Effect of electrolytes on bubble coalescence, Nature 364, 317-319.

Craig, V.S.J, Ninham, B.W., Pashley, R.M., (1993b) – Effect of electrolytes on bubble coalescence in water, Journal of Physical Chemistry 97, 10192-10197.

Craig, V.S.J., (2004) - Bubble coalescence and specific-ion effects, Current Opinion in Colloid & Interface Science 9, 178-184.

Craig, V.S.J., (2011) - Do hydration forces play a role in thin film drainage and rupture observed in electrolyte solutions?, Current Opinion in Colloid & Interface Science (16), 597-600.

Dahlke, R., Gomez, C., Finch, J.A., (2005) – Operating range of flotation cell determined from gas holdup vs. gas rate, Minerals Engineering 18, 977-980.

Dai Z., Fornasiero D., Ralston J., (2000) - Particle-bubble collision models – a review, Advances in colloid and interface science 85, 231-256.

Dai Z., Dukhin S., Fornasiero D., Ralston J., (1998) - The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surfaces, Journal of Colloid and Interface Science 197, 275-292.

Davis, K.J., Dove, P.M., Wasylenki, L.E., De Yoreo, J.J. (2004) - Morphological consequences of differential Mg^{2+} incorporation at structurally distinct steps on calcite. American Mineralogist, Volume 89, p. 714–720.

Del Castillo, L.A., Ohnishi, S., Horn, R.G., (2011) – Inhibition of bubble coalescence: Effects of salt concentration and speed approach, Journal of Colloid and Interface Science 356, 316-324.

Dobby, G.S., Finch, J.A., (1985) – Mixing characteristic of industrial flotation columns, Chemical Engineering Science 40, 1061 – 1068.

Dobby, G.S., Finch, J.A., (1986) – Flotation column scaling-up and modelling, CIM Bulletin 78, 89-96.

Dobby, G.S., Finch, J.A., (1988) – Estimation of bubble diameter in flotation columns from Drift Flux Analysis, Canadian Metallurgical Quarterly 27, 85 – 90.

Domingo, C., Loste, E., Gomez-Morales, J., Garcia-Carmona, J., Fraile, J. (2006) - Calcite precipitation by a high-pressure CO_2 carbonation route. Journal of Supercritical Fluids 36, p. 202–215.

Dukhin S.S., (1982) – Role of inertial forces in flotation of small particles, Kolloid. Zh. 44 (3), p 431-441.

Falini, G., Gazzano, M., Ripamonti, A. (1994) - Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes. Journal of Crystal Growth 137, p. 577—584.

Falini. G., Fermani, S., Gazzano, M., Ripamonti, A. (1998) - Structure and morphology of synthetic magnesium calcite. Journal of Material. Chemestry 8(4), p. 1061–1065.

Falutsu, M., Dobby, G.S., (1989) – Direct measurement of froth dropback and collection zone recovery in a laboratory column, Minerals Engineering 2, 377 – 386.

Farmer, V.C., (1974) - The Infrared Spectra of Minerals, Monograph 4 (London : Mineralogical Society)

Fernandez Bertos, M., Simons, S.J.R.; Hills, C.D., Carey, P.J.A. (2004) - Review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2. Journal of Hazard Mater 112, p. 193–205.

Filippov, L.O., Shokhin, V.N., Yenbaeva, L.I., Ignatkina, V.A., (1993) - Improvement of engineering data for flotation of scheelite using combination of sodium oleate and Exol-B, *Tsvetnye Metally*, 1, 60-64.

Filippov, L.O., (1996) – Flottation de fines particules et de précipités organométalliques en colonne : physico-chimie, modélisation, extrapolation. Thèse, INPL Nancy, 338 p.

Filippov, L.O., Joussemet, R., Houot, R., (2000a) - Bubble Spargers in column flotation : Adaptation to precipitate flotation, Minerals Engineering 13, 37-51.

Filippov L.O., (2000b) – Column flotation of low cassiterite contained slime's : Modelling and Scale-up using pilot plant data. "*Developments in Mineral Processing's"*, Elsevier, vol. 3, pp. A3-8 – A3-15.

Flippov, L.O., Samyguin, V.D., Ignatkina, V.A., (2002) - Reacting conditions of selective flotation and flocculation with low-polarity nonionic additives, *Tsvetnye metally* 1, 23-32.

Filippov, L.O., Filippova, I.V., (2003) – Regularities in precipitate flotation in a column, Proceedings of the XXII International Mineral Processing Congress, (Lorenzen L. et

Bradshaw D.J. Editors), Cape Town, South Africa, September 18 – October 3, SAIMM, p. 1072 – 1083.

Filippov, L.O., Filippova, I.V., (2006) - Synergistic effects in mix collector systems for non sulfide mineral flotation. *Proc. of XXIII Int. Min Proc. Congress*, Istanbul Turkey 3-8 September 2006, (Eds. Onal G. et al) pp. *631-634*

Filippov, L.O., Duverger, A., Filippova, I.V., Kasaini, H., Thiry, J., (2012) - Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: The role of non-ionic reagent on cationic flotation, Minerals Engineering 36-38, 314-323.

Filippov L.O., Severov V.V., Filippova I.V, (2013a) - Mechanism of starch adsorption on Fe-Mg-Al-bearing amphiboles, International Journal of Mineral Processing 123, 120-128.

Filippov L.O., Grandjean M., Filippova I.V., Pelletier M., (2013b). – Morphology of carbonates particles precipitated from saline waste solution : influence of magnesium. Journal of Physics Conf. Ser. 416 (1) 012011.

Filippova, I.V., Piriou, P., Filippov, L.O., Yvon, J., Grandjean, M., 2013 – Carbonation of residual brines from ammonia-soda process, Journal of Physics: Conference Series 416, 012014.

Finch, J.A., Dobby, G.S., (1990) – Column Flotation, Pergamon Press.

Finch, J.A. (1995) – Column Flotation: A Selected Review-Part IV: Novel Flotation Devices, Minerals Engineering 8, 587-602.

Flint, L.R., Howarth, W.J., (1971) – The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles, Chem. Eng. Sci. 26, 1155-1168.

Folk, R.L. (1974) – The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. Journal of Sedimentary Petrology 44, 40-53.

Forsberg (1997) – personal communication.

Gao, C., Dong, Y., Zhang, H, Zhang, J., (2007) - Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate, Journal of Cleaner Production 15, 1419-1425.

Gerdemann, S.J., Dahlin, D.C., O'Connor W.K., Penner L.R. (2003) - Carbone dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. Albany Research Center Office of Fossil Energy, US DOE 1450. Queen Ave SW Albany, OR, 97321.

Gomez, C.O., Uribe-Salas, A., Finch, J.A., Huls, B.J., (1995) – Axial gas holdup profiles in the collection zone of flotation columns, Miner. Metall. Process. 12, 16 – 23.

Gomez, C.O., Finch, J.A., (2007) – Gas dispersion measurements in flotation cells, Internation Journal of Mineral Processing 84, 51-58.

Goren, S.L., O'Neill, M.E., (1971) - On the hydrodynamic resistance to a particle of a dilute suspension when in the neighbourhood of a large obstacle, Chem. Eng. Sci. 26 , 325-338.

Grandjean, M., 2013 – Étude de la réactivité et de l'hydratation des particules obtenues par carbonatation de saumures alcalines, Thèse, Université de Lorraine.

Grau, R.A., Heiskanen, K., (2002) - Visual technique for measuring bubble size in flotation machines, Minerals Engineering 15, 507-513.

Hancer M., Celik M.S., Miller J.D., (2001) - The significance of interfacial water structure in soluble salt flotation systems, Journal of colloid and interface science 235, 150-161.

Hanna, H.S., Somasundaran, P., (1976) - Flotation of salt type minerals. In : Flotation - Gaudin Memorial Volume. M.C. Fuerstenau Ed., p.197-272

Harbort, G., De Bono, S., Carr, D., Lawson, V., (2003) – Jameson Cell fundamentals – a revised perspective, Minerals Engineering 16, 1091-1101.

Henry C.L., Craig V.S.J., (2010) - The link between ion specific bubble coalescence and Hofmeister effects is the partitioning of ions within the interface, Langmuir 26 (9), 6478-6483.

Huesemann, M.H. (2006) – Can advances in science and technology prevent global warming ? A Critical Review of Limitations and Challenges. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change 11, p. 539–577. Springer.

Huijgen, W.J.J. (2007) - Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. feasibility of enhanced natural weathering as a CO_2 emission reduction technology. Thesis, Energy Research Centre of The Netherlands.

Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J. (2003) - Carbon dioxide sequestration by mineral carboantion. ECN. ECN-C-03-016. www.ecn.nl.

Huijgen, W. J.J., Comans, Rob. N.J., Witkamp, G-J. (2007) - Cost evaluation of CO_2 sequestration by aqueous mineral carbonation. Energy Conversion and Management 48, p.1923–1935.

Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.J., Comans, R.N.J. (2006) - Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO_2 sequestration process. Chem. Eng. Sci. 61, p. 4242–4251.

Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.J., Comans, R.N.J. (2005) - Mineral CO_2 sequestration by steel slag carbonation. Environ. Sci. Technol. 39, p. 9676–9682.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2001) IPCC, 3rd assessment report Climate change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2005) IPCC, U.S. Climate Change Science Program WorkshopWashington, DC November 14, 2005.

Ityokumbul, M.T., (1992) – A mass transfer approach to flotation column design, Chemical Engineering Science 47, 3605-3612.

Jameson, G.J., (1988) – New concept in flotation column design, Miner. and Metall. Process 5, 44-47.

Jungwirth P., Tobias D.J., (2001) - Molecular Structure of Salt Solutions : A New View of the Interface with Implications for Heterogeneous Atmospheric Chemistry, Journal of Physical Chemistry B 105, 10468-10472.

Jungwirth P., Tobias D.J., (2006) - Specific ion effects at air/water interface, Chemical reviews 106, 1259-1281.

Kasikowski, T., Buczkowski, R., Lemanowska, E., (2004a) - Cleaner production in the ammonia–soda industry: an ecological and economic study, Journal of Environmental Management 73, 339-354.

Kasikowski, T., Buczkowski, R., Dejewska, B., Peszynska-Białczyk, K., Lemanowska, E., Iglinski, B., (2004b) - Utilization of distiller waste from ammonia-soda processing, Journal of Cleaner Production 12, 759-769.

Kasikowski, T., Buczkowski, R., Cichosz, M., Lemanowska, E., (2007) - Combined distiller waste utilisation and combustion gases desulphurisation method: The case study of soda-ash industry, Resources, Conservation and Recycling 51, 665-690.

Kasikowski, T., Buczkowski, R., Cichosz, M., (2008), Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products, Int. J. Production Economics 112, 971-984.

Koh, P.T.L., Schwarz, M.P., (2003) – CFD modelling of bubble – particle collision rates and efficiencies in a flotation cell, Minerals Engineering 16, 1055-1059.

Koh, P.T.L., Schwarz, M.P., (2006) – CFD modelling of bubble – particle attachments in flotation cells, Minerals Engineering 19, 619-626.

Kosnyrev, G.T., Desyatnik, V.N., Nosonova, E.N., (1990) - Changes in the $Ca(OH)_2$-$CaCl_2$-2 H_2O system during thermal dehydration, Zhurnal Prikladnoi Khimii 63 (1).

Koukouzas, N., Gemeni, V., Ziock, H.J., (2009) - Sequestration of CO_2 in magnesium silicates, in Western Macedonia, Greece. Int. J. Miner. Process. 93, p. 179–186.

Kracht, W., Finch, J.A., (2009) – Bubble break-up and the role of frother and salt, International Journal of Mineral Processing 92, 153-161.

Kralchevsky, P.A., Paunov, V.N., (1992) - Contribution of ionic correlations to excess free energy and disjoining pressure of thin liquid films 1. Electric double layer inside the film, Colloids and Surfaces 64, 245-264.

Lackner, K.S. (2003) - Climate change: A guide to CO2 sequestration, Science. (300), p. 1677-1678.

Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butts, D.P, Joyce, E.L., Sharps, D.H. (1995) – Carbone dioxide disposal in carbonate minerals. Energy Vol. 20. No. I I, p. 1153-l 170. Elsevier Science Ltd.

Laham, R.W. (1978) – A chemical model for calcite crystal growth and morphology control. Journal of Sedimentary Pertrology, Vol. 48, N°1, p. 337 – 344.

Langmuir, I., Blodgett, K., (1948) - Mathematical investigation of water droplet trajectories, J. Meteorol. 5, 175.

Laplante, A.R., Yianatos, J., Finch, J.A., (1988) – On the mixing characteristics of the collection zone in flotation columns, Proceedings of International Column Flotation Symposium, Phoenix, Arizona, January, Chap. 9, p 69 – 79.

Levenspiel, O., (1972) – Chemical reaction engineering, John Wiley & Sons Ed, New York.

Liu T.Y., Schwarz M.P., (2009) - CFD-based multiscale modelling of bubble-particle collision efficiency in a turbulent flotation cell, Chem. Eng. Sci. 64 (24), 5287-5301.

Manqiu, Xu, Finch, J.A., (1991) – Estimating vessel dispersion number in flotation columns, Column' 91 2, Sudbury, Canada, CIM (Agar G.E., Huls B.J., Hyma D.B. et Herbst J.A. Editors), p 437-454.

Marcelja S., (2006) - Selective coalescence of bubbles in simple electrolytes, Journal of physical chemistry 110, 13062-13067.

Masliyah, J.H., (1979) - Hindered settling in a multi-species particle system, Chem. Eng. Sci. 34, 1166-1168.

Matiolo, E., Testa, F., Yianatos, J., Rubio, J., (2011) - On the gas dispersion measurements in the collection zone of flotation columns, Internation Journal of Mineral Processing 99, 78-83.

Miller, J.D., Misra, M., (1984) - The hydrophobic character of semisoluble salt minerals with oleate as collector, Mintek 50, 259-267.

Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., (2008) – The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale, Deep-Sea Research Part I 55, 50-72.

Moulin, P., Roques, H., (2003) - Zeta potential measurement of calcium carbonate, Journal of Colloid and Interface Science 261, 115-125.

Nguyen-Van, A., Kmet, S., (1992) - Collision efficiency for fine mineral particles with single bubble in a countercurrent flow regime, Int. J. Min. Process. 35, 205-223.

O'Connor, C.T., Randall, E.V., Goodal, C.M., (1989) - Measurements of the effects of physical and chemical variables on bubble size, International Journal of Mineral Processing 28, 139-149.

Ogbonnaya, O., Christopher, N., (1997) - Oleate Flotation of a Nigerian Baryte : The Relation between Flotation Recovery and Adsorption Density at Varying Oleate Concentrations, pH, and Tempatures, Journal of Colloid and interface science 186, 225-233.

Pegram L.M., Record M.T., (2006) - Partitioning of atmospherically relevant ions between bulk water and the water/vapor interface. Proceedings National Academy Sciences USA 103, 14278-14281.

Pegram L.M., Record M.T., (2007) - Hofmeister salt effects on surface tension arise from partitioning of anions and cations between bulk water and the air-water interface. Journal of Physical Chemistry 111, 5411-5417.

Prigiobbe, V., Polettini, A., Baciocchi, R. (2009) - Gas–solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO_2 storage. Chemical Engineering Journal 148, p. 270–278.

Quinn, J.J., Kracht, W., Gomez, C.O., Gagnon, C., Finch, J.A., (2007) - Comparing the effect of salts and frother (MIBC) on gas dispersion and froth properties, Minerals Engineering 20, 1296-1302.

Ralston, J., Dukhin, S.S., (1999a) – The interaction between particles and bubbles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 151, 3-14.

Ralston, J., Dukhin, S.S., Mishchuk, N.A., (1999b) – Inertial hydrodynamic particle – bubble interaction in flotation, International Journal of Mineral Processing 56, 207-256.

Rapport final BRGM/RP-54781-FR, (2006) - Carbonatation minérale-Potentiel in et ex-situ, analyse bilantielle et expérimentations en laboratoire. 43 p.

Reddy, M.M., Wang, K.K. (1980) – Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. Journal of Crystal Growth 50, p.470 – 480.

Richardson, J.F., Zaki, W.N., (1954) - Sedimentation and fluidization : Part 1, Trans. Inst. Chem. Engrs. 32, 35-52.

Rodrigues, R.T., Rubio, J., (2003) - New basis for measuring the size distribution of bubbles, Minerals Engineering 16, 757-765.

Rorière, E. (2007) – Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle. Thesis. 250 p. Université de Nante (France).

Rubinstein, J.B., Melik-Gaikazyon, V.I., Matveenko, N.V., Leonov, S.B., (1986) - Foam separation and column flotation, Moscow: Nedra Publishers, p.93-290.

Rubinstein, J.B., (1993) – Column flotation: processes, design, and practices, Gordon and Breach, Longhorne, PA.

Saffman, P.G., Turner, T.S., (1956) – On the collision of drops in turbulent clouds, Journal of Fluid Mechanics 1 (1956), 16–30.

Samyguin, V.D., Filippov, L.O., Burtstein, M.Yu., (1985) – Dispersion Axial Models of Froth Flotation. Izvestiya Vuzov, Tsvetnaya Metallurgiya 3, 3-8.

Sastry, K.V.S., Fuerstenau, D.W., (1970) – Theoretical analysis of a countercurrent flotation column, Trans. AIME 247, 46-52.

Sastry, K.V.S., Lofftus, D.D., (1988) – Mathematical modelling and computer simulation of column flotation, In: Sastry, K.V.S. (Ed), Column Flotation' 88. SME, Littleton, CO, USA, p 57 – 68.

Schulze, H.J., (1989) - Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions, Min. Process. Extractive Metall. Rev. 5, 43-76.

Schütz, M.K., Lopes, N. Cenci, A., Ligabue, R., Dullius, J., Einloft, S., Ketzer, J.M. (2011) **-** Effect of time on the carbonation reaction of saline aquifers with controlled pH. Energy Procedia. Vol. 4, p. 4546-4551.

Schwarz, S., Alexander, D., (2006) - Gas dispersion measurements in industrial flotation cells, Minerals Engineering 19, 554-560.

Shah, Y.T., Kelkar, B.G., Deckwer, W.D., (1982) - Design parameters estimation for bubble column reactors, Aich E. Journal 28 (3), 353-379.

Shekhirev, D.V., Filippov, L.O., Samyguin, V.D., (1993) - Mathematical Modelling the Process of Separation of the Raw Materials in the Column Flotation Machine. *Proceedings* XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, Australia, Aus IMM 5, 1357-1362.

Sipilä, J., Teir, S., Zevenhoven, R. (2008) - Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review update 2005–2007. Abo Akademi University, Faculty of Technology, Heat Engineering Laboratory.

Sis, H., Chander, S., (2003a) – Reagents used in flotation of phosphates ores: a critical review, Minerals Engineering 16, 577-585.

Sis, H., Chander, S., (2003b) – Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants, Minerals Engineering 16, 587-595.

Smani M.S., Cases J.M., Blazy P., Beneficiation of Sedimentary Moroccan Phosphates Ores – Part 1: Electrochemical Properties of Some Minerals of the Apatite Group; Part 2:

Electrochmical Phenomena at the Calcite / Aqueous Solutions Interface, Trans. SME/AIME, Vol. 258, N° 2, (1975), 168-176

Soong, Y., Fauth, D.L., Howard B.H., Jones, J.R., Harrison, D.K., Goodman, A.L., Gray, M.L., Frommell, E.A. (2006) - CO_2 sequestration with brine solution and fly ashes. Energy Conversion and Management vol. 47, p. 1676–1685.

Sposito, G., The Surface Chemistry of Soils, Oxford University Press (1984).

Steinhauser, G., (2008) - Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments, Journal of Cleaner Production 16, 833,841.

Stolaroff, J.K., Lowry, G.V., Keith, D.W. (2005) - Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. Energy Conversion and Management vol. 46, p. 687–699.

Sutherland, K.L., (1948) – Physical chemistry of flotation XI. Kinetics of flotation process, J. Phys. Chem. 52, 394-425.

Tavera, F.J., Gomez, C.O., Finch, J.A, (1996) – Novel gas hold-up probe and application in flotation columns, Trans. Instn. Min. Met. 105, 99-104.

Tavera, F.J., Gomez, C.O., Finch, J.A, (1998a) – Estimation of gas holdup in froths by electrical conductivity : application of the standard addition method, Minerals Engineering 11, 941-947.

Tavera, F.J., Gomez, C.O., Finch, J.A, (1998b) – Conductivity flow cells for measurements on dispersions, Canadian Metallurgical Quarterly 37, 19-25.

Tavera, F.J., Escudero, R., Finch, J.A., (2001) – Gas holdup in flotation columns : laboratory measurements, International Journal of Mineral Processing 61, 23-40.

Thiery, M. (2005) - Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux sédimentaires. Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. Thesis, 347 p. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).

Tucker, J.P., Deglon, D.A., Franzidis, J.P., Harris, M.C., O'Connor, C.T.O., (1994) - An evaluation of a direct method of bubble size distribution measurement in a laboratory batch flotation cell, Minerals Engineering 7, 667-680.

Trypuc, M., Bia1owicz, K., (2011) - $CaCO_3$ production using liquid waste from Solvay method, Journal of Cleaner Production 19, 751-756.

Uliasz-Bochenczyk, A., Mokrzycki, E., Mazurkiewicz, M., Piotrowski, Z., (2006) - Utilization of carbone dioxide in fly ash and water. Chemical Engineering Research and Design, 84 (A9), p. 843–846.

Vinett, L., Contreras, F., Yianatos, J., (2012) - Gas dispersion pattern in mechanical flotation cells, Minerals Engineering 26, 80-85.

Wallis, G.B., (1974) - The Terminal Speed of Single Drops or Bubbles in an Infinite Medium, Int. J. Multiphase Flow 1, 491-511.

Wasylenki, L.E., Dove, P.M., De Yoreo, J.J. (2005) - Effects of temperature and transport conditions on calcite growth in the presence of Mg^{2+} : Implications for paleothermometry. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69, N°. 17, p. 4227 - 4236.

Weber, M.E., Paddock, D., (1983) - Interceptional and gravitational collision efficiencies for single collectors at intermediate Reynolds numbers, J. Colloid Interface Sci. 94 (2), 328-335.

Weissenborn P.K., Pugh R.J., (1996) - Surface tension of aqueous solutions of electrolytes : relationship with hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence, Journal of Colloid and interface science 184, 550-563.

Yianatos, J.B., Finch, J.A., Laplante A.R., Apparent hindered settling in a gas-liquid-solid coutercurrent column, International Journal of Mineral Processing 18, 155 – 165.

Yianatos, J.B., (1990) – Flottation en colonne: état actuel de la technologie, Mines et Carrières, Les Techniques 213, 31 – 40.

Yianatos, J.B., Bergh, L.G., Cortés, G.A., (1998) – Froth zone modelling of an industrial flotation column, Minerals Engineering 11, 423-435.

Yoon, R.H., Luttrell, G.H., (1989) - The effect of bubble size on fine particle flotation, Min. Process. Extractive Metall. Rev. 5, 101-122.

Zhang, Y., Dawe, R.A.. (2000) - Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology. Chemical Geology 163, p.129–138.

Zheng, X., Smith, R.W., (1997) - Dolomite depressants in the flotation of apatite and collophane from dolomite, Minerals Engineering 10 (5), 537 - 545.

Zhu, L., Zhao, Q., Zheng, X., Xie, Y. (2006) - Formation of star-shaped calcite crystals with Mg^{2+} inorganic mineralizer without organic template. Journal of Solid State Chemistry 179, p. 1247–1252.

RESUME

Le procédé Solvay génère d'énormes quantités de saumures résiduaires au pH alcalin contenant portlandite, brucite et silicates de calcium hydratés. La carbonatation conduit à un abaissement du pH, ce qui favorise la formation de deux phases majoritaires : la calcite et le gypse. L'objectif de la thèse est de valoriser les saumures résiduaires carbonatées par séparation des phases en colonne de flottation.

L'étude de la carbonatation en réacteur batch, puis en colonne de carbonatation pilote montre qu'il est préférable de ne pas carbonater les saumures résiduaires jusqu'à l'équilibre thermodynamique. En effet, la mise en solution de métaux lourds intervient à partir d'un pH de l'ordre de 7,5, ce qui limiterait les rejets des saumures dans l'environnement. En outre, une carbonatation brusque et incomplète est souhaitable pour une meilleure séparation des phases par flottation.

Les essais de flottation réalisés sur une colonne de 7,6 cm de diamètre et de 3 m de haut ont montré une faisabilité de la séparation des deux minéraux calciques avec l'oléate de sodium comme collecteur malgré une abondante littérature incitant à la prudence. La différence entre la taille des particules de carbonates et celle des particules de sulfates et leurs hydratations de surfaces, ainsi qu'une force ionique élevée du milieu permettent une bonne séparation des phases. Une étude des saumures synthétiques permet de mettre en évidence le rôle des cations métalliques (nature, rayon, charge…) sur la coalescence des bulles dans les conditions dynamiques et dans un milieu à forte force ionique.

Une étude des paramètre de fonctionnement effectué sur une colonne de 30,5 cm de diamètre et de 10 m de haut ont permis la modélisation du procédé de flottation en colonne dans le but de proposer une procédure de dimensionnement du procédé industriel. La confrontation des résultats de simulation aux résultats réels permet la détermination des intensités des microprocessus de flottation (attachement/détachement), et conduit à la proposition d'une installation industrielle avec deux colonnes de flottation en série.

Mots clés :

Procédé Solvay – Saumures – Carbonatation – Flottation en colonne – Modélisation – Bulles – Coalescence.

ABSTRACT

Solvay process generates huge amounts of waste brines at alkaline pH containing portlandite, brucite and calcium silicate hydrates. Carbonation leads to lowering of pH which favors

formation of two predominant phases: calcite and gypsum. The aim of this thesis is to develop carbonated waste brines valorization by phase separation in flotation column

Study of carbonation in a batch reactor and in a carbonation pilot column shows it is preferable not to carbonate waste brines until thermodynamic equilibrium. Indeed dissolution of heavy metals occurs from a pH of about 7.5 thereby limiting discharge of brines in the environment. In addition, a sudden and incomplete carbonation is appropriate for phase separation by flotation.

Flotation tests carried out in a 7.6 cm diameter and 3 m high column showed feasibility of the separation of the two calcium minerals using sodium oleate as a collector despite abundant literature for caution. The differences between the particle size of carbonates and sulfates and their surface hydration, as well as the high ionic strength of the medium allow an efficient separation of phases. Study of synthetic brines highlights the role of metal cations (nature, radius, charge…) on bubble coalescence in dynamic conditions in an environment with high ionic strength.

Study of operation parameter performed on a 30.5 cm diameter and 10 m high column enabled the modeling of the column flotation process in order to provide a scale-up procedure of industrial process. Comparison of simulation results with actual results allows the determination of intensities of flotation subprocesses (attachment/detachment), and led to the proposal of an industrial plant with two flotation columns in series.

Keywords :

Solvay process – Brines – Carbonation – Column flottation – Modeling – Bubble Coalescence