

# PROGRES REALISES DANS LA CLARIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES ET LE SECHAGE MECANIQUE DES BOUES PAR L'EMPLOI DE POLYMERES ORGANIQUES DE SYNTHESE

J. C. BOEGLIN

*Institut de Recherches Hydrologiques de Nancy, France*

## ABSTRACT

A fundamental requirement, common to all waste water treatment processes, consists of solid-liquid separation. This serves a double purpose: (a) elimination of suspended matter from the waste water in order to purify the water before disposal (clarification phase) or to permit later re-use in the plant by recycling; (b) maximum concentration of the solids (thickening phase) in the form of slurries or sludges, which then undergo a mechanical dehydration treatment producing a solid sediment, compressible into pellets containing a minimum of moisture, thus permitting economic incineration or removal with a minimum of cost and handling problems.

Synthetic flocculants that have recently appeared on the international market constitute one of the greatest contributions to the struggle against pollution by greatly improving purification and treatment methods that include solid-liquid separation.

These polymer products for conditioning cannot be used in a validly rational way without an exact knowledge of the mechanism of their action based on experimentation and adapted technology. A certain number of examples of practical applications are examined here to illustrate the considerable repercussions of flocculants in the different phases of purifying and treatment processes for waste water and sludges.

---

## AVANT-PROPOS—GENERALITES

L'évolution spectaculaire que connaît l'environnement urbain, et le développement en flèche de l'industrie depuis la fin de la dernière guerre, posent en France et dans le monde en général le problème de l'eau.

En effet, ces conditions nouvelles ont créé non seulement des besoins accrus en eau d'alimentation et en eau industrielle, mais aussi—rançon du progrès—ont engendré des sources de pollution plus grandes, à l'origine du *préoccupant et délicat problème de l'équilibre des ressources et des besoins en quantité et en qualité.*

Pour éviter que cette situation alarmante s'aggrave d'année en année, contribuant à réduire de plus en plus les ressources et les disponibilités en eau de qualité, les pouvoirs publics ont été contraints à prendre des mesures,

afin d'assurer d'une façon rationnelle la gestion et la protection des ressources aquifères de notre pays, qui s'avèrent être de plus en plus polluées.

La lutte contre la pollution des eaux a été engagée en France selon les idées de base de la loi-cadre du 16 décembre 1964 qui, en réglementant de plus en plus sévèrement la qualité des rejets, incite les pollueurs (collectivités publiques et industries) à procéder au traitement de leurs eaux résiduaires avant évacuation dans le milieu récepteur.

Une condition fondamentale, commune à tous les procédés d'épuration des eaux polluées se partageant la faveur des ingénieurs sanitaires, consiste en la séparation des phases solide-liquide. Cela répond à un double objectif: —éliminer de l'eau résiduaire les matières solides en suspension, afin de permettre sa clarification avant le rejet, ou son réemploi ultérieur dans l'usine par recyclage,

— extraire des solides concentrés, ou schlamms, le liquide interstitiel, par l'intermédiaire d'un système d'égouttage, de façon à rendre possibles le séchage et la déshydratation des boues, et par suite, leur récupération ou leur évacuation avec le minimum de problèmes de manutention.

Il est bien évident que ces procédés physiques et mécaniques, dont le but est de séparer de l'eau les matières polluantes qui s'y trouvent en suspension, ne peuvent résoudre tous les problèmes de nocivité et de toxicité des rejets industriels, car la pollution peut avoir un caractère organique prédominant, qui ne peut être éliminé que par voie biologique.

On est cependant obligé de convenir que même dans l'épuration biologique, la décantation représente une phase essentielle, car elle permet, en éliminant la plus grande partie des matières en suspension, de réduire d'environ 30 pour cent la charge polluante que devra traiter par oxydation l'installation biologique proprement dite.

Dans le cadre de cette causerie, nous nous efforcerons de montrer les *voies nouvelles* qui sont ouvertes aux *traitements physicochimiques*, depuis l'apparition récente, sur le marché international, de nouveaux adjuvants de coagulation de grande efficacité: les polyélectrolytes, susceptibles d'améliorer dans de fortes proportions tous les systèmes de purification et de traitement impliquant une séparation solide-liquide.

## EMPLOI DES POLYELECTROLYTES DANS LE TRAITEMENT PHYSICOCHIMIQUE DES EAUX RESIDUAIRES

### I. Caractéristiques générales

#### I. 1. *Analyse des divers facteurs contribuant à la stabilité colloïdale des suspensions aqueuses. Notions de coagulation et floculation*

La plupart des eaux polluées, quelle que soit leur origine (eaux usées domestiques et industrielles), renferment en suspension des matières solides dont la nature, les dimensions et la densité sont très diverses.

Si la séparation des particules solides de grande taille et de forte densité s'effectue sans difficulté, l'élimination, par contre, des matières finement dispersées et des colloïdes à l'origine de la turbidité et de la coloration des eaux, ne peut être obtenue, en un temps suffisamment court, par simple décantation.

En effet, dans le cas de systèmes colloïdaux, l'état de la phase dispersée est tel que les colloïdes, possédant un rapport surface-volume extrêmement élevé, ont un comportement déterminé, dans une grande mesure, par la nature de leurs propriétés de surface, ce qui explique qu'ils peuvent rester longtemps en suspension, décanter très lentement, ou ne pas sédimenter du tout.

Pour augmenter les performances de sédimentation des particules extrêmes, et réaliser des systèmes de décantation avec un investissement économiquement supportable, on devra nécessairement, conformément à la formule de Stokes

$$v = (1/18)g(\rho_s - \rho_l)d^2(1/\nu)$$

où  $v$  est la vitesse de chute des particules en ( $\text{cm s}^{-1}$ ), pour  $\rho_s$  et  $\rho_l$  dénotant la densité des particules solides et du liquide en ( $\text{g cm}^{-3}$ ), et  $\nu$  est la viscosité du liquide (centipoise),  $d$  le diamètre des particules (cm), et  $g$ , l'accélération due à la pesanteur ( $\text{cm s}^{-2}$ ):

- soit abaisser la densité et la viscosité du liquide interstitiel,
- soit augmenter la granulométrie et la densité des colloïdes.

Les réductions de viscosité et de densité sont techniquement possibles par une élévation de température du milieu aqueux, mais l'application industrielle de ces mesures est exclue en raison des dépenses trop élevées qui y sont liées.

Il reste donc, comme autre solution la plus efficace, en raison des impératifs imposés, l'augmentation de la granulométrie des matières solides, ce qui implique évidemment la rupture de l'état colloïdal de la suspension aqueuse, par l'intermédiaire d'un traitement de coagulation ou de floculation, dont l'objectif est de provoquer l'agglomération mutuelle des particules extrêmes contiguës.

Pour mieux saisir l'ensemble des processus intervenant dans la floculation, il nous paraît essentiel de rappeler brièvement que les particules d'un système colloïdal sont soumises à deux groupes de forces opposées, produisant les unes la déstabilisation ou floculation, et les autres, la stabilisation ou dispersion.

Les facteurs qui contribuent à la déstabilisation sont: le mouvement brownien, et les forces interparticulaires à courte portée ou forces de London-van der Waals, dont l'importance augmente avec la taille et la concentration en particules solides de la suspension aqueuse.

Les paramètres provoquant la stabilisation ont *trois origines distinctes*, et se manifestent avec plus ou moins de force suivant le système colloïdal considéré.

— Les *interactions de nature électrostatique* entre colloïdes contigus, dues à l'existence d'une charge électrique, le plus souvent négative, à la surface des particules en suspension, constituent un *facteur prédominant*, qui intervient essentiellement dans le cas de systèmes colloïdaux hydrophobes constitués de particules minérales.

Les nombreuses études de la distribution ionique, au voisinage de la matière solide en suspension dans l'eau<sup>1,2</sup>, ont abouti au concept de la 'double couche ionique', qui a permis d'exprimer, en pratique, l'importance des forces répulsives par la mesure du potentiel électrocinétique de

Freundlich ou potentiel zêta, qui caractérise la charge électrique superficielle des particules<sup>3, 4</sup>.

—La solvation de la surface des colloïdes et l'action de certaines molécules tensio-actives venant s'adsorber préférentiellement sur les particules, constituent des facteurs de dispersion supplémentaires, à la base de la grande stabilité des systèmes organo-colloïdaux de nature hydrophile. Ils contribuent en effet à former un obstacle stérique à l'approche étroite des particules contiguës, réduisant ainsi à néant l'action effective des forces de cohésion du type London-van der Waals.

*L'analyse de ces divers paramètres tend donc à démontrer que la floculation et la coagulation (termes employés souvent l'un pour l'autre) sont des processus complexes, que l'on peut décomposer en deux réactions indépendantes:*

- (a)—un mécanisme permettant le rapprochement des particules adjacentes, à une distance telle que des interactions notables puissent s'établir entre elles; il fait intervenir deux modes de transport: la diffusion brownienne, et le gradient de vitesse s'exerçant au sein du liquide sous l'effet de l'agitation de la suspension,
- (b)—un mécanisme d'adhésion entre particules adjacentes transportées au voisinage les unes des autres. Il est bien entendu que la probabilité d'adhésion sera fonction des interactions s'exerçant entre les particules, à savoir, d'une part les forces répulsives à courte portée (hydratation, caractère protecteur) et de nature électrostatique et, d'autre part, les forces de cohésion ou d'attraction type London-van der Waals.

L'agglomération mutuelle des particules sera provoquée en agissant sur ces divers facteurs, moyennant l'adjonction de réactifs chimiques dans le milieu réactionnel.

Ces derniers auront la possibilité:

- soit de diminuer fortement les facteurs de stabilisation, et essentiellement les forces répulsives, la décharge des surfaces des particules s'effectuant alors selon le procédé dit de 'coagulation',
- soit d'augmenter les facteurs d'attraction, en constituant des 'ponts' entre colloïdes par la mise en oeuvre d'un processus d'adsorption, puis de réticulation. Ce sont précisément les phénomènes conduisant à l'union des particules élémentaires, sous la forme d'un réseau tridimensionnel à structure fibreuse, qui sont désignés sous le terme de 'floculation'.

## I. 2. Evolution dans l'utilisation des réactifs de conditionnement—Les polyélectrolytes

L'épuration physicochimique des eaux polluées, dans le but d'améliorer le processus de clarification, est appliquée depuis fort longtemps.

Les travaux déjà anciens de Schulze-Hardy (1904) ont montré que la rupture de la stabilité colloïdale pouvait être obtenue moyennant l'adjonction, à des sols hydrophobes, d'électrolytes minéraux, dont l'efficacité coagulante est liée à la valence du cation du sel, ce qui explique que l'on utilise surtout des sels de fer et d'aluminium<sup>5</sup>.

A ces réactifs chimiques sont venus s'ajouter, par la suite, des composés organiques naturels, comme les produits amylicés, gommés, dextrines,

alginates, qui avaient trouvé des applications dans le conditionnement de nombreuses eaux industrielles.

Depuis quelques années, ces derniers sont remplacés presque totalement par une nouvelle catégorie de floculants, émanant surtout des Etats-Unis et d'Allemagne. Il s'agit de produits organiques de synthèse, à savoir de macromolécules artificielles nommées polyélectrolytes, qui, comparés aux floculants dérivés de produits végétaux, présentent une plus grande pureté, une meilleure spécificité réactionnelle et, à poids égal, une efficacité nettement supérieure.

Devant l'acuité grandissante du problème de la pollution des eaux, leur utilisation n'a cessé d'augmenter dans toutes les techniques de l'eau, et on peut penser que malgré leur coût encore élevé (10 à 15 F le kg de produit sec), ils devraient supplanter, à plus ou moins brève échéance, les électrolytes minéraux classiques de coagulation, sur lesquels ils ont de nombreux avantages :

- efficacité, réactivité et rendement exceptionnellement élevés pour l'utilisation de très faibles quantités,
- facilité de mise en oeuvre, contrôle aisé du dosage,
- obtention d'un volume de boue réduit, par suite de l'absence de sels insolubles apportés au processus,
- aucune modification dans les propriétés physicochimiques du liquide interstitiel, d'où la possibilité d'une réutilisation ultérieure de l'eau séparée (recyclage), sans avoir à craindre des problèmes de corrosion.

### I. 3. Structure, propriétés physiques, composition chimique des polyélectrolytes

Les polyélectrolytes, commercialisés par de nombreuses firmes sous les noms les plus divers (voir *Tableau 1* ci-après), se présentent, à l'état sec, sous forme de poudres et de granulés, ou sous forme de liquides plus ou moins concentrés.

*Tableau 1.*

Fournisseur	Nom du produit
Bayer (Allemagne)	Praestol
BASF (Allemagne)	Sedipur
Dow Chemical (USA)	Separan—Purifloc
American Cyanamid (USA)	Superfloc
Rohm & Haas (USA)	Primaefloc
Allied Colloids (Angleterre)	Magnaefloc—Zetag
Nobel-Hoechst (Allemagne)	Nobelfloc—Prosedim
Hercules Inc. (USA)	Hercofloc—Reten
Nalco Chemical Co. (USA)	Nalcolyte

Leur dissolution dans l'eau, sans formation de grumeaux, est assez délicate, si l'on ne prend pas les dispositions qui s'imposent : assurer une bonne dispersion dans la phase liquide.

Du point de vue chimique, ils diffèrent par la nature de leur monomère de base, par leur poids moléculaire et par le caractère ionique de leurs groupements actifs en solution aqueuse, ce qui a permis de les classer en trois catégories :

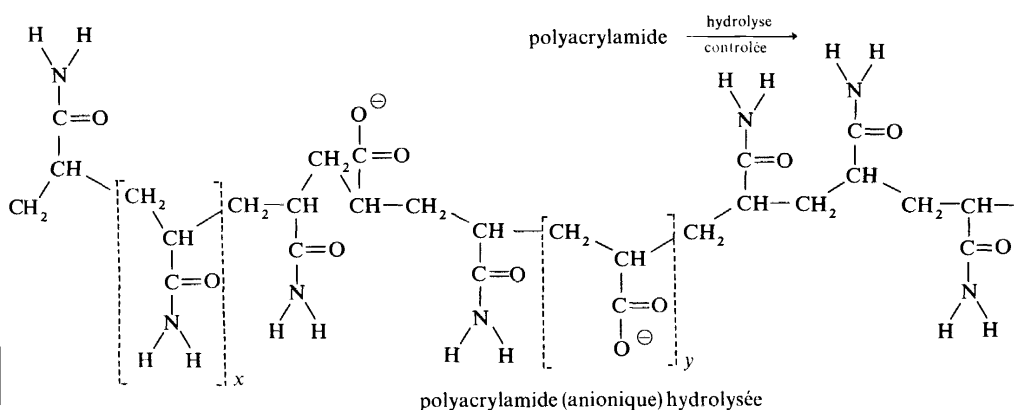


## CLARIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES

**Les polymères anioniques**—Ce sont des réactifs macromoléculaires (masse molaire 5 à 10 millions), qui comportent sur leurs chaînes des groupements ionisés, carboxyliques ou sulfoniques, chargés négativement, par dissociation en solution aqueuse.

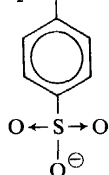
Parmi les plus répandus notons :

- les copolymères acrylate-acrylamide,
- les polyacrylamides partiellement hydrolysées par un caustique (la réaction d'hydrolyse peut être contrôlée de façon précise pour transformer, à volonté, entre 0 et 45 pour cent des groupements acrylamides en sites carboxyliques chargés négativement),
- les acides polyacryliques et polyvinylsulfoniques.

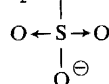


radical sulfonique

polystyrènesulfonate  $\left( \text{---CH}_2\text{---CH---} \right)$



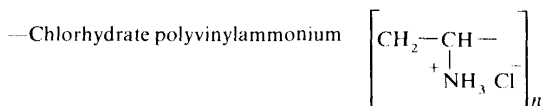
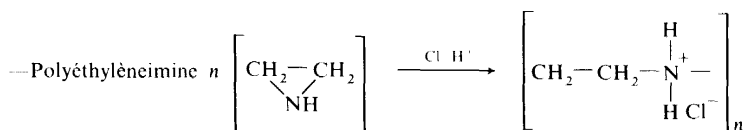
polyvinylsulfonate  $\left( \text{---CH}_2\text{=CH---} \right)$



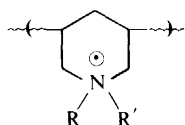
**Les polyélectrolytes cationiques**—Ce sont des produits polymériques de masse molaire moindre (250 000 à un million), préparés à partir de structures de base de sels sulfonium ou phosphonium, ou à partir d'une base ammonium, qui peut être sous forme d'amine ou de sel quaternaire.

Les plus couramment utilisés sont :

- les polyéthylèneimines,
- le chlorure de poly-(diallyl ammonium),
- le chlorhydrate de polyvinylammonium.

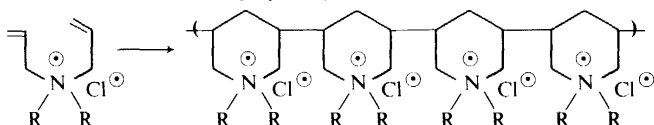


hétérocycle à ammonium quaternaire

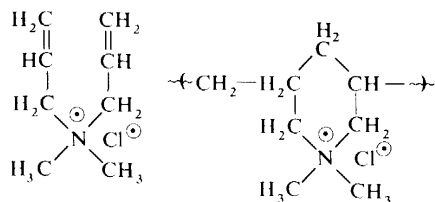


1,6-diène cyclopolymère

chlorure de poly(diallyl ammonium)



chlorure de poly(N,N-diméthyl-3,5-méthylène) piperidinium



#### I. 4. Mécanisme d'action des polyélectrolytes

Les réactifs polymériques, selon leur composition chimique et le caractère ionique de leurs groupements actifs, font intervenir dans la floculation deux mécanismes très différents:

*Floculation par neutralisation de charge*—*Annulation du potentiel zêta*<sup>6,7</sup>—  
Les polyélectrolytes cationiques, par l'intermédiaire de leurs groupements ammoniums quaternaires, provoquent la décharge électrique des colloïdes, en venant s'adsorber à l'interface solide/liquide, selon une réaction irréversible très voisine de celle mise en jeu dans la 'coagulation' par les électrolytes minéraux.

L'agglomération des particules adjacentes contiguës interviendra lorsque, pour des adjonctions croissantes de polymères cationiques, on annule le potentiel zêta des colloïdes, réunis alors par une agitation modérée du milieu réactionnel.

Il conviendra d'ajuster rigoureusement le dosage, un excès de réactif étant préjudiciable, dans la mesure où l'adsorption physique des macromolécules, à la surface des particules, inverse leur charge, entraînant par suite une nouvelle dispersion.

*Floculation par adsorption physicochimique des polymères*—*Phénomène de réticulation*<sup>7-11</sup>—Les polymères anioniques et non ioniques, additifs électro-négatifs ou non chargés, ne peuvent occasionner la floculation par simple



neutralisation. Leur mode d'action ne peut s'expliquer qu'en faisant intervenir un processus d'adsorption d'une fraction de la chaîne polymérique sur un emplacement déterminé de la surface des particules, conformément, en première approximation, à une loi du type isotherme de Langmuir.

L'adsorption, qui s'effectue probablement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre un groupement actif de la chaîne macromoléculaire (en l'occurrence un radical amide  $-\text{CONH}_2$ ) et un site électronégatif à la surface des particules, ne représente cependant qu'un premier stade nécessaire du processus de floculation.

Elle doit être suivie d'une phase d'agglomération consistant, par l'intermédiaire de la formation de 'ponts' ou liaisons interparticulaires entre colloïdes, en la création d'un réseau tridimensionnel ou 'floc'.

Cette seconde phase sera grandement favorisée par la taille (masse moléculaire du réactif) et une configuration linéaire des macromolécules, dans la mesure où un étalement maximum de la chaîne polymérique permettra son adsorption sur plusieurs particules contiguës rassemblées ainsi par pontage (voir schéma ci-dessous).

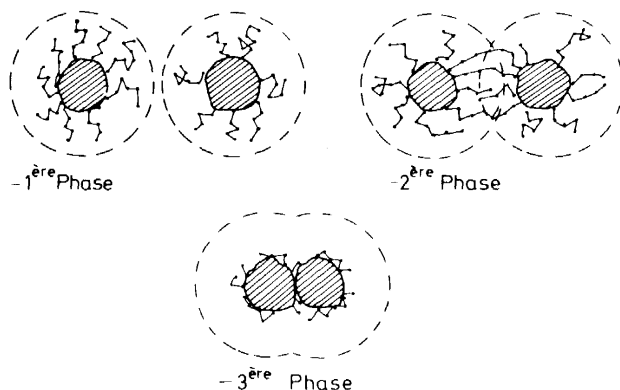


Schéma 1. 1<sup>ère</sup> phase: adsorption; 2<sup>ème</sup> phase: réticulation; 3<sup>ème</sup> phase: floculation.

Cette description assez schématique, décomposant la floculation en deux phases intimement liées, dépendant l'une de l'autre, permet d'expliquer dans une certaine mesure l'activité floculante supérieure à celle des polyacrylamides de même masse molaire, que manifestent certains polymères anioniques dont le degré d'ionicité est bien défini.

Tout repose, en fait, sur l'intervention d'une *double fonctionnalité moléculaire*: le rôle des groupements amides consiste à assurer l'adsorption d'une fraction de la chaîne à l'interface solide/liquide, et celui des groupes ionisés, à provoquer le déploiement de la macromolécule au sein du liquide, par suite de la répulsion des charges de même nom des groupes dissociés.

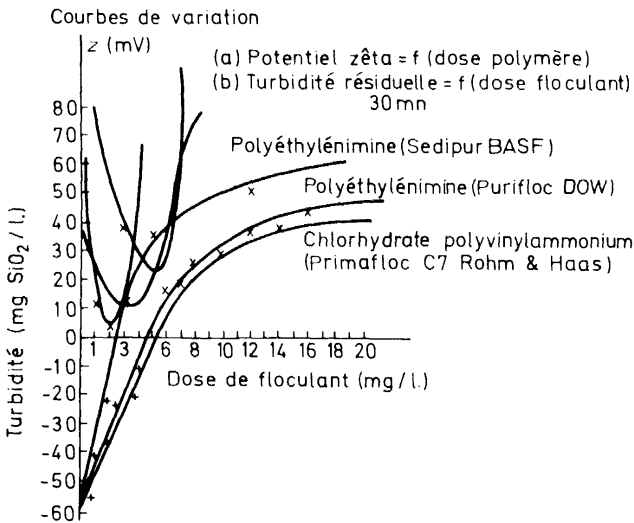
La concordance des propriétés rhéologiques des solutions polymériques et des tests de sédimentation a permis de prouver que le meilleur floculant était un anionique possédant un degré d'ionicité de 30 pour cent (la macromolécule comporte un groupement ionisé pour trois groupements électriquement neutres), qui empêche l'enroulement intramolécule qui survient surtout dans le cas des polyacrylamides de même masse molaire.

Le PH et la salinité du milieu réactionnel peuvent également jouer un rôle. En général, l'efficacité floculante des polymères anioniques se manifeste surtout en milieu basique, au contraire des polyélectrolytes cationiques, actifs en milieu acide, tandis que les polymères non ionogènes possèdent une efficacité indépendante du pH.

I. 5. *Etude expérimentale de la floculation—Choix et dosage des réactifs de conditionnement—Méthodes d'évaluation de l'efficacité floculante*

L'exécution d'un certain nombre d'essais de laboratoire s'avère indispensable pour procéder au choix du conditionnement à appliquer, et fixer correctement le dosage des réactifs nécessaires au traitement.

Lorsqu'on procède à la floculation de systèmes colloïdaux de nature hydrophobe par les polyélectrolytes cationiques, on peut utiliser avec succès une *technique d'électrophorèse* (emploi du 'zetameter'), qui permet de suivre l'évolution progressive du potentiel zêta des particules en fonction du dosage croissant en réactifs introduits dans le milieu réactionnel. La coagulation se produisant théoriquement lorsqu'on atteint le point iso-électrique des colloïdes, on peut procéder ainsi très aisément au choix du floculant et définir rigoureusement le dosage à appliquer. A titre d'exemple, le graphique ci-dessous montre les courbes de variation du potentiel zêta et de la turbidité résiduelle du liquide surnageant en fonction du dosage appliqué de différents polymères cationiques, dans le cas de suspensions de quartz.



Graphique no 1. Courbes de variation: (a) Potentiel zêta = f (des polymères); (b) turbidité résiduelle - f (dose floculant) 30 mn.

Cette méthode électrophorétique ne permet cependant pas d'apprécier l'efficacité floculante des polymères anioniques et non ioniques, pour lesquels on aura recours aux essais traditionnels type 'Jar-test', consistant

à introduire, dans des flocculateurs, divers types de réactifs en quantité variable, et à juger la qualité de la floculation selon certains critères assez subjectifs, tels que: les dimensions du floc, l'aspect du surnageant, le taux de boue, etc.

Ces essais d'orientation peuvent être complétés, dans la mesure où évidemment la charge en matières en suspension de l'eau à traiter est suffisante, par des tests de sédimentation freinée par la concentration progressive du sédiment (effet analysé par Kynch), que l'on effectue dans des éprouvettes graduées ou des tubes de verre de 1,2 m de hauteur pour une section<sup>12</sup> de 50 cm<sup>2</sup>.

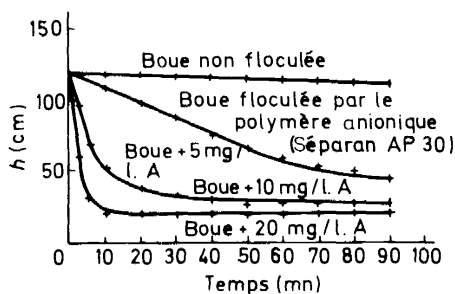
Il suffit pour cela d'établir des courbes de sédimentation,  $h = f(t)$ , pour des suspensions flocculées par les polymères à des doses croissantes, en enregistrant la limite de séparation des phases solide-liquide en fonction du temps. L'amélioration des performances de décantation, obtenue par le conditionnement, peut alors être traduite numériquement par la valeur absolue du coefficient  $K$ , c'est-à-dire du rapport des vitesses initiales de sédimentation (pente des parties rectilignes des courbes) des boues flocculées et brutes.

On pourra en outre exprimer les résultats expérimentaux, dans le cadre de la théorie de Kynch, en traçant les courbes de variation de la vitesse de sédimentation en fonction de la concentration locale en particules,  $v = f(c)$  qui, transcrites sur papier logarithmique, sont assimilées, dans bien des cas, à des droites parallèles, ce qui nous a permis d'explicitier la relation correspondant à l'hypothèse de Kynch, par une loi de la forme

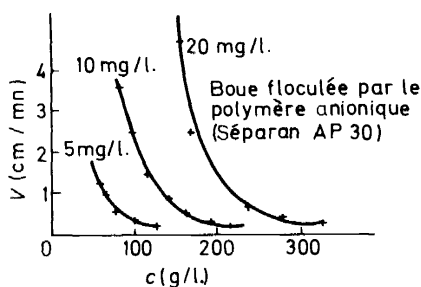
$$v = kc^m$$

où  $m$  est pratiquement constant ( $m \approx -3$ ), et où  $k$  dépend du degré de floculation, c'est-à-dire représente un facteur quantitatif de l'efficacité des divers produits flocculants.

Les courbes des graphiques ci-dessous sont relatives à des essais effectués sur des suspensions argileuses.



Graphique no 2.



Graphique no 3.

## II. Exemples pratiques d'utilisation des floculants polymériques

Il nous a paru intéressant de rassembler ci-dessous, à titre d'information, quelques exemples d'utilisation des polyélectrolytes dans le domaine du traitement des eaux usées industrielles ou municipales, qui constitue un champ d'action idéal pour l'application de ces produits.

Ces réalisations industrielles, que l'on peut considérer comme l'aboutissement d'études préalables de laboratoire et en station pilote effectuées par l'IRH, ne représentent en aucun cas d'ailleurs des performances maxima obtenues avec ce type de réactifs.

### II. 1. Industrie sidérurgique et métallurgique

Toutes les eaux résiduaires provenant de la fabrication contiennent des matières en suspension; cependant, il semble que les eaux de lavage de gaz soient celles qui nécessitent le plus spécialement une floculation. Un exemple précis nous est fourni par le traitement des *eaux résiduaires résultant du dépoussiérage, par voie humide, des fumées de four Kaldo de la Société Lorraine de Laminage Continu à Florange*.

D'après les résultats d'exploitation de cette Société, chaque coulée d'acier, d'une durée d'environ une heure, demande l'emploi de  $560 \text{ m}^3$  d'eau, qui se retrouvent sous forme d'eaux résiduaires contenant en moyenne 7 à 10 g/l. de matières en suspension, à base d'oxyde de fer de faible granulométrie (80 pour cent inférieurs à  $35 \mu$ , 20 pour cent inférieurs à  $10 \mu$ ). Conformément à la législation en vigueur, ces eaux ne pourront pas être rejetées sans un traitement préalable, qui consistait initialement en une simple décantation avec des temps de rétention de quatre heures environ.

Le rendement d'épuration s'est cependant avéré nettement insuffisant, puisque l'eau traitée titrait toujours 2 à 3 g/l. de matières en suspension.

L'utilisation d'un conditionnement aux polyélectrolytes anioniques (type Sédipur TF<sub>5</sub>, Nalcolyte 273, etc. . .) s'est révélée extrêmement efficace: de faibles dosages de ces produits, de l'ordre de  $0,5 \text{ g/m}^3$ , ont permis d'améliorer de façon très nette la sédimentation des particules, et d'obtenir, après deux heures de rétention, une eau traitée dont la teneur n'excédait pas 20 mg/l. de matières solides, ce qui permettait son recyclage.

Du point de vue économique, en estimant le coût du produit à 15 F/kg, le traitement reviendrait à environ 3,3 F/heure, soit 81 F/jour, c'est-à-dire  $0,0025 \text{ F/m}^3$ , ce qui représente évidemment une dépense modique en regard des avantages obtenus.

### II. 2. Industrie charbonnière

*Traitement des eaux d'exhaure et des eaux issues des lavoirs à charbon.* (Etudes menées pour le compte des *Houillères du Bassin de Lorraine*, à Merlebach.

L'éclaircissement des eaux utilisées dans les mines, contenant des stériles de flottation de nature schisteuse et argileuse, posait un problème extrêmement important du fait de l'ampleur du débit journalier (débit moyen =  $40000 \text{ m}^3/\text{jour}$ ) et de la forte charge en matières en suspension des eaux résiduaires à épurer.

Le traitement de clarification, qui consistait en une simple décantation, ne permettait d'obtenir qu'un rendement d'épuration médiocre: l'eau traitée titrant entre 3 et 6 g/l. de matières solides, suivant la charge de l'eau brute entrante, dont la concentration variait entre 10 et 30 g/l.

L'IRH a été chargé par les HBL de voir s'il était possible d'améliorer les performances de sédimentation et de clarification de ces eaux, de façon à ce que le degré d'épuration obtenu réponde aux besoins des utilisateurs de l'eau traitée, qui ne doit pas contenir plus de 200 mg/l. de matières en suspension.

Le problème a été parfaitement résolu, moyennant la mise en oeuvre d'un traitement de floculation-décantation utilisant un réactif macromoléculaire adapté, en l'occurrence un polymère anionique (Prosédim AS<sub>11</sub>, Nalcolyte 273), à un dosage de 0,3 à 0,5 g/m<sup>3</sup>.

—Dans un même ordre d'idées, l'étude entreprise sur les eaux schlammeuses et schisteuses issues des lavoirs à charbon consistait à examiner les possibilités d'amélioration technico-économique du traitement de floculation actuel, à base d'un produit naturel du type gomme: le Flocal, appliqué à la dose de 5 g/m<sup>3</sup>.

Les essais en station pilote, puis industriels que nous avons effectués, ont montré que l'utilisation d'un conditionnement bien approprié (polymères anioniques du type Purifloc A<sub>23</sub>, Superfloc 835), à un dosage de 0,4 g/m<sup>3</sup>, conduisait à un effluent traité susceptible d'être recyclé, améliorait notablement les performances de décantation, tout en réduisant les frais d'investissement en réactif d'environ 30 pour cent.

Les polyélectrolytes peuvent également convenir comme *aide-floculant*, en combinant notamment avec des réactifs chimiques tels que la chaux ou le chlorure ferrique, utilisés couramment dans les traitements d'épuration des eaux résiduaires de différents types d'industries.

### II. 3. Exemples d'application dans l'industrie de traitement de surface

#### *Epuration des eaux résiduaires de Décaperie-Sulfaterie*

L'élimination de l'acide sulfurique libre, et du sulfate ferreux, s'effectue par un traitement de neutralisation à la chaux, suivi d'une aération qui, en provoquant l'oxydation du fer Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>, assure la formation de petits floccs d'hydroxyde de faible décantabilité.

L'application d'un floculant synthétique à haut poids moléculaire, à caractère non ionique (Praestol 3000), à des doses de 1 à 2 g/m<sup>3</sup>, permet, en réunissant les extra-fines d'hydroxyde en des agglomérats plus volumineux et plus denses, d'améliorer de façon spectaculaire les performances de décantation, en multipliant la vitesse de sédimentation de cinq à dix fois par rapport à la pulpe non vaccinée.

Cela se traduit par des avantages industriels appréciables, notamment:

- une meilleure clarification des eaux superficielles épurées,
- une réduction d'environ 50 pour cent du taux de boue décantée soumise ensuite à la déshydratation, et
- enfin, la possibilité de charger davantage l'installation, ce qui conduit à une augmentation de l'ensemble de la production.

*Epuration des eaux résiduaires fluorées*

Les eaux acides, qui contenaient en dissolution une forte charge en acide fluorhydrique (13 g/l. en  $F^-$ ), étaient épurées par chaulage, de façon à précipiter les ions fluorures sous forme de fluorure  $F_2Ca$ .

La séparation par décantation des phases solide-liquide s'est avérée très difficile: des temps de rétention supérieurs à huit heures conduisaient à une eau non exempte de matières colloïdales, et à des volumes de boues très importants, de l'ordre de 30 pour cent du volume des eaux à traiter.

L'apport d'un flocculant polymérique non ionique, à raison de 3 g/m<sup>3</sup>, a permis d'améliorer de façon satisfaisante la séparation des phases, et a conduit à une diminution très nette du volume des boues, estimée à environ dix pour cent du volume d'eau à épurer, pour des durées de sédimentation acceptables de deux à trois heures.

II. 4. *Utilisation des flocculants dans la clarification d'eaux huileuses*

*1<sup>er</sup> exemple:*

Une usine traitait ses eaux industrielles chargées d'huiles acides à des teneurs variant entre 60 et 650 mg/l., dans une installation comportant un séparateur type API, un flocculateur (traitement au chlorure ferrique + chaux), et une unité de flottation. La limite acceptable par les autorités, pour le rejet de l'effluent, avait été fixée à 30 mg/l., limite qui n'a pu être atteinte sans l'utilisation d'un flocculant. L'addition d'une quantité de 5 mg/l. de polymère cationique Primafloc C<sub>7</sub>, a permis d'obtenir en permanence les normes légales, en élevant le taux de capture des huiles à plus de 96 pour cent. Les huiles flottées ont, d'autre part, pu être récupérées et recyclées en permanence.

*2<sup>me</sup> exemple:* Déstabilisation des émulsions huileuses provenant de laminoirs à froid (concentration en huiles atteignant 1,5 pour cent):

La rupture de ces émulsions particulièrement stables a été obtenue grâce à un traitement de floculation à l'aluminate de soude (300 mg/l) + sulfate d'alumine (500 mg/l.), et une adjonction complémentaire de polyélectrolyte anionique (Prosédim AS<sub>11</sub>) à raison de 10 mg/l., qui accélère la séparation des phases eau-huile réalisée par flottation.

La clarification obtenue était remarquable puisque la concentration en huiles de l'effluent traité ne dépassait pas 20 mg/l.

Le temps dévolu à cette conférence ne me permet que de décrire quelques exemples, illustrant des programmes dont nous avons fait l'étude.

Il est bien évident que l'emploi des flocculants polymériques s'est étendu, avec un succès croissant, dans bien d'autres branches de l'industrie, chaque fois qu'il s'agit d'assurer l'épuration de systèmes résiduaires, contenant un mélange hétérogène d'éléments de pollution, par des méthodes pratiques, et dans bien des cas économiques.

II. 5. *Autres domaines d'application*

Nous les avons utilisés notamment, conjointement aux sels à polycations du type chlorure ferrique, sulfate d'alumine, dans le traitement par voie chimique des effluents issus de l'industrie textile (eaux résiduaires d'impress-

sion, teinture, lavage de laine, etc. . . ), afin de provoquer une séparation rapide des phases solide-liquide, et de faciliter l'épaississement.

L'*industrie alimentaire* représente en outre un très vaste champ d'application pour ces produits, employés dans l'épuration des eaux résiduaires du conditionnement des pommes de terre, des eaux usées de conserveries et de l'industrie sucrière.

La littérature scientifique signale leur possibilité d'emploi dans l'*industrie papetière*, et plus précisément dans la clarification des eaux blanches, où l'élimination des matières en suspension et des substances flottables, comme les fibres, est obtenue avec des rendements supérieurs à 95 pour cent.

Enfin, depuis peu, les floculants ont été adoptés dans le *traitement des eaux usées domestiques*, afin d'améliorer la décantation des matières solides, augmenter la capture des matières non sédimentables, et diminuer ainsi, dans de très larges proportions, la charge polluante (réduction, dans le meilleur des cas, de 60 pour cent de la  $DBO_5$  de l'effluent primaire) imposée aux stades suivants de l'épuration biologique.

Nous arrêterons là nos citations, pour aborder à présent un autre domaine, où à l'heure actuelle, leur utilisation s'intensifie de plus en plus: celui de l'*égouttage et de la déshydratation des schlamms industriels et des boues résiduaires urbaines*.

### **LE PROBLEME DES BOUES RESIDUAIRES. PROGRES REALISES DANS LA DESHYDRATATION ET LE SECHAGE DES BOUES PAR L'UTILISATION DES FLOCULANTS POLYMERIQUES**

Le problème préoccupant des boues se pose immédiatement après celui des eaux. En effet, tous les procédés modernes d'épuration des eaux usées industrielles ou urbaines, tant physicochimiques (floculation-décantation) que biologiques (lits bactériens, boues activées) entraînent la production d'importants volumes de déchets (5 à 25 pour cent du volume des eaux traitées), contenant les éléments de pollution éliminés des effluents, ainsi que les produits de transformation, à des concentrations variables entre 1 et 15 pour cent de matières sèches.

L'évacuation de ces déchets est loin d'être aisée, car les boues, produites généralement à l'état liquide, ont de surcroît une faible consistance.

Si l'on désire faciliter leur manutention, en vue de la mise à la décharge et minimiser les problèmes de stockage, il s'avère donc nécessaire de procéder à leur réduction de masse (poids et volume), en les soumettant à des traitements qui permettent, par l'élimination de la fraction la plus importante de l'eau interstitielle ou d'hydratation interparticulaire, d'obtenir un sédiment d'apparence solide, communément appelé 'pelletable', qui titre entre 20 et 50 pour cent de matières sèches suivant l'origine et la nature de la boue.

Le schéma général de la chaîne de traitement mise en oeuvre comporte toujours deux stades:

—l'épaississement des boues, c'est-à-dire leur concentration par sédimentation gravitaire ou flottation,

—la déshydratation mécanique et le séchage des boues par filtration ou centrifugation, techniques précédées, dans le cas de boues organiques, d'une phase de stabilisation par digestion anaérobie ou aérobie, qui permet, en plus de la concentration, la transformation des matières organiques putrescibles en éléments inertes.

Dans tous ces procédés, il s'agit, en fait, d'une opération de séparation des solides d'avec le liquide interstitiel, dont l'efficacité est intimement liée à la stabilité de ces suspensions hétérogènes, présentant généralement les caractéristiques physicochimiques des systèmes colloïdaux.

On conçoit donc aisément que la destruction de la structure colloïdale de ces boues, par l'intermédiaire d'un processus de floculation, s'avère indispensable si l'on désire faciliter et améliorer notablement les traitements mécaniques de déshydratation.

Dans le cadre de cette communication—sans pour autant perdre de vue les récents progrès techniques, que l'on peut attribuer à une meilleure conception et mise au point des appareillages de déshydratation—*nous nous attacherons essentiellement à l'objet même du traitement* : la boue, qui, de par sa nature et sa structure, conditionne généralement le plus ou moins bon rendement d'une installation de filtration ou de centrifugation.

## **I. Application de la floculation à la déshydratation mécanique des boues par filtration**

### *I. 1. Caractérisation d'une boue par rapport à sa déshydratation par filtration*<sup>13-15</sup>

Pour pouvoir définir l'aptitude à la filtration d'une suspension boueuse, qu'il s'agisse de la mise en oeuvre de la technique de filtration sous vide ou sous pression, de procéder à l'étude comparative de l'efficacité des moyens de conditionnement ou d'évaluer leurs conditions optimales d'application, on peut se baser sur un certain nombre de critères numériques fondamentaux, définissables en laboratoire, qui permettent de préjuger rigoureusement des résultats pratiques à l'échelle industrielle.

Ces paramètres, répondant spécifiquement du comportement de la boue en filtration—en caractérisant sa structure—sont :

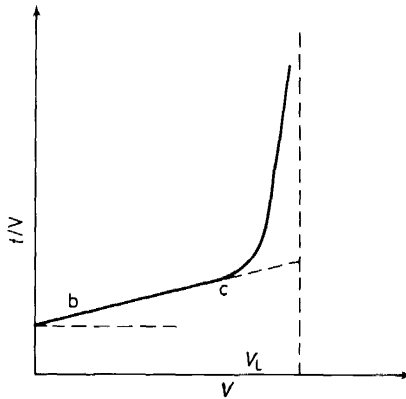
- la résistance spécifique à la filtration ( $\alpha$ ), qui mesure la filtrabilité de la boue dans les conditions de l'essai,
- la compressibilité du gâteau de filtration ( $s$ ), qui caractérise l'évolution de la filtrabilité en fonction du gradient de pression appliqué,
- la siccité limite  $S_L$ , qui indique le terme ultime de la déshydratation par filtration sous une pression déterminée.

*I. 1.1. Définition de ces paramètres—Résistance spécifique à la filtration  $\alpha$ .* La grandeur  $\alpha$  se définit comme étant la résistance qu'offre à la filtration une quantité de gâteau contenant un gramme de matières sèches, répartie sur  $1 \text{ cm}^2$  de surface filtrante. C'est en fait un paramètre qui relève uniquement des propriétés physiques de la matière à filtrer.

Il découle de la théorie de Carman qui, partant de la formule de Poiseuille pour la vitesse d'écoulement d'un fluide en capillaire, établit l'équation générale de filtration donnant le débit (en  $\text{cm}^3/\text{s}$ ), pour une surface filtrante



CLARIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES



Graphique no 4.

$S$  (en  $\text{cm}^2$ ), sous une pression  $\Delta P$  (en  $\text{g/cm}^2$  ou barye suivant le système d'unités).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P S^2}{\mu(\alpha C V + R_m S)} \neq \frac{\Delta P S^2}{\mu \alpha C V}$$

si l'on considère que la résistance du médium filtrant  $R_m$  est négligeable devant la résistance spécifique à la filtration, imposant seule la vitesse de filtration exprimée en  $\text{sec}^2/\text{g}$ , ou en  $\text{cm/g}$ .

L'intégration à pression constante de l'équation différentielle conduit à l'équation simplifiée ci-dessous

$$(t/v) = (\mu C \alpha V) / (2 \Delta P S^2)$$

où  $t$  (en sec) est le temps nécessaire au bout duquel un volume  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) de filtrat est extrait d'un volume défini de boue, dont la teneur en solide est  $C$  ( $\text{g/cm}^3$ ).

Cette expression montre que le quotient  $t/V$  est une fonction linéaire de  $V$ ; la pente  $b$  de la droite expérimentale permettra le calcul de la résistance spécifique

$$\alpha = 2b \Delta P S^2 / \mu C$$

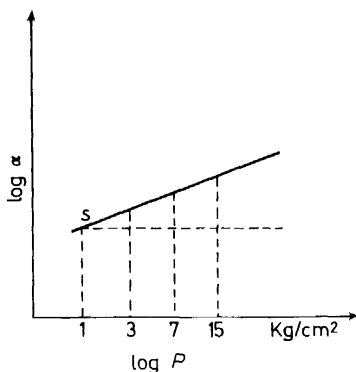
*La compressibilité du gâteau de filtration* ( $s$ ). Caractérise la façon dont la perméabilité du gâteau filtrant diminue par tassement sous une augmentation de la pression appliquée, en permettant de juger de l'utilité d'application de pressions élevées, dans la mesure où  $\alpha$  est fonction de  $\Delta P$  suivant la relation

$$\alpha = \alpha_0 \Delta P^s$$

En effet, suivant que la valeur du coefficient de compressibilité, définie graphiquement par la pente de la droite:  $\log \alpha = s \log P$  est inférieure, égale ou supérieure à l'unité, le débit du filtre, conformément à la relation

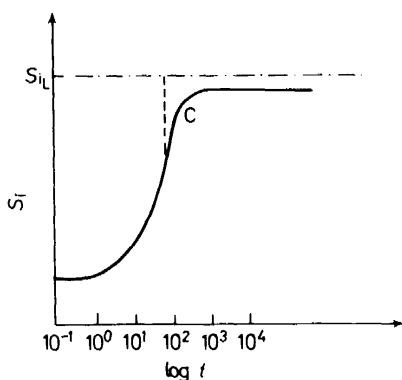
$$(dV/dt) = (\Delta P^{1-s} S^2) / (\mu \alpha C V)$$

augmentera, restera constant, ou diminuera.



Graphique no 5.

La siccité limite  $S_{il}$ . Correspond à un volume limite  $V_L$  à pression élevée, quel que soit le temps de filtration. En effet, la courbe  $t/V = f(V)$ , après la partie rectiligne (domaine d'application de la loi de Carman), s'infléchit vers le haut, vers une asymptote verticale, alors que le gâteau atteint une siccité dite limite, comme le traduit parfaitement le graphique donnant la siccité moyenne du gâteau au cours de la filtration en fonction du temps. La valeur  $S_{il}$  est fonction de la pression appliquée.



Graphique no 6.

I. 1.2. *Mise sous forme d'équation de ces différents paramètres*—En fonction de la résistance spécifique à la filtration  $\alpha (\Delta P = 0,5 \text{ kg/cm}^2)$  et de la compressibilité  $s$ —facteurs déterminables sur la boue à filtrer—on peut calculer le temps de pressage (filtre sous pression) et la capacité de filtration (filtre sous vide), par des expressions déduites par intégration de l'équation de Carman.

CLARIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES

*Filtration sous pression: Temps de pressage (minutes).*

$$t_p = k \times 2,125 \times 10^{-4} \mu \times e^2 \times c \times (\alpha/P) (\frac{1}{2}P)^s \times 10^3 s_g/c(100 - s_g\{d - 1\}/d)^2$$

- $t_p$  temps de filtration effectif (minutes)
- $P$  pression de filtration (kg/cm<sup>2</sup>)
- $e$  épaisseur du gâteau (cm)
- $s$  compressibilité du gâteau
- $\mu$  viscosité du filtrat (centipoise)
- $d$  densité de la matière solide (g/cm<sup>3</sup>)
- $c$  teneur en matière sèche de la boue (g/l.)
- $s_g$  siccité du gâteau que l'on cherche à obtenir (%)
- $k$  1,5, facteur de correction tenant compte de phénomènes difficilement chiffrables, dûs au colmatage des toiles, etc.

Cette équation n'est valable que dans la mesure où l'on se trouve dans les conditions d'application de la loi de Carman (droite  $t/V = vV$ ). Il faut noter, en outre, que la durée totale d'un cycle de filtration correspond, en plus du temps de pressage proprement dit, au retard dû au remplissage non instantané du filtre et au temps de débatissage.

*Filtration sous vide: Rendement d'un filtre sous vide.*

$$L = 652 \times \frac{1}{1 - 100c/S_F} \left[ \frac{n \times \Delta P \times c}{T \times \mu \times \alpha} \right]^{\frac{1}{2}} ((1 + e)^{\frac{1}{2}} - e^{\frac{1}{2}})$$

- $L$  production horaire de matière sèche (kg/m<sup>2</sup> . h)
- $c$  teneur en matière sèche du gâteau filtre (kg/l. ou g/cm<sup>3</sup>)
- $S_F$  siccité finale du gâteau (%)
- $\mu$  viscosité du filtrat (centipoise)
- $\alpha$  résistance spécifique (10<sup>7</sup> sec<sup>2</sup>/g ou 10<sup>10</sup> cm/g)
- $T$  durée du cycle de rotation (minutes)
- $n$  fraction d'immersion du tambour
- $e$  épaisseur du gâteau
- $k$  facteur dépendant essentiellement de la résistance du médium filtrant,

$$k = ((1 + e)^{\frac{1}{2}} - e^{\frac{1}{2}}) \neq 0,75$$

I. 2. *Relation entre ces paramètres caractéristiques de filtration et la structure des boues*

Dans le *Tableau 2* ci-après, nous avons rassemblé les *valeurs expérimentales des caractéristiques intrinsèques* de quelques boues industrielles et urbaines.

Leur examen montre que l'aptitude à la déshydratation est variable d'un type de boue à l'autre, selon sa structure.

Les connaissances actuelles du mode de fixation de l'eau dans les boues (utilisation de techniques thermogravimétriques ou d'ordre rhéologique) tendent à démontrer que les difficultés de filtration sont d'autant plus marquées que la *quantité d'eau liée ou combinée*, retenue fortement par capillarité, adhésion ou adsorption dans les interstices inter- ou intraparticulaires *est plus importante par rapport à la fraction d'eau libre ou interstitielle facilement séparable*.

Tableau 2.

Provenance et type de boues	Résistance spécifique à la filtration ( $10^7 \text{ s}^2/\text{g}$ ) sous $0,5 \text{ kg}/\text{cm}^2$	Coefficient de com- pressibilité $s$
<i>Boues industrielles ou issues du traitement des eaux industrielles.</i>		
Boue d'eau de lavage four Kaldol (particules d'oxyde de fer à granulométrie variable)	1,5–1,8	0,1–0,2
Boue d'eau de lavage de gaz de haut-fourneau (particules d'oxyde de fer $35\mu$ )	4–5	0,3–0,4
Boue de lavoir à charbon, résultant: d'eaux schlammeuses	7–10	0,4–0,6
d'eaux schisteuses	12–15	
Boue de décarbonatation (chaux + chlorure ferrique)	0,7	0,3–0,4
Boue d'eaux résiduaires de décaperie (hydroxyde ferrique)		
Chaulage	15–20	0,8–1,0
$\text{CaCO}_3$ + chaux	3–5	0,5–0,6
Boues d'eaux résiduaires de traitement de surface (élimination des fluorures par neutralisation à la chaux)	100–120	0,7–0,9
Boues d'eaux résiduaires de fabrication de kaolin (floculation—sulfate d'alumine, chaux, charge craie moulue)	14	0,6–0,8
Boue d'eaux résiduaires de décapage de pièces métalliques (hydroxydes de Cr, Cu, etc. . .)	27	0,8
Boues d'eaux résiduaires de papeterie [Eaux blanches, floculation $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CaO}$ ]	14	0,7
Boues biologiques d'eaux résiduaires de laiterie	3 220	0,95
Boues organiques issues de l'épuration d'eaux résiduaires de l'industrie chimique (Société UGILOR)	4 320	1
<i>Boues urbaines - Stations d'épuration:</i>		
Achères (Paris)		
Primaire + Activée (MS 5,5 %, MV 66 %)	850	0,87
Digérée (MS 9,6 %, MV 41,6 %)	970	0,83
Colombes (Paris)		
Digérée (MS 3,7 %, MV 64 %)	1 450	0,9
Strasbourg		
Primaire (MS 5,7 %, MV 52 %)	175–400	0,48–0,6
Thionville		
Primaire + Activée MS 5,4 %, MV 60 %)	1 300	0,82
Primaire MS 6,2 %, MV 53 %)	120–200	0,78–0,8

Comme en pratique, on considère généralement qu'une capacité de filtration exploitable industriellement est de  $10$  à  $30 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  en matières sèches, pour un filtre sous vide, et  $5$  à  $10 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  pour un filtre-pressé, les

valeurs correspondantes des coefficients de filtrabilité ( $\alpha$ ), pour des boues à 5–6 pour cent de matières en suspension, devront se situer aux environs de  $10^7$  s<sup>2</sup>/g (ou  $10^{10}$  cm/g).

En conséquence, si certaines boues industrielles du type minéral, à caractère particulaire, se laisseront déshydrater facilement, toutes les boues organiques ou minérales hydrophiles et colloïdales sont, par contre, infiltrables ou insuffisamment filtrables, dans l'état où elles sont produites dans l'installation de traitement.

Pour les rendre aptes à la filtration industrielle, il est nécessaire d'avoir recours à un conditionnement approprié de ces boues.

### I. 3. *Etude du conditionnement chimique des boues—Choix du floculant—Evaluation de son dosage*

Afin de déterminer, pour chaque type de boue, le traitement qui, techniquement et économiquement, est le plus intéressant, une utilisation rationnelle des floculants polymériques s'impose.

Pour procéder au choix du système de conditionnement et à l'évaluation de son dosage, on devra avoir recours à des essais à l'échelle du laboratoire ou en installation pilote.

I. 3.1. Les essais de floculation du type 'Jar-test' peuvent servir de première orientation, mais s'avèrent généralement insuffisants, car une excellente floculation n'assure pas forcément une bonne filtrabilité de la boue à déshydrater.

En effet, si l'obtention de floes volumineux et lourds est favorable à une bonne décantabilité, la filtrabilité ne dépend pas de l'importance en taille des floes, mais essentiellement de leur cohésion ou de leur résistance mécanique, fonction des forces de liaison unissant les particules élémentaires qui constituent l'agglomérat formé.

La faiblesse de ces liaisons pourra entraîner une modification de la structure du gâteau filtrant, qui en devenant moins poreux, est à l'origine de la diminution de la vitesse de filtration.

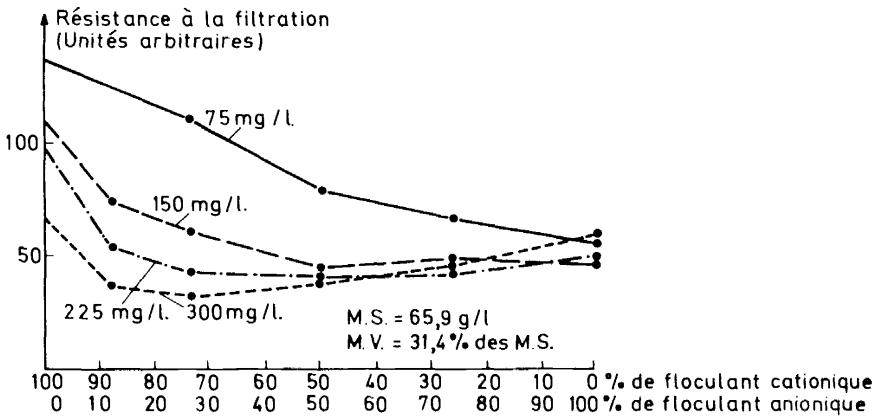
Pour permettre au traicteur de boue de définir le système de conditionnement à appliquer en filtration, on pourra se baser sur une méthode extrêmement simple, connue sous le nom de Test de filtrabilité par succion capillaire, utilisant l'appareil Triton Electronics, mis au point par Gale et Baskerville.

I. 3.2. Le principe de ce test, extrêmement rapide, consiste à placer un échantillon de boue, conditionnée ou non, dans un cylindre creux, reposant sur un papier absorbant de qualité standard, et à enregistrer, par un système de sonde et d'une minuterie électrique, le temps mis par l'aurole de filtrat à s'étendre concentriquement à la surface de la boue, d'un diamètre  $d_1$  au diamètre  $d_2$  supérieur.

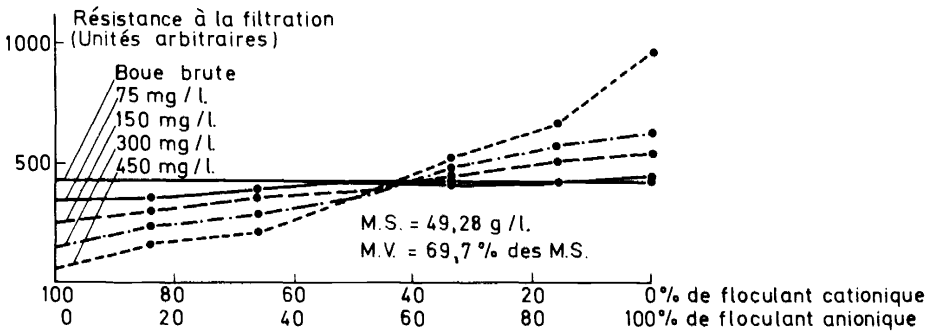
A titre d'exemple, les courbes des figures ci-dessous traduisent les variations du temps de succion capillaire en fonction du pourcentage de floculant cationique et anionique, pour deux types de boues de stations d'épuration dont les caractéristiques physicochimiques sont très différentes.

Elles permettent de mettre en évidence:

— que pour les boues à prédominance de matières minérales (MV/MS = 30 à 35 pour cent), les polyélectrolytes anioniques sont plus efficaces que les polyélectrolytes cationiques, mais qu'un excès de ces réactifs au-delà



Graphique no 7.



Graphique no 8.

d'une concentration optimale, est préjudiciable. L'utilisation d'un traitement mixte, par polymères cationique et anionique dans le rapport 70 pour cent et 30 pour cent, est valable pour optimiser la floculation; — que pour les boues fortement organiques (MV/MS = 50 à 75 pour cent), l'usage des polyélectrolytes cationiques s'impose, les polymères anioniques ayant une action très défavorable, surtout à dosage élevé.

I. 3.3. On ne peut cependant évaluer l'amélioration des performances de filtration, pour le système de conditionnement défini par le test de filtrabilité, qu'en procédant à une mesure de la résistance spécifique à la filtration de la boue conditionnée.

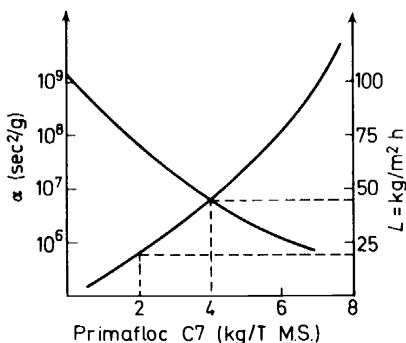
On a recours pour cela à des essais de filtration en laboratoire sur Büchner ou filtre monodisque Seitz, qui permettront, par la détermination expérimentale du coefficient de filtrabilité, de suivre l'évolution de l'état colloïdal de la boue, en fonction du dosage de l'agent de floculation utilisé.

Le graphique ci-dessous, relatif à une boue primaire de station d'épuration, indique l'augmentation progressive de la filtrabilité et, par suite, de la

capacité industrielle de filtration, avec la concentration en réactif polymérique introduit.

La zone de conditionnement admissible techniquement et économiquement se situe entre 2 et 4 kg de polymère cationique (Primaflor C<sub>7</sub>) par tonne de matières sèches, puisqu'elle couvre des capacités de filtration de 20 à 40 kg/m<sup>2</sup> · h.

A titre indicatif, nous avons rassemblé dans le *Tableau 3* de récapitulation les résultats d'exploitation obtenus en filtration sous vide sur diverses boues industrielles et urbaines de notre région.



Graphique no 9.

## II. Application de la floculation à la centrifugation des boues résiduares

### II. 1. Evolution technique de la centrifugation<sup>17, 18</sup>

La centrifugation relève essentiellement du principe de séparation des phases solide-liquide par décantation accélérée sous l'influence d'un champ centrifuge, auquel est soumise la pulpe boueuse.

Ce n'est certes pas un procédé nouveau, car son application, comme technique d'extraction des matières solides grenues de forte densité, est connue depuis plusieurs décades.

Son utilisation cependant, comme moyen de déshydratation des boues à l'état colloïdal, s'est révélée peu concluante, en raison essentiellement de la charge élevée en matières en suspension de la liqueur extraite, à l'origine du faible développement du procédé.

Ces dernières années, une certaine recrudescence des études, du point de vue de la conception technologique des appareillages, consécutive à l'apparition sur le marché des floculants polymériques, a permis un regain d'intérêt pour cette technique de déshydratation.

Deux grandes catégories de machines ont été conçues par les constructeurs :  
 — les essoreuses, dont le principe de séparation des phases par filtration accélérée, sous l'effet de la force centrifuge, fut rapidement abandonné dans le cas des boues, et  
 — les décanteuses, où l'on procède à la décantation des solides moyennant une accélération centrifuge.

Tableau 3. Résultats d'essais de filtration sous vide sur des boues résiduaires industrielles et urbaines. Essais statiques de laboratoire, confirmés par des essais dynamiques en station-pilote: Filtre Philippe, surface = 0,5 m<sup>2</sup>

Schlamm. Genre. Provenance	Caractéristiques des boues				Floculants et réactifs minéraux					Résultats industriels après conditionnement			
	Nature des particules	Concen- tration en MS %	$\alpha$ à 0,5 kg/cm <sup>2</sup> 10 <sup>7</sup> s <sup>2</sup> /g	Type et nom commercial	Dose kg/T MS	Prix F/T MS	Amélioration filtrabilité $K = \sqrt{(\alpha/\alpha')}$	Capacité du filtre kg/m <sup>2</sup> · h	Humidité sédiment H %	MS effluent, g/l	Rende- ment du filtre R %		
Lavoir à charbon (HBL)	Charbon, argile, schliste, quartz, 35–100 $\mu$	12,5	23	Anioniques: Séparan AP <sub>30</sub> <sup>0</sup> Prosédim AS <sub>11</sub> <sup>1</sup> Praestol 2900	0,25 à 0,50	3 à 7,50	2,5 à 3	20 à 25	35	0,5 à 1	99		
Boues d'eaux de lavage de gaz de hauts fourneaux	Oxyde de fer 0 à 35 $\mu$ , 70 % < 10 $\mu$	8	28	Anionique: Séparan AP <sub>30</sub>	0,1 à 0,3	1,50 à 4,50	3 à 4	15 à 20	30	< 0,5	99		
Schlamm eau de lavage four Kaldø (Sollac)	Oxyde de fer 0 à 500 $\mu$ , 30 % < 10 $\mu$	40	0,2	Anioniques: Séparan AP <sub>30</sub> <sup>0</sup> Sédipur TF <sub>5</sub>	0,05 à 0,1	0,75 à 1,50	5 à 6	≥ 800	13 à 15	< 1	≥ 99,5		
Schlamm issu eaux résiduaires Décaperie- Sulfaterie (neutralli- sation à la chaux) (Sollac)	Colloïdale hydroxydes de fer	17	13	Non ionique: Praestol 3000, Sédipur TF	2	30	3 à 4	45	63	< 0,3	≥ 99		



CLARIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES

Boues urbaines communales	Très colloïdales	5,5	210	FeCl <sub>3</sub> + CaO	5%+10% 1 à 3	30	15	25	70 à 72	0,5	99
Boues digérées Ste Fontaine	MV/MS = 47 % peu protidiques			Catibiotique: Sédipur KA (BASF)	15,0 à 45,0	12 à 15	12 à 15	18 à 26	74	0,3	
Cocheren	MV/MS = 64 % moyen- nement protidique	3,6	2300	Primaflor C <sub>7</sub> FeCl <sub>3</sub> + CaO Cationique Primaflor C <sub>7</sub>	5%+15% 3 à 5	35 45 à 75	23 20 à 27	12 10 à 15	75 75	0,5	99,5
Boue fraîche (activée + primaire) Behren	MV/MS = 72 % très protidique	3,7	4500	FeCl <sub>3</sub> + CaO  Cationique + anionique (Sédipur + Séparan)	5%+15%  10 à 12	— 150 à 180	28	non filtrable, colmatage 10	— 82	— 0,3	99
Boue primaire Strasbourg	MV/MS = 52 % peu protidique	3,2	185	FeCl <sub>3</sub> + CaO Cationique (Primaflor C <sub>7</sub> )	5%+10% 2 à 3	30 30 à 45	13 10 à 15	15 16 à 20	68 70	0,2 à 0,5 0,3	99

Tableau 4. Résultats d'essais de centrifugation sur des boues résiduaires industrielles et urbaines. Décanteuse Guinard  $D_{10} O = 16$  cm,  $L/D = 2$  à 3, équi-courant

Schlamm. Genre. Provenance	Caractéristiques des boues. Nature des particules	Concentration % MS	Floculants				Résultats industriels			
			Type et nom commercial	Dose kg/T de MS	Prix F/T de MS	Accélé- ration g	Débit m <sup>3</sup> h	Centrifugation MS g/l.	Rende- ment R %	Humidité du sédimant H %
Lavoir à charbon (HBL)	Charbon, argile, schiste, 35 $\mu$ à 1 mm (52% < 35 $\mu$ )	8	—	—	—	3200	0,5	—	82	30
			Anioniques: Prosédim AS <sub>11</sub> Nalco 273	0,3 à 0,5	3,0 à 7,5	3200	0,5	0,3 à 0,5	> 99,5	35
Schlamm, eaux résiduaires de lavage de gaz de hauts fourneaux	Oxyde de fer, 0 à 35 $\mu$ (70% < 10 $\mu$ )	15	—	—	—	3200	0,5	—	93	20
			Anioniques: Purifloc A <sub>23</sub> (Dow) Sédipur TF <sub>3</sub> (BASF)	0,05 à 0,1	0,75 à 1,50	3200	0,5	0,2 à 0,3	> 99,5	20 à 25
Schlamm, eau r. Décaperie- Sulfaterie—Neutralisation à la chaux (Sollac)	Colloïdale. Hydroxide métallique	17	Anioniques: Séparan AP <sub>30</sub> (Dow) Praestol 2900 (Bayer)	1 à 2	15 à 30	1600	0,3	0,2 à 0,5	> 99,5	60
Schlamm, eau r. Traitement de surface contenant HF— Coagulation CaO. (Golbey)	Colloïdale. Hydroxyde d'aluminium, fluorine, fluorure d'Al.	6	Non ioniques: Prosédim NS <sub>5</sub> (Degremont) Praestol 3000 (Bayer)	0,25 à 0,50	3,00 à 7,50	2300	0,5	0,4	> 99	62 à 65
Schlamm, eau r. de teintu- rierie. Coagulation. Sulfate Fe/Chaux	Colloïdale. Hy- droxyde métallique, Fe(OH) <sub>3</sub>	2,7	Anionique: Prosédim AS <sub>11</sub> Sédipur TF <sub>5</sub> (BASF)	2 à 2,5	30 à 37,5	1600	0,75	0,050	> 99,9	75 à 78

CLARIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES

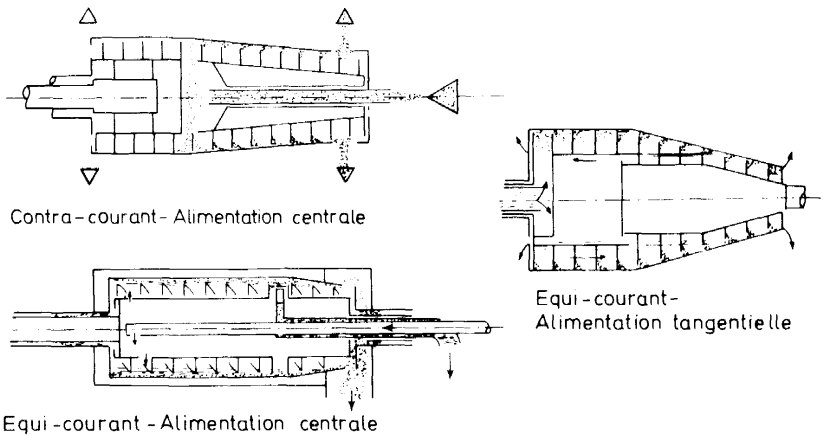
<i>Boues urbaines communales:</i>										
<i>Boues digérées.</i>										
Ste-Fontaine	Colloïdales. MV/MS = 50 % peu protidiques.	11	Cationique Primalloc C <sub>7</sub> (Rohm et Haas)	1,5	22,50	2300	0,5	0,15 à 0,2	> 99,5	65
Cocheren	MV/MS = 64 % un peu protidiques	8		2,5 à 3	37,50 à 45	1600	0,3	0,05 à 0,1	> 99,5	72 à 75
<hr/>										
Boues fraîches (primaires + activées) Behren	MV/MS = 80 % très protidiques	3,7	Cationique + anionique: Sédipur KA (BASF) + Séparan AP <sub>30</sub> (Dow)	5 à 6	75 à 90	1600	0,25	0,3	99	80
<hr/>										
Boues primaires. Strasbourg	MV/MS = 52 % Moyennement protidiques	5,5	Cationique: Primalloc C <sub>7</sub>	2	30,00	2300	0,5	0,1 à 0,3	R 99	65

Des améliorations techniques successives de ces machines ont permis d'aboutir—en passant par la réalisation des décanteuses à panier non perforé (discontinu) et des clarificateurs à disques (continu)—à un choix de centrifugeuses approprié dans le domaine de la déshydratation des boues colloïdales: la *décanteuse continue*.

La décanteuse continue à axe horizontal est constituée par un bol plein tournant à grande vitesse, séparant les phases solide-liquide (on peut atteindre 3 500 g sur machine industrielle), et par une vis racleuse hélicoïdale coaxiale au bol, permettant l'extraction en continu des boues déshydratées.

On trouve sur le marché actuel, sous les appellations les plus diverses, telles que Guinard, Flottweg, Bird, Starcosa, etc. . . . , des centrifugeuses qui se différencient suivant:

- la géométrie du bol cylindrique, conique ou cylindroconique,
- le cheminement des phases solide-liquide, dans la partie annulaire qui lui est réservée entre le bol et le corps de vis, qui s'effectue soit en contre-courant, soit en équi-courant,
- enfin, l'alimentation en boue de la machine, qui peut être centrale ou tangentielle.



Graphique no 10. Types de décanteuses continues.

## II. 2. Influence des paramètres constructifs dans la séparation centrifuge

Un certain nombre de facteurs répondent généralement de 'l'efficacité' de la déshydratation d'une boue en décanteuse continue, caractérisée par les résultats numériques,

—du rendement d'extraction des matières solides:

$$R = \frac{\text{MS sédiment extrait}}{\text{MS entrantes}} = 1 - \frac{C_r(C_s - C)}{C(C_s - C_r)}$$

$C$ ,  $C_s$ ,  $C_r$  étant respectivement les concentrations en pour cent de matières solides, de la boue entrante, du sédiment d'extraction, et du centrat ou centrifugat),

## CLARIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES

— et de l'humidité ( $H$  pour cent) du sédiment évacué de la machine.

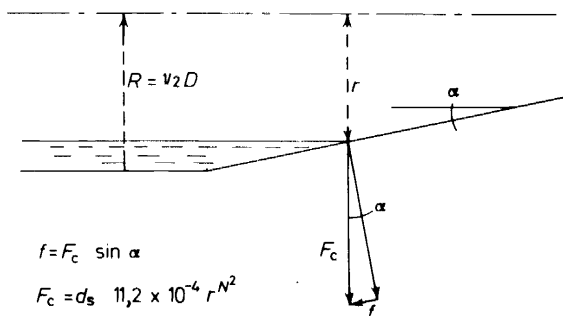
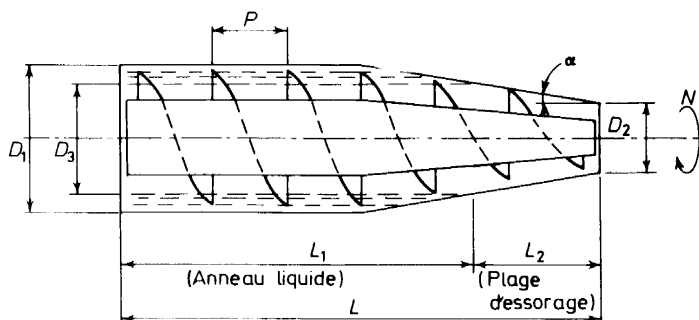
Ces paramètres constructifs sont :

- la vitesse de rotation du bol (tours/minute) ou accélération centrifuge,
- la vitesse de rotation du racleur, qui doit être adaptée à la charge de sédiment alimenté et aux caractéristiques des matières centrifugées,
- le volume ou la profondeur de l'anneau liquide déterminant pour le temps de rétention de la suspension dans la machine et, par conséquent, pour l'effet de clarification obtenu,
- la géométrie du bol.

La tendance actuelle est vers l'adoption d'une géométrie cylindroconique, où la partie cylindrique est adaptée à réaliser un travail de séparation, tandis que la partie conique qui la prolonge est destinée à l'essorage du sédiment (voir coupe schématique).

Cet ensemble cylindroconique est conçu de manière à ce que le rapport longueur du bol sur grand diamètre  $L/D$ , égal ou supérieur à 2,5, permette de conserver l'angle de conicité  $\alpha$  par rapport à l'axe de rotation à des valeurs très réduites,  $5^\circ$  pour les faibles diamètres ( $D = 16$  cm),  $6$  à  $8^\circ$  pour les diamètres industriels ( $D = 43$  et  $60$  cm).

Cet angle  $\alpha$  s'avère en effet avoir une incidence considérable sur le comportement de certains sédiments issus de boues colloïdales à caractère hydrophile qui, étant donné leur faible cohésion structurale, sont très difficilement extractibles.



Graphique no 11.

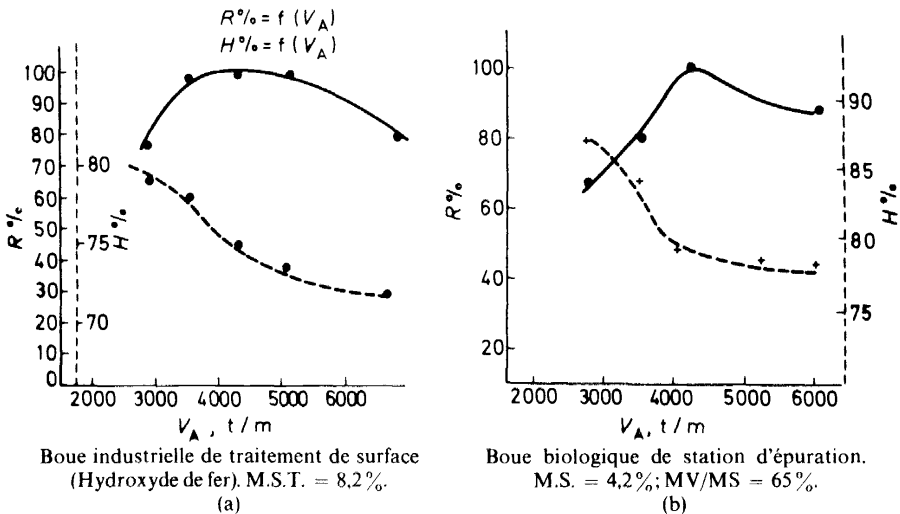
On peut considérer que tout se passe comme si ces sédiments, au moment où ils quittent l'immersion du liquide pour être véhiculés vers la plage d'essorage, étaient soumis à une force de reflux  $F = d_s F_c \times \sin \alpha$  ( $d_s$  étant la densité du sédiment humide,  $F_c$  la force centrifuge appliquée), qui empêchera leurs fractions peu compactes d'être entraînées par la vis, en les refoulant vers la partie immergée, d'où elles seront entraînées par la phase aqueuse ou centrat.

En agissant sur les paramètres machine, c'est-à-dire en diminuant l'angle de conicité  $\alpha$  jusqu'à certaines limites fixées constructivement, et en appliquant des forces centrifuges bien définies, on a pu augmenter considérablement l'efficacité de la déshydratation des boues par centrifugation, mais le plus souvent, une extraction totale des substances colloïdales n'a été rendue possible que par l'application d'agents de floculation appropriés (poly-électrolytes en particulier).

### II. 3. Importance des paramètres opérationnels—Détermination de la centrifugabilité de la boue

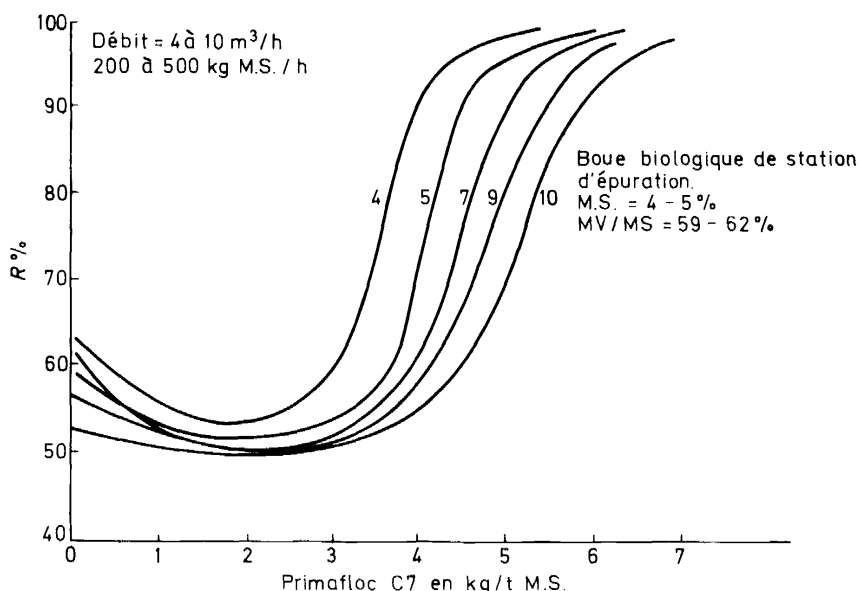
Devant l'inexistence de paramètres fondamentaux de centrifugabilité, que l'on peut déterminer par des essais de laboratoire, les meilleures conditions d'extraction sur machine industrielle, aussi bien du point de vue technique qu'économique, ne pourront être obtenues qu'en procédant à des essais pilotes préalables.

Ces essais permettront de définir, pour chaque type de boue, les performances optimales de centrifugation moyennant l'adaptation rigoureuse de certains paramètres opérationnels: teneur en matières solides de la boue (épaississement), débit d'alimentation, choix et dosage du système de conditionnement, et des paramètres de marche de la décanteuse: vitesse absolue de rotation du bol, vitesse relative du racleur.



Graphique no 12. Influence, sur les performances de centrifugation, de la vitesse absolue du bol (tours/minute).

## CLARIFICATION DES EAUX RESIDUAIRES



Graphique no 13. Incidence du conditionnement sur les performances de centrifugation.

Les courbes ci-dessous montrent respectivement l'incidence du champ centrifuge appliqué  $F_c$  (en g), et du conditionnement, sur le rendement de centrifugation et l'humidité du sédiment extrait.

Le tableau donne les performances moyennes de centrifugation obtenues sur différentes boues industrielles à caractère minéral ou organique.

## CONCLUSION

Au cours de cet exposé, nous espérons avoir contribué à une meilleure connaissance des phénomènes de base intervenant dans la floculation des systèmes colloïdaux, cela, par la mise en évidence des différents facteurs à l'origine de leur stabilité et par l'étude du mode d'action d'adjuvants nouveaux dont le développement n'a cessé de croître ces dernières années: les poly-électrolytes.

La mise en oeuvre d'une *façon rationnelle de ces produits polymériques*, ainsi que l'utilisation de techniques telles que l'*électrocoagulation*<sup>19</sup>, ont ouvert des perspectives nouvelles aux procédés physicochimiques de traitement des eaux résiduaires, en facilitant la clarification de ces eaux, et en améliorant considérablement les techniques de déshydratation mécanique des boues résultant de leur épuration.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> H. von Helmholtz, *Ann. Phys. Wiedemann*, 7, 337 (1879).
- <sup>2</sup> G. Gouy, *J. Phys. (Paris)*, 9 (4), 457 (1910); *Ann. Phys. (Paris)*, 7 (9), 129 (1917).
- <sup>3</sup> T. M. Riddick, *J. Amer. Wat. Wks Ass.* 53, 1007 (1961).

- <sup>4</sup> A. P. Black, *J. Amer. Wat. Wks. Ass.*, Nov. 1958, Déc. 1959, Avril 1960, Juin 1961.
- <sup>5</sup> W. B. Hardy, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **66**, 110 (1900).
- <sup>6</sup> F. Colin, 'Contribution à l'étude des phénomènes de floculation'. *Thèse de Doctorat de Sciences Appliquées*, Nancy (1966).
- <sup>7</sup> J. C. Boeglin, 'Mécanisme de la floculation des suspensions colloïdales par les hauts polymères synthétiques'. *Thèse de Doctorat ès-Sciences*, Nancy (1969).
- <sup>8</sup> A. S. Michaels, *Industr. Engng Chem.* **40**, 7, 1485-90 (juillet 1954).
- <sup>9</sup> T. W. Healy and V. K. LaMer, *J. Phys. Chem.* **66**, 1835 (1962).
- <sup>10</sup> V. K. LaMer and R. H. Smellie Jr., *J. Colloid Sci.* **11**, 710-719 (1956).
- <sup>11</sup> S. D. Jankovics, *Ph. D. Diss.*, Columbia University: New York (1961).
- <sup>12</sup> G. J. Kynch, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 166 (1952).
- <sup>13</sup> P. C. Carman, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **52**, 280 T (1933); **53**, 159 T et 301 T (1934).
- <sup>14</sup> R. S. Gale and R. C. Baskerville, *Chem. & Ind.* 355 (1967).
- <sup>15</sup> W. Niemitz and K. Fuss, *Gas- u. Wasserfach*, **106**, 28, 778-783 (juillet 1965).
- <sup>16</sup> L. Bovijn, 'Les principales méthodes d'élimination des boues des stations de traitement des eaux'. Communication faite aux Journées de l'Eau, Centre de Perfectionnement Technique, Paris, 9-10-11 Décembre 1970.
- <sup>17</sup> J. C. Boeglin, 'Progrès réalisés dans la séparation des phases solide-liquide et le séchage des boues par centrifugation à l'aide de polymères organiques de synthèse'. Journées Annuelles d'Etude de la Société de l'Industrie Minérale, Orléans (septembre 1970).
- <sup>18</sup> O. E. Albertson and N. Guidi, *Water & Sewage Works*, **114**, Ref. Number, 133 R-142 R (novembre 1957).
- <sup>19</sup> P. Treille, 'Traitement par électrocoagulation des eaux résiduaires'. Communication aux 26èmes Journées Internationales CEDEDEAU-BECEWA à Liège (22 mai 1973).

### Ouvrages généraux

- W. W. Eckenfelder Jr., *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill: New York (1966).  
 S. A. Degrémont: *Memento Technique de l'Eau* (1966-1972) (6<sup>e</sup> éd. française; Rueil-Malmaison).  
 F. Meinck, Stooff and Kohlschütter: *Les Eaux résiduaires industrielles* (traduction A. Gasser). Editions Masson: Paris (1970).