



HAL
open science

Flottation de l'argile pour la décontamination radioactive des terres

Julie Chapelain

► **To cite this version:**

Julie Chapelain. Flottation de l'argile pour la décontamination radioactive des terres. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI106 . tel-01866704

HAL Id: tel-01866704

<https://theses.hal.science/tel-01866704>

Submitted on 3 Sep 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, Procédés, Energétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julie CHAPELAIN

Thèse dirigée par **Davide BENEVENTI** et
codirigée par **Sylvain FAURE**

préparée au sein du **Laboratoire des Procédés Supercritiques
et de Décontamination (LPSD)** et du **Laboratoire des Procédés
Papetiers (LGP2)**
dans l'**École Doctorale IMEP2**

Flottation de l'argile pour la décontamination radioactive des terres

Thèse soutenue publiquement le **8 novembre 2016**,
devant le jury composé de :

M. Alain CARTELLIER

Professeur au LEGI à Grenoble, Président

M. Pascal GUIRAUD

Directeur de recherche à l'INSA Toulouse, Rapporteur

M. Olivier PITOIS

Directeur de recherche à l'IFSTTAR, Rapporteur

M. Marc MESSALIER

Ingénieur de recherche à AREVA Marcoule, Membre

M. Davide BENEVENTI

Chargé de recherche à l'Université Grenoble Alpes, Membre

M. Sylvain FAURE

Ingénieur de recherche au CEA Marcoule, Membre



A ma grand-mère Carmen qui nous a quittés pendant la réalisation de ce travail mais qui en aurait été très fière.

REMERCIEMENTS

Après trois années de thèse bien chargées et riches en expériences nouvelles et en rencontres vient le temps du bilan et des remerciements. Ce travail est le fruit d'une synergie entre deux domaines scientifiques différents, le nucléaire et la papeterie, et a consisté à trouver du lien entre des expériences de « paillasse » de physicochimie et des expériences à plus grande échelle de génie des procédés. Le nombre d'acteurs et la diversité de leurs champs de compétences s'en est donc trouvé multiplié et cela a d'autant plus été enrichissant pour moi en tant que doctorante.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury et mes deux rapporteurs, P. Guiraud et O. Pitois qui se sont vraiment investis dans la lecture du manuscrit et qui ont apporté des points de vue nouveaux sur mon travail. Leurs remarques m'ont fait réfléchir sur certains aspects et permis de les approfondir encore plus. Je remercie aussi M. Messalier qui a suivi mon travail pendant ces trois ans et qui m'a aidé à garder en tête les points clés pour une future industrialisation du procédé et A. Cartellier pour avoir accepté de présider mon jury.

Mes remerciements vont ensuite à Davide, mon directeur de thèse et Sylvain qui étaient présents à mes côtés pendant ces trois années. Davide, tu as su me guider malgré la distance géographique entre le CEA et Grenoble, et j'ai apprécié la confiance que tu plaçais en mes résultats. Je garderai en mémoire nos longues conversations téléphoniques qui aboutissaient toujours à tout pleins d'idées nouvelles et qui me redonnaient un grand bol de motivation dans les moments difficiles. Sylvain, je te remercie tout d'abord pour avoir imaginé ce sujet de thèse qui a tout de suite capté mon attention lors de mes recherches et pour m'avoir ensuite choisie pour le mener à terme. Tu as su, toi aussi, me faire confiance et m'as été d'une grande aide pour la préparation des présentations orales et les relations avec les autres acteurs du projet.

Ce projet n'aurait pas existé sans l'appui du projet d'investissement d'avenir DEMETERRES qui a financé cette étude ainsi qu'AREVA. Je remercie tous les acteurs du projet et en particulier tous ceux qui étaient présents aux réunions semestrielles et qui ont pu suivre l'avancée des travaux dont D. Grange et J.P. Spanu de Véolia avec qui nous avons aussi collaboré pour des essais sur les terres réelles dans leur laboratoire de Saint Thibault des Vignes près de Paris.

Sur le plan pratique, la thèse s'est déroulée en grande partie à Marcoule mais aussi à Grenoble pour la réalisation d'essais particuliers, les cours de l'université et les discussions avec Davide. Je remercie la direction de mon laboratoire CEA, le LCFI puis le LPSD (A. Grandjean, H. A. Turc, F. Goettmann) et du service (C. Perrais, V. Blet) pour m'avoir permis de me rendre à Grenoble lorsque c'était nécessaire. Je vous suis reconnaissante aussi pour votre soutien lors des différents achats de matériel.

Sur Marcoule, j'ai pu bénéficier d'un grand soutien à la fois technique mais aussi amical de la part de mes collègues du laboratoire. Je remercie tout d'abord les anciens résidents du 438 qui fu mon bâtiment pendant un an et demi. Vous m'avez bien accueilli et soutenu dans les premiers temps de la thèse, les plus difficiles. Merci Célia, Myriam, Virginie, Alban. Merci aussi à ceux qui ont changé d'horizon, Kamal, Guillaume, Amélie, Morgane, Manel, Nassima et à Gaëlle et Esther. Une mention

spéciale pour Fabien qui m'a beaucoup aidé sur le plan technique au laboratoire et qui a su être une oreille attentive. J'en profite aussi pour remercier l'équipe de l'installation CD qui a toujours su m'aider : Cathy, Blandine, Jean Claude, Christophe, les électriciens...

Après un an et demi, j'ai changé d'univers pour m'installer sur l'installation G1. J'ai beaucoup apprécié ce nouvel environnement et la compagnie de mes collègues du LPSD. Merci tout d'abord à Célia et Caroline pour m'avoir accueillie dans leur grand bureau. C'était une bonne expérience de pouvoir s'entraider entre doctorantes ! Merci à Jérémy pour son investissement dans la partie procédés de la thèse et pour ses délicieuses réalisations pâtisseries. Merci aux post docs Adrien, Matthieu, Anouar et Francois pour leurs conseils sur la thèse, eux qui sont déjà passés par là et aux secrétaires Denise, Fabienne et Dominique. Merci enfin à tous les ingénieurs du labo pour leur bonne humeur et leur soutien. Je n'oublierai pas Alexander et les publis « originales » que les Antoine arrivaient toujours à nous trouver.

Du côté de Grenoble, j'adresse un grand merci à Denis et Mohammed d'AGEFPI qui ont monté le pilote de flottation et qui ont toujours été disponibles pour venir me dépanner. Je sais que vous ai beaucoup sollicité dans la période de développement et que ce n'était pas facile en raison de la distance mais tout s'est bien terminé et les essais ont pu être réalisés dans les temps. Je remercie aussi les techniciens du Centre Technique du Papier et Elisa pour leur aide et leur bienveillance lorsque j'étais en essai sur le pilote de flottation chez eux.

Enfin, je termine par ceux sans qui je n'aurais pas pu aller si loin, mes parents et mon compagnon Jérôme qui ont vécu ces trois années avec moi et suivi toutes les péripéties de mon travail !

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	3
A. Contexte	
B. Objectifs de la thèse	
C. Bibliographie	
Chapitre 1 : Interaction césium–argile et flottation particulaire : Définitions et mécanismes.....	9
A. L’interaction césium/argile	
B. La flottation particulaire	
C. Bibliographie	
Chapitre 2 : Etude des caractéristiques des suspensions d’argile illite en présence de sels et de tensioactifs.....	59
A. Introduction	
B. Détermination de l’isotherme d’adsorption du TTAB sur l’argile	
C. Etude du phénomène d’agrégation de l’argile en présence de sels et/ou de TTAB	
D. Analyse de la rhéologie des suspensions	
E. Conclusion	
F. Annexes	
G. Bibliographie	
Chapitre 3 : Etude de la moussabilité et de la stabilité des mousses modèles d’argile illite.....	111
A. Introduction	
B. Méthodes	
C. Modélisation du drainage	
D. Résultats	
E. Conclusion	
F. Annexes	
G. Bibliographie	
Chapitre 4 : Mise en équation des principaux phénomènes de transport par un modèle à 2 zones - Développement d’une colonne de flottation en continu.....	143
A. Introduction	
B. Les équations de transport en flottation	
C. Présentation du pilote et schéma procédé	
D. Protocole des essais de flottation	
E. Conclusion	
F. Annexes	
G. Bibliographie	

Chapitre 5 : Etude de l'influence de différents paramètres procédés sur les mécanismes de transport en flottation.....	185
A. Introduction	
B. Influence de la concentration en argile et en tensioactif sur les phénomènes de transport	
C. Influence du débit d'air sur les phénomènes de transport	
D. Influence de la granulométrie de l'argile sur les phénomènes de transport	
E. Conclusion	
F. Annexes	
G. Bibliographie	
Chapitre 6 : Dimensionnement d'une colonne de flottation industrielle.....	215
A. Introduction	
B. Modèle de calcul de dimensionnement	
C. Comparaison des performances de différentes configurations (colonnes seules, en série sans et avec recirculation)	
D. Conclusion	
E. Annexes	
F. Bibliographie	
Conclusion.....	233
A. Bilan	
B. Perspectives	
Liste des figures et des tableaux.....	239
Liste des abréviations.....	249
Grandeurs physiques utilisées.....	251

Introduction

A. Contexte

Les accidents nucléaires de Tchernobyl en 1986 puis de Fukushima en 2011 ont généré une contamination radioactive importante de l'environnement en césium, xénon et iode notamment (IRSN 2015). Parmi ces espèces, **l'isotope 137 du césium** est particulièrement persistant car sa demie vie est longue (30 ans). Cet isotope est de plus très volatil et contamine l'environnement dans sa globalité : eau, sol, air et biosphère où il peut s'accumuler. (Bérard, B. Le Guen et al. 2001) Différentes technologies ont été développées pour dépolluer les eaux contaminées en césium. On peut citer notamment les systèmes d'extraction en colonne sur des adsorbants minéraux contenant des ferrocyanures (Michel 2015) ou les fibres composites polymère/zéolite (Kobayashi, Ohshiro et al. 2016). Un bilan des matériaux employés a été réalisé dans la *review* de Ding. (Ding, Zhang et al. 2015) Cependant, les eaux contaminées douces et de mer contiennent souvent d'autres ions (Na^+ , K^+) qui peuvent entrer en compétition pour l'adsorption et limiter la sélectivité.

Concernant les sols, un nombre relativement restreint de solutions existent. A Fukushima, les autorités ont traité les terres cultivables et les forêts proches des habitations (20 m) en prélevant les premiers centimètres de terre. La contamination est en effet généralement contenue dans cette couche superficielle (80% de la contamination dans les 5 premiers centimètres (Inoue 2012)) Cependant, les volumes de terre récoltés sont considérables et la préfecture de Fukushima a évalué à 28 millions de m^3 le volume total généré par les activités de dépollution. (IAEA 2014) Une étape de **réduction du volume** des terres à stocker est mentionnée dans le rapport de l'IAEA en amont du stockage définitif des terres en attente de la désintégration du césium mais ils ne détaillent pas la technologie employée.

Le nouveau procédé de **flottation** proposé par le CEA et AREVA qui sera présenté dans la thèse se positionne à cette étape de réduction de volume. (Faure and Messalier 2012) Il propose d'extraire sélectivement les argiles, des espèces minérales micrométriques en feuillets présentes dans les sols à une teneur comprise généralement entre 3 et 30% (Tsukada, Takeda et al. 2008; Koarashi, Moriya et al. 2012) pour des sols forestiers ou employés pour l'agriculture. Nous verrons en détail dans la thèse que les argiles sont en effet des adsorbants efficaces et sélectifs du césium 137 et sont d'ailleurs responsables de la limitation de la propagation du césium vers les couches profondes des sols. (Koarashi, Atarashi-Andoh et al. 2012) La flottation est une technique bien connue dans l'industrie minière et permet d'extraire de façon sélective des particules par des bulles en ascension en jouant sur les différences des propriétés de surface des particules. Son principe est présenté en figure 1 :

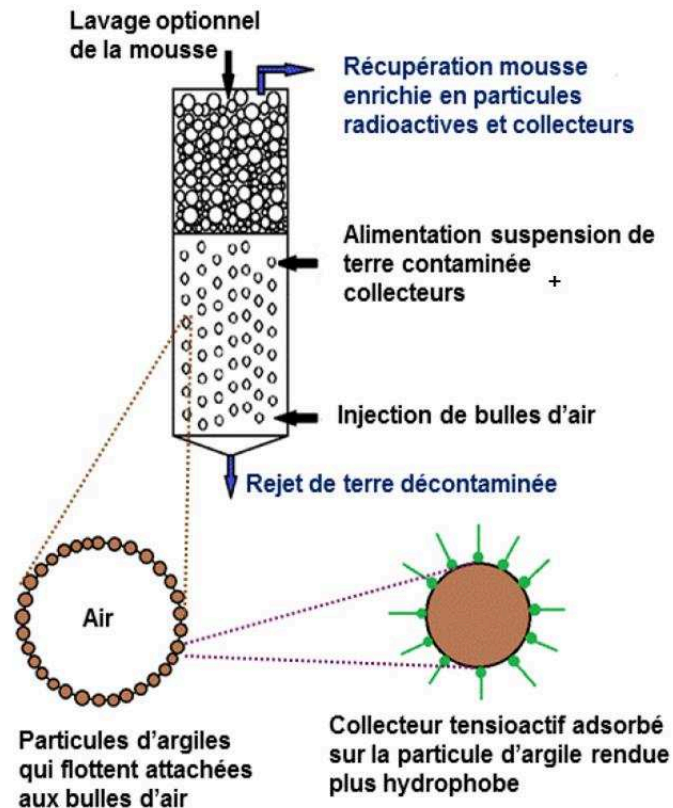


Figure 1 : Schéma de principe de la flottation

Les particules hydrophobes sont collectées par les bulles et transportées en surface dans une mousse alors que les particules hydrophiles restent en suspension. Nous verrons que l'emploi d'un agent tensioactif de type cationique à un dosage spécifique permettra d'apporter l'hydrophobie nécessaire à la collecte des particules d'argile.

Par rapport aux technologies existantes, la flottation a l'avantage d'être un procédé relativement **simple** à mettre en œuvre avec une étape préalable de tamisage grossier (1-2 mm) puis la mise en suspension et l'ajout du tensioactif. Le procédé peut fonctionner en **continu** et traiter des **volumes élevés** de boues selon son dimensionnement (de 30 L à plusieurs dizaines mètres cubes de boue à 100 g/L par heure). Le tensioactif se concentre dans la mousse et la terre décontaminée en contient donc une quantité réduite. La flottation a aussi l'intérêt d'être **sélective des argiles** et pas seulement des plus fines particules contenues dans la terre qui peuvent être de nature différente. Il faudra cependant trouver des moyens d'éviter l'adsorption du tensioactif sur les particules ayant des propriétés de surface proches de celles de l'argile (emploi d'agents déprimants).

Les procédés concurrents les plus fréquemment rencontrés sont les procédés de **lavage** qui permettent d'extraire la fraction la plus fine de la terre en effectuant des tamisages successifs secs puis humides et en utilisant un hydrocyclone. (Anderson, Rasor et al. 1999) D'autres auteurs décrivent une méthode plus artisanale applicable facilement sur le terrain qui consiste à utiliser une bétonnière pour laver le sol, des sacs poreux pour filtrer l'eau contenue dans la boue puis une machine à laver pour essorer ces sacs. (Ishii, Terakawa et al. 2012) La séparation **magnétique** est décrite comme un moyen d'extraire sélectivement les argiles de type 2:1 (montmorillonite, vermiculite, illite) qui contiennent une plus forte capacité d'adsorption du césium que les argiles 1:1

(kaolinite) sur des terres préalablement tamisées. (Yuki, Sekiya et al. 2014) D'autres études décrivent aussi des procédés **électrocinétiques**, par **phytoremédiation** (Ding, Zhang et al. 2015), par chauffage avec **sublimation** du césium ou élution du césium par un **traitement acide** (JAEA 2012).

En 2013, un plan d'investissement d'avenir (PIA) géré par l'Agence Nationale de la Recherche a initié un nouveau projet sur le **Développement de Méthodes bio et Eco technologiques** pour la **remédiation raisonnée des effluents et des sols** en appui à une stratégie de réhabilitation post-accidentelle (DEMETERRES). Ce projet a été motivé par la volonté de développer une stratégie opérationnelle de décontamination en cas d'accident grave, et ceci suite à l'accident de Fukushima. Les technologies actuelles génèrent des volumes de déchets importants qui sont inadaptés aux filières de gestion en place et ne permettent pas toujours de restaurer l'usage, notamment agricole, des sols. (CEA 2013) L'expertise scientifique conjointe de physicochimistes, d'ingénieurs procédés et de biologistes issus du CEA, de l'INRA et du CIRAD ainsi que l'expertise industrielle d'AREVA et VEOLIA doit permettre d'aboutir au développement de technologies industrialisables sous 3 à 5 ans. Les éléments radioactifs visés sont le césium 137 et le strontium 90. La thèse s'inscrit dans le cadre du projet DEMETERRES.

B. Objectifs de la thèse

Dans la littérature, il existe assez peu de documents sur la flottation des argiles car elles constituent rarement l'espèce que l'on souhaite valoriser. Des études sur la flottation d'argile colloïdale après coagulation pour la clarification des eaux (Rubin and Erickson 1971) ou sur la purification de la bauxite diasporique par flottation inverse des argiles par des tensioactifs cationiques spécialement développés (Zhao, Wang et al. 2003; Guan, Zhong et al. 2009) sont notamment présentées. Cependant, ces études fournissent assez peu d'informations sur les caractéristiques des suspensions (granulométrie des particules, agrégation, sédimentation...) ou la qualité des mousses (humidité, taille des bulles...). Elles sont, de plus, réalisées sur de petits pilotes de laboratoire en mode batch avec des technologies d'injection des bulles spécifiques et difficilement transposables à l'échelle industrielle.

Dans le cadre du projet DEMETERRES et du développement d'un pilote industriel, nous avons besoin d'une compréhension beaucoup plus globale et complète du système afin de pouvoir valider l'utilisation de ce procédé pour l'extraction des fines particules d'argile et pour apporter des éléments pour le dimensionnement d'un pilote industriel.

Nous avons choisi de travailler sur des suspensions contenant uniquement de l'argile, de type illite connue pour piéger le césium de manière irréversible, et du tensioactif cationique, de type ammonium quaternaire. Le choix de ce système simplifié s'est avéré nécessaire pour cette première étude car nous verrons que le procédé de flottation fait appel à une multitude de mécanismes physiques, mécaniques et physico-chimiques dans un milieu triphasique dynamique et constitué de deux zones aux comportements bien différents : la suspension aérée et la mousse. Nous étudierons notamment l'influence des paramètres suivants : la granulométrie et la concentration de l'argile, le débit d'air, la dose de tensioactif employée (degré d'hydrophobicité variable), la présence de sels dans l'eau ou le temps de résidence de la mousse sur les performances du procédé de séparation.

Dans une **première partie**, la structure des **argiles** et les mécanismes conduisant à l'adsorption sélective et quasiment irréversible du **césium** sont présentés et détaillés. La comparaison de différentes familles d'argiles guide le choix de l'argile à étudier. Le procédé de flottation ainsi que les

différentes technologies existantes sont décrites. Ensuite, nous voyons comment caractériser les écoulements à bulles et quels sont les microphénomènes physiques qui permettent le transport d'une particule vers la mousse à travers des modèles de flottation de la littérature. Enfin, la littérature existante sur la flottation des argiles et les mécanismes d'adsorption d'un tensioactif cationique sur l'argile sont rappelés.

La **seconde partie** traite ensuite de la caractérisation des **suspensions** d'argile illite en présence ou non de sels et de tensioactifs. La plage de dosage optimal en tensioactif à employer est déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption du tensioactif sur l'argile. Différentes techniques sont combinées pour étudier l'agrégation et la sédimentation des suspensions lorsqu'elles sont déstabilisées ou stabilisées par les ajouts de sels ou de tensioactif. Une caractérisation rhéologique est aussi effectuée. Nous pouvons ainsi déterminer quelles sont les plages de concentrations en sels et tensioactifs pour lesquelles la suspension est stable.

Dans la **troisième partie**, les **mousses** d'argile et de tensioactif sont étudiées en mode batch sur une petite colonne instrumentée appelée Foamscan. La moussabilité, la stabilité et la taille des bulles sont déterminées par analyse d'image et des mesures de conductivité. Ces essais permettent de voir l'effet stabilisant ou déstabilisant des particules d'argile sur la mousse. L'influence des paramètres de concentration en argile, de dose de tensioactif et de nature du contre ion du tensioactif est étudiée. L'interprétation des données s'appuie sur les résultats de la seconde partie.

Le **pilote** de flottation **développé** dans le cadre de la thèse est présenté dans la **quatrième partie**. Il s'agit d'un pilote instrumenté en colonne et fonctionnant en continu qui permet de travailler à une échelle intermédiaire entre le laboratoire et l'échelle industrielle. Les arguments qui ont guidé les choix des différents éléments qui le composent et le principe détaillé des instruments de mesure de niveau, de taux de vide et de taille de bulles sont donnés. Les données acquises sur ce pilote seront employées pour le dimensionnement car sa géométrie est inspirée des pilotes de grande dimension. Les différentes familles de modèles de flottation existantes sont décrites et nous détaillons le principe du modèle semi-empirique à 2 zones qui sera utilisé pour l'interprétation des données expérimentales acquises sur le pilote au chapitre suivant. Ce modèle permettra de dissocier les contributions des différents mécanismes de transport : la flottation vraie, le drainage et l'entraînement.

Ensuite, les **résultats expérimentaux** acquis sur le pilote sont présentés dans une **cinquième partie**. L'influence de 4 paramètres procédés (concentration en argile, ratio TTAB/illite, granulométrie de l'argile et vitesse superficielle d'air) sur les performances d'extraction est étudiée en procédant à des bilans matières et à des mesures de granulométrie qui alimentent le modèle à 2 zones. Les coefficients de transport par flottation vraie, drainage et entraînement sont déterminés pour chaque set de paramètres procédés. L'interprétation des résultats s'appuie de plus sur les données issues de l'instrumentation de la colonne (taux de vide et taille des bulles dans la suspension aérée). Les plages de fonctionnement les plus optimales du pilote sont ainsi établies.

Enfin, dans une **sixième partie**, une méthode de calcul de **dimensionnement** dérivée du modèle à 2 zones est présentée. Elle permet de calculer la hauteur de la zone de collecte et la hauteur de mousse nécessaire à l'atteinte du rendement de flottation et d'eau souhaités. La méthode est

appliquée au cas des suspensions d'argile étudiées sur le pilote au chapitre 5 en alimentant les calculs avec les coefficients de transports (flottation vraie, drainage et entrainement) calculés ainsi les valeurs expérimentales caractéristiques du drainage des mousses et du taux de vide. Les performances de différents diamètres de colonnes ainsi que différentes configurations (en série, avec et sans recirculation) sont ensuite comparées afin de guider le choix de l'industriel pour un futur pilote de décontamination.

Le mémoire conclut sur l'intérêt du procédé de flottation pour la décontamination des terres radioactives et dresse les perspectives de travail sur les deux prochaines années.

C. Bibliographie

- Anderson, R., E. Rasor, et al. (1999). Particle size separation via soil washing to obtain volume reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 66(1–2), 89-98.
- Bérard, P., B. B. Le Guen, et al. (2001) "Fiche radionucléide Césium 137 + Baryum137m " [IRSN](#).
- CEA. (2013). "DEMETERRES." Retrieved 22/08/2016, from <http://biam.cea.fr/drf/biam/Pages/recherches/projets-biam.aspx?Type=Chapitre&numero=1>.
- Ding, D., Z. Zhang, et al. (2015). Remediation of radiocesium-contaminated liquid waste, soil, and ash: a mini review since the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2249-2263.
- Faure, S. and M. Messalier (2012). Procédé de décontamination radioactive d'une terre par mousse de flottation à air dispersé et ladite mousse. C. à. I. E. A. e. a. E. Alternatives. France.
- Guan, F., H. Zhong, et al. (2009). Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors. *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 19(1), 228-234.
- IAEA (2014). The Follow-up IAEA International Mission on Remediation of Large Contaminated Areas Off-Site the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Tokyo and Fukushima Prefecture, Japan.
- Inoue, M. (2012). Analysis and Evaluation of the Results of the Decontamination Model Project - Preparation of the Decontamination Plan and Monitoring Meeting for Reporting the Results of the Decontamination Demonstration Model Project. JAEA. Fukushima.
- IRSN. (2015). "Comparaison Tchernobyl - Fukushima
- Impact environnemental d'un accident nucléaire : comparaison entre Tchernobyl et Fukushima." from <http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Environnement/expertises-incidents-accidents/comparaison-tchernobyl-fukushima/Pages/1-impact-environnemental-fukushima-tchernobyl.aspx#.V8PsiPkgXq4>.
- Ishii, K., A. Terakawa, et al. (2012). Measures against Radioactive Contamination Due to Fukushima First Nuclear Power Plant Accidents Part Iii: Removing and Decontamination of Contaminated Soil. *International Journal of PIXE*, 22(01n02), 13-19.
- JAEA (2012). Report of results of the decontamination technology demonstration test project.
- Koarashi, J., M. Atarashi-Andoh, et al. (2012). Factors affecting vertical distribution of Fukushima accident-derived radiocesium in soil under different land-use conditions. *Science of The Total Environment*, 431, 392-401.
- Koarashi, J., K. Moriya, et al. (2012). Retention of potentially mobile radiocesium in forest surface soils affected by the Fukushima nuclear accident. *Scientific reports*, 2.
- Kobayashi, T., M. Ohshiro, et al. (2016). Decontamination of Extra-Diluted Radioactive Cesium in Fukushima Water Using Zeolite-Polymer Composite Fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(25), 6996-7002.
- Michel, C. (2015). Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs.

- Rubin, A. J. and S. F. Erickson (1971). Effect of coagulation and restabilization on the microflotation of illite. *Water Research*, 5, 437-444.
- Tsukada, H., A. Takeda, et al. (2008). Concentration and specific activity of fallout ¹³⁷Cs in extracted and particle-size fractions of cultivated soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(6), 875-881.
- Yuki, Y., K. Sekiya, et al. (2014). Study on Volume Reduction of Contaminated Soil by Radioactive Cesium Using Magnetic Separation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 25(3).
- Zhao, S. M., D. Z. Wang, et al. (2003). The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. *Miner. Eng.*, 16(12), 1391-1395.

Chapitre 1 :

Interaction césium–argile et flottation particulaire : Définitions et mécanismes

Ce premier chapitre décrit les argiles et leurs propriétés physico chimiques. Les mécanismes d'adsorption du césium sur l'argile sont aussi détaillés. Ces informations permettent de valider le fait que l'argile est un vecteur d'extraction efficace du césium radioactif et d'orienter le choix de l'argile à étudier vers celle qui présente les meilleures propriétés d'adsorption. Par la suite, le procédé de flottation est présenté en détail : il apparaît en théorie comme une solution d'intérêt pour l'extraction sélective des fines particules d'argile grâce à l'emploi d'un collecteur cationique capable de s'adsorber sur ces particules. Enfin, les microphénomènes qui permettent le transport d'une particule vers la phase d'écume (mousse chargée en particules) puis de l'écume jusqu'au concentré collecté sont décrits afin d'expliquer les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants.

Contenu

A.	L'interaction césium/argile.....	11
a.	Les argiles	11
i.	Définition.....	11
ii.	Structure.....	11
iii.	Les sites d'adsorption et réactions de surface	13
b.	Adsorption des cations sur les argiles	13
i.	Généralités et définitions, cas du césium	13
ii.	Modélisation de l'adsorption dans les illites.....	15
iii.	Les types de liaisons formées.....	16
iv.	Conclusion	17
c.	Evolution de la contamination avec la taille des particules	17
i.	Corrélation contamination / surface spécifique	18
ii.	Corrélation contamination / taille de particules.....	18
d.	Conclusion	19
B.	La flottation particulaire.....	20
a.	Principe et état de l'art technologique	20
i.	Principe.....	20
ii.	Les technologies	21

b.	Les écoulements à bulles.....	26
i.	Les grandeurs caractéristiques.....	27
ii.	Coefficient de traînée d'une bulle.....	30
iii.	Modèle à dérive de flux (<i>drift flux</i>).....	32
iv.	Conclusion	34
c.	Les microphénomènes en jeu en flottation	34
i.	Dans la suspension aérée	34
ii.	Dans la mousse.....	43
iii.	Equation bilan globale de flottation en dynamique.....	47
d.	Flottation des argiles	48
i.	Adsorption des tensioactifs cationiques sur l'argile	48
ii.	Les collecteurs spécifiques des argiles	50
e.	Conclusion	52
C.	Bibliographie.....	53

A. L'interaction césium/argile

a. Les argiles

i. Définition

Dans la littérature, il existe deux terminologies différentes désignant cette famille de matériaux : argiles (*clays* en anglais) et minéraux argileux (*clay minerals*). Néanmoins, elles ne sont pas synonymes et leur signification précise a fait l'objet de nombreux débats. (Bergaya 2013) La première définition scientifique des argiles, alors appelées *terres*, remonte au XVI^{ème} siècle avec G. Agricola. Il les décrit comme « *une espèce minérale pouvant être travaillée manuellement lorsqu'elle est humide et qui forme des boues lorsqu'elle est saturée d'eau* ». Par la suite, de nombreux scientifiques formuleront des définitions qui auront en commun les aspects de plasticité, de durcissement à la cuisson et de fine granulométrie. (Mackenzie 1963)

Le tableau 1. résume l'état actuel des définitions des deux termes :

Argile	Minéraux argileux
Naturel	Naturel et synthétique
Finement divisé (< 2-4 μm)	Pas de critère de taille
Structures phyllosilicatées	Contient aussi structures non-phyllosilicatées
Plastique	Plastique
Durcit au séchage ou cuisson	Durcit au séchage ou cuisson

Tableau 1. 1 : Résumé des différences entre les argiles et les minéraux argileux (Bergaya 2013)

Le terme argile est aussi couramment employé pour désigner d'une façon globale les fractions fines de la terre. Chaque spécialité scientifique dispose de ses propres normes pour la limite supérieure de cette classe granulométrique (2 μm en pédologie, 4 μm en géologie et sédimentologie, 1 μm dans l'étude des colloïdes). (Bergaya 2013) Le matériau sélectionné pour l'étude fait partie des minéraux argileux car sa granulométrie dépasse 2 à 4 μm . Nous le désignerons cependant par le terme argile par simplicité.

ii. Structure

Les minéraux argileux se caractérisent par une structure dite phyllosilicatée en feuillets superposés espacés d'environ 1 nm. Ces feuillets sont anisotropes et, en général, chargés négativement.

Il existe deux types de feuillets :

- Les feuillets tétraédriques, formés d'un assemblage de tétraèdres de SiO_4
- Les feuillets octaédriques, formés d'un assemblage d'octaèdres d' AlOH_6

Ils sont représentés en figure 1. 1.

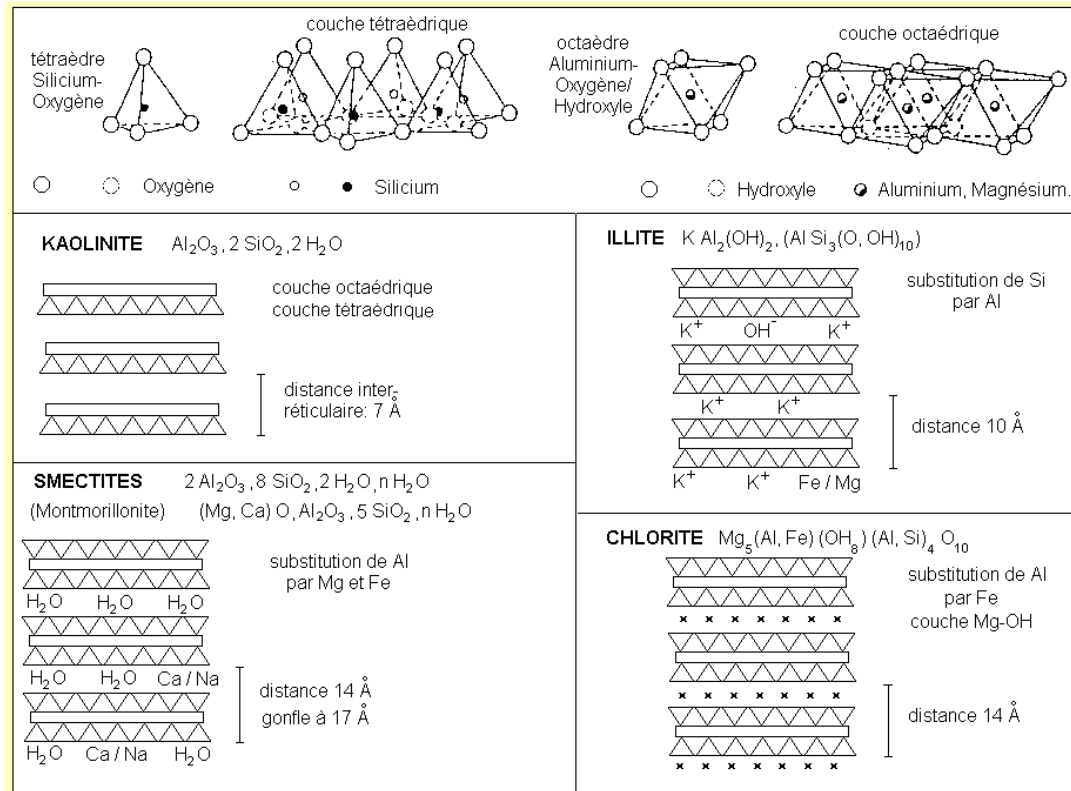


Figure 1. 1: Structure des minéraux argileux (Beauchamp 2005)

Les tétraèdres sont liés par les atomes d'oxygène aux extrémités formant un réseau à deux dimensions. Le cation Si^{4+} peut subir une substitution isomorphe par un cation de taille proche comme Fe^{3+} ou Al^{3+} , augmentant alors la charge négative nette de la structure. Quant aux octaèdres, ils s'assemblent par les arêtes et on observe fréquemment des substitutions d' Al^{3+} par Fe^{3+} , Fe^{2+} et Mg^{2+} . (Bergaya 2013) Une couche octaédrique dominée par un cation trivalent est dite dioctaédrique car deux atomes suffisent pour occuper les six sites des sommets de l'octaèdre. Si un cation divalent domine, elle est trioctaédrique.

Les feuillets peuvent s'empiler selon différents schémas (figure 1. 1) :

- Structure 1 : 1 : Tétraédrique + Octaédrique. Ex : Kaolinite
- Structure 2 : 1 : Octaédrique pris entre 2 feuillets tétraédriques. Ex : Smectites

Cela donne lieu à la formation de différentes familles de minéraux argileux qui se différencient ensuite par la nature des ions adsorbés dans les espaces interfoliaires (dont l'épaisseur peut varier) et la présence d'eau. (Langlois 2005) Ces propriétés d'adsorption sont directement liées aux substitutions isomorphiques.

L'**illite** est la famille choisie pour la suite de l'étude car on le précisera par la suite, elle piège de grandes quantités de césium à faible concentration et de manière quasi- irréversible (cas d'une contamination radiologique accidentelle). Le terme illite regroupe tous les phyllosilicates qui n'adsorbent pas d'eau. Ce minerai argileux se différencie des micas, qui ont une structure très proche, par les substitutions hétérovalentes et homovalentes ayant lieu au sein du feuillet tétraédrique. Ceci entraîne l'apparition d'une charge de surface de -0,6 à -0,9 par unité de formule.

(Bailey 1986) Les feuillets sont très fortement liés par la présence du potassium ce qui prévient l'intercalation d'eau, autres cations ou espèces organiques.

iii. Les sites d'adsorption et réactions de surface

Il existe plusieurs types de surfaces au sein de la structure. Elles ont été mises en évidence par Bolt *et al* en 1963 (Bolt, Summer et al. 1963):

- **Les surfaces planes ou basales (dites *planar surfaces*)**

Elles sont situées à l'extérieur des empilements de feuillets. Dans le cas de l'argile étudiée, cette surface se constitue des atomes d'oxygène liés au silicium (groupe siloxane) ou aluminium chargés négativement en raison des substitutions isomorphiques. (Bergaya 2013)

- **Les surfaces situées aux extrémités des feuillets (dites *edge surfaces*)**

Sur les extrémités de feuillets, on trouve des fonctions hydroxyle OH amphotères dont la charge varie avec le pH. La détermination du pH auquel il y a changement de charge des extrémités a été l'objet de nombreuses publications. (Tombácz and Szekeres 2004; Duc, Gaboriaud et al. 2005; Pecini and Avena 2013) Les fonctions –Si-OH ont un pK_a de 7-8 tandis que les fonctions –Al-OH ont un pK_a de 6-8 à faible force ionique. (Jiang, Séquaris et al. 2012) Les charges variables sont compensées par un nuage de contre-ions formant une double couche électrique dont l'épaisseur dépend de la composition ionique de la solution.

Dans le cadre de nos essais, le pH sera proche de 7-8. Les fonctions hydroxyles seront donc faiblement chargées car on se situera très proches des valeurs de pK_a . La forte concentration en électrolyte employée aura de plus un effet d'écrantage des éventuelles charges.

- **Les surfaces situées entre les feuillets, à l'intérieur de la structure (dites *interlayer surfaces*)**

Ces surfaces sont de nature similaire aux surfaces planes avec une charge négative. Nous verrons par la suite qu'elles disposent néanmoins de sites d'adsorption très spécifiques en particulier pour l'illite.

b. Adsorption des cations sur les argiles

i. Généralités et définitions, cas du césium

L'adsorption d'ions par les argiles est un phénomène bien connu qui était auparavant assimilé à un simple procédé d'échange non sélectif. (Sawhney 1972) Dans les années 1950, les premiers résultats montrant une sélectivité d'adsorption des ions potassium, ammonium et césium sont publiés. (Krishnamoorthy and Overstreet 1950; Wiklander 1950) C'est un résultat important qui sera employé dans le domaine de la recherche nucléaire pour le traitement des eaux contaminées en césium ou strontium radioactif. On réussira par exemple à réduire l'activité d'une solution de contamination intermédiaire en la faisant passer à travers une formation schisteuse naturelle. (Cowser and Parker 1958)

En 1972, B. L. Sawhney publie une *review* faisant état des recherches sur l'adsorption des cations dans les argiles. (Sawhney 1972) Il a été découvert dès 1954 que l'énergie d'hydratation des

ions avait un impact sur l'adsorption. (Norrish 1954) Les ions fortement hydratés comme Ca^{2+} ou Mg^{2+} sont beaucoup moins fortement adsorbés par les argiles que les ions Cs^+ ou K^+ . En effet, ces derniers provoquent lors de leur adsorption une déshydratation suivie d'un resserrement de l'espace interfoliaire qui favorise leur fixation. Le Cs^+ montre une plus grande capacité d'adsorption que K^+ car il est moins hydraté. (Coleman, Craig et al. 1963) L'adsorption du césium par une argile sera donc d'autant plus importante que le cation est peu hydraté et que le resserrement de l'espace interfoliaire est marqué. En saturant en césium une argile telle que la vermiculite qui a une charge de surface élevée, l'espace interfoliaire se réduit à 10,8 Å alors qu'il reste à 12 Å pour une argile moins chargée comme la montmorillonite. La vermiculite sera donc plus adsorbante que cette dernière. (Sawhney 1972)

En 1960, dans le cadre de recherches sur le traitement des retombées radioactives ou d'effluents peu contaminés, Jacobs et Tamura mettent en évidence l'existence de sites très sélectifs des ions Cs^+ et K^+ situés aux extrémités des feuillettes et appelés *frayed edges sites*. (Jacobs and Tamura 1960) Ainsi, ils prouvent que l'illite, qui a pourtant une plus faible CEC (Capacité d'Echange Cationique) que la montmorillonite est capable d'adsorber plus de cations césium en milieu très dilué en césium (10^{-5} M). Ces sites se développent par effritement des micas et sont plus nombreux dans les illites que dans la montmorillonite ou la vermiculite.

Les résultats moyennés de cette étude sont présentés dans le tableau 1. 2.

Argile	Capacité d'échange cationique CEC (meq/g)	Masse de césium sorbé en mg/g d'argile		Masse de césium sorbé en mg/meq de sites d'échange	
		Temps de contact		Temps de contact	
		18 heures	90 heures	18 heures	90 heures
Illite	0,15	0,15	0,17	1,00	1,10
Montmorillonite	1,00	0,38	0,14	0,15	0,15
Vermiculite	0,57	0,04	0,04	0,03	0,03
Kaolinite	0,09	0,04	0,03	0,44	0,33

Tableau 1. 2 : Sorption du césium par les argiles dans des solutions à 6 M de NaNO_3 (Tamura and Jacobs 1960)

Remarque :

La capacité d'échange cationique (**CEC**) se définit comme la quantité de sites anioniques disponibles pour échange dans une masse donnée d'argile (mol/kg ou meq/100 g).

- **Conclusion**

Malgré une plus faible CEC, l'illite est capable d'adsorber plus de césium que la montmorillonite dans les solutions peu concentrées en césium. La situation s'inverse à plus forte concentration. (Sawhney 1972; Komarneni and Roy 1980) L'illite possède un grand nombre de sites interfoliaires indisponibles pour les échanges mais aussi des sites très spécifiques du césium (*frayed edge sites ou FES*) alors que la montmorillonite possède une grande quantité de sites non sélectifs plus facilement échangeables. En figure 1. 2 est présentée la structure d'un site de type « frayed edge site » qui se situe à la

jonction entre la zone érodée et hydratée du feuillet et la zone non hydratée. Le faible rayon d'hydratation du césium lui permet de pénétrer dans cette zone contrairement aux ions calcium notamment qui sont trop volumineux.

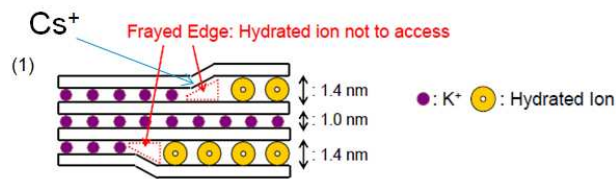


Figure 1. 2 : Schéma des sites d'adsorption de type « frayed edge site »

La vermiculite fait quant à elle preuve d'une bonne sélectivité pour le césium (K_c élevé) mais cette valeur est plus faible que l'illite à CEC équivalente. (Cornell 1993)

L'argile **illite** a donc été choisie pour cette étude de par ses propriétés d'adsorption sélective du césium. L'illite constitue de plus un piège quasi-irréversible du césium et peut donc être utilisée comme vecteur pour l'extraire.

ii. Modélisation de l'adsorption dans les illites

Poinssot *et al* en 1999 se sont intéressées à la modélisation de l'adsorption du césium dans les illites en fonction des variables pH , temps, concentration en ion compétiteur et en césium. (Poinssot, Baeyens et al. 1999) En raison de l'existence concourante de plusieurs types de sites d'adsorption, la modélisation est complexe. Elle requiert en effet la connaissance de la capacité d'adsorption de chaque type de site et des coefficients de sélectivité associés. Ces paramètres sont interdépendants.

Une illite du Puy (70% d'illite) a été purifiée afin d'éliminer la calcite et le quartz qu'elle contenait puis conditionnée afin de la saturer en sodium. Ce traitement ne sera pas appliqué dans le cas des essais réalisés pour la thèse. L'adsorption est suivie par l'emploi de césium 134 comme radio traceur.

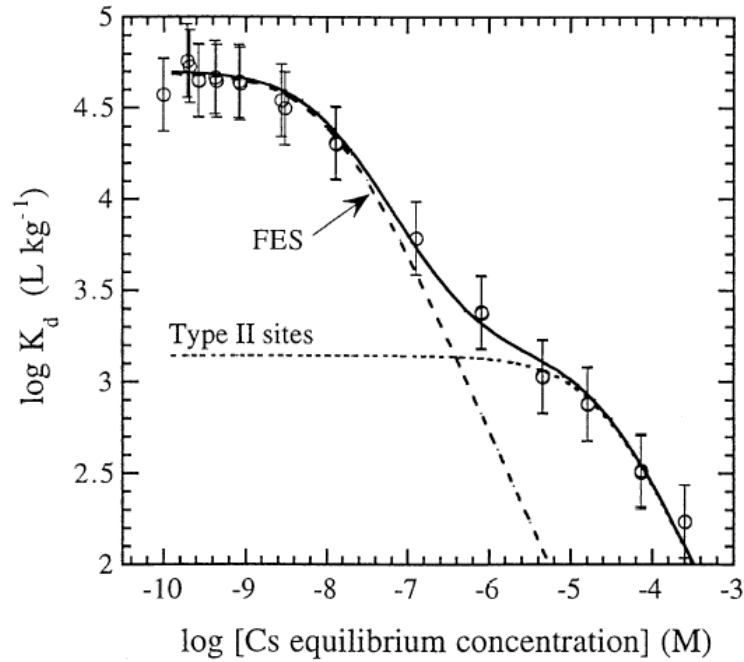


Figure 1. 3 : Adsorption du césium sur une Na-illite représenté par $\log K_d$ (coefficient de distribution de césium entre argile et phase liquide) en fonction de la concentration en césium (0,1 M NaClO_4 , pH 7) (Poinsot, Baeyens et al. 1999)

Dans la représentation en $\log K_d$ (coefficient de distribution de césium entre argile et phase liquide) de la figure 1. 3 2 types de sites sont bien visibles. La courbe continue correspond à la modélisation dépendant des 2 familles de paramètres évoquées précédemment. Il a été observé que l'adsorption sur les sites type II (incluant ici les *planar sites*, *edge* et *interlayer*) est très rapide (environ quelques heures) tandis que l'adsorption sur les FES prend 4 à 5 jours. Les ions compétiteurs considérés dans l'étude sont l'hydrogène, le sodium et le potassium.

Bradbury et al reprendront cette étude et feront la distinction entre 3 familles de sites : FES, type II et *planar sites* en employant de plus fortes concentrations en césium. (Bradbury and Baeyens 2000)

Type de site	Capacité des sites
<i>Frayed edge sites</i>	0,25% de la CEC
Sites de type II	20% de la CEC
<i>Planar sites</i>	~80% de la CEC

Tableau 1. 3 : Tableau représentant la proportion de chaque type de sites pour une illite (Bradbury and Baeyens 2000)

On voit dans le tableau 1. 3 que les FES représentent une partie très faible de la CEC totale mais leur rôle est primordial dans les conditions de concentrations très faibles en césium que l'on trouve en milieu naturel.

- **Conclusion :**

Trois types de sites différents ont été mis en évidence sur l'illite. Les *frayed edges sites* représentent seulement **0,25%** des sites disponibles de l'illite.

iii. Les types de liaisons formées

Le type de liaisons formées entre les cations et l'argile dépend de la nature de ces derniers et du type de site considéré.

Il existe 2 niveaux d'interaction d'échange d'électrons ainsi que représenté dans le tableau 1. 4:

- Les complexes *outer-sphere* (à l'extérieur de la sphère)
- Les complexes *inner-sphere* (à l'intérieur de la sphère)

	Complexes <i>outer-sphere</i>	Complexes <i>inner-sphere</i>
Type de liaison	Electrostatique	Electronique
Ions concernés	Ions hydratés (Ca^{2+} , Mg^{2+})	Ions moins hydratés (Cs^+ , K^+)
Sites	<i>Basal sites</i> <i>Edge sites</i> (Hydroxyles terminaux)	FES <i>Basal sites externes</i> Espace interfoliaire

Tableau 1. 4 : Tableau décrivant les 2 types d'interactions d'adsorption. Extrait de Bostick et al (Bostick, Vairavamurthy et al. 2002)

Les complexes *outer-sphere* (OS) sont formés de liaisons électrostatiques faibles entre les cations hydratés et les surfaces chargées négativement. Les complexes *inner-sphere* (IS) sont des liaisons électroniques plus fortes. Dans les FES, le cation se coordonne aux oxygènes des groupes siloxanes adjacents. En particulier, le césium déshydraté a un rayon très proche de celui de la cavité trigonale du siloxane et cette fixation est donc stériquement favorisée au dépend des cations plus volumineux. Ces complexes sont particulièrement favorisés lorsque les substitutions isomorphiques ont lieu dans la couche tétraédrique car la charge est plus proche (cas des illites).

En 2008, il est montré sur des sols japonais exposés au césium radioactif dans les années 1940 à 1980 que le césium 137 se distribue de la façon suivante entre les différents types de sites (Tsukada, Takeda et al. 2008) :

- 10% pour les sites échangeables
- 20% pour des liaisons avec des espèces organiques
- 70% pour des sites à liaisons fortes (type *inner-sphere complexes*)

Ceci est attribué aux eaux de pluies qui éliminent par lixiviation plus facilement le césium adsorbés sur les sites échangeables.

iv. Conclusion

L'**illite** est l'argile capable d'adsorber le césium avec la plus grande spécificité malgré son nombre limité de *frayed edge sites*. Le césium est adsorbé sur les FES jusqu'à une concentration d'environ 10^{-8} mol/L de césium en milieu aqueux à l'équilibre correspondant à 10^{-4} mol/kg de césium adsorbés. (Poinssot, Baeyens et al. 1999) L'adsorption est considérée comme quasiment irréversible de par la formation de liaisons électroniques fortes.

c. Evolution de la contamination avec la taille des particules

Etant donné l'existence de mécanismes d'adsorption très sélectifs du césium par les argiles qui constituent en grande partie la fraction fine du sol (< 5 µm), il est apparu que la contamination en césium est généralement plus élevée dans cette fraction. (Alberts and Muller 1979; He and Walling 1996; Tsukada, Takeda et al. 2008)

i. Corrélation contamination / surface spécifique

Ainsi que représenté en figure 1. 4, He *et al* en 1996 ont montré qu'au-delà des considérations minéralogiques, on peut aussi trouver des corrélations entre la contamination et la surface spécifique des particules. Des sols non contaminés prélevés en Angleterre ont été traités avec du peroxyde d'hydrogène afin d'éliminer la matière organique puis ont été artificiellement contaminés par mise en suspension dans une solution de CsCl à $8,67 \times 10^{-14}$ mol/L.

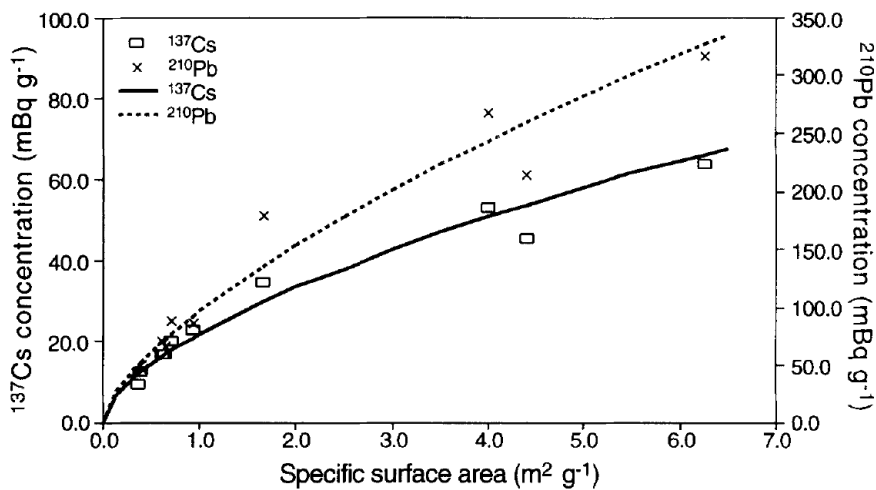


Figure 1. 4 : Corrélation entre la surface spécifique des différentes fractions et la concentration en Cs et Pb (He and Walling 1996)

Cette corrélation se modélise par l'équation :

$$C(^{137}\text{Cs}) = 22,1 \times S_{sp}^{0.6}$$

Avec : $C(^{137}\text{Cs})$: Concentration en césium en mBq/g

S_{sp} : Surface spécifique en m^2/g

Néanmoins, ils confirment qu'il est important de connaître la minéralogie du sol et donc sa composition en argile.

ii. Corrélation contamination / taille de particules

A partir d'échantillons de sol japonais prélevés en 2008 et contenant une petite quantité de césium 137 issu d'essais d'armes nucléaires des années 1940 à 1980, il a été montré qu'il y a bien une concentration de la contamination dans la phase argileuse < 2 µm (Tsukada, Takeda et al. 2008) comme représenté sur la figure 1. 5 ci-dessous :

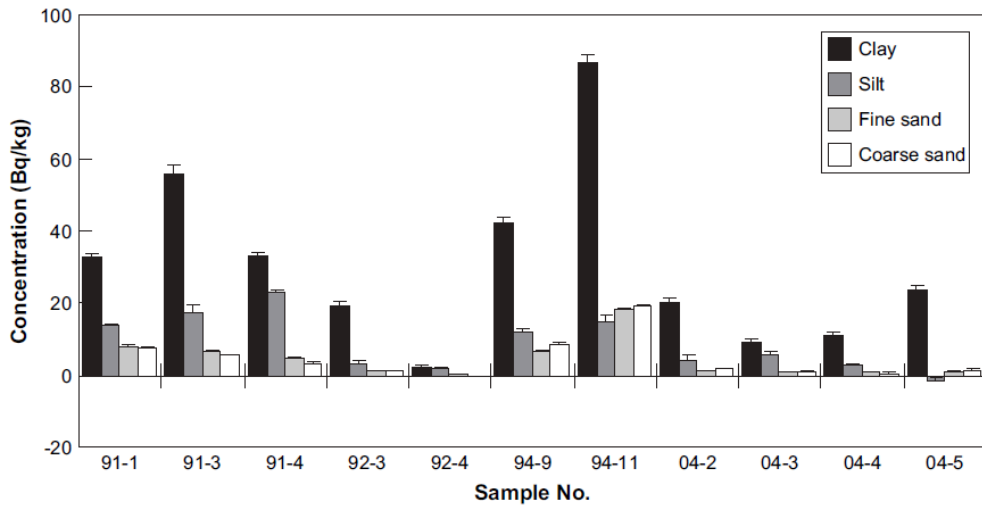


Figure 1. 5 : Concentration en Cs137 dans les différentes fractions du sol (Tsukada, Takeda et al. 2008)

Sur ce graphique, la correspondance des phases est :

Clay: <2 μm

Silt: 2 à 20 μm

Fine sand: 20 à 200 μm

Coarse sand: 200 μm à 2 mm

On voit que si l'on extrayait les fractions **clay et silt**, la contamination serait très fortement réduite. Il est néanmoins difficile de calculer une moyenne du taux de césium qui serait extrait dans ce cas car la publication ne fournit pas les valeurs numériques.

- **Conclusion :**

Il y a bien corrélation entre taille des particules/surface spécifique et contamination jusqu'à la taille d'environ 2 μm pour les sols riches en illite. Cette tendance s'inverse en dessous de 2 μm d'après d'autres études récentes (Nakao, Funakawa et al. 2012).

d. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de rappeler que les argiles sont des adsorbants efficaces et spécifiques du césium, en particulier l'illite. On peut ainsi les utiliser comme vecteur en les extrayant de la terre afin de procéder simultanément à la décontamination et la réduction du volume des terres radioactives. Elle a permis aussi de guider le choix de l'argile à étudier préférentiellement vers l'**illite**, une argile dont l'espace interfoliaire n'est pas hydratable et qui présente à la fois une **sélectivité** élevée pour le **césium** par rapport à d'autres ions monovalents comme le sodium et une **quasi-irréversibilité** d'adsorption pour des concentrations traces en césium autour de 10^{-8} M. Ces propriétés particulières lui sont conférées par des sites de type *frayed edges* situés aux bordures des feuillets. La contamination radioactive augmente lorsque la taille des particules diminue jusqu'à 2 μm . En deçà de cette limite, certaines études montrent que la contamination diminue de nouveau.

Par ailleurs, il a été vu que les substitutions isomorphiques au sein des feuillets tétraédriques des illites leur conféraient une charge **négative** surfacique intrinsèque au niveau des *planar sites* qui représentent 80% de la capacité d'échange cationique de l'illite. Dans la suite, cette propriété va être exploitée afin de modifier de façon sélective les propriétés de surface des argiles et permettre leur extraction par flottation.

B. La flottation particulaire

a. Principe et état de l'art technologique

i. Principe

La flottation particulaire est un procédé de séparation des solides selon leurs propriétés de surface utilisé depuis plus d'un siècle dans l'industrie minière. Ce procédé particulièrement adapté aux dispersions fines de minerais a progressivement remplacé les procédés du XIX^{ème} siècle basés uniquement sur les différences de densité des matériaux et applicables seulement aux suspensions plus grossières. Il est aujourd'hui employé pour d'autres applications telles que le désencrage du papier (Beneventi, Allix et al. 2009) ou le traitement des eaux (Rubin and Erickson 1971).

La flottation consiste à mettre en suspension le mélange de minerais à traiter puis à former une écume (mousse aqueuse contenant des particules) en surface par bullage de gaz au sein de la suspension. Les particules dont la surface est hydrophobe s'attachent aux bulles dans la suspension et participent ensuite à la formation de l'écume dans laquelle elles sont transportées. La majorité des particules hydrophiles restent quant à elles en suspension. Une petite fraction de particules peut aussi être entraînée de façon non sélective dans l'écume par les bulles.

Il est possible de modifier les propriétés de surface des particules à flotter en ajoutant un agent tensioactif, appelé aussi **collecteur**. Dans le cas des minerais chargés en surface de la famille des oxydes et des silicates, les collecteurs sont des tensioactifs anioniques (acides alkyl carboxyliques, alkyl sulfonates, alkylsulfates...) ou cationiques (alkyl amines, aminoacides...) qui s'adsorbent par interaction électrostatique. Dans le cas des sulfures, les collecteurs sont de type thiols comme par exemple le xanthate. Le mécanisme d'adsorption est différent car il peut s'agir d'échange d'ions ou de réaction du thiol sur les sulfures en présence d'oxygène. (Blazy and Jdid 2000)

Les argiles telles que l'illite sont hydrophiles mais sont chargées négativement en surface. On peut modifier les propriétés de surface par adsorption d'un tensioactif cationique comme représenté sur le schéma de principe ci-dessous :

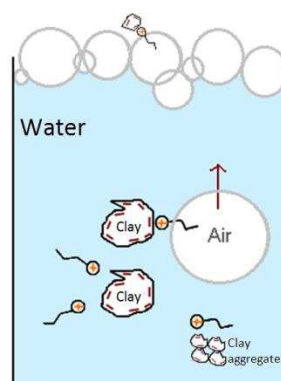


Figure 1. 6 : Schéma de principe de la flottation des argiles après modification de la surface par adsorption de tensioactifs cationiques

Ce mécanisme permet donc de réaliser une première sélection car, en théorie, seules les particules chargées négativement et rendues hydrophobes par le collecteur seront flottées. Nous verrons par la suite que d'autres phénomènes concurrents s'ajoutent à cette flottation et que la réalité est un peu plus complexe. Une étude bibliographique des collecteurs développés pour la flottation des argiles sera présentée dans la suite.

Par ailleurs, d'autres espèces chimiques sont couramment employées pour réduire la flottabilité des minerais qui pourraient avoir la même charge de surface ou hydrophobicité que le minerai à extraire et sont appelés **agents déprimants**. (Blazy and Jdid 2000) Ils sont de nature très diverse : sels multivalents, acides/bases, complexants, polymères... L'acide phosphorique, par exemple, réduit la flottabilité du phosphate en s'adsorbant sélectivement à sa surface. (Sis and Chander 2003) Des bio polymères dérivés de lignosulfonates sont aussi étudiés comme agents déprimants pour la pyrite. (Mu, Peng et al. 2016)

Les **agents activants** permettent au contraire d'augmenter la flottabilité d'une espèce. Ils sont eux aussi de nature très diverse. On cite notamment les ions métalliques de cuivre Cu^{2+} utilisés pour transformer la nature de la surface du minerai de blende ZnS ($\text{ZnS} + \text{Cu}^{2+} \Rightarrow \text{CuS} + \text{Zn}^{2+}$) afin de le flotter. (Blazy and Jdid 2000)

Les **agents moussants** sont généralement des tensioactifs non ioniques qui peuvent être ajoutés si besoin. Leur rôle est d'augmenter la surface interfaciale air/liquide en stabilisant les bulles d'air, de faciliter l'adsorption des particules à la surface des bulles par co-adsorption avec le collecteur et de stabiliser suffisamment l'écume pour qu'elle puisse être récupérée. (Blazy and Jdid 2000)

Le conditionnement chimique des particules en amont de la flottation est donc fondamental et les mécanismes en jeu sont plutôt bien compris aujourd'hui. Néanmoins, les modèles permettant de prévoir quantitativement le degré d'hydrophobie (angle de contact) des particules en fonction des paramètres expérimentaux restent insuffisants et il est donc complexe de les intégrer aux modèles de flottation. De la même façon, il est difficile de prévoir quantitativement les propriétés d'une mousse (stabilité, charge en particules). (Modsim)

Dans le cadre de cette étude, nous verrons que le choix de réactifs de flottation s'est porté sur un collecteur employé seul car la qualité de l'écume ne nécessitait pas l'ajout d'agent moussant. Le contenu en ions de l'eau a été contrôlé pour éviter qu'il n'influe sur l'adsorption.

ii. Les technologies

Il existe deux grandes familles de cellules de flottation qui diffèrent par la façon dont les bulles sont générées et dont la pulpe (mélange de minerais à flotter, de collecteur et d'eau) est maintenue en suspension.

- Les types de cellules

Les **cellules à agitation mécanique** sont constituées d'une cuve cylindrique ou parallélépipède et d'un système de rotor-stator au sein duquel l'air est introduit et dispersé dans

certains cas. L'écume est collectée par débordement. L'agencement spécifique de ces cellules permet la création d'une zone turbulente dans la partie basse de la cellule afin de garantir l'agitation et la collecte efficace des particules et d'une zone non-turbulente dans la partie supérieure pour éviter les perturbations sur le drainage de la mousse ainsi que représenté en figure 1. 7.

Les constructeurs ont développés différents systèmes dont le niveau de turbulence varie afin de s'adapter à la granulométrie des particules à flotter. Les systèmes dits « semi-laminaires » sont bien adaptés aux particules grossières tandis que les systèmes très turbulents seront mieux adaptés aux fines. (Blazy and Jdid 2000)

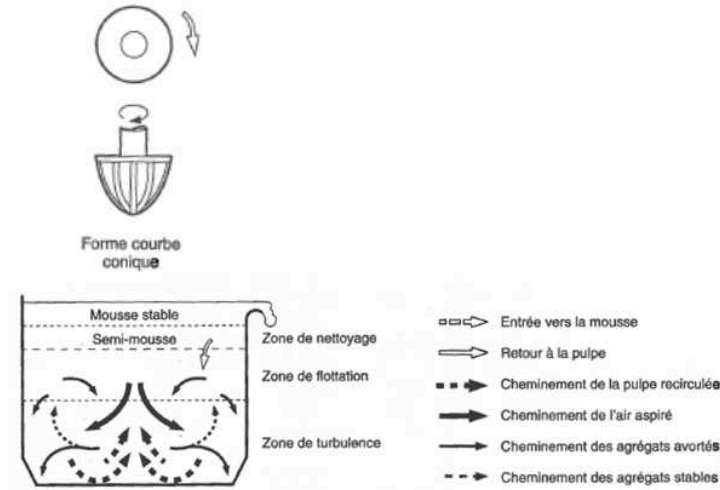


Figure 1. 7 : Schéma du rotor d'une cellule de type Outokumpu qui permet l'injection d'air et des différentes zones et flux générés dans la cuve (Bouchard 2001)

Les **cellules pneumatiques**, dont font partie les colonnes de flottation, ne comportent pas d'agitation mécanique. L'air est introduit par un générateur de bulles et entre en contact à contre-courant avec les particules à flotter dans la zone de collecte ainsi que représenté sur la figure ci-dessous :

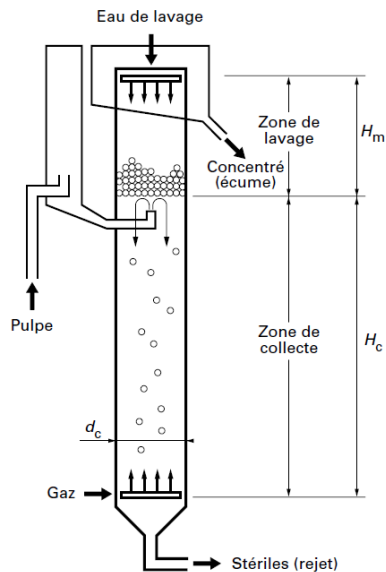


Figure 1. 8 : Schéma d'une colonne de flottation (Blazy and Jdid 2000)

La mousse concentrée en particules, appelée écume (*froth* en anglais) peut être lavée pour éliminer les particules non attachées aux bulles puis est collectée par débordement ou aspiration. La possibilité de lavage est un des avantages de la configuration en colonne.

Cette configuration en colonne est celle qui a été sélectionnée pour l'étude.

- Dimensionnement des colonnes

Les capacités de traitements de la colonne sont liées au diamètre D_c (ou D) de celle-ci et aux débits de pulpe qui peuvent être appliqués en entrée. Généralement, il est conseillé de dimensionner la hauteur H de la colonne de façon à avoir un rapport H/D_c élevé allant de 2,8 à 12 pour les colonnes industrielles. (Dobby 2002) En effet, il a été observé que lorsque D_c devient trop important, la distribution des bulles et des flux de matière est inhomogène en raison de courants de convection. La collecte des fines particules est alors perturbée. Cette donnée a été utile pour dimensionner la colonne expérimentale à utiliser dans le cadre de la thèse.

Des modèles de **dispersion axiale** ont été développés pour étudier notamment les temps de résidence dans la colonne par injection de traceurs. Ils permettent aussi des études de dimensionnement. On définit N_d , le nombre de dispersion de la colonne de la façon suivante :

$$N_d = \frac{E_l}{u_l H_c} \text{ (Equation 1. 1)}$$

Avec E_l , le coefficient de dispersion axiale du liquide, u_l , la vitesse du liquide interstitiel et H_c , la hauteur de la zone de collecte. (Xu and Finch 1991) Ce nombre est l'inverse du nombre adimensionnel de Peclet noté Pe .

Lorsque N_d tend vers 0, la dispersion sera limitée et on sera dans le cas d'un écoulement bouchon alors que lorsque N_d tend vers l'infini, on sera dans le cas d'un réacteur parfaitement agité. La hauteur de la zone de collecte H_c intervient dans le calcul de N_d : lorsque H_c est élevée (cas des colonnes), on est donc dans le cas d'un **écoulement bouchon**.

La valeur du nombre de Peclet ou de N_d est dépendante du rapport H_c/D_c car ce dernier influe beaucoup sur le mélange dans la colonne. En figure 1. 9 sont présentés les résultats de plusieurs études reliant Pe à H_c/D_c :

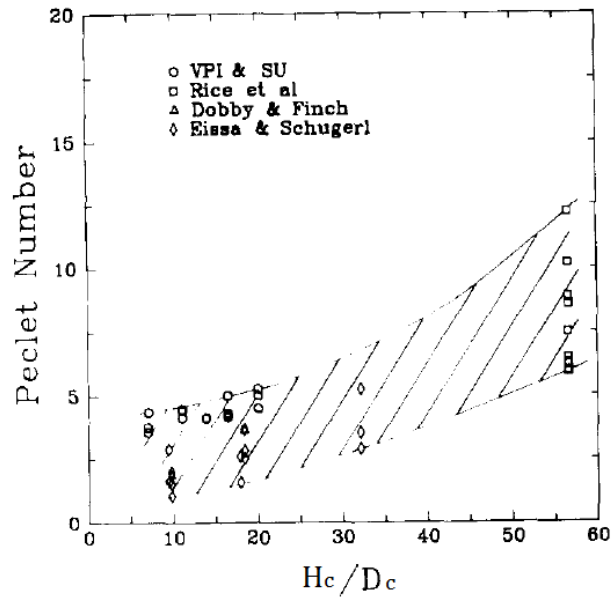


Figure 1. 9 : Evolution du nombre de Peclet avec le rapport H_c/D_c pour différents laboratoires et colonnes industrielles (Mankosa, Luttrell et al. 1992)

Cette corrélation a ensuite été affinée par Mankosa et al. qui ont représenté ces données en calculant H_c/D_c multiplié par J_g/u_l avec J_g , la vitesse superficielle du gaz qui sera définie en détail au paragraphe suivant et u_l , la vitesse interstitielle du liquide.

Ils obtiennent alors le résultat suivant représenté en figure 1. 10:

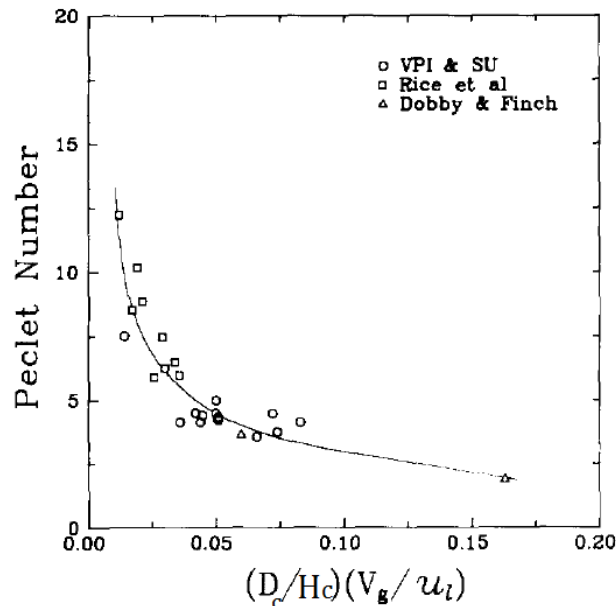


Figure 1. 10 : Nombre de Peclet en fonction du nombre adimensionnel prenant en compte les paramètres de géométrie de la colonne et de flux

Cette relation semi-empirique reliant Pe au facteur adimensionnel calculé $H_c/D_c \cdot J_g/u_l$ en a été déduite :

$$Pe = 0,7 \left[\left(\frac{H_c}{D_c} \right)^{0,63} \left(\frac{u_l}{J_g} \right)^{0,5} \right] \text{ (Equation 1. 2)}$$

Cette relation est une **aide au dimensionnement** des pilotes et au choix de l'intensité des flux de gaz et liquide.

Les deux familles de cellules de flottation présentées peuvent être adaptées au mode continu ou batch. Dans l'industrie, on trouve généralement des circuits de flottation en continu qui comportent plusieurs cellules en série.

- Génération des bulles

La taille des bulles est un paramètre très important en flottation qui joue un rôle notamment sur la taille des particules que l'on va pouvoir collecter.

Les cellules mécaniques et pneumatiques vues précédemment permettent de former des bulles allant de **500 à 1500 µm** en solution aqueuse additivée de tensioactif. Elles sont destinées à la flottation de particules allant de **quelques microns à 300 µm**. (Blazy and Jdid 2000)

Les technologies de génération des bulles sont variées. Ils sont généralement de types générateurs **hydrauliques** dans lesquels l'air est aspiré sous effet de l'écoulement d'un liquide ou d'air sous pression. Le design des générateur va ensuite du **venturi** simple qui a l'intérêt d'avoir des sections larges à travers lesquelles on peut faire circuler la pulpe sans risque de colmatage aux systèmes plus complexes de mélangeurs statiques. Dans le cas du venturi, le système de bullage peut alors être intégré au pilote et les bulles sont généralement de taille millimétrique. Les **mélangeurs statiques** sont employés dans le cas de suspensions très diluées ou de système indépendant de génération de bulles à l'eau. Ils sont constitués d'un tube contenant des ailettes métalliques destinées à briser les bulles pour obtenir des tailles réduites de quelques centaines microns ainsi que représenté en figure 1. 11 :

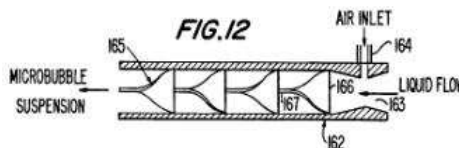


Figure 1. 11 : Schéma de principe d'un mélangeur statique (Yoon, Adel et al. 1992)

Une autre variante consiste aussi à faire passer l'air à travers un tube poreux comme représenté en figure 1. 12 :

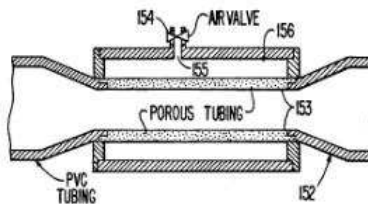


Figure 1. 12 : Schéma de principe d'un mélangeur à tube poreux (Yoon, Adel et al. 1992)

La littérature décrit aussi des générateurs externes de bulles combinant des billes de verres et des disques poreux. (Blazy and Jdid 2000)

D'autres systèmes de génération de bulles par détente d'eau saturée en gaz (flottation à air dissout) et électrolyse ($H_2O \Rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2$) existent aussi et permettent la formation de bulles de **quelques dizaines de microns**. Ces systèmes sont adaptés à la flottation de solides ou liquides de faible densité, de fibres ou d'huiles insolubles. Dans le cas des solides, des coagulants et des flocculants sont employés pour augmenter la taille des agrégats à flotter. Les microbulles sont piégées dans les floccs et permettent leur transport vers la surface. Ces microbulles permettent de générer moins de turbulence que les grosses lors de leur ascension dans la pulpe et sont bien adaptées aux cas où les floccs à flotter sont fragiles. Cette technique est cependant peu sélective des tailles de particules flottées. (Martínez-Gómez, Pérez-Garibay et al. 2013)

Le venturi sera sélectionné pour l'étude sur les argiles.

b. Les écoulements à bulles

Il a été vu précédemment que la taille des bulles était comprise entre 500 et 1500 μm dans le cas des colonnes de flottation. L'écoulement des bulles est un domaine qui a fait l'objet de nombreuses études car ils sont employés dans des domaines très divers allant de la pétrochimie ou les bioprocédés (ex : fermentation) au génie nucléaire (ex : écoulement liquide vapeur). Comme représenté en figure 1. 13, le régime d'écoulement peut changer de nature lorsque le débit d'air augmente en raison du phénomène de coalescence des bulles notamment. Le régime recherché en flottation est l'écoulement à bulles **dispersé** caractérisé par son homogénéité relativement à la section de la colonne et la faible taille de bulles qui garantit une surface spécifique de bulles la plus élevée possible.



Figure 1. 13 : Les régimes d'écoulement de bulles d'air dans l'eau en co-courant ascendant lorsque le débit d'air augmente. De gauche à droite : écoulement à bulles dispersées, bulles agglomérées, à poches et pulsatiles (Ravelet 2014)

On verra notamment dans cette partie que certains paramètres tels que le taux de vide ϵ_g représenté en fonction de la vitesse superficielle de gaz en figure 1. 14 permettent d'identifier les régimes d'écoulement car ils reflètent l'état de coalescence et d'instabilité du système. Ces paramètres seront définis au paragraphe suivant.

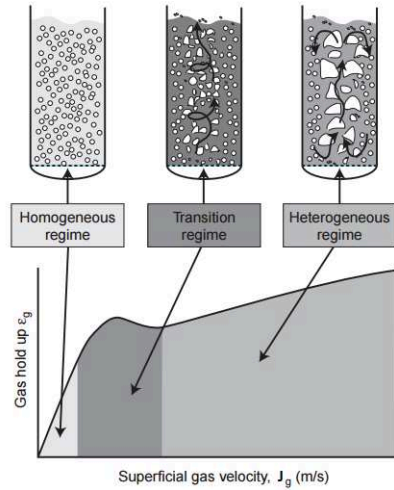


Figure 1. 14 : Evolution qualitative du taux de vide ϵ_g en fonction de la vitesse superficielle de gaz J_g et des régimes d'écoulement (Forret, Schweitzer et al. 2006)

Les principales grandeurs caractéristiques des écoulements à bulles qui seront employées ensuite dans la partie expérimentale de la thèse vont être introduites dans cette partie. Les paramètres influents et les modèles de calcul utilisés par la suite seront aussi présentés.

i. Les grandeurs caractéristiques

- **La vitesse superficielle J_i**

On définit pour la phase i une vitesse superficielle J_i (m/s) égale à :

$$J_i = \frac{Q_i}{A} \text{ (Equation 1. 3)}$$

Avec Q_i : le débit volumique de la phase i (m^3/s) et A : la section de la colonne (m^2)

La vitesse superficielle correspond à la vitesse de la phase i si elle s'écoulait seule dans la colonne. (Ravelet 2014) Cette représentation permet de s'affranchir du diamètre de la colonne et facilite la comparaison des données entre les pilotes.

On emploie généralement des vitesses superficielles J_g allant de 1 à 2 cm/s pour la phase gaz dans les colonnes industrielles. (Dobby 2002)

- **Le taux de vide ϵ_g**

Dans le domaine de la flottation, on désigne par taux de vide ϵ_g (en anglais *gas hold up*) la fraction volumique de phase gazeuse g dans la suspension aérée.

Le taux de vide peut être considéré de 3 façons :

- En moyenne temporelle :

Au point de côte h , au temps t et sur une durée T

$$\overline{\epsilon_g(h, t)} = \frac{1}{T} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} \epsilon_g(h, t') dt' \text{ (Equation 1. 4)}$$

La durée T doit être grande devant les variations que l'on veut lisser (ex : turbulence) mais petite devant les variations globales du système que l'on souhaite étudier (ex : influence de J_g sur ε_g). Cette moyenne temporelle du taux de vide est appelé taux de vide **local**.

Des **sondes optiques** à haute résolution temporelle permettent d'obtenir des mesures de taux de vide à différents points de la colonne. La ségrégation axiale liée aux effets de parois et aux phénomènes de recirculation peut ainsi être détectés. (Cartellier 1992) Cette technique applicable dans un premier temps aux systèmes diphasiques s'est maintenant aux systèmes triphasiques. (Mena, Rocha et al. 2008)

- En moyenne spatiale :

De façon similaire, on définit au temps t le taux de vide **instantané** sur un volume V compris entre les côtes h_1 et h_2 de la colonne :

$$\langle \varepsilon_g(\mathbf{h}, t) \rangle = \frac{1}{h_2 - h_1} \int_{h_1}^{h_2} \varepsilon_g(\mathbf{h}, t) d\mathbf{h} \quad (\text{Equation 1. 5})$$

Ce taux de vide moyen sur l'ensemble de la colonne peut être mesuré simplement en relevant la **hausse du niveau** de suspension lors de la mise en route du bullage.

- En moyenne spatiotemporelle :

C'est une moyenne spatiotemporelle qui sera considérée dans la suite de l'étude sur un volume V de suspension aérée de plusieurs centaines de millilitres et un temps d'intégration de plusieurs minutes. La technologie employée sera la mesure de **pression différentielle** qui sera décrite en détail au chapitre 4.

La technique de **tomographie par mesure de conductivité** sera aussi évoquée mais nous verrons qu'il a été complexe d'obtenir des données cohérentes en raison de l'étalonnage en conductivité qui est parfois complexe à réaliser en milieu concentré.

- **Taille des bulles**

Une distribution granulométrique de taille de bulles ou de particules peut être représentée de différentes façons. On définit par Δx , la largeur d'une classe granulométrique (ex : 5 μm). Trois exemples sont présentés ci-dessous :

- Représentation en nombre

La représentation en nombre permet de donner un poids identique à toutes les particules/bulles présentes quelles que soient leurs caractéristiques. On définit f , la fréquence, le rapport entre la quantité mesurée par classe (ici nombre de particules) et la largeur de la classe Δx .

$$\text{Fréquence en nombre } f_N \text{ pour la classe } i : f_N = \frac{N_i}{N_{tot} \Delta x} \quad (\text{Equation 1. 6})$$

Avec N_i , le nombre de particules dans la classe i et N_{tot} , le nombre total de particules

- Représentation en volume

De la même façon, on a pour la représentation en volume :

$$\text{Fréquence en volume } f_v \text{ pour la classe } i : f_v = \frac{V_i}{V_{tot} \cdot \Delta x} \text{ (Equation 1. 7)}$$

Avec V_i , le volume total des particules de la classe i et V_{tot} , le volume total des particules

La représentation en volume est adaptée pour les données de **granulométrie par diffraction laser** car les modèles de calculs (Fraunhofer et Mie) sont basés sur l'hypothèse que les particules sont sphériques.

- Représentation de Sauter

La représentation dite de Sauter en surface spécifique est la mieux adaptée au cas des **écoulements à bulles** car elle met en avant la surface développée par les bulles.

$$\text{Fréquence en surface spécifique } f_{32} \text{ pour la classe } i : f_{32} = \frac{\frac{V_i}{S_i}}{\frac{V_{tot} \cdot \Delta x}{S_{tot}}} \text{ (Equation 1. 8)}$$

Avec S_i , la surface totale des particules de la classe i et S_{tot} , la surface totale des particules

- **Vitesse terminale d'ascension d'une bulle U_b**

Une bulle de gaz indéformable de diamètre d placée dans un liquide au repos est soumise à 3 forces principales :

- Son poids : $P = mg = \rho_g \frac{1}{6} \pi d_b^3 g$
- La poussée d'Archimède (ou flottabilité) : $\pi = -\rho_l \frac{1}{6} \pi d_b^3 g$
- La force de trainée : $F = C_d S \frac{U_b^2}{2} \rho_l$

Avec ρ_g et ρ_l : masse volumique des phases gazeuses et liquides

g : Constante d'accélération (9,80665 m·s⁻²)

S : La surface projetée de la bulle sur un plan horizontal (égale à $\pi d^2/4$) si la bulle est sphérique

C_d : coefficient de trainée qui sera décrit dans la suite

Lorsque la vitesse terminale d'ascension est atteinte, on a donc :

$$C_d S \frac{U_b^2}{2} \rho_l = (\rho_g - \rho_l) \frac{1}{6} \pi d_b^3 g$$

$$\Leftrightarrow U_b = \sqrt{\frac{4gd_b|\rho_g - \rho_l|}{3\rho_l C_d}}$$

$$\Leftrightarrow U_b = \sqrt{\frac{4gd_b}{3C_d}} \text{ (Equation 1. 9) si } \rho_g \text{ est considéré comme négligeable}$$

Cette expression de la vitesse terminale fait intervenir le coefficient de traînée C_d qui exprime l'intensité des forces de frottement s'opposant à l'ascension de la bulle. Nous verrons par la suite quels sont les moyens existants pour déterminer ce coefficient et quels sont les paramètres qui l'influencent.

ii. Coefficient de traînée d'une bulle

L'estimation de C_d pour le cas des bulles est plus complexe que pour le cas des particules solides car les propriétés de surface des bulles varient en fonction du **degré de contamination** de la surface par des agents tensioactifs et des particules solides. (Sarrot 2006) Ainsi, il est connu que le coefficient de traînée tend à augmenter avec le niveau de contamination. (Ishii and Pei 1980)

Les **bulles dites propres** et donc non contaminées ont une surface considérée comme **mobile** et sont caractérisées par un coefficient de traînée faible. Les **bulles contaminées** ont quant à elles un comportement est très proche de celui d'une **sphère rigide**. Le tensioactif adsorbé glisse par advection vers l'arrière de la bulle où il s'accumule et la tension de surface de la bulle devient alors inhomogène. Cette différence de tension de surface entre la partie inférieure et supérieure de la bulle génère une force de Marangoni qui s'oppose au flux de surface des lignes de courant ainsi que représenté en figure 1. 15. La contrainte de cisaillement tangentielle ainsi générée fait augmenter C_d et diminuer U_b , la vitesse terminale d'ascension. (Ramírez-Muñoz, Galicia-Nequiz et al. 2012) Par ailleurs, ce phénomène de déplacement du tensioactif et de l'eau qui lui est associé vers la zone de la bulle appauvrie en tensioactif (dite étirée) permet de lutter contre la déstabilisation de la bulle. On observe aussi en parallèle un déplacement du tensioactif adsorbé vers la zone appauvrie (effet Gibbs).

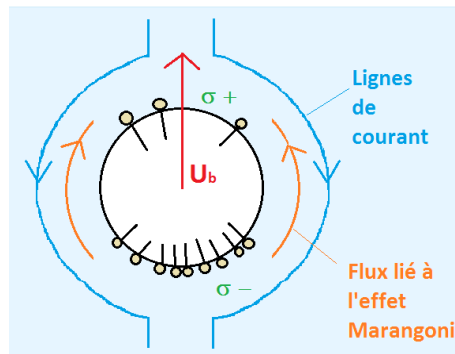


Figure 1. 15 : Schéma de principe de l'effet Marangoni

La zone d'accumulation du tensioactif dont on mesure l'étendue à l'aide de l'angle θ_{cont} entre l'axe vertical passant par le centre de la bulle et le début de la zone d'accumulation fait l'objet de différents modèles. On considère alors que cette zone est complètement immobilisée et est appelée « capsule stagnante » (*stagnant cap*). Le modèle de Sadhal et Johnson permet de calculer C_d pour ces bulles partiellement contaminée à partir des valeurs de C_d pour des bulles complètement mobiles ($\theta_{\text{cont}} = 0^\circ$) et contaminées ($\theta_{\text{cont}} = 180^\circ$) connaissant l'angle de contamination pour $Re_b < 1$. (Sadhal and Johnson 1983) Il ne sera néanmoins pas possible d'obtenir une valeur de l'angle θ_{cont} dans le cas de la présente étude.

La plupart des modèles actuels sont de type empirique et permettent de calculer C_d à partir de Re_b , le nombre de Reynolds de la bulle défini ci-dessous :

$$Re_b = \rho_l d_b U_b / \mu_l \quad (\text{Equation 1. 10})$$

Avec μ_l : la viscosité de la phase liquide.

Dans le cas des bulles formées sur le pilote de flottation qui sera présenté au chapitre 4, Re_b sera de l'ordre de 10^2 ($d_b = 1$ mm, $U_b = 10$ cm/s).

Quelques exemples d'expressions valables pour différentes plages de nombre de Reynolds sont présentés ci-après :

- Cas des bulles **mobiles** non contaminées :

La solution analytique en écoulement de Stokes ($Re_b \ll 1$) est :

$$C_d = \frac{16}{Re_b} \quad (\text{Equation 1. 11})$$

Moore (Moore 1963) propose la corrélation suivante qui prend en compte l'existence d'une couche limite pour $Re_b > 50$:

$$C_d = \frac{48}{Re_b} \left(1 - \frac{2,211}{Re_b^{0,5}} \right) \quad (\text{Equation 1. 12})$$

- Cas des bulles **complètement contaminées** :

En écoulement de Stokes ($Re_b \ll 1$):

$$C_d = \frac{24}{Re_b} \quad (\text{Equation 1. 13})$$

Clift *et al.* (Clift, Grace et al. 1987) proposent la corrélation suivante pour $20 < Re_b < 260$:

$$C_d = \frac{24}{Re_b} (1 + 0,1935 Re_b^{0,6305}) \quad (\text{Equation 1. 14})$$

La validité de ces corrélations pour des nombres de Reynolds faibles a été confirmée à l'occasion d'une étude numérique récente représentée en figure 1. 16 (Ramírez-Muñoz, Galicia-Nequiz et al. 2012) :

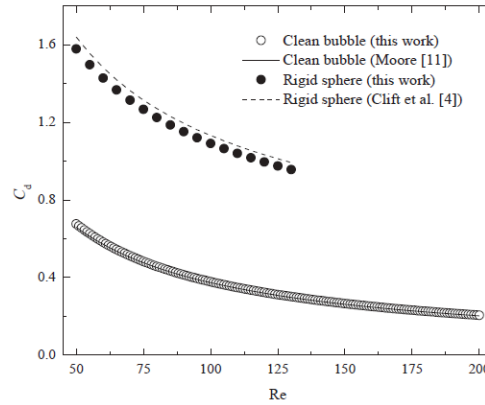


Figure 1. 16 : Evolution de C_d , coefficient de traînée en fonction de Re , le nombre de Reynolds pour une bulle propre et une bulle contaminée (sphère rigide) seule dans l'eau. Comparaison des corrélations de Moore et Clift avec une étude numérique récente (Ramírez-Muñoz, Galicia-Nequiz et al. 2012)

Enfin, le modèle de Sadhal et Johnson permet de calculer C_d pour des bulles partiellement contaminées connaissant l'angle de contamination θ_{cont} pour $Re_b \ll 1$. (Sadhal and Johnson 1983)

$$C_d = \frac{16}{Re_b} \left[\frac{1}{4\pi} \left(2(\pi - \theta_{cont}) + \sin\theta_{cont} + \sin 2\theta_{cont} - \frac{1}{3} \sin 3\theta_{cont} \right) + 1 \right] \quad (\text{Equation 1. 15})$$

D'autres auteurs ont proposé des corrélations empiriques pour C_d faisant intervenir le nombre adimensionnel d'Eötvös (Tomiya, Kataoka et al. 1998) ou d'Archimède (Karamanev 1996).

iii. Modèle à dérive de flux (*drift flux*)

Le calcul de C_d par des corrélations empiriques dépendant du nombre de Reynolds nécessite de connaître U_b , la vitesse terminale d'ascension de la bulle. Or, on a vu précédemment que U_b elle-même dépend même de C_d .

Le modèle *drift flux* développé dans les années 60 par Wallis (Wallis 1962; Wallis 1969) permet de calculer U_b à partir des vitesses superficielles de gaz et de liquide (respectivement J_g et J_l) et du taux de vide ε_g :

$$U_b = \frac{J_g/\varepsilon_g + J_l/(1-\varepsilon_g)}{(1-\varepsilon_g)^2} \quad (\text{Equation 1. 16})$$

Ce modèle est valable lorsque les bulles n'interagissent pas et que la fraction de gaz est faible. La formule présentée ici correspond au cas des flux liquide et gaz à contre-courant.

Pour retrouver l'équation 1.16, on définit la dérive de flux d_{fv} qui correspond au surplus volumique de gaz qui passe par rapport à la phase gaz-liquide dont la phase gaz s'écoule à la vitesse $\varepsilon_g j$.

$$\begin{aligned} d_{fv} &= J_g - \varepsilon_g J \\ \Leftrightarrow d_{fv} &= J_g - \varepsilon_g (J_l + J_g) \\ \Leftrightarrow d_{fv} &= (1 - \varepsilon_g) J_g - \varepsilon_g J_l \\ \Leftrightarrow d_{fv} &= (1 - \varepsilon_g) \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_g} J_g - \varepsilon_g \frac{1-\varepsilon_g}{1-\varepsilon_g} J_l \end{aligned}$$

$$\leftrightarrow d_{fv} = \varepsilon_g (1 - \varepsilon_g) \left[\frac{J_g}{\varepsilon_g} - \frac{J_l}{1 - \varepsilon_g} \right]$$

(Equation 1. 17)

Or, par définition, U_{gl} : vitesse relative des phases liquides et gazeuses (vitesse de glissement) s'écrit (Wallis 1962) :

$$U_{gl} = \left[\frac{J_g}{\varepsilon_g} \pm \frac{J_l}{1 - \varepsilon_g} \right] \text{ (Equation 1. 18)}$$

Et donc :

$$d_{fv} = \varepsilon_g (1 - \varepsilon_g) U_{gl} \text{ (Equation 1. 19)}$$

Dans le cas des flux dominés par la pesanteur où le taux de vide est sur la section de la colonne et où les effets de paroi sont négligeables, la vitesse relative U_{gl} est une fonction décroissante du taux de vide ε_g . (Lapidus and Elgin 1957) La formule suivante relie U_{gl} à ε_g et U_b et fait le bilan de différentes corrélations présentées dans la littérature (Shah, Kelkar et al. 1982) :

$$U_{gl} = U_b (1 - \varepsilon_g)^{b-1} \text{ (Equation 1. 20)}$$

Avec b généralement compris entre 2 et 3. Il est fixé à 3 dans notre cas. (Pal and Masliyah 1989)

Ce calcul revient à trouver le point d'intersection entre la courbe $d_{fv}(\varepsilon_g)$ et la droite qui relie j_g (positif car vitesse ascendante) et j_l (négatif car vitesse descendante en contrecourant) appelé point d'opération dans la figure 1. 17.

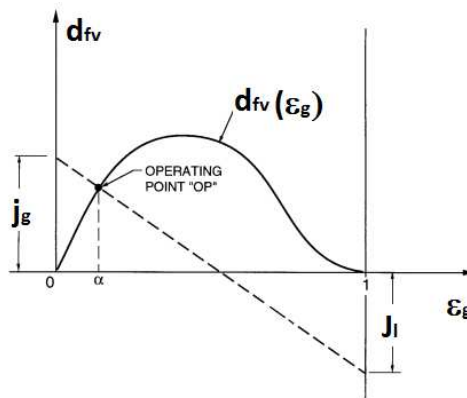


Figure 1. 17 : Représentation graphique du principe du modèle drift flux dans le cas d'un courant ascendant de gaz et descendant de liquide (Caltech)

Le modèle à dérive de flux a été employé dans la littérature (Dobby, Yianatos et al. 1988) pour calculer la taille des bulles d_B connaissant U_b , calculé comme on l'a vu par dérive de flux et en fixant C_d de façon arbitraire selon l'équation suivante dérivée de l'équation 1.9 :

$$d_B = \frac{u_b^2 3C_d}{4g} \text{ (Equation 1. 21)}$$

Nous verrons par la suite que dans le cas de nos travaux, nous utiliserons cette équation pour calculer C_d connaissant d_B .

iv. Conclusion

Nous avons défini dans cette partie les principales grandeurs caractéristiques des écoulements à bulles telles que les vitesses superficielles J_i , le taux de vide ϵ_g et le diamètre des bulles d_B . L'expression de la vitesse terminale dans le cas simple d'une bulle indéformable a été donnée et a permis de mettre en avant l'importance du coefficient de traînée C_d . Ce paramètre est sensible à la fois au niveau de contamination de la surface des bulles et au régime d'écoulement à travers le nombre de Reynolds. Enfin, le modèle de calcul de la vitesse terminale par dérive de flux a été décrit. Il sera employé dans la suite de l'étude au chapitre 5 pour estimer les coefficients de traînée des bulles en milieu réel de flottation.

c. Les microphénomènes en jeu en flottation

Dans la configuration classique en colonne telle que celle utilisée expérimentalement aux chapitres 4 et 5 de cette étude, on est en présence d'un flux à contrecourant entre les bulles, injectées en pied de colonne et la suspension de minerai, injectée à mi-hauteur et dont les particules auront tendance à descendre par gravité. (Yianatos 2007) Les bulles entrent en **collision** avec les particules et les particules **s'attachent** alors aux bulles sous réserve que l'hydrophobicité soit suffisante. L'inertie de la particule peut aussi avoir un effet positif ou négatif sur l'attachement selon les cas. (Sarrot 2006) Une fois attachée, la particule doit se **stabiliser** à l'interface mais elle est soumise à de nombreuses forces qui peuvent provoquer son **détachement** de l'interface (traînée, gravité, flux de drainage...). Par ailleurs, une partie des particules non attachées est aussi **entraînée** naturellement dans le sillage des bulles et cela engendre alors une diminution de la sélectivité du procédé.

Cette partie vise à présenter les principaux microphénomènes en jeu dans la suspension aérée puis dans la mousse d'une colonne de flottation:

i. Dans la suspension aérée

La capture d'une particule par une bulle fait intervenir 3 microphénomènes : la collision, l'attachement et la stabilisation. (Binks and Horozov 2006) Il existe aussi un phénomène secondaire d'entraînement lié à l'hydrodynamique des bulles.

- **La collision (E_c)**

Le microphénomène de collision est gouverné par les conditions hydrodynamiques locales autour de la bulle mais il est aussi influencé par les propriétés physiques de la bulle et de la particule. Il est possible d'exprimer la probabilité ou efficacité de collision (E_c) en procédant à un bilan de population des différentes classes granulométriques des particules.

L'efficacité de collision E_c se définit alors comme :

$$E_c = \frac{N_{\text{particules entrant en collision}}}{N_{\text{total de particules dans volume intercepté par la bulle}}}$$

L'efficacité de collision va dépendre de différents paramètres :

- Le régime du flux

Le calcul du nombre de Reynolds de la bulle ($Re_b = \frac{\rho_l d_b U_b}{\mu_l}$) permet de déterminer le régime du flux :

- Régime de Stokes : $Re_b \ll 1$
- Régime potentiel : $Re_b \gg 1$

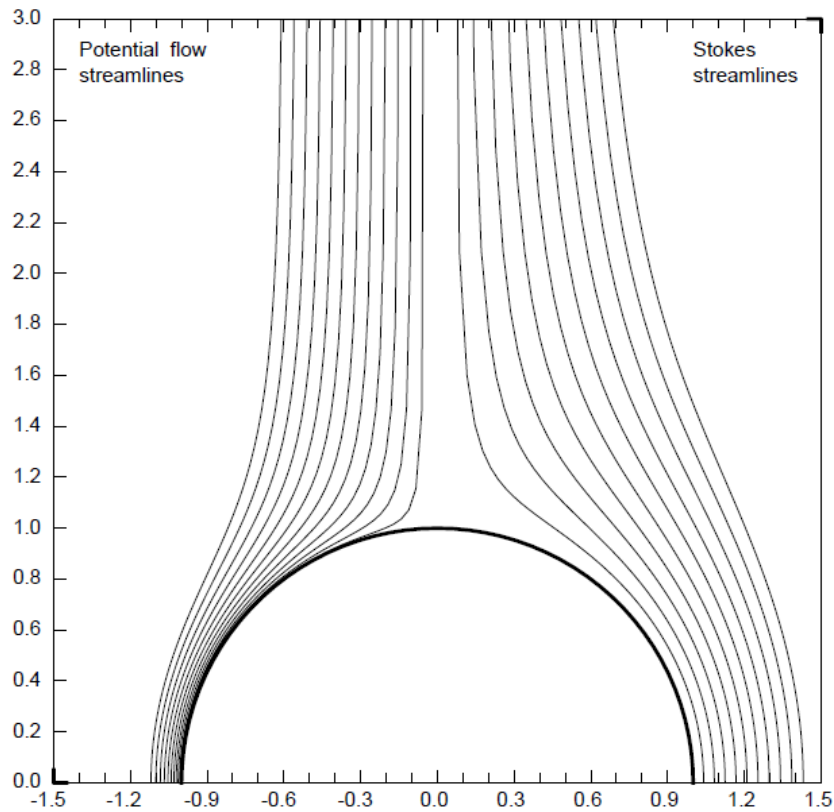


Figure 1. 18 : Lignes de courant de l'eau autour d'une bulle rigide sphérique en flux potentiel (à gauche) et de Stokes (à droite) (Modsim)

Il apparaît en figure 1. 18 qu'une particule de rayon faible entrera plus facilement en collision avec la bulle en régime potentiel qu'en régime de Stokes où les lignes de courant sont très espacées. Ces lignes de courant ont été obtenues en résolvant des équations de continuité pour des sphères solides en mouvement dans un fluide Newtonien. On considère donc alors que la surface de la bulle est rigide et donc chargée en tensioactif.

- L'inertie des particules et la viscosité de la phase continue

Le calcul du nombre de Stokes permet d'établir si les particules à flotter ont une inertie importante relativement à la viscosité du fluide de la phase continue.

$$St = \frac{\rho_p d_p^2 U_b}{9\mu_l d_b} \text{ (Equation 1. 22)}$$

- Si $St > 1$: Les trajectoires des particules sont des droites et la plupart des attachements de particules aux bulles sont dues à des **collisions directes**.
- Si $0,1 < St < 1$: Les forces d'inertie jouent encore un rôle sur l'attachement. Les trajectoires des bulles peuvent dévier légèrement des lignes de courant.
- Si $St \ll 0,1$: L'attachement par collision directe est impossible car les particules suivent les lignes de courant. L'attachement peut néanmoins avoir lieu par **glissement**.

Dans le cas d'une particule d'argile de diamètre $10 \mu\text{m}$, de masse volumique 2800 kg/m^3 qui est en approche d'une bulle de 1 mm dans l'eau, on trouve un nombre de Stokes de $3,1 \times 10^{-6}$ donc bien inférieur à $0,1$. Dans la suite nous ne prendrons donc pas en compte l'inertie sur l'efficacité de collision et l'**attachement par glissement** sera détaillé.

- o Corrélations permettant d'estimer l'efficacité de collision

Dans le cas des nombres de Stokes faibles ($\ll 0,01$), des corrélations ont été développées (Bloom and Heindel 1997):

Pour $0,2 < Re_b < 100$, une bulle contaminée ($C_d=1$), des particules jusqu'à $100 \mu\text{m}$ et des tailles de bulles jusqu'à 1 mm :

$$E_c = \left(\frac{3}{2} + \frac{4Re_b^{0,72}}{15} \right) \frac{d_p^2}{d_b^2} \text{ (Equation 1. 23)}$$

Pour un écoulement potentiel ($80 < Re_b < 500$) et une bulle contaminée :

$$E_c = 3 \left(\frac{d_p}{d_b} \right) \text{ (Equation 1. 24)}$$

Une application du calcul de l'efficacité de collision par intégration numérique de l'équation de mouvement d'une bulle sphérique en régime de Stokes est présentée dans la figure 1. 19:

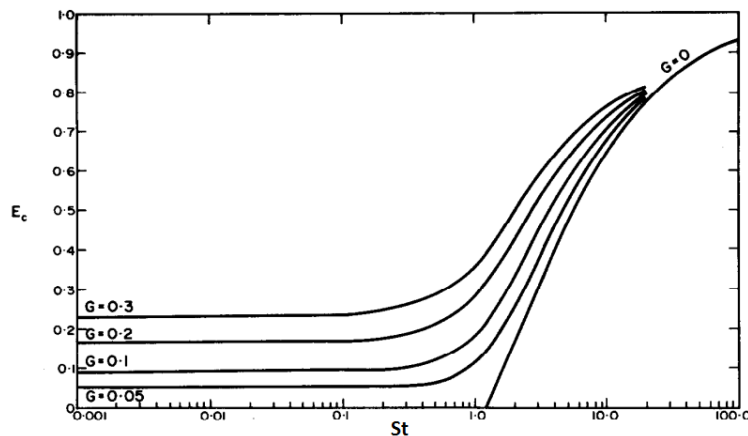


Figure 1. 19 : Efficacité de collision théorique en fonction du nombre de Stokes et pour différentes valeurs de constante adimensionnelle de sédimentation G (Flint and Howarth 1971)

G se définit de la façon suivante :

$$G = \frac{(\rho_p - \rho_l) d_p^2 g}{18 \mu_L U_B} \text{ (Equation 1. 25)}$$

C'est un nombre adimensionnel qui traduit la vitesse de sédimentation de la particule. On voit que plus la particule est dense et de diamètre élevé, plus G est élevé et plus l'efficacité de collision augmente même à faible nombre de Stokes.

Ces corrélations sont cependant valables pour une bulle isolée rencontrant une particule isolée. Il faut donc les considérer avec précautions car le comportement réel en colonne est bien différent (efficacité de collision supérieure dans les pilotes de flottation réels). (Flint and Howarth 1971)

Elles montrent globalement que l'efficacité de collision est maximale lorsque Re_b est élevé et que la d_b et d_p sont proches. Il y a attachement par collision uniquement lorsque le nombre de Stokes est supérieur à 1.

- **L'attachement (E_a)**
 - Description du mécanisme

Le microphénomène d'attachement est plus complexe à mettre en équations que la collision car il fait intervenir des facteurs hydrodynamiques et chimiques. (Modsim) Il est représenté par E_a , l'efficacité d'attachement.

Comme évoqué précédemment, deux processus peuvent mener à l'attachement d'une particule sur une bulle : la **collision directe** qui est majoritaire lorsque l'inertie est importante avec une déformation importante de la bulle et le **glissement** qui est au contraire présent lorsque la particule suit les lignes de courant. Il a été montré (Binks and Horozov 2006) que l'angle d'approche φ à partir duquel l'attachement par glissement est majoritaire est de 20° (voir figure 1. 20).

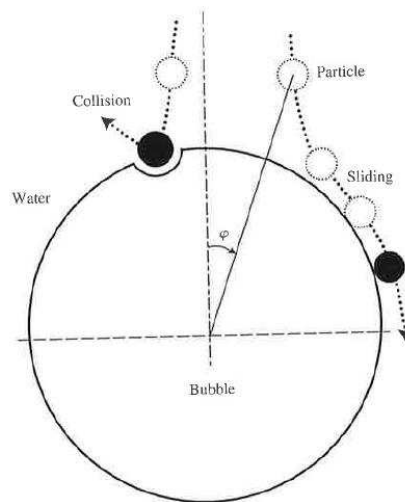


Figure 1. 20 : Représentation des 2 modes d'attachement des particules aux bulles : collision et glissement (Binks and Horozov 2006)

La première étape de l'attachement par glissement est l'**amincissement** du film d'eau qui sépare la particule de la bulle. La **rupture** a lieu ensuite pour former une interface liquide/solide/gaz. La troisième étape correspond à la **stabilisation** de l'interface. Ces étapes sont schématisées en figure 1. 21.

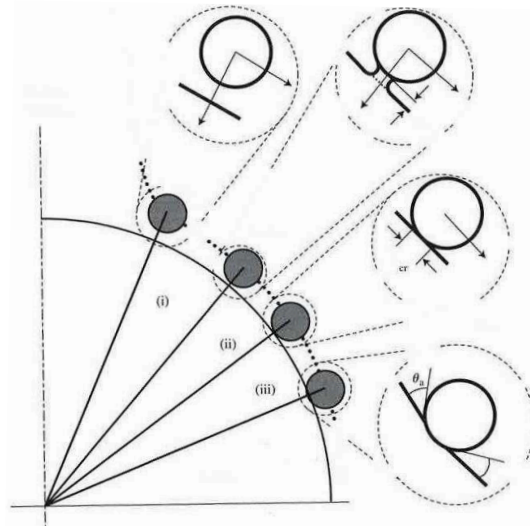


Figure 1. 21 : Représentation schématique des 3 étapes d'attachement d'une particule sur une bulle (i) Amincissement du film jusqu'à une épaisseur critique (ii) Rupture du film et formation d'une interface triple (iii) Extension de l'interface triple et stabilisation (Binks and Horozov 2006)

Un temps d'attachement t_{att} correspondant à l'accomplissement de ces 3 étapes est défini. t_{att} doit être inférieur à t_{con} , le temps de contact entre la bulle et la particule avant que celle-ci ne diverge en suivant les lignes de courant de l'eau pour qu'il y ait attachement (principe de Sutherland).

t_{att} est ainsi défini ainsi :

$$t_{att} = t_i + t_r + t_{tpc} \text{ (Equation 1. 26)}$$

Avec t_i : le temps d'induction (temps requis pour que le film s'amincisse jusqu'à une épaisseur critique de rupture, t_r : le temps nécessaire à la rupture du film et t_{tpc} : le temps de formation de la triple interface liquide/solide/gaz. (Binks and Horozov 2006) Le temps d'induction t_i est très dépendant de l'angle de contact bulle/particule mais aussi de la taille et la forme de la particule ainsi que de l'orientation de la particule lors de la collision. Le taux de contamination de la surface de la bulle par du tensioactif est aussi un paramètre important car la mobilité de la surface tend diminuer en présence de tensioactif. (Modsim) Après attachement, les particules attachées ont tendance à s'accumuler sur la partie arrière des bulles et on peut exprimer leur taux de « couverture » par un angle. Il se forme parfois des grappes de particules à l'arrière de la bulle lorsque les particules sont hydrophobes et qu'elles ont tendance à s'agglomérer. Les bulles sont alors ralenties et l'on tend vers un taux de charge maximal de la bulle. (Modsim)

Il est possible de calculer une estimation de t_{con} , le temps de contact entre la bulle et la particule pour des conditions expérimentales modèles (Dobby and Finch 1986; Yoon and Luttrell 1989) mais t_i et t_{tpc} demeurent difficile à estimer car ils dépendent de paramètres physico-chimiques. La durée de t_r est souvent négligeable par rapport aux deux autres grandeurs t_i et t_{tpc} .

- Modélisation

La modélisation du phénomène d'attachement par **glissement** est complexe et une solution au bilan des forces ne peut être trouvée que de manière numérique. Les paramètres influents sont

nombreux et incluent φ , l'angle d'approche, l'épaisseur critique du film, le nombre de Reynolds, le degré de mobilité de la surface de la bulle, la taille et la vitesse de la bulle et la taille de particule.

Bloom et Heindel décrivent une expression de E_a valable pour un jeu de paramètres dont on a déterminé l'épaisseur critique correspondante par une corrélation telle que celle de Schulze (Schulze 1992). Pour l'angle d'approche critique φ_T à partir duquel l'attachement peut avoir lieu, on a alors:

$$E_a = \frac{R_T^2}{(r_B + r_p)^2} = \sin^2 \varphi_T \text{ (Equation 1. 27)}$$

Avec $R_T = r_T \sin \varphi_T \approx (r_B + r_p) \sin \varphi_T$ la distance entre le centre de la particule et de la bulle lorsque la particule entre sur la ligne de courant dite stagnante à l'angle d'approche φ_T

r_B et r_p sont respectivement les rayons de la bulle et de la particule. (Bloom and Heindel 1997)

- Influence de l'angle de contact

Le degré d'hydrophobie de la surface des particules que l'on peut quantifier par la mesure d'angle de contact à l'interface particule/air/eau est un paramètre important qui va conditionner l'attachement. L'angle de contact optimal est généralement compris entre **70 et 86°** (Horozov 2008) et correspond à un degré d'hydrophobicité élevé mais inférieur au maximum d'hydrophobicité. En effet, au-delà de 90°, les particules ont généralement un effet déstabilisateur sur le film liquide ainsi que représenté en figure 1. 22. On observe alors une récession du film liquide autour des particules qui favorise la rupture de celui-ci.

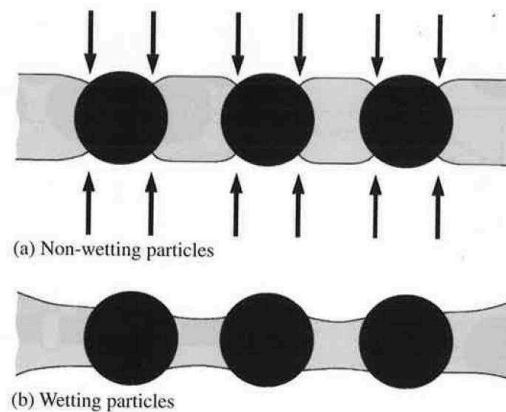


Figure 1. 22 : Influence du degré d'hydrophobie des particules sur la stabilité du film liquide lorsque l'épaisseur du film approche du diamètre des particules (a) Particules très hydrophobes avec rupture du film au niveau des flèches (b) Particules moins hydrophobes avec film d'eau retenu au niveau de la triple interface

- Influence de la taille des particules

Différentes théories existantes montrent que l'efficacité d'attachement diminue avec la taille des particules. Néanmoins, ce phénomène s'inverse pour les très fines particules inférieures au micron. On passe en effet alors dans un régime de diffusion lié au mouvement Brownien (Binks and Horozov 2006).

Cependant, d'autres études menées sur l'attachement par **glissement** montrent au contraire que la probabilité d'attachement est légèrement plus élevée pour les fines (Schulze 1993) comme

représenté en figure 1. 23. Ces études ont nécessité l'émission de différentes hypothèses dont la non prise en compte de l'inertie.

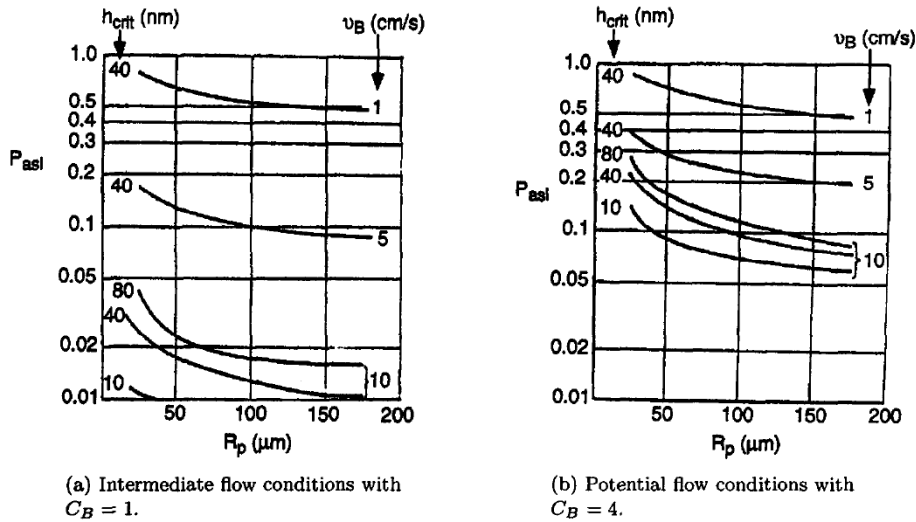


Figure 1. 23 : Probabilité d'attachement par glissement P_{asi} en fonction de R_p , le rayon des particules, v_b , la vitesse des bulles et h_{crit} , l'épaisseur critique de rupture du film triple pour une bulle de 0,5 mm, une tension de surface de 70 mN/m, une densité de 2,5 g/cm³ et un nombre de Reynolds de 100 (Schulze 1993)

Cette figure montre aussi que la vitesse des bulles v_b ou U_b est un paramètre très influent. Les faibles vitesses favorisent l'attachement. Par ailleurs, d'autres résultats numériques de Schulze ont montré que l'attachement par glissement est favorisé par les petites tailles de bulles, les coefficients de traînée élevés pour les bulles et les épaisseurs de films critiques importantes.

- **Stabilité de l'agrégat bulle particule (E_{stab})**

On note E_{stab} l'efficacité ou probabilité de stabilité de l'agrégat bulle particule.

Un fois attachée, la particule est soumise à différentes forces qui tendent à la faire se détacher de la surface de la bulle. On peut théoriquement pratiquer un bilan des forces pour estimer la probabilité de détachement :

- Force gravitationnelle : détachement
- Poussée d'Archimède : attachement
- Pression hydrostatique : détachement
- Force capillaire : attachement
- Force de pression capillaire : détachement
- Force de traînée (*drag force*) : détachement

Bloom et Heindel proposent une expression de E_{stab} basée sur l'hypothèse que la pression hydrostatique est négligeable pour une particule inférieure à 150 μm à partir du nombre de Bond (le rapport des forces de détachement sur les forces d'attachement). (Bloom and Heindel 1997)

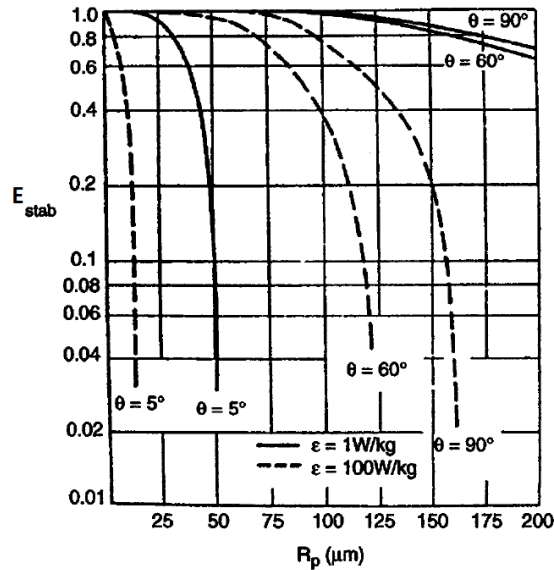


Figure 1. 24 : Efficacité de stabilité de l'agrégat bulle-particule en fonction du rayon de la particule, de l'énergie dissipée dans la cellule de flottation et de l'angle de contact θ . $R_b = 0,5 \text{ mm}$, $\sigma = 70 \text{ mN/m}$ et $\rho_p = 2,5 \text{ g/cm}^3$ (Bloom and Heindel 1997)

D'une façon générale, un agrégat bulle-particule sera d'autant plus **stable** que l'**angle de contact** est élevé (hydrophobe) et que la **taille de particule** est faible ainsi que représenté en figure 1. 24. (Bloom and Heindel 1997)

- **Efficacité de capture E_{capt}**

L'efficacité de capture se calcule à partir des estimations de E_c , E_a et E_{stab} vues précédemment :

$$E_{capt} = E_c \times E_a \times E_{stab} \text{ (Equation 1. 28)}$$

Au niveau expérimental, il est possible d'estimer l'efficacité de capture de différentes manières. On peut tout d'abord étudier la trajectoire d'une particule aux abords de la bulle (Nguyen and Evans 2004) et déterminer un rayon critique de capture. Cette méthode est cependant difficile à mettre en œuvre. On peut aussi procéder à un comptage des particules collectées par une bulle lors de son ascension dans une suspension. Il faut alors pouvoir contrôler les paramètres expérimentaux comme la présence de contamination dans l'eau qui peut modifier la mobilité de la surface de la bulle. (Sarrot, Huang et al. 2007) E_{capt} peut être estimée en travaillant avec des particules dont les surfaces sont hydrophobes afin que E_a soit proche de 1. Plus récemment, il a été montré que l'on pouvait calculer l'efficacité de capture à partir de la mesure de l'évolution de la vitesse d'ascension des bulles. En effet, lors de l'ascension, les particules glissent vers l'arrière de la bulle et forment des amas. La densité apparente de la bulle augmente et sa surface est immobilisée. En conséquence, la bulle ralentit. Cette méthode est donc très adaptée lorsque les particules à étudier sont de petites tailles car seule la vitesse d'ascension est mesurée. (Huang, Legendre et al. 2011) Une partie des résultats de cette étude sont présentés en figure 1. 25 :

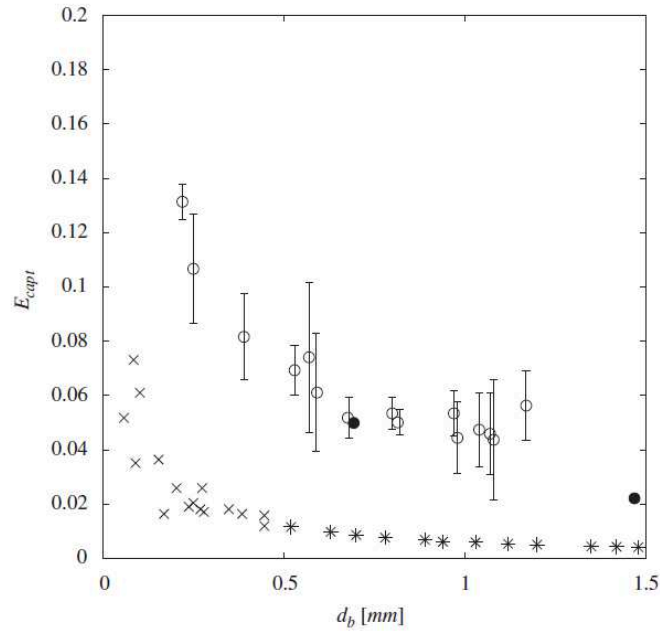


Figure 1. 25 : Evolution de l'efficacité de capture avec le diamètre des bulles pour : o (Huang, Legendre et al. 2011) et ● (Dai, Dukhin et al. 1998): points expérimentaux avec bulles non contaminées et particules de 5 à 56 μm et 31 μm ; x (Yoon and Luttrell 1989)et *(Nguyen-Van 1994) : bulles contaminées

On retrouve ici l'impact important de la contamination de la surface sur l'efficacité de capture globale.

- **L'entraînement**

L'entraînement est un phénomène exclusivement **hydrodynamique** lié à la turbulence générée par les bulles dans la zone de suspension aérée. En conséquence, ce phénomène est **non sélectif** de la chimie de surface des particules et va donc concerner à la fois les particules hydrophobes et hydrophiles.

Lorsqu'une bulle contaminée par des particules ou du tensioactif est en ascension dans une colonne d'eau, une dissymétrie entre les lignes de courant amont et aval apparaît. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le nombre de Reynolds est élevé et conduit à l'apparition d'une zone de recirculation du fluide à l'arrière de la bulle. Un code développé par l'Institut de mécanique de fluides de Toulouse permet de modéliser les lignes de courant pour des bulles contaminées (Huang 2009) ainsi que représenté en figure 1. 26 :

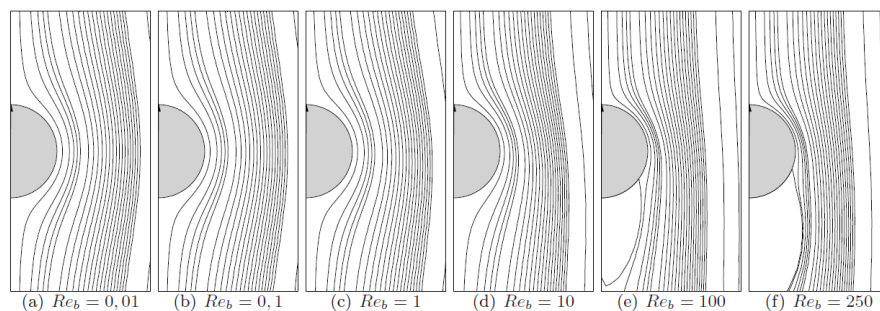


Figure 1. 26 : Lignes de courant de l'écoulement stationnaire autour d'une bulle complètement contaminée (Huang 2009)

Pour une bulle propre, les lignes de courant sont au contraire symétriques.

Le volume de fluide concerné par la recirculation appelé **sillage** contient des particules qui vont alors être transportées vers l'interface suspension aérée /mousse.

Deux autres mécanismes contribuent aussi au transport des particules par entrainement. Des particules peuvent être transportées dans la **fine couche** hydrodynamique d'eau qui entoure la bulle dans sa partie supérieure. (Gaudin 1957) Les bulles ont par ailleurs tendance à s'accumuler sous l'interface pour former des **nuées de bulles** (Bubble Swarm Theory). (Smith and Warren 1989) Ces nuées ont une flottabilité plus élevée que les bulles isolées et vont être poussées dans la mousse en entrainant l'eau chargée en particules qui les entoure.

- **Conclusion**

Cette partie a permis d'aborder les différentes étapes conduisant à l'attachement d'une particule sur une bulle ainsi que le phénomène d'entrainement se produisant dans la zone de suspension aérée. Nous avons vu que les mécanismes physico-chimiques et hydrodynamiques en jeu étaient bien décrits dans la littérature mais qu'il est encore difficile de mettre en équation ces phénomènes pour des systèmes de flottation réels. L'impact des paramètres de **taille** de particule et de bulle, de **vitesse** d'approche ainsi que d'**angle** de contact sont cruciaux pour l'attachement.

En arrivant près de l'interface suspension aérée / mousse et si les conditions opératoires ont été maîtrisées, on est en présence de bulles dont la surface est partiellement recouverte de particules hydrophobes adsorbées et de collecteur. Ces bulles sont accompagnées d'un sillage contenant de l'eau et des particules à la fois hydrophiles et hydrophobes.

A l'**interface**, les bulles vont se rapprocher pour former une **écume** (Modsim) et poursuivre leur ascension dans la colonne jusqu'à leur collecte ou leur éclatement naturel. Nous verrons dans les prochains chapitres de la thèse qu'une partie importante de l'eau et des particules du sillage est alors perdue et que l'écume va jouer un rôle déterminant sur la sélectivité et le rendement du procédé.

ii. Dans la mousse

- **Les grandeurs caractéristiques**

La mousse chargée en particules, appelée écume (*froth* en anglais) mais qui sera nommée mousse par simplicité dans la suite, est un système dynamique au comportement bien différent de la suspension aérée. Elle est en grande partie constituée d'air (~90%) et sa teneur en eau ϵ_l et en particules varie avec son temps de résidence dans la colonne qui est proportionnel à sa hauteur selon la relation suivante :

$$t_{résidence} = \frac{h}{J_g} \text{ (Equation 1. 29)}$$

Avec h , la hauteur de mousse et J_g la vitesse superficielle de gaz injecté

La teneur en eau d'une mousse est une grandeur d'intérêt pour la flottation. Elle est appelée fraction liquide et se définit par :

$$\varepsilon_l = \frac{V_{\text{liquide}}}{V_{\text{mousse}}} \text{ (Equation 1. 30)}$$

Avec V_{liquide} et V_{mousse} les volumes totaux de liquide et de mousse respectivement. On considère généralement qu'une mousse ou une écume est **humide** lorsque sa fraction d'eau est supérieure à 5% et qu'elle est **sèche** en deçà. (Saint-Jalmes, Durian et al. 2000)

- **Les mécanismes participant au drainage**

Lors de l'ascension d'une bulle chargée de particules dans l'écume sous l'effet de la poussée des bulles arrivant de la suspension (Modsim), on va retrouver des possibilités de **capture** de particules et d'**entraînement** mais ces phénomènes ont été beaucoup moins étudiés que dans la partie de suspension aérée. Le milieu est en effet bien différent et complexe.

Comme représenté en figure 1. 27, une mousse est constituée d'un réseau de **films liquides** qui se joignent par groupe de 3 pour former des **arêtes** appelées aussi **bords de Plateau**. Les bords de Plateau se rencontrent ensuite pour former des **nœuds** et on aboutit à la formation d'un réseau à travers lequel l'eau et les particules peuvent s'écouler sous l'effet de la gravité. C'est le phénomène de **drainage**. Le liquide interstitiel soumis au drainage est constitué en grande partie du contenu du sillage des bulles et donc à la fois de particules **hydrophiles** et **hydrophobes**. Le drainage va permettre d'augmenter la sélectivité du procédé pour les particules hydrophobes attachées aux bulles par rapport à l'eau et aux particules hydrophiles. Par ailleurs, ce phénomène est d'autant plus favorisé par le fait que le rayon de courbure des films est beaucoup plus faible que celui des bords de Plateau. Les films sont soumis à une pression plus forte que les bords de Plateau et cela va générer un courant d'eau appelé **succion capillaire** en direction des bords de Plateau. Les films s'amincissent et l'écume s'assèche.

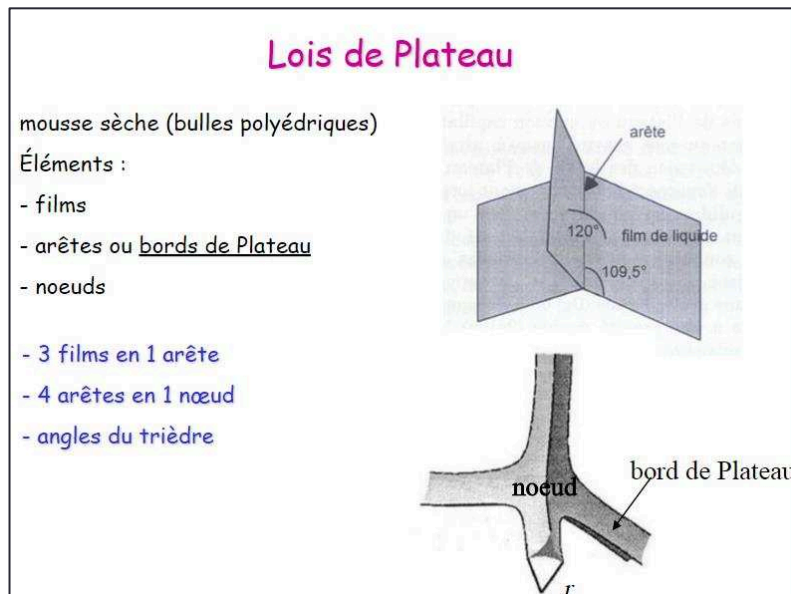


Figure 1. 27 : Structure d'une mousse polyédrique (Arnould 2015)

Le diamètre et l'organisation des canaux constituant ce réseau varie donc avec le contenu en eau de l'écume mais aussi avec la concentration en agents stabilisants (tensioactifs ou particules) ce qui complexifie beaucoup l'étude du transport de particules. (Salager and Choplin 2008) Au-dessus de la

fraction liquide de 5%, les bulles tendent à devenir sphériques. Cependant, dans le cas d'une mousse de bulles de taille monodispersée, les bulles ne deviennent pleinement **sphériques** qu'à partir des fractions liquides élevées autour de 26%. Les bulles sont polyédriques lorsque la fraction liquide est inférieure à 5%. (Saint-Jalmes, Durian et al. 2000) Les bulles vont donc avoir tendance à se réarranger sous forme **polyédrique** lors de leur ascension. Progressivement, les films sont déstabilisés par le drainage et vont se rompre pour former des bulles de plus grosse taille : C'est la **coalescence**. Ce phénomène peut être observé par analyse d'images dans la partie supérieure de l'écume. (Banford, Aktas et al. 1998) L'eau et les particules présentes sur le film rompu passent dans les bords de Plateau mais il est supposé qu'une partie d'entre elles sont **transférées** sur d'autres films, en particulier si elles sont hydrophobes. (Yianatos, Finch et al. 1987) La coalescence participe de façon majeure à l'amélioration de la sélectivité du procédé pour les particules hydrophobes. (Modsim) Le phénomène de **mûrissement d'Ostwald** peut aussi se rencontrer. Il s'agit d'un phénomène de diffusion du gaz d'une bulle de petite taille vers une bulle plus grosse sous l'effet de la différence de pression entre les deux bulles. En conséquence, le rayon moyen et la largeur de la distribution des bulles augmente. (Pandey, Bagwe et al. 2003)

Au bilan, le drainage est l'écoulement d'un liquide entre les bulles (flux descendant gravitationnel et ascendant par capillarité). Sur Terre, le drainage gravitationnel l'emporte et induit un amincissement des films liquides qui peuvent se rompre.

La modélisation de ces phénomènes est complexe mais a fait l'objet de travaux récents (Modsim ; Neethling and Cilliers 2003).

- **Lien entre stabilité et drainage en flottation**

Le microphénomène de drainage est particulièrement exploité dans le cas des colonnes de flottation pour lesquelles les hauteurs de mousse sont importantes et il exerce une influence forte sur la cinétique du système de flottation.

Pour qu'une mousse puisse drainer et être collectée, il est nécessaire qu'elle soit suffisamment stable. La **stabilité** dynamique de la mousse est généralement d'autant plus importante que ses bulles sont de petite taille (Laskowski, Cho et al. 2003). Comme évoqué à la page 20 du manuscrit, il est parfois nécessaire d'ajouter des agents moussants pour garantir la stabilité de la mousse (ex : oxyde de polyéthylène (Farrokhpay 2011)) mais il a été montré aussi que les particules adsorbées à la surface des bulles pouvaient aussi jouer un rôle sur la stabilité. (Du, Bilbao-Montoya et al. 2003; Binks and Horozov 2006; Gonzenbach, Studart et al. 2006; Carl, Bannuscher et al. 2015) Cet aspect sera explicité dans le chapitre 3. D'une façon générale, il est nécessaire de contrôler la stabilité. Une mousse trop stable est difficilement gérable au niveau procédé car elle génère des volumes importants et contient une plus grande quantité de particules entraînées. De la même façon, une mousse trop sèche s'écoule difficilement et il est complexe de la récolter par aspiration ou débordement. Il faudra donc trouver un optimum en ajustant les paramètres expérimentaux comme la quantité de collecteur employée ou le temps de conditionnement de la pulpe avant injection dans la colonne (Farrokhpay 2011).

- **Implications du drainage sur le procédé de flottation**
 - Ratio d'enrichissement

Comme le montrent plusieurs études employant à la fois des espèces hydrophobes et hydrophiles (Hanumanth and Williams 1990), on retrouve un facteur d'enrichissement (ratio massique du composant hydrophobe sur composant hydrophile) croissant avec le temps de résidence de la mousse $t_{résidence}$. La figure 1. 28 présente l'exemple de l'argile kaolinite flottée en compétition avec du quartz et du mica. Le mica a une charge de surface négative comme la kaolinite et a donc des propriétés d'adsorption similaire vis-à-vis du collecteur. (Maslova, Gerasimova et al. 2004)

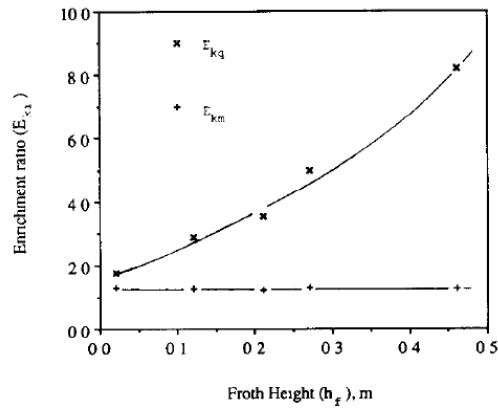


Figure 1. 28 : Relation entre le ratio d'enrichissement et la hauteur d'écume pour la kaolinite (k) par rapport à au quartz (q) et au mica (m) (Hanumanth and Williams 1990)

Dans le cas du procédé réel sur les terres, il sera nécessaire de connaître la composition minéralogique du sol afin d'anticiper et de contrer par l'emploi d'agents déprimants ou une modification du pH la flottation d'espèces de même charge que l'argile (ex : mica).

- Rendement d'extraction dans l'écume ou rendement de flottation (*froth recovery*)

Dans la littérature traitant des procédés de flottation, on définit par R_f le rendement d'extraction en particules collectées dans l'écume à une hauteur donnée relativement aux particules entrant dans l'écume à l'interface écume/suspension aérée. R_f est mesurable par échantillonnage de pulpe et d'écume grâce des dispositifs spécifiques (Alexander, Franzidis et al. 2003) ou des protocoles opératoires particuliers avec collecte à différentes hauteurs (Vera, Mathe et al. 2002). Il a été montré dans de nombreuses études que R_f tend à **diminuer** avec $t_{résidence}$, le temps de résidence de la mousse. (Vera, Mathe et al. 2002; Seaman, Manlapig et al. 2006) Une expression empirique permet de relier R_f à $t_{résidence}$ (Gorain, Harris et al. 1998) :

$$R_f = e^{-\beta t_{résidence}} \text{ (Equation 1. 31)}$$

Avec β une constante sans dimension dépendant des propriétés physiques et chimiques de la mousse. Cette expression empirique est illustrée dans la figure 1. 29 :

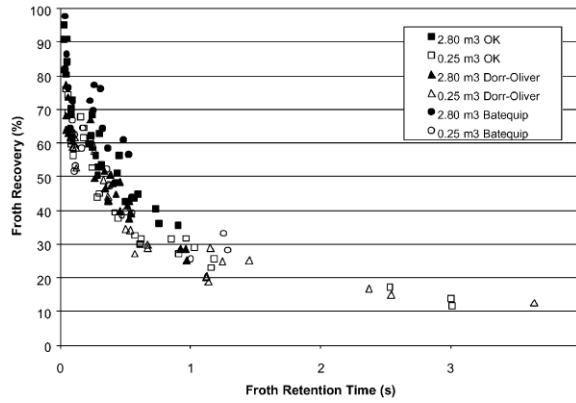


Figure 1. 29 : Rendement d'extraction expérimental dans la mousse en fonction du temps de rétention (Gorain, Harris et al. 1998)

Le drainage est donc un phénomène qui potentiellement augmente la sélectivité du procédé mais qui en parallèle réduit le rendement d'extraction des particules collectées. La hauteur d'aspiration est à choisir en fonction des objectifs du procédé : compromis entre sélectivité et rendement d'extraction.

iii. Equation bilan globale de flottation en dynamique

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le procédé de flottation se décomposait en différents microphénomènes : collision, glissement, attachement, entrainement et drainage dont les contributions s'ajoutent pour donner un rendement d'extraction global de flottation en sortie.

A l'échelle du procédé, l'approche est différente car il est complexe d'estimer les contributions de ces microphénomènes.

Le système est généralement partagé en 2 sous-systèmes : la suspension aérée de concentration c_p en particules et la mousse. On définit une constante k appelée **constante de flottation** et ϕ , un **coefficient d'entrainement** des particules égal à c_f/c_p avec c_f , la concentration en particules dans la trainée des bulles qui vont traduire le transfert de matière de la suspension aérée vers la mousse. (Beneventi, Rousset et al. 2006) Ce coefficient d'entrainement ϕ est similaire à la fonction de classification définie par Johnson. (Johnson 1972)

$$\frac{dc_p}{dt} = -\left(k + \frac{\phi Q_f^0}{V}\right)c_p \quad \text{(Equation 1. 32)}$$

Avec Q_f^0 , le débit volumique d'eau vers la mousse en absence de drainage et V , le volume de la colonne.

Si l'on considère la cellule comme un réacteur homogène et que la zone de mousse est négligée, on obtient la relation suivante :

$$V \frac{dc_p}{dt} = Q_e c_{pe} + \frac{dM_f}{dt} - Q_s c_p - (kV + \phi Q_f^0) c_p \quad \text{(Equation 1. 33)}$$

Avec Q_e et Q_s , les débits volumiques d'entrée et de sortie (L/min) dans la colonne et $\frac{dM_f}{dt}$ le débit massique de particules (g/min) issues du drainage de la mousse et allant vers la suspension aérée.

La résolution de cette équation donne :

$$c = \frac{Q_e c_{pe} + \frac{dM_f}{dt}}{VB} (1 - e^{-Bt}) + c_{p0} e^{-Bt} \text{ (Equation 1. 34)}$$

Avec : $B = \frac{Q_e}{V} (1 - WL + \phi WL_0) + k$

Où t est le temps de flottation, c_{p0} , la concentration en particules à $t=0$, $WL = (Q_e - Q_s)/Q_e$, la perte d'eau et WL_0 , la perte d'eau quand la mousse est extraite au niveau de l'interface suspension aérée/mousse donc sans rétention dans la colonne. Cette équation est donc simplifiable lorsque l'on est dans le cas d'une extraction de la mousse au niveau de l'interface ($WL = WL_0$ et $\frac{dM_f}{dt} = 0$). Cependant, comme vu précédemment, la mousse permet de gagner en sélectivité donc il faut prendre en compte ces termes dans la pratique.

Nous verrons dans les chapitres 4 et 5 que ce type d'approche a été employé pour l'étude de la flottation des argiles. Un coefficient supplémentaire permettant de décrire le phénomène de transport par drainage entre la mousse et la suspension aérée sera alors défini.

d. Flottation des argiles

Nous allons détailler maintenant plus spécifiquement quels sont les mécanismes d'adsorption des tensioactifs cationiques sur la surface négative des argiles. Les tensioactifs développés spécifiquement pour les argiles seront ensuite brièvement présentés.

i. Adsorption des tensioactifs cationiques sur l'argile

Les isothermes d'adsorption de tensioactifs sur des solides sont généralement réalisées par dosage de la quantité de tensioactif libre en solution à l'équilibre. Le dosage s'effectue souvent par des méthodes spectroscopiques si la nature du tensioactif le permet. (Atkin, Craig et al. 2003) Cependant, la tensiométrie (détaillée au chapitre 2) (Ravera, Ferrari et al. 1997) ainsi que le dosage du carbone organique total sont aussi des alternatives.

Deux modèles différents sont couramment employés pour interpréter les variations de pente de l'isotherme, présentée généralement en traçant l'**excès de surface** (mol de tensioactif/m²) noté Q_e en fonction de la **concentration** en tensioactif libre en solution c dans le cas de l'adsorption sur des surfaces chargées.

Des dissensions existent encore au sein de la communauté scientifique pour expliquer les modes d'adsorption du tensioactif aux très faibles concentrations : Certains décrivent une adsorption discrète sous forme d'agrégats alors que d'autres montrent qu'il s'agirait d'une monocouche homogène. (Atkin, Craig et al. 2003)

- **Modèle en 2 étapes**

Dans le cas de ce modèle, les échelles des axes de l'isotherme sont **linéaires**. Deux plateaux nets sont généralement discernables ainsi que représenté en figure 1. 30 :

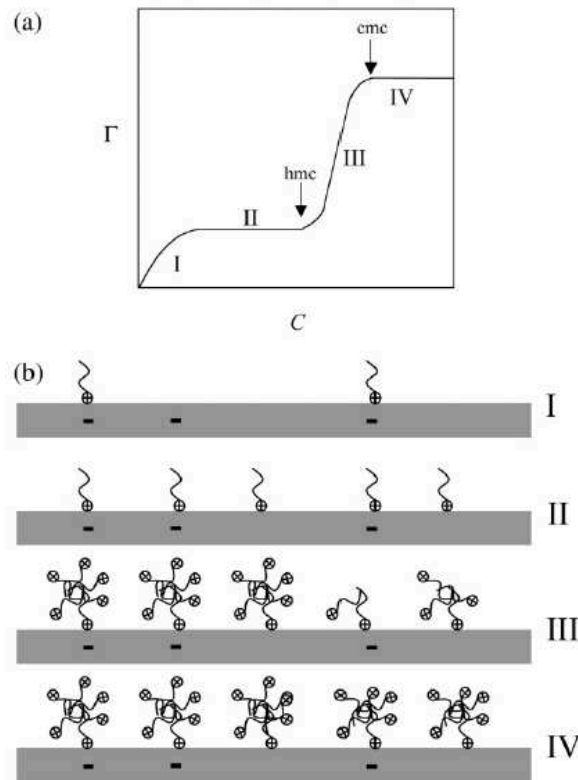


Figure 1. 30 : Modèle d'adsorption en 2 étapes pour une silice (a) Isotherme d'adsorption (b) Schéma des sous-étapes (Gao, Du et al. 1987)

Avant le développement de l'analyse AFM (Atomic Force Microscopy), les isothermes étaient généralement interprétées par ce modèle comme l'adsorption de monocouches superposées. Gao *et al.* ont montré par cette technique que l'on serait en fait en présence d'**héli micelles** à la surface. Dans l'étape I, le tensioactif s'adsorbe par **interaction électrostatique**. L'excès de surface est fortement lié à la charge surfacique. Il n'y a pas d'interactions entre les molécules de tensioactif car elles sont éloignées les unes des autres. Dans l'étape II, La surface est neutralisée mais l'activité des tensioactifs est insuffisante pour permettre des agrégations. Ils sont toujours sous forme de monomères. L'étape III débute par une hausse de l'adsorption correspondant à la concentration héli micellaire critique (hmc). Les tensioactifs s'agrègent pour former des héli micelles, des structures sphériques ancrées à la surface par les interactions électrostatiques produites à l'étape II et qui grossissent par **interaction hydrophobe**. Les têtes chargées du tensioactif font alors face à la fois à la surface et à la solution. Les héli micelles ont été nommées aussi plus récemment ad micelles. L'étape IV débute à la cmc (concentration micellaire critique) à laquelle les héli micelles /admicelles sont complètement formées et où l'adsorption n'est plus possible.

- **Modèle à 4 régions**

Fuerstenau et Somasudaran (Somasundaran and Fuerstenau 1966) ont proposé un autre modèle d'adsorption basé sur la représentation en **log-log** qui permet de mettre en avant les variations d'excès de surface aux faibles concentrations en tensioactif. (Fan, Somasundaran et al. 1997; Fuerstenau and Jia 2004) Ce modèle est nommé modèle à 4 régions ou modèle d'orientation inverse.

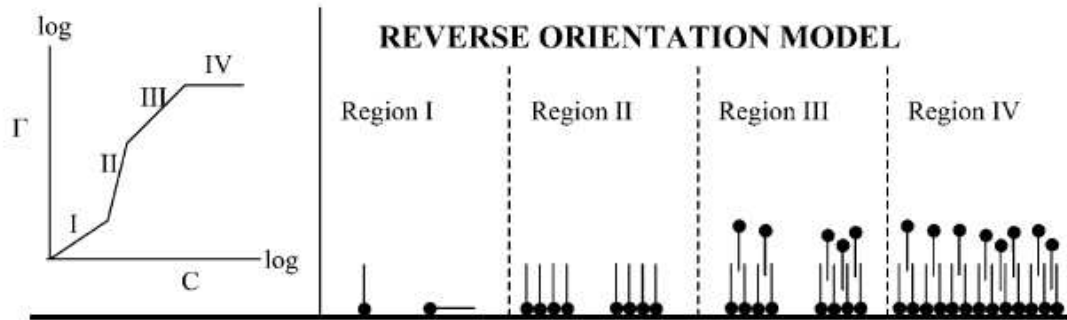


Figure 1. 31 : Modèle à 4 régions (Fan, Somasundaran et al. 1997)

Ainsi que représenté en figure 1. 31, dans la région I, les tensioactifs s'adsorbent sous forme de monomères. Ils forment ensuite des patchs dans la région II lorsque la concentration augmente. Cette disposition caractérisée par une tête chargée orientée vers la surface et une chaîne hydrophobe orientée vers la solution a été vérifiée par différentes techniques telles que la résonance de spin ou la spectroscopie Raman. Ces patchs sont appelés hémimicelles dans ce modèle. Dans la région III, les hémimicelles grossissent par interaction hydrophobe. La surface devient hydrophile. La neutralisation de la charge de surface se produit entre les régions II et III. Dans la région IV, une bicouche est formée. La surface est saturée. (Atkin, Craig et al. 2003)

ii. Les collecteurs spécifiques des argiles

Généralement, les fines particules d'argile sont considérées comme étant problématiques dans l'industrie minière. Elles peuvent par exemple s'attacher aux particules de minerai à flotter (ex : phosphate) et rendre alors la surface de ces particules hydrophile. (Taggart, Taylor et al. 1930) Elles sont aussi très consommatrices en collecteur car elles disposent d'une grande surface spécifique et le collecteur n'est ensuite plus suffisamment disponible pour les particules à flotter. La rhéologie de la suspension peut aussi être modifiée tout particulièrement dans le cas des argiles absorbantes comme la montmorillonite. (Farrokhpay, Ndlovu et al. 2016) Plusieurs études décrivent leurs effets plus ou moins délétères sur la flottation de minerais de cuivre (Farrokhpay, Ndlovu et al. 2016) ou du charbon (Arnold and Aplan 1986).

Dans la littérature, les argiles constituent donc rarement l'espèce que l'on veut valoriser. Cependant, des études ont été menées sur le développement de procédés de flottation inverse du minerai de bauxite diasporique (oxyde d'aluminium) dans lesquels on choisit d'extraire les espèces mineures, les argiles, au lieu du minerai à valoriser. Cette démarche permet de réduire la consommation en collecteur dans le cas des minerais à forte teneur en bauxite. (Hu, Liu et al. 2003)

Les publications trouvées concernant la flottation des argiles ont été publiées entre les années 1970 et des dates très récentes en 2014. Les objectifs visés par les procédés diffèrent. Ainsi, en 1971, une équipe américaine avait pour objectif de clarifier une eau contenant de l'illite. (Rubin and Erickson 1971) Il s'agissait donc d'un procédé de flottation appliqué à une suspension d'argile très diluée. Un coagulant (sulfate d'aluminium) est employé afin de produire des agrégats de taille plus importante qui pourront être ensuite plus facilement collectés. Le rendement de flottation est optimal dans la zone de pH où le coagulant précipite sous forme de floccs d'hydroxydes d'aluminium. Les collecteurs

testés sont classiques et disponibles : le Sodium lauryl sulfate (SLS) et l'hexadecyltrimethyl bromure d'ammonium (CTAB). Ils sont représentés en figure 1. 32 :

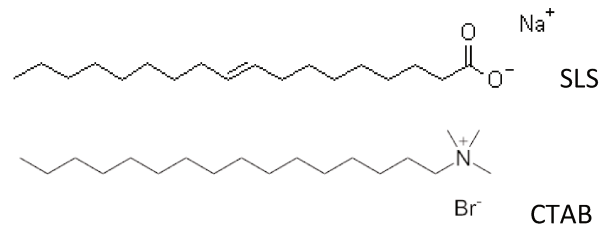


Figure 1. 32 : Structure moléculaire des tensioactifs SLS et CTAB

Les rendements de flottation obtenus sont satisfaisants (~100%), en particulier pour le CTAB.

Plusieurs universités chinoises et particulièrement celle de Changsha, ont écrit de nombreuses publications dans les années 2000 sur la purification du minerai de bauxite diasporique (oxyde d'aluminium) par flottation inverse. Ils ont travaillé sur les impuretés illite, kaolinite et pyrophyllite.

Des tensioactifs cationiques aminés ont été synthétisés puis testés en flottation sur de petites cellules d'environ 35-40 mL. Les longueurs de chaînes hydrophobes ont été modifiées et des tensioactifs de type gemini à 2 chaînes hydrophobes ont été synthétisés.

Seuls les tensioactifs dont le rendement de flottation en **illite** est supérieur à 90% sont présentés ci-après.

- **Famille des amines**

En figure 1. 33 est présenté un exemple de tensioactif amine non protonné. Le rendement d'extraction en illite associé était de 91%. (Zhao, Wang et al. 2003)

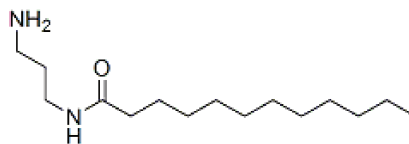


Figure 1. 33 : N-(3-aminopropyl)-dodecanamide

- **Famille des amines quaternaires (sels)**

En partant du tensioactif cationique courant la dodecylamine, le tensioactif suivant a été synthétisé avec un rendement associé de 95%.

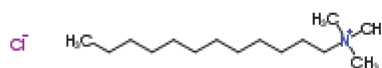


Figure 1. 34 : Dodecyl Trimethyl ammonium chloride (Zhong, Liu et al. 2008)

Des variantes de ce tensioactif avec des groupes alkyls type éthyles, propyles et benzyles sur l'azote à la place des méthyls ont été synthétisés par. (Liu, Hu et al. 2009) Le rendement le plus satisfaisant (93%) est obtenu avec les groupes éthyles.

- **Famille des guanidines**

Deux équipes chinoises (Guan, Zhong et al. 2009) et (Zhong, Liu et al. 2008) ont synthétisé des tensioactifs portant une fonction guanidine. La guanidine est une base forte (pKa=13.8) qui a une forte capacité de formation de liaisons hydrogène, qui est stable et de charge positive sur une large gamme de pH ainsi que représenté en figure 1. 35. (Guan, Zhong et al. 2009)

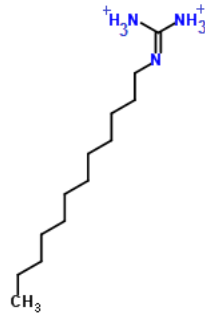


Figure 1. 35 : Dodecyl guanidine sulfate (Guan, Zhong et al. 2009)

Le rendement associé est de 92% et 4 longueurs de chaînes grasses ont été testées : hexyl , octyl, decyl et dodecyl. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les chaînes decyl et dodecyl.

- **Tensioactifs gemini**

Les tensioactifs gemini sont une nouvelle famille de molécules amphiphiles formés de 2 chaînes hydrophobes identiques reliées l'une à l'autre par un groupement central à tête ionique. (Menger and Littau 1991) Ils se caractérisent par une cmc (concentration micellaire critique) 1 à 2 fois plus faible que celle des monomères équivalents et plus la cmc est faible, plus une molécule est hydrophobe. (Rosen 1985) Un exemple est présenté en figure 1. 36 avec un rendement de 96%.

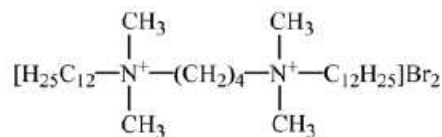


Figure 1. 36 : Tensioactif Gemini type sel d'ammonium quaternaire avec 2 chaînes dodécane (Xia, Zhong et al. 2009)

b. Conclusion

Le procédé de flottation particulaire permet l'extraction de particules hydrophobes de taille allant de quelques microns à 300 µm dans des mousses d'humidité variable. On peut envisager de contrôler la **sélectivité** de l'extraction de l'argile en employant un collecteur cationique qui va sélectivement s'adsorber sur la surface chargée négativement de l'argile. La taille des bulles et le régime d'écoulement sont des paramètres hydrodynamiques qu'il faudra contrôler pour garantir une capture efficace dans la zone de suspension aérée. Cependant, d'autres paramètres physiques et chimiques tels que l'angle de contact des particules après traitement par le tensioactif ou la taille de particule auront aussi une influence importante. Cette étude a donc permis de souligner les difficultés liées à la multiplicité des paramètres influents et à l'application des modèles aux milieux turbulents réels de flottation. Par ailleurs, nous avons vu que la zone d'écume a un rôle crucial sur la sélectivité du procédé grâce au phénomène de drainage. Il est cependant nécessaire de trouver un

compromis entre sélectivité et rendement d'extraction lors du choix de la hauteur de collecte de la mousse.

C. Bibliographie

- Alberts, J. J. and R. N. Muller (1979). The distribution of Pu 239 et 240, Pu 238 and Cs 137 in various particle size classes of Lake Michigan sediments. *J Environ Qual*, 8, 20-22.
- Alexander, D. J., J. P. Franzidis, et al. (2003). Froth recovery measurement in plant scale flotation cells. *Minerals Engineering*, 16(11), 1197-1203.
- Arnold, B. J. and F. F. Aplan (1986). The effect of clay slimes on coal flotation, part I: The nature of the clay. *International Journal of Mineral Processing*, 17(3), 225-242.
- Arnould, C. (2015). Mousses aqueuses.
- Atkin, R., V. S. J. Craig, et al. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103(3), 219-304.
- Bailey, S. W. (1986). Report of the AIPEA Nomenclature Committee (illite, glauconite and volkonskoite). *Supplement to the AIPEA newsletter*, 22, 1-3.
- Banford, A. W., Z. Aktas, et al. (1998). Interpretation of the effect of froth structure on the performance of froth flotation using image analysis. *Powder Technology*, 98(1), 61-73.
- Beauchamp, J. (2005). "Les argiles." from <http://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm>.
- Beneventi, D., J. Allix, et al. (2009). Simulation of surfactant contribution to ink removal selectivity in flotation deinking lines. *Separation and Purification Technology*, 64(3), 357-367.
- Beneventi, D., X. Rousset, et al. (2006). Modelling transport phenomena in a flotation de-inking column: Focus on gas flow, pulp and froth retention time. *International Journal of Mineral Processing*, 80(1), 43-57.
- Bergaya, F. (2013). Handbook of Clay Science - Second edition, Elsevier Limited.
- Binks, B. P. and T. S. Horozov (2006). Colloidal particles at liquid interfaces, Cambridge university press.
- Blazy, P. and E. Jdid (2000). Flottation - Aspects pratiques. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Blazy, P. and E. Jdid (2000). Flottation - Mécanismes et réactifs. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Bloom, F. and T. J. Heindel (1997). Mathematical Modelling of the Flotation Deinking Process. *Mathl. Comput. Modelling*, 25(5), 13-58.
- Bolt, G. H., M. E. Summer, et al. (1963). A study of the equilibria between three categories of potassium in an Illitic soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc*, 27, 294-299.
- Bostick, B. C., M. A. Vairavamurthy, et al. (2002). Cesium Adsorption on Clay Minerals: An EXAFS Spectroscopic Investigation. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2670-2676.
- Bouchard, S. (2001). Traitement du minerai.
- Bradbury, M. H. and B. Baeyens (2000). A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42, 141-163.
- Caltech Drift flux models. Pasadena.
- Carl, A., A. Bannuscher, et al. (2015). Particle Stabilized Aqueous Foams at Different Length Scales: Synergy between Silica Particles and Alkylamines. *Langmuir*, 31(5), 1615-1622.
- Cartellier, A. (1992). Simultaneous void fraction measurement, bubble velocity, and size estimate using a single optical probe in gas-liquid two-phase flows. *Review of Scientific Instruments*, 63(11), 5442-5453.
- Clift, R., J. R. Grace, et al. (1987). Bubble, drops and particles. New York.
- Coleman, N. T., D. Craig, et al. (1963). Ion-exchange reactions of cesium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc*, 27, 287-289.
- Cornell, R. M. (1993). Adsorption of cesium on minerals: a review. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry*, 171(2), 483-500.

- Cowser, K. E. and F. L. Parker (1958). Soil disposal of radioactive wastes at ORNL: criteria and techniques of site selection and monitoring. *Health physics*, 1, 152.
- Dai, Z., S. Dukhin, et al. (1998). The Inertial Hydrodynamic Interaction of Particles and Rising Bubbles with Mobile Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 197(2), 275-292.
- Dobby, G. S. (2002). Column flotation. *SGS Mineral services*, 2002-23.
- Dobby, G. S. and J. A. Finch (1986). A Model of Particle Sliding Time for Flotation Size Bubbles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109(2), 493-498.
- Dobby, G. S., J. B. Yianatos, et al. (1988). Estimation of Bubble Diameter in Flotation Columns from Drift Flux Analysis. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 27(2), 85-90.
- Du, Z., M. P. Bilbao-Montoya, et al. (2003). Outstanding Stability of Particle-Stabilized Bubbles. *Langmuir*, 19, 3106-3108.
- Duc, M., F. Gaboriaud, et al. (2005). Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(1), 139-147.
- Fan, A., P. Somasundaran, et al. (1997). Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina. *Langmuir*, 13, 506-510.
- Farrokhpay, S. (2011). The significance of froth stability in mineral flotation — A review. *Advances in Colloid and Interface Science*.
- Farrokhpay, S., B. Ndlovu, et al. (2016). Behaviour of swelling clays versus non-swelling clays in flotation. *Minerals Engineering*, 96–97, 59-66.
- Flint, L. R. and W. J. Howarth (1971). The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles. *Chemical Engineering Science*, 26(8), 1155-1168.
- Forret, A., J. M. Schweitzer, et al. (2006). Scale up of slurry bubble reactors. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 61(3), 443-458.
- Fuerstenau, D. W. and R. Jia (2004). The adsorption of alkylpyridinium chlorides and their effect on the interfacial behavior of quartz. *Colloid. Surface. A.*, 250(1-3), 223-231.
- Gao, Y., J. Du, et al. (1987). Interfacial film of surfactant adsorbed at a solid/liquid interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 83(1), 2671.
- Gaudin, A. M. (1957). *Flotation*. New York.
- Gonzenbach, U. T., A. R. Studart, et al. (2006). Stabilization of Foams with Inorganic Colloidal Particles. *Langmuir*, 22, 10983-10988.
- Gorain, B. K., M. C. Harris, et al. (1998). The effect of froth residence time on the kinetics of flotation. *Miner. Eng.*, 11(7), 627-638.
- Guan, F., H. Zhong, et al. (2009). Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors. *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 19(1), 228-234.
- Hanumanth, G. S. and D. J. A. Williams (1990). An experimental study of the effects of froth height on flotation of China clay. *Powder Technology*, 60, 131-144.
- He, Q. and D. E. Walling (1996). Interpreting Particle Size Effects in the Adsorption of ¹³⁷Cs and Unsupported ²¹⁰Pb by Mineral Soils and Sediments *Journal of Environmental Radioactivity*, 30(2), 117-137.
- Horozov, T. (2008). Foams and foam films stabilised by solid particles. *Curr. Opin. Colloid. In.*, 13(3), 134-140.
- Hu, Y., X. Liu, et al. (2003). Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite. *Miner. Eng.*, 16(3), 219-227.
- Huang, Z. (2009). Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation. Toulouse, Université de Toulouse. PhD.
- Huang, Z., D. Legendre, et al. (2011). A new experimental method for determining particle capture efficiency in flotation. *Chemical Engineering Science*, 66(5), 982-997.
- Ishii, T. and D. C. T. Pei (1980). Drag coefficient of relatively contaminated gas bubbles. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58, 25-32.
- Jacobs, D. G. and T. Tamura (1960). The mechanism of ion fixation using radio-isotope techniques. *Trans. Int. Congr. Soil. Sci. Madison*. 2: 206-214.

- Jiang, C.-L., J.-M. Séquaris, et al. (2012). Effects of inorganic and organic anions on the stability of illite and quartz soil colloids in Na-, Ca- and mixed Na–Ca systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415, 134-141.
- Johnson, N. W. (1972). The flotation behaviour of some chalcopyrite ores, University of Queensland. PhD.
- Karamanev, D. G. (1996). Equations for calculation of the terminal velocity and drag coefficient of solid spheres and gas bubbles. *Chemical Engineering Communications*, 147, 75-84.
- Komarneni, S. and D. M. Roy (1980). Hydrothermal effects on cesium sorption and fixation by clay minerals and shales. *Clays and clay minerals*, 28(2), 142-148.
- Krishnamoorthy, C. and R. Overstreet (1950). An experimental evaluation of ion exchange relationships. *Soil Science*, 69, 41-53.
- Langlois, C. (2005). "Les argiles, g n se et utilisations." from http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles0.html.
- Lapidus, L. and J. C. Elgin (1957). Mechanics of Vertical Moving Fluidized Systems. *AIChE*, 3, 163.
- Laskowski, J. S., Y. S. Cho, et al. (2003). Effect of Frothers on Bubble Size and Foam Stability in Potash Ore Flotation Systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(1), 63-69.
- Liu, C., Y. Hu, et al. (2009). Substituent effects in kaolinite flotation using dodecyl tertiary amines. *Minerals Engineering*, 22(9-10), 849-852.
- Mackenzie, R. C. (1963). De Natura Lutorum. *Clays and clay minerals*, 11(1), 11-28.
- Mankosa, M. J., G. H. Luttrell, et al. (1992). A study of axial mixing in column flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 35, 51-64.
- Martínez-Gómez, V., R. Pérez-Garibay, et al. (2013). Factors involving the solids-carrying flotation capacity of microbubbles. *Minerals Engineering*, 53, 160-166.
- Maslova, M. V., L. G. Gerasimova, et al. (2004). Surface Properties of Cleaved Mica. *Colloid Journal*, 66(3), 322-328.
- Mena, P. C., F. A. Rocha, et al. (2008). Measurement of gas phase characteristics using a monofibre optical probe in a three-phase flow. *Chemical Engineering Science*, 63(16), 4100-4115.
- Menger, F. M. and C. A. Littau (1991). Gemini surfactants: synthesis and properties. *Journal of American Chemical Society*, 113(4), 1451-1452.
- Modsim "Technical note: Flotation."
- Moore, D. W. (1963). The boundary layer on a spherical gas bubble *Journal of Fluid Mechanics*, 16(2), 161-176.
- Mu, Y., Y. Peng, et al. (2016). The mechanism of pyrite depression at acidic pH by lignosulfonate-based biopolymers with different molecular compositions. *Minerals Engineering*, 92, 37-46.
- Nakao, A., S. Funakawa, et al. (2012). The distribution coefficient for cesium in different clay fractions in soils developed from granite and Paleozoic shales in Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, 58(4), 397-403.
- Neethling, S. J. and J. J. Cilliers (2003). Modelling flotation froths. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), 267-287.
- Nguyen-Van, A. (1994). The Collision between Fine Particles and Single Air Bubbles in Flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 162(1), 123-128.
- Nguyen, A. V. and G. M. Evans (2004). Movement of fine particles on an air bubble surface studied using high-speed video microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1), 271-277.
- Norrish, K. (1954). The swelling of Montmorillonite. *Disc. Faraday. Society*, 18, 120-134.
- Pal, R. and J. Masliyah (1989). Flow Characterization of a Flotation Column. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 67.
- Pandey, S., R. P. Bagwe, et al. (2003). Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267(1), 160-166.
- Pecini, E. M. and M. J. Avena (2013). Measuring the Isoelectric Point of the Edges of Clay Mineral Particles: The Case of Montmorillonite. *Langmuir*.
- Poinssot, C., B. Baeyens, et al. (1999). Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 63(19/20), 3217-3227.

- Ramírez-Muñoz, J., O. G. Galicia-Nequiz, et al. (2012). The Effects of Surfactants on the Drag of a Bubble. *Procedia Engineering*, 42, 1840-1848.
- Ravelet, F. (2014). Ecoulements multiphasiques, partie B Ecoulements en conduite: méthodes d'ingénierie classiques. *Formation Ingénieur 2000, filière « Génie Energétique »*. A. e. M. P. Tech. Paris.
- Ravera, F., M. Ferrari, et al. (1997). Measurement of the Partition Coefficient of Surfactants in Water/Oil Systems. *Langmuir*, 13, 4817-4820.
- Rosen, M. J. (1985). Surfactant: Designing structure for performance. *Journal of Chemical Technology*, 15(3), 292-298.
- Rubin, A. J. and S. F. Erickson (1971). Effect of coagulation and restabilization on the microflotation of illite. *Water Research*, 5, 437-444.
- Sadhal, S. S. and R. E. Johnson (1983). Stokes-flow past bubbles and drops partially coated with thin-films . 1. Stagnant cap of surfactant film - Exact solution. *Journal of Fluid Mechanics*, 126(JAN), 237-250.
- Saint-Jalmes, A., D. J. Durian, et al. (2000). Foams. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.
- Salager, J.-L. and L. Choplin (2008). Mousses: Formation, formulation et propriétés.
- Sarrot, V. (2006). Capture de fines particules par des inclusions fluides. Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse, INSA Toulouse. PhD.
- Sarrot, V., Z. Huang, et al. (2007). Experimental determination of particles capture efficiency in flotation. *Chemical Engineering Science*, 62(24), 7359-7369.
- Sawhney, B. L. (1972). Selective Sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays and clay minerals*, 20, 93-100.
- Schulze, H. J. (1992). Probability of particle attachment on gas bubbles by sliding. *Adv Colloid Interface Sci*, 40(1), 283-305.
- Schulze, H. J. (1993). Flotation as heterocoagulation process: Possibilities of calculating the probability of flotation
- Seaman, D. R., E. V. Manlapig, et al. (2006). Selective transport of attached particles across the pulp-froth interface. *Minerals Engineering*, 19(6-8), 841-851.
- Shah, Y. T., B. G. Kelkar, et al. (1982). Design Parameters Estimations for Bubble Column Reactors *AIChE*, 28(3), 353-379.
- Sis, H. and S. Chander (2003). Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering*, 16(7), 577-585.
- Smith, P. G. and L. J. Warren (1989). Entrainment of particles into flotation froths. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 5, 123-145.
- Somasundaran, P. and D. W. Fuerstenau (1966). Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(1), 90-96.
- Taggart, A. F., T. C. Taylor, et al. (1930). Transactions AIME: 87-285.
- Tamura, T. and D. G. Jacobs (1960). Structural implications in cesium sorption. *Health physics*, 2, 391-398.
- Tombácz, E. and M. Szekeres (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27(1-2), 75-94.
- Tomiyaama, A., I. Kataoka, et al. (1998). Drag coefficients of single bubbles under normal and micro gravity conditions *JSME International Journal Serie B*, 41(2), 472-479.
- Tsukada, H., A. Takeda, et al. (2008). Concentration and specific activity of fallout 137Cs in extracted and particle-size fractions of cultivated soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(6), 875-881.
- Vera, M. A., Z. T. Mathe, et al. (2002). The modelling of froth zone recovery in batch and continuously operated laboratory flotation cells. *Int. J. Miner. Process*, 64, 135-151.
- Wallis, B. A. (1969). One Dimensional Two-phase Flow. New York.
- Wallis, G. B. (1962). Interaction between Fluids and Particles. *Instn. Chem. Engrs*, 9.

- Wiklander, L. (1950). Fixation of potassium by clays saturated with different cations. *Soil Science*, 69, 261-268.
- Xia, L.-y., H. Zhong, et al. (2009). Comparative studies on flotation of illite, pyrophyllite and kaolinite with Gemini and conventional cationic surfactants. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(2), 446-453.
- Xu, M. and J. A. Finch (1991). The axial dispersion model in flotation column studies *Minerals Engineering*, 4(5/6), 553-562.
- Yianatos, J. B. (2007). Fluid Flow and Kinetic Modelling in Flotation Related Processes Columns and Mechanically Agitated Cells---A Review. *Chemical engineering Research and Design*, 85 (A12), 1591-1603.
- Yianatos, J. B., J. A. Finch, et al. (1987). Cleaning action in column flotation froths *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 96, C199-C205.
- Yoon, R. H., G. T. Adel, et al. (1992). Apparatus and process for the separation of hydrophobic and hydrophilic particles using microbubble column flotation together with a process and apparatus for generation of microbubbles, Google Patents.
- Yoon, R. H. and G. H. Luttrell (1989). The Effect of Bubble Size on Fine Particle Flotation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 5(1-4), 101-122.
- Zhao, S. M., D. Z. Wang, et al. (2003). The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. *Miner. Eng.*, 16(12), 1391-1395.
- Zhong, H., G. Liu, et al. (2008). Flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite using three cationic collectors. *Miner. Eng.*, 21(12-14), 1055-1061.

Chapitre 2 :

Etude des caractéristiques des suspensions d'argile illite en présence de sels et de tensioactifs

Ce chapitre expérimental est consacré à l'étude des suspensions d'argile dans l'eau en présence ou non de sels et de tensioactifs qui vont agir sur la stabilité des suspensions. Une bonne connaissance du comportement de ce système est un préalable à l'étude des mousses et de la flottation. Cela permettra à la fois d'obtenir des données indispensables pour le dosage optimal du tensioactif mais aussi pour l'interprétation des données expérimentales dans les chapitres suivants. Dans un premier temps, les matériaux employés pour les expériences seront décrits. Nous traitons ensuite la détermination de l'isotherme d'adsorption du tensioactif sur l'argile puis de l'agrégation et sédimentation de cette dernière en présence de sels et/ou de tensioactif. Enfin, nous terminerons par une étude rhéologique des suspensions.

Contenu

A.	Introduction.....	61
a.	Enjeu de l'étude.....	61
b.	Matériaux employés.....	61
i.	L'argile illite	61
ii.	Le TetradecylTrimethyl Ammonium Bromide (TTAB)	64
iii.	Les sels.....	64
B.	Détermination de l'isotherme d'adsorption du TTAB sur l'argile	64
a.	Principe du dosage par tensiométrie à anneau Du Nouÿ.....	65
b.	Méthode.....	66
i.	Etablissement de l'étalonnage $\gamma = f(c \text{ TTAB libre})$	66
ii.	Préparation des suspensions d'argiles et TTAB.....	67
c.	Résultats	68
i.	Isothermes pour l'argile illite I77	68
ii.	Interprétation des isothermes	69
iii.	Résultats pour l'argile illite I5	70
iv.	Lien entre adsorption et surface spécifique.....	71
C.	Etude du phénomène d'agrégation de l'argile en présence de sels et/ou de TTAB.....	72
a.	Éléments théoriques	73

b.	Détermination du point de neutralisation du potentiel zêta en présence de sels et de TTAB.	75
i.	Présentation des deux techniques et méthode : Electrophorèse et potentiel de courant ..	75
ii.	Résultats	77
iii.	Conclusion	80
c.	Mesure de l'agrégation en milieu dilué et limites des techniques employées.....	81
i.	Par granulométrie laser.....	81
ii.	Par granulométrie par analyse d'image (FPIA).....	87
iii.	Conclusion	89
d.	Les différentes méthodes de suivi de la sédimentation	89
i.	Suivi photographique	89
ii.	Analyse en transmission et rétrodiffusion de la lumière (visible) : Turbiscan	90
iii.	Mesures de pression différentielle	95
iv.	Conclusion	97
D.	Analyse de la rhéologie des suspensions	97
a.	Principe.....	97
b.	Méthode.....	98
c.	Résultats	99
i.	Influence de la concentration en argile et de sa granulométrie	99
ii.	Influence de la concentration en TTAB	100
iii.	Conclusion	102
E.	Conclusion	102
F.	Annexes	103
	Annexe 2.1 : Détail des paramètres employés pour l'analyse de tension de surface	103
	Annexe 2.2 : Détails à propos du calcul de l'erreur sur la concentration en TTAB libre et absorbé à partir de la calibration présentée en figure 5	104
	Annexe 2.3 : Définitions des forces électrostatiques et de Van der Waals régissant les interactions particule/particule.....	104
	Annexe 2.4 : Paramètres expérimentaux pour l'analyse de potentiel zêta par électrophorèse	105
	Annexe 2.5 : Paramètres expérimentaux sélectionnés pour l'analyse rhéologique.....	106
G.	Bibliographie.....	107

A. Introduction

a. Enjeu de l'étude

En préalable à l'étude des mousses de flottation d'argile, il est utile de s'intéresser au comportement de l'argile en suspension en présence de sels et de tensioactifs. En effet, l'étape de mise en suspension du matériau à flotter et de mélange avec le collecteur, appelée **conditionnement**, a un rôle important sur le rendement de flottation. Cette étape doit être suffisamment longue pour garantir une **adsorption** homogène du collecteur sur les particules à flotter. (Kuopanportti, Suorsa et al. 2000) Il faut aussi pouvoir maîtriser la **dose** de collecteur employée. Des surdosages peuvent en effet entraîner une chute du rendement de flottation ou de la sélectivité. (Kuopanportti, Suorsa et al. 2000) Par ailleurs, suite à l'adsorption du collecteur, la charge de surface de l'argile est atténuée et les forces de répulsion électrostatiques ne sont plus suffisamment intenses pour empêcher l'**agrégation** inter particulaire. Ce phénomène va accélérer la vitesse de **sédimentation** des particules et il est important de pouvoir anticiper ce changement en vue de la conception/dimensionnement de la cuve d'alimentation du pilote de flottation. Les sels présents naturellement dans l'eau ou diffusés par les argiles vont aussi avoir un impact sur la charge surfacique par écrantage. Enfin, l'agrégation des particules peut aussi modifier la **rhéologie** des suspensions et donc par la suite impacter l'hydrodynamique des bulles d'air.

Cette étude débute par la description et la caractérisation des matériaux employés : l'argile illite, le tensioactif cationique sélectionné pour l'étude (Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide, noté TTAB) et les sels. Ces matériaux seront aussi employés dans les chapitres suivants.

Le premier objectif est la détermination de l'isotherme d'adsorption du TTAB sur l'argile qui sera suivi de l'étude de l'agrégation et de la sédimentation par différentes techniques expérimentales complémentaires. Enfin, nous terminerons par l'étude rhéologique des suspensions d'argile.

b. Matériaux employés

i. L'argile illite

L'argile sélectionnée pour l'étude est issue d'une carrière située dans la région du Puy en Velay et a été fournie par la société Argile du Velay. (Saint Paulien, France) Il s'agit d'un mélange de plusieurs familles d'argile dont l'**illite**, l'espèce majoritaire, la montmorillonite et la kaolinite. Dans la suite de l'étude, on dénommera cette argile par le terme générique d'illite. La répartition des différentes familles donnée par le fabricant est présentée dans le tableau ci-dessous :

Nom	Proportion
Illite	40-60%
Montmorillonite	15-20%
Kaolinite	10-15%
Calcite (CaCO ₃)	3-10%

Tableau 2. 1 : Données de composition de l'argile utilisée pour l'étude fournie par le fabricant Argile Du Velay

En figure 2. 1, une analyse par diffraction des rayons X sur PANalyticalX'pert Pro réalisée au CEA a aussi révélé la présence de traces d'halloysite, une argile de la famille de la kaolinite dont les feuillets peuvent communément être entremêlés avec ceux de la kaolinite ou de la montmorillonite. (TheJamesHutton)

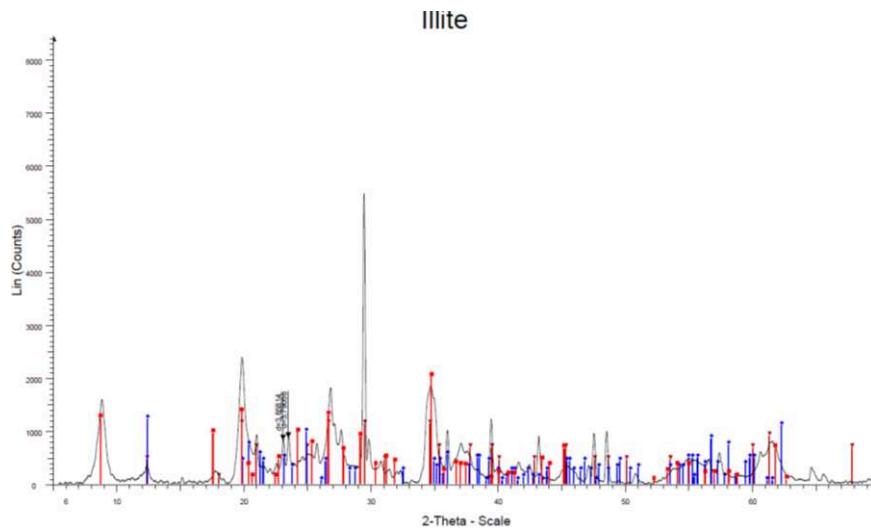


Figure 2. 1 : analyse par diffraction des rayons X de l'argile illite – En rouge : raies de l'illite, en violet : de l'halloysite et en bleu : de la kaolinite

Le contenu en eau est de 2,5% d'après les analyses thermogravimétriques réalisées sur TGA/DSC 1 Star System (Mettler Toledo) entre 20 et 400°C sous air. Les espèces organiques sont en concentration très faibles car elles n'ont pas pu être détectées.

L'argile est disponible en plusieurs classes granulométriques : la préparation très fine appelée **I5** est constituée à 90% en volume de particules dont le diamètre est inférieur à 5 µm. La préparation plus grossière appelée **I77** est quant à elle constituée à 90% en volume de particules dont le diamètre est inférieur à 77 µm.

L'analyse par microscopie électronique à balayage sur Inspect F50 (FEI) après dépôt de carbone révèle la présence de particules non sphériques agrégées de forme **plaquette** ainsi que représenté en figure 2. 2. On observe aussi des particules micrométriques à la surface des plus gros grains. La résolution est ici insuffisante pour visualiser les feuillets d'argile (1 nm).

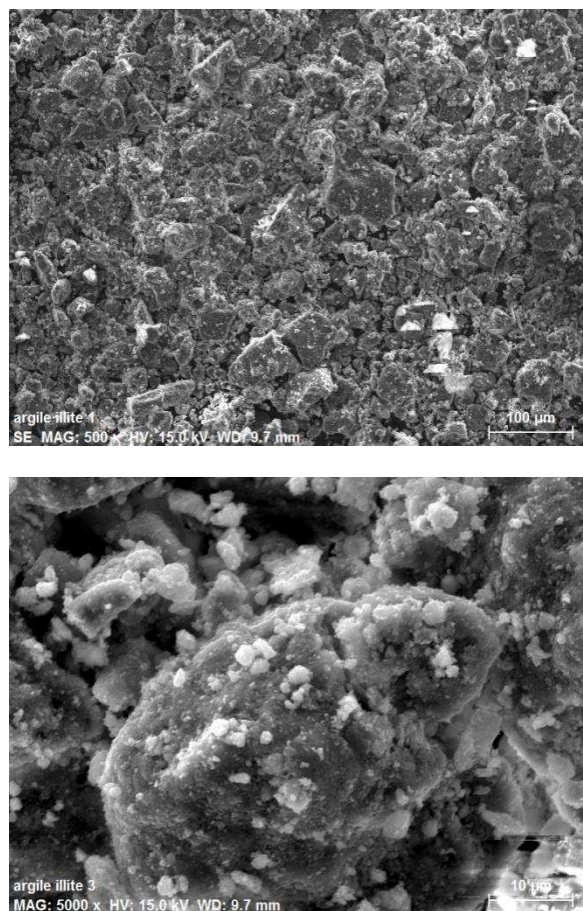


Figure 2. 2 : Analyse par microscopie électronique à balayage de l'argile illite I77

Nous verrons par la suite que la forme en plaquette des argiles leur confère des propriétés particulières pour la stabilisation des mousses.

L'analyse par ICP (Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif) des éléments calcium, potassium et sodium d'un surnageant de suspension d'argile à 50 g/l dans l'eau MilliQ a révélé que ces éléments étaient bien présents après 24h et 5 jours de repos ainsi que représenté dans le tableau 2. 2.

Elément	Calcium	Sodium	Potassium
Concentration (mg/L) après 24h	10,8 ± 0,4	0,6 ± 0,1	7,9 ± 0,4
Concentration (mg/L) après 5 jours	10,6 ± 0,4	0,7 ± 0,1	9,9 ± 0,4

Tableau 2. 2 : Analyse élémentaire par ICP des éléments présents dans le surnageant d'une suspension d'argile I77 à 50 g/L dans l'eau Milli Q

On voit que les concentrations varient peu après 5 jours de repos. Par ailleurs, nous avons noté que des ajouts de quantités connues de CaCl_2 dans les suspensions provoquaient un phénomène d'échange d'ions. Une petite quantité d'ions sodium et potassium passe en solution alors que des ions calcium sont adsorbés. Il est utile de connaître l'effet d'un ajout de calcium car ce cation sera

présent dans les eaux potables ou industrielles utilisées ultérieurement pour les essais de flottation. Nous verrons comment expliquer ce phénomène dans la partie sur les mesures de potentiel zêta.

ii. Le TetradecylTrimethyl Ammonium Bromide (TTAB)

Le TTAB est un tensioactif cationique de type ammonium quaternaire qui est fréquemment utilisé dans les études académiques sur les mousses et la flottation. Il est facilement disponible dans des quantités permettant des essais à l'échelle laboratoire ou pilote.

Il est connu qu'un tensioactif est d'autant plus stabilisant pour une mousse lorsqu'il a une chaîne hydrophobe longue et une mobilité importante pour se placer facilement à l'interface air/eau et faire chuter la tension interfaciale. Or, on observe généralement que la mobilité de la molécule de tensioactif diminue avec la longueur de chaîne hydrophobe. Il faut donc trouver un compromis entre ces 2 propriétés. Il a été montré que TTAB est un compromis intéressant (Beneventi, Carré et al. 2001) qui, de plus, dispose d'une solubilité importante (100 g/l dans l'eau à 20°C).

Le TTAB utilisé pour l'étude a une pureté de 98% et est fourni par Fluka sous forme de poudre. La figure 2. 3 montre sa formule développée :

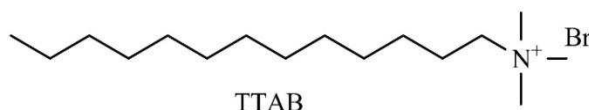


Figure 2. 3 : Formule développée du TTAB

iii. Les sels

o Le chlorure de calcium

Le chlorure de calcium CaCl_2 employé est fourni par Sigma Aldrich. Sa pureté est de 96%. Il sera utilisé à hauteur de 250 mg/L dans l'eau Milli Q ou déminéralisée dans le cas des études où c'est un paramètre fixé afin de simuler la quantité de calcium contenu dans une eau potable ou industrielle dure. Les quantités d'ions émis par l'argile en solution seront donc considérées comme négligeables par rapport au chlorure de calcium.

La valeur de dureté de référence employée est celle de l'eau potable du réseau du campus de Saint Martin d'Hères soit 22,5°F équivalent à 225 mg/L de CaCO_3 .

o Le chlorure de potassium

Le chlorure de potassium KCl utilisé est issu du fabricant Prolabo et a une pureté de 99%.

B. Détermination de l'isotherme d'adsorption du TTAB sur l'argile

La détermination de l'isotherme d'adsorption du TTAB sur l'argile a nécessité le développement d'un protocole analytique permettant de doser le TTAB non adsorbé en solution. Plusieurs techniques ont été envisagées dont le dosage par une **électrode sensible aux tensioactifs**

cationiques (type 6.0507.150 de Metrohm sur Titrand) et par analyse du **carbone organique total** (COT) de Shimadzu. Ces méthodes n'ont pas été retenues. La première ne permettait pas de doser le TTAB à l'état de traces ($< 10^{-4}$ M). En effet, le dosage fonctionnait sur le principe de la détection du point d'équivalence à partir duquel le TTAB en solution a intégralement précipité avec un tensioactif anionique de type sodium dodecylsulphate (SDS). L'électrode n'était sensible que dans le cas de l'emploi d'une solution titrante de SDS à 4×10^{-3} M et les volumes équivalents pour les solutions de trace de TTAB étaient alors trop faibles pour être mesurables avec les burettes disponibles (ex : 1 mL pour une solution de TTAB à 1×10^{-4} M). La seconde méthode par COT a donné des résultats erronés qui pourraient être dû à l'adsorption du tensioactif sur le verre de la seringue comme évoqué dans la littérature. (Shimadzu) Il est possible de silaniser la surface interne de la seringue pour remédier à ce problème mais nous avons préféré nous orienter vers une autre technique : le dosage par tensiométrie.

a. Principe du dosage par tensiométrie à anneau Du Noüy

La tensiométrie est une technique qui permet de mesurer la **tension de surface** γ d'une interface liquide/liquide ou liquide/gaz. La tension de surface correspond à l'énergie libre par unité de surface (J/m^2) dont l'origine est la force de cohésion entre les molécules localisées à la surface.

En effet, dans un liquide, les molécules exercent entre elles des forces d'attraction ou de répulsion de type Van Der Waals ou électrostatique. La résultante de ces forces est nulle à l'intérieur du liquide. Cependant, à la surface, les forces ne s'annulent pas car les molécules voisines du gaz ou du liquide non-miscible sont de natures différentes. La résultante des forces à la surface est donc dirigée vers le bas. Ces forces sont équilibrées par les forces de pression qui entraînent les molécules sur chaque côté de l'interface (ménisque).

Le dispositif de tensiométrie à anneau Du Noüy a été conçu en 1925 par le physicien français Pierre Lecomte du Nouÿ.

Il consiste à mesurer la force maximale f_m exercée par l'interface sur un anneau en mouvement vertical ascendant pour qu'il puisse être « arraché » de l'interface. Cette force correspond à la force exercée par la surface du liquide sur le périmètre de l'anneau lors du décrochage. Le dispositif est donc constitué d'une balance ainsi que représenté en figure 2. 4.

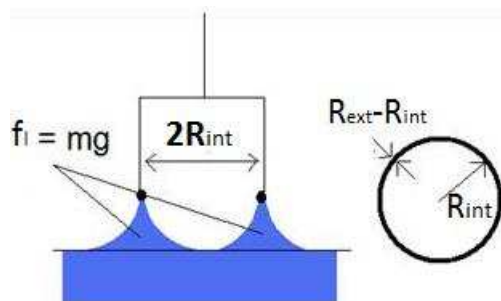


Figure 2. 4 : Schéma de principe de la mesure de tension de surface par anneau Du Noüy (Quiron 2014)

Connaissant la géométrie de l'anneau, on peut ensuite en déduire la tension de surface γ par la relation suivante:

$$f_m = 2\pi(R_{in} + R_{ext})\gamma/c \text{ (Equation 2. 1)}$$

Avec R_{in} et R_{ext} , les rayons intérieurs et extérieurs de l'anneau et c , un facteur correctif dépendant de la géométrie de l'anneau et de la densité du liquide qui est soulevé par l'anneau pendant la mesure. Cette correction est prise en compte automatiquement dans les appareils récents. (ESPCI)

b. Méthode

La stratégie d'analyse a consisté à réaliser dans un premier temps un étalonnage reliant la tension de surface à la concentration en TTAB en solution puis à analyser par tensiométrie les surnageants de suspensions d'argile auxquelles des quantités connues de TTAB ont été ajoutées. La quantité de TTAB non adsorbé (ou libre) à l'équilibre peut alors être déduite. Une démarche similaire a déjà été employée dans la littérature. (Ravera, Ferrari et al. 1997; Amirianshoja, Junin et al. 2013) Cette méthode de dosage peut être utilisée uniquement pour le dosage de concentrations en tensioactif inférieures à la concentration micellaire critique (CMC). La CMC correspond à la concentration en tensioactif à partir de laquelle les molécules de tensioactif commencent à s'assembler sous forme de micelles. C'est une donnée caractéristique du tensioactif qui peut cependant varier avec les paramètres physico chimiques de la phase continue dans lequel le tensioactif est solubilisé (pH, température, sels). Par ailleurs, une limitation existe aussi pour les solutions très diluées de tensioactif pour lesquelles des temps d'équilibration très longs sont nécessaires et où on peut avoir une adsorption sur les parois en verre des récipients. Cette limite est estimée à 10^{-3} mmol/L dans la littérature. (Ravera, Ferrari et al. 1997)

Les résultats présentés ont été acquis sur le tensiomètre K10ST (Krüss) du LGP2 (Grenoble) et K11 (Krüss) au CEA Marcoule. Les réglages détaillés de l'appareil sont présentés en annexe 2.1.

i. Etablissement de l'étalonnage $\gamma = f(c \text{ TTAB libre})$

En préalable à la préparation des solutions d'étalonnage, nous avons mesuré la conductivité d'une suspension d'argile à 100 g/L (cas extrême de l'étude) dans l'eau Milli Q contenant 250 mg/l de CaCl_2 et celle d'une solution équivalente sans argile afin d'en déduire quel est l'apport de l'argile sur la salinité de la suspension. Il est en effet connu que la salinité peut modifier les mesures de tension de surface, en particulier lorsqu'il s'agit d'ions divalents tels que le calcium. Ce phénomène serait lié à une désorganisation des molécules d'eau à l'interface engendrée par l'hydratation des ions. (Yashkichev 1963)

L'argile a apporté 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ soit un équivalent en concentration de CaCl_2 de 20 mg/L. Une eau MilliQ à 270 mg/l de CaCl_2 a donc été utilisée pour l'étalonnage.

Une solution mère concentrée à 5×10^{-3} M de TTAB dans de l'eau MilliQ et 270 mg/L de CaCl_2 a été diluée successivement avec une solution d'eau MilliQ et 270 mg/L de CaCl_2 pour préparer une gamme de concentration allant jusqu'à 10^{-5} M environ. La tension de surface est ensuite mesurée jusqu'à l'atteinte d'une valeur stable (écart type < 0,1 mN/m sur les 5 dernières valeurs).

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 2. 5 :

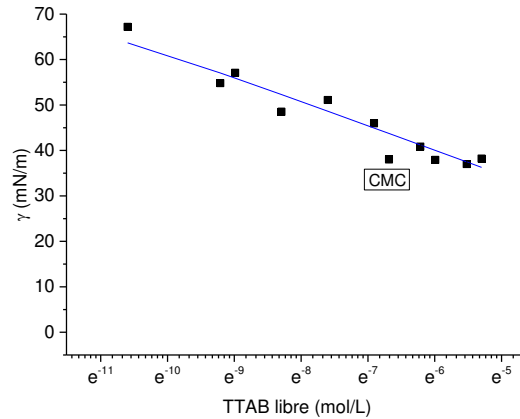


Figure 2. 5 : Etalonnage de la tension de surface en fonction de la quantité de TTAB libre dans l'eau Milli Q à 270 mg/L de CaCl_2 – Carrés : points expérimentaux ; Droite : Modélisation de Langmuir-Szyszkowski ; CMC (Concentration Micellaire Critique)= $1,4 \cdot 10^{-7}$ mol/L équivalent à $1,25 \times 10^{-3}$ mmol/L– Les barres d'erreur sont confondues avec les points (voir annexe 2.2)

La tension de surface γ décroît linéairement avec le logarithme de la concentration en TTAB libre en solution jusqu'à la concentration en TTAB libre de $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ mol/L soit **$(1,25 \pm 0,2)$ mmol/L** qui correspond à la concentration micellaire critique (CMC) du TTAB. La tension de surface se stabilise alors à $38,0 \pm 0,5$ mN/m. Cette valeur de CMC est en bon accord avec les données de la littérature réalisées dans l'eau déminéralisée. (Sarrazin, Chaussy et al. 2009)

Le modèle de Langmuir-Szyszkowski permet de modéliser l'évolution de γ pour les concentrations en tensioactif inférieures à la CMC :

$$\gamma = \gamma_0 - RTQ_{\infty} \ln(1 + c/a_L) \quad (\text{Equation 2. 2})$$

Avec γ_0 , tension de surface en l'absence de tensioactif, Q_{∞} , excès de surface à la saturation de l'interface (mol/m^2), c , concentration en tensioactif en solution ou libre (mol/L) et a_L (mol/L), concentration en tensioactif en solution correspondant à la moitié de Γ_{∞} .

Les paramètres suivants ont été retenus pour la suite de l'étude: $Q_{\infty} = 2,21 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$; $\gamma_0 = 72,5$ mN/m et $a_L = 6,02 \times 10^{-9}$ mol/L.

ii. Préparation des suspensions d'argiles et TTAB

Le choix de la tensiométrie impose que la solution de tensioactif à doser soit dépourvue de particules en suspension car celles-ci pourraient se positionner sur l'interface eau/air et fausser la mesure. Cette contrainte a guidé le choix de la concentration en argile sélectionnée pour l'étude vers 5 g/L. Nous avons en effet noté qu'il était plus complexe d'obtenir des solutions dépourvues de particules à 25 ou 50 g/L d'argile. Une fine pellicule de particules était alors visible en surface des solutions.

Les suspensions à 5 g/L d'argile I77 ou I5 sont préparées par quantité d'un litre dans l'eau MilliQ contenant 250 mg/L de CaCl_2 . Le TTAB est ajouté sous forme de poudre directement dans les suspensions afin de balayer des plages de ratio massique de TTAB sur illite allant de 1 à 20%. Le ratio massique se définit de la façon suivante :

$$\text{ratio} \frac{\text{TTAB}}{\text{illite}} = \frac{\text{masse de TTAB ajouté dans la suspension}}{\text{masse d'argile dans la suspension}} \times 100 \text{ (Equation 2. 3)}$$

Les suspensions sont agitées magnétiquement pendant 24h puis sont laissées au repos pendant 24h pour la sédimentation. Un temps d'équilibrage long a délibérément été choisi afin de garantir une adsorption complète. Il correspond au temps généralement utilisé dans la littérature pour des études similaires (Sánchez-Martín, Dorado et al. 2008). 50 millilitres de surnageant sont prélevés et centrifugés à 3500 rpm pendant 10 min. Si la suspension est encore trouble, il est possible de la filtrer à l'aide d'un filtre seringue à 0,45 µm en acétate de cellulose.

c. Résultats

i. Isothermes pour l'argile illite I77

En figure 2. 6 sont présentées les isothermes d'adsorption obtenues pour l'argile I77. Les barres d'erreur sont confondues avec les points et la formule de calcul de l'erreur est détaillée en annexe 2.2.

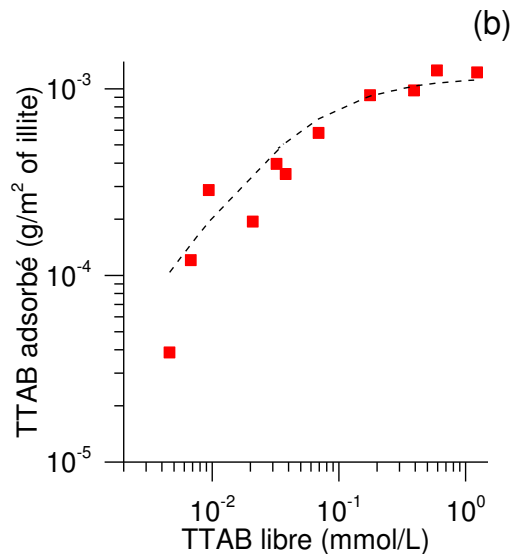
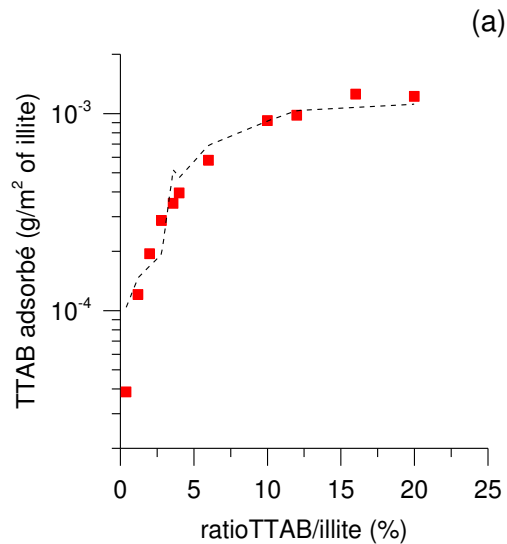


Figure 2. 6 : Isotherme d'adsorption du TTAB sur l'argile illite I77 dans l'eau Milli Q et 250 mg/L de CaCl₂ –(a) En fonction du ratio massique TTAB/illite (b) En fonction de la concentration en TTAB libre en solution – Points : Expérience, Ligne pointillée : Modèle de Langmuir

La quantité de TTAB adsorbée est ici rapportée à la surface spécifique de l'argile I77 mesurée par BET sur ASAP 2020 (Micromeritics) par adsorption de diazote sur 1 g d'argile. Cette surface spécifique est de 95,6 m²/g pour l'argile I77.

ii. Interprétation des isothermes

Dans la figure 2. 6 on observe que la quantité de TTAB adsorbée croît avec le ratio TTAB/illite ou la concentration en TTAB libre. La représentation en log-log de la figure 2. 6 (b) permet d'analyser l'allure de la courbe selon le classement de Giles. Elle se rapproche d'un **type en H** du sous-groupe 2 (Giles, Ewan et al. 1960) caractérisé par une adsorption forte aux faibles concentrations de TTAB libre due à la forte affinité entre adsorbat et adsorbant ainsi que par la présence d'un plateau correspondant à l'atteinte du maximum d'adsorption. Ce type d'isotherme est courant pour le cas des matériaux argileux en présence d'ions cationiques. (Calvet, Barriuso et al. 2005)

Le modèle de Langmuir a été utilisé pour modéliser les isothermes :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} L c_e}{1 + L c_e} \text{ (Equation 2. 4)}$$

Avec Q_e (mol/g), la quantité de tensioactif adsorbé, c_e (mol/L), la concentration de tensioactif en solution à l'équilibre or concentration en tensioactif libre. Q_{\max} (mol/g) correspond à la capacité maximale d'adsorption des tensioactifs par l'argile. L (L/mol) est l'indice d'énergie d'adsorption.

Ce modèle est originellement dédié à l'adsorption d'une monocouche de molécules gazeuses sur des surfaces homogènes mais nous avons fait le choix de l'utiliser pour déterminer Q_{\max} et L comme vu dans la littérature traitant de l'adsorption de tensioactifs (Zhu and Gu 1991; Sánchez-Martín, Dorado et al. 2008). Les lignes en pointillé présentées sur la figure 2. 6 correspondent aux résultats de modélisation avec $Q_{\max} = 3,48 \times 10^{-4}$ mol/g et $L = 2,02 \times 10^4$ L/mol. Le coefficient de régression r est de 0,94. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature avec une illite et un tensioactif de bromure d'ammonium à 18 carbones (contre 14 pour le TTAB). (Sánchez-Martín, Dorado et al. 2008) Néanmoins, l'adsorption maximale est atteinte en dessous de la CMC pour le tensioactif en C18 alors que dans notre cas, l'adsorption maximale correspond à la CMC.

Nous avons choisi d'interpréter l'isotherme en représentation log-log selon le modèle à 4 régions présenté dans le chapitre 1 et détaillé sur la figure 2. 7:

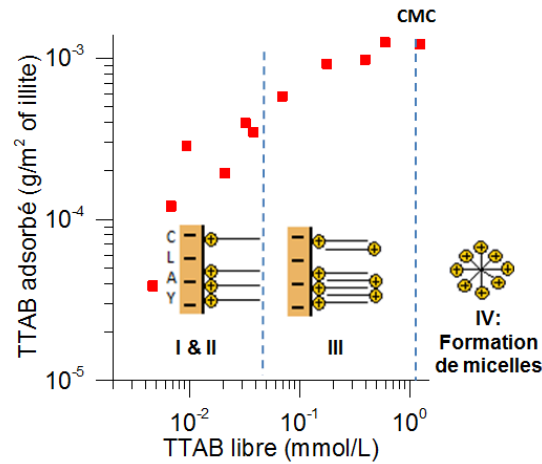


Figure 2. 7 : Mécanisme d'adsorption des tensioactifs cationiques sur les particules d'argile négatives

Ces étapes se traduisent par une variation de la pente de l'isotherme d'adsorption qui n'est parfois pas facilement détectable pour les argiles. (Xu and Boyd 1995) Dans notre cas, on peut noter que la pente de l'isotherme d'adsorption est forte à faible concentration en TTAB libre avant la CMC ($1,25 \pm 0,2$ mmol/L). Cela peut correspondre à une combinaison des étapes d'adsorption I et II par l'intermédiaire d'une liaison électrostatique. Au-dessus de la concentration en TTAB libre de **0,06 - 0,07 mmol / L** (correspondant à un rapport massique TTAB/illite de **3 à 5%**), la pente diminue. Ceci correspond au début de l'adsorption d'une seconde couche de tensioactif par interaction hydrophobe (étape III). C'est un résultat important pour la suite de l'étude car il donne une première idée du **dosage de collecteur** à employer pour rendre hydrophobe la surface de la particule d'argile. Dans le cas des terres réelles, il faudra calculer la dose de collecteur relativement au pourcentage d'argile contenue dans la terre.

Les données de mesure de la charge de surface par zétamétrie présentées dans la suite de l'étude seront mises en parallèle avec l'isotherme d'adsorption. Nous verrons qu'elles apportent un complément d'information qui permet la délimitation nette des étapes II et III.

iii. Résultats pour l'argile illite I5

Une étude similaire a été menée sur l'argile illite de granulométrie plus fine nommée I5 et l'isotherme d'adsorption correspondante est montrée en figure 2. 8 :

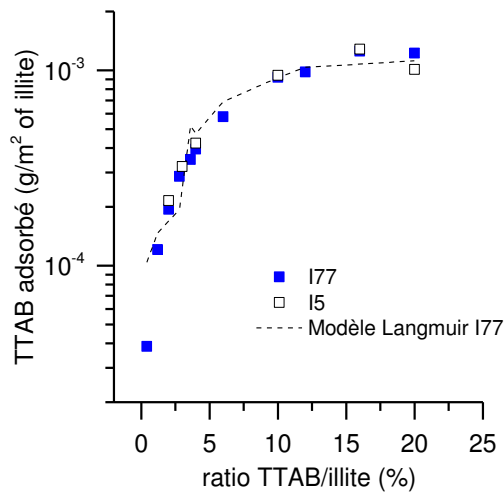


Figure 2. 8 : Isotherme d'adsorption du TTAB sur les argiles illite I77 et I5 dans l'eau MilliQ contenant 250 mg/L de CaCl_2

La quantité de TTAB adsorbé pour I5 est rapportée à sa surface spécifique mesurée par BET de $90,9 \text{ m}^2/\text{g}$. L'isotherme d'adsorption obtenue pour I5 est identique à celle d'I77. Pour un dosage en TTAB équivalent, le degré d'hydrophobie des surfaces sera comparable pour les deux granulométries d'argile.

iv. Lien entre adsorption et surface spécifique

Les données de surface spécifique des argiles I77 et I5 sont très proches avec respectivement $95,6 \text{ m}^2/\text{g}$ et $90,9 \text{ m}^2/\text{g}$. La granulométrie des poudres n'a donc pas joué sur la surface spécifique. Cela signifie que la surface spécifique est issue en grande partie de la porosité interne de l'argile. L'analyse plus détaillée des données de BET permet d'avoir une idée de la répartition de la surface selon les tailles de pores.

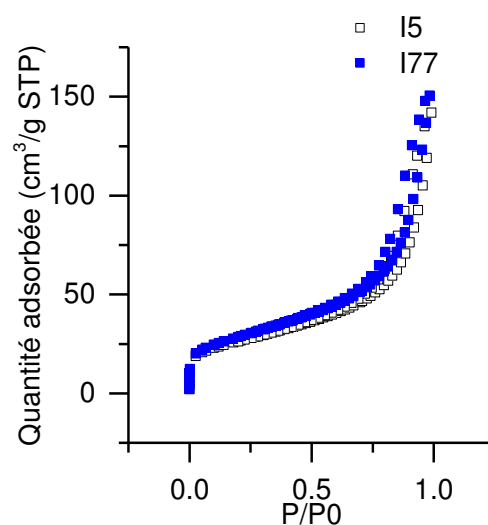


Figure 2. 9 : Isotherme BET de l'azote des argiles I5 et I77

Les isothermes d'adsorption d'azote sur les argiles de granulométrie I5 et I77 présentées en figure 2. 9 sont très similaires. Elles présentent une allure de **type IV** selon la classification de l'IUPAC de 1985 (Sing, Everett et al. 1985; Rouquerol, Luciani et al. 2003). Ce type d'isotherme se caractérise par une pente forte aux faibles pressions relatives correspondant à la présence d'une microporosité et la présence ensuite d'un plateau de longueur variable qui correspond au remplissage de la monocouche. La pente augmente ensuite de nouveau à partir de la pression relative de 0,6 car une monocouche s'est formée et le remplissage d'une seconde couche débute. Il se produit alors un phénomène de condensation capillaire dans la mésoporosité. Une hystérésis est visible lors de la désorption car le phénomène de condensation capillaire n'est pas réversible.

On peut obtenir des informations sur la distribution de taille des **mésopores** (17 à 3000 Å) en appliquant la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda). Cette méthode est valable sous condition de plusieurs hypothèses. Les pores sont notamment considérés comme indéformables, indépendants, bien définis, leur surface est mouillante et déjà recouverte d'une multi couche d'azote. (Rouquerol, Luciani et al. 2003) Cette méthode a permis de montrer qu'il y avait 2 tailles de pores majoritaires : 18 Å et 215 Å. Ce résultat est cohérent avec la littérature sur l'illite du Puy. (Alvarez-Puebla, dos Santos et al. 2005) La taille de pore la plus petite pourrait correspondre à l'écartement des feuillets d'argile.

La méthode t de De Boer permet quant à elle d'estimer la **surface externe** du matériau (surface du matériau s'il était non poreux) et la surface correspondant à la **microporosité** (< 20 Å) en calculant t_{HJ} , l'épaisseur de la couche multimoléculaire adsorbée à partir de l'équation de Harkins et Jura :

$$t_{HJ} = \sqrt{\frac{0,1399}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}}} \text{ (Equation 2. 5)}$$

Le résultat des calculs par ces 2 méthodes sont présentés dans le tableau 2. 3 :

Granulométrie	Surface spécifique totale (BET) m_2/g	Surface spécifique des mésopores (BJH) 17 à 3000 Å m_2/g	Surface spécifique des micropores (méthode t) m_2/g	Surface spécifique externe (méthode t) m_2/g
I5	90,9	64,1	24,3	3,2
I77	95,6	71,4	19,1	2,9

Tableau 2. 3 : Résultats des calculs des surfaces spécifiques correspondant aux mésopores, micropores et surface externe par les méthodes BJH et t

Ces résultats montrent que la surface externe ne représente qu'une très faible fraction de la surface spécifique totale développée par l'argile. Il est donc cohérent d'obtenir des isothermes d'adsorption identiques pour les deux granulométries.

C. Etude du phénomène d'agrégation de l'argile en présence de sels et/ou de TTAB

Nous avons vu dans la partie précédente quels étaient les mécanismes d'adsorption du tensioactif cationique sur l'argile et à quel ratio massique TTAB/illite ces différentes étapes avaient lieu. Lors de l'adsorption, la charge surfacique de l'argile est modifiée : elle diminue lorsqu'on se rapproche du point de recouvrement complet des sites anioniques disponibles puis augmente de nouveau lorsque l'adsorption par les chaînes hydrophobes débute. Cette partie vise à étudier l'influence des sels et du TTAB sur la charge de surface puis une des conséquences de ces modifications de surface: l'**agrégation**. Nous verrons enfin comment l'agrégation joue ensuite sur la cinétique de **sédimentation**.

a. Eléments théoriques

La littérature concernant l'étude des phénomènes d'agrégation des suspensions traite dans la majorité des cas des suspensions **colloïdales** contenant des particules inférieures à **1 µm** et qui ne sont donc pas soumises à la sédimentation sur les échelles de temps considérées. (Goldberg, Forster et al. 1991; Dihang 2007; Barbot, Dussouillez et al. 2010) La loi de Stokes donne un temps de sédimentation de 12 jours et de plus de 3 ans pour parcourir 1 m pour une particule d'argile de densité 2,8 et de diamètre de 1 µm et 0,1 µm respectivement. Dans le domaine du traitement de l'eau, on cherche généralement à déstabiliser ces particules en modifiant leurs propriétés de surface par un traitement chimique afin qu'elles puissent entrer en contact et s'accoler pour former des floccs et des agrégats capables de sédimenter plus rapidement.

On définit par **coagulation** l'action de neutralisation des charges de surface par un agent chimique afin d'atténuer les forces de répulsion mutuelles entre les particules. Le pouvoir coagulant augmentant avec la valence de l'ion selon la théorie de Schulze-Hardy (Etienne), les espèces chimiques les plus couramment employées sont des ions trivalents (ex : chlorure d'aluminium (Dihang 2007), chlorure de fer et polymères cationiques (Barbot, Dussouillez et al. 2010)). C'est un phénomène généralement irréversible. Ensuite, la **floculation** est l'agglomération de ces particules « neutralisées » en micro floccs, puis en flocons volumineux. (Etienne) Les floccs sont généralement peu denses et ne sédimenter pas. Des agents floculants peuvent être ajoutés pour favoriser ce phénomène (ex : polymères d'acrylamides de charges variables (Healy and La Mer 1964; Dihang 2007)). Ils se consolident ensuite en s'agrégeant et commencent à sédimenter : c'est le phénomène d'**agrégation**. (Dihang 2007)

Interactions particule/ions en solution

Comme expliqué au chapitre 1, les argiles sont des particules pourvues d'une charge négative intrinsèque en raison de substitutions iso morphiques au sein de leur structure. A pH neutre dans l'eau, les fonctions hydroxyle situées aux extrémités des feuillets sont elles aussi chargées négativement. (Tombácz and Szekeres 2006) On observe en solution aqueuse contenant des ions un arrangement bien spécifique décrit par le modèle de **double couche électrique** ou de **Stern-Gouy-Chapman** et représenté en figure 2. 10 :

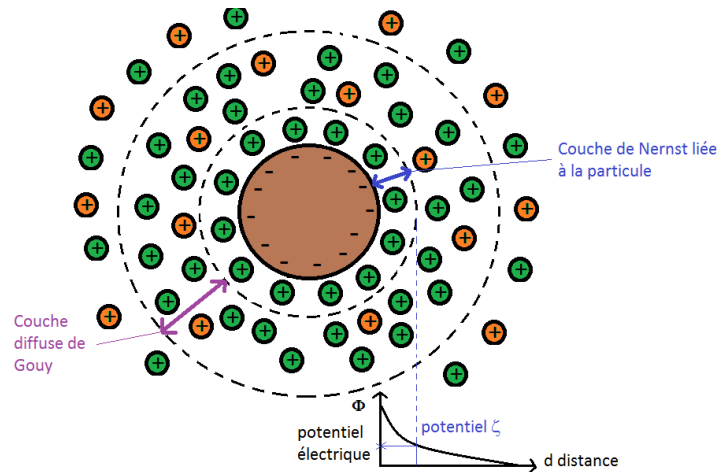


Figure 2. 10 : Evolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule selon le modèle de la double couche électrique- Cas d'une particule chargée négativement

La première couche appelée **couche de Nernst** est rigide et liée à la particule. Les contre ions, hydratés ou non, sont adsorbés à la surface de la particule. Son épaisseur est faible et proche de celle des contre ions hydratés. La charge de surface de la particule est fortement influencée par la nature et la valence des ions adsorbés. Une loi d'action de masse décrit l'adsorption de ces ions dits « déterminants pour le potentiel ». On peut théoriquement calculer la charge de surface connaissant les constantes d'équilibre d'adsorption, les concentrations en sels et le nombre de sites surfaciques.

La **couche diffuse de Gouy** est plus épaisse et composée de contre ions et de co-ions. La distribution des ions est déterminée par les interactions électrostatiques ζ avec la surface de la particule et des phénomènes de diffusion (agitation thermique). L'équilibre avec la solution tend à se rétablir dans cette couche. L'évolution du potentiel ϕ avec la distance d dans la couche diffuse de Stern-Gouy-Chapman suit une loi de type exponentielle pour le cas d'une surface plane :

$$\phi(d) = \phi_0 e^{-\kappa d} \text{ (Equation 2. 6)}$$

Avec ϕ_0 , le potentiel de la surface de la particules et κ , l'inverse de **longueur de Debye** définit comme étant l'épaisseur de la double couche de Stern-Gouy-Chapman et se calculant selon l'équation suivante :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{10^3 e^2 N_A 2 F_i}} \text{ (Equation 2. 7)}$$

Avec ϵ_0 et ϵ_r la permittivité du vide et la permittivité relative de l'eau, k_B , la constante de Boltzmann, T , la température, e , la charge de l'électron, N_A , le nombre d'Avogadro et F_i , la force ionique de la solution.

κ^{-1} est donc uniquement dépendant des propriétés de la solution et correspond à la portée des forces électrostatiques qui seront décrites par la suite. (Tourbin 2006) Par ailleurs, on voit que l'épaisseur de la couche diffuse diminue lorsque la force ionique F_i augmente. C'est le phénomène de **compression** de la double couche.

On appelle **plan extérieur d'Helmholtz** ou plan de **cisaillement** la frontière entre ions qui suivent la particule lors d'un déplacement imposé et ceux qui vont rester en solution. Il se situe

approximativement à la frontière entre les couches de Nernst et de Gouy. Le potentiel électrique de ce plan est mesurable expérimentalement et est appelé **potentiel zêta**. (Dihang 2007) Le potentiel zêta ne représente pas la charge de surface réelle de la particule mais reste néanmoins une information indispensable pour anticiper les phénomènes de floculation et sédimentation en présence de concentrations variables en sels et en tensioactif.

La théorie **DLVO** traduit l'équilibre entre les forces électrostatiques et de Van Der Waals (dont les définitions sont détaillées en annexe 2.3) en fonction de la distance entre des particules sphériques et monodisperses. Elle a été développée à partir des travaux de Derjaguin et Landau (Derjaguin and Landau 1941) et de Verwey et Overbeek (Verwey and Overbeek 1948).

b. Détermination du point de neutralisation du potentiel zêta en présence de sels et de TTAB

Nous allons maintenant présenter les deux techniques complémentaires utilisées pour déterminer l'évolution du potentiel zêta des argiles en fonction du ratio TTAB/illite, du pH et de la concentration en sels.

i. Présentation des deux techniques et méthode : Electrophorèse et potentiel de courant

Deux techniques de mesures ont été combinées afin des données de potentiel zêta sur une majorité de la distribution de taille de particules des échantillons d'argile :

- **Mesure par électrophorèse pour la fraction colloïdale**

L'électrophorèse est destinée à l'analyse du potentiel zêta de la fraction **colloïdale (< 1 µm)**.

Principe :

L'appareil utilisé pour ces mesures est le Zetasizer Nano ZS de Malvern et les cellules sont de type capillaire plié de référence DTS 1061 et 1070 de Malvern. L'électrophorèse consiste à appliquer un champ électrique à la suspension colloïdale. Les particules chargées se déplacent alors en direction de l'électrode de charge opposée. Leur vitesse de déplacement atteint une valeur maximale notée U_e en raison des forces de frottement liées à la viscosité du fluide. Cette vitesse est appelée **mobilité électrophorétique** et se mesure par vélocimétrie laser (principe de l'effet Doppler). L'équation de Henry permet ensuite de relier la vitesse au potentiel zêta :

$$U_e = \frac{2\varepsilon_r \zeta f(k\alpha)}{3\mu_L} \text{ (Equation 2. 8)}$$

Avec ε_r , la permittivité relative du milieu, $f(k\alpha)$, la fonction de Henry et μ_L , la viscosité du milieu. La valeur de $f(k\alpha)$, la fonction de Henry est généralement fixée à 1,5 dans le cas des milieux aqueux à concentration modérée en électrolyte (< 10^{-3} M). Cette approximation est appelée approximation de Smoluchowski et est valable pour des particules supérieures à 0,2 µm. Dans le cas des petites particules inférieures à 0,2 µm et des milieux non aqueux, on utilise l'approximation de Huckel avec $f(k\alpha)$ fixé à 1. (Malvern 2013)

Méthode :

Des suspensions à 50 g/L d'argile I77 dans l'eau Milli Q additivée de quantités variables de CaCl₂ ou de KCl et/ou de quantités données de TTAB pour balayer un ratio massique TTAB/illite allant de 0 à 7% sont préparées. Le pH a été ajusté entre 2 et 10 par ajout de solutions de soude et/ou d'acide chlorhydrique dans le cas d'une série d'essais. Une concentration en argile élevée est nécessaire pour garantir une concentration en colloïdes suffisante dans le surnageant. Les suspensions sont agitées pendant 24h pour que l'adsorption atteigne son équilibre puis sont laissées au repos pour **sédimentation** pendant 24h. Le surnageant est analysé par électrophorèse. La mesure est répétée 3 fois.

Les réglages détaillés de l'appareil sont présentés en annexe 2.4.

- **Mesure par potentiel de courant pour la fraction non colloïdale**

L'analyse par potentiel de courant va quant à elle permettre d'analyser des particules de taille **micrométrique (> 12-25 μm)**.

Principe :

L'appareil utilisé pour les essais est le Magendans SZP 06 de Mütek. A l'aide d'une pompe, l'appareil aspire la suspension à travers un filtre qui va piéger les particules mais pas leurs contre-ions. On peut alors mesurer un courant I_{str} qui est généré par le cisaillement du nuage d'ions des particules piégées à l'aide de 2 électrodes. L'espace entre les deux électrodes est de dimension connue et appelé capillaire. La pompe effectue des pulsations d'intensité connue ΔP permettant de réaliser plusieurs mesures. L'équation suivante, dite de Helmholtz-Smoluchowski, permet ensuite d'en déduire le potentiel zêta ζ (Delgado, González-Caballero et al. 2005):

$$I_{str} = - \frac{\epsilon_r \epsilon_0 a^2 \pi \Delta P}{\mu_L L} \zeta \quad (\text{Equation 2. 9})$$

Avec ϵ_r , la permittivité relative du liquide (sans unité), ϵ_0 , la permittivité électrique du vide (F.m⁻¹), a et L, la rayon et la longueur du capillaire (m) et μ_L , la viscosité dynamique du liquide (kg.m⁻¹.s⁻¹).

Cet appareil est destiné à l'analyse du potentiel des particules **micrométriques** car les particules colloïdales nanométriques ne sont pas retenues par le filtre comme présenté en figure 2. 11. Il permet de travailler sur des suspensions chargées en argile (> 2,5%). Il est donc possible d'analyser directement les suspensions préparées pour les flottations jusqu'à 5%.

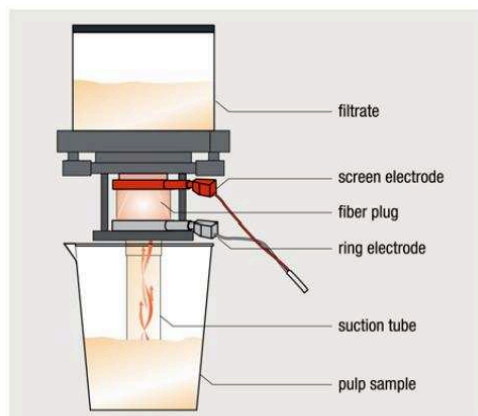


Fig.1 Measuring cell of a Mütek™ SZP-06 System Zeta Potential

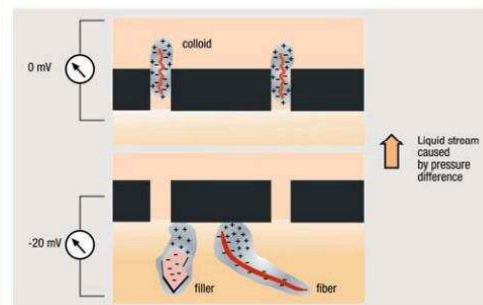


Fig. 2 Separation of counterions in a Mütek™ SZP-06 measuring cell

Figure 2. 11 : Schémas de principe du zétamètre Müték (issus du site web <http://www.spectris.com.cn>)

Méthode :

Cette technique a été employée uniquement pour l'analyse de suspensions concentrées de flottation pour évaluer l'influence de l'ajout de TTAB.

Des suspensions à 50 g/L et à 25 g/L d'argile I77 dans l'eau Milli Q additivée de 250 mg/L de CaCl₂ et contenant des quantités données de TTAB sont préparées. Les suspensions sont agitées pendant 24h puis sont analysées telles quelles. Un filtre en papier de porosité 12-25 µm de type Whatmann 589/1 est ajouté en complément de la grille et bloque le passage des grosses particules pour permettre le cisaillement du nuage de cations du zétamètre Müték. Les particules analysées ont donc un diamètre supérieur à 12-25 µm. La mesure est répétée 3 fois. Ce protocole a été appliqué uniquement sur I77.

ii. Résultats

• Influence du TTAB

La taille des particules présentes en suspension après 24 h de sédimentation dans le cas de l'électrophorèse a été déterminée par diffusion dynamique de la lumière et a donné une moyenne Z (diamètre hydrodynamique des particules moyenné sur l'intensité du signal lumineux) de **0,8 µm** pour le cas le plus défavorable de la sédimentation en absence de TTAB. On se situe donc bien dans le domaine de taille des colloïdes adapté pour l'électrophorèse.

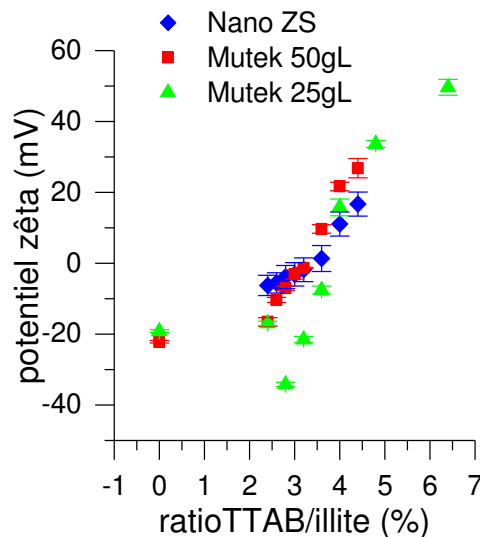


Figure 2. 12 : Mesures de potentiel zêta sur illite I77 par électrophorèse (Nano ZS) et potentiel de courant (Müték) dans l'eau MilliQ avec 250 mg/L et à pH 8

En figure 2. 12 sont présentés les résultats des mesures de potentiel zêta sur l'illite I77 par les 2 techniques. Le potentiel zêta est négatif comme attendu en absence de TTAB avec une valeur autour de -20 mV proche des valeurs rencontrées dans la littérature. (Hussain, Demirci et al. 1996) Cela signifie que la suspension est potentiellement instable. Il est en effet empiriquement connu qu'une suspension est instable lorsque le potentiel zêta des particules est compris entre - 30 et + 30 mV. (Schramm 2006) Le potentiel augmente ensuite et s'inverse au ratio TTAB/illite de **3,5%** pour les

3 séries d'essais. Cette valeur correspond à la frontière entre les étapes d'adsorption II et III vues en figure 2. 7. Les sites disponibles chargés négativement ont été occupés par le TTAB et l'adsorption par les chaînes hydrophobes débute. Le potentiel devient alors positif. Une étude semblable menée sur l'argile **I5** donne des résultats similaires.

Les 2 techniques utilisées pour déterminer le potentiel zêta donnent des résultats concordants à 50 g/L d'I77. Les propriétés d'adsorption des 2 classes granulométriques sont donc très similaires. Cependant, la série réalisée à 25 g/L d'I77 par potentiel de courant diffère légèrement de celle à 50 g/L lorsque le ratio TTAB/illite est faible. Cette différence pourrait être liée au fait que les phénomènes d'adsorption sont moins favorisés en milieu dilué en argile et en TTAB.

Le ratio TTAB/illite de 3,5% correspondant à la neutralisation a été comparé à la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile donnée dans la littérature selon le calcul suivant:

Pour 1 g d'illite à l'électro neutralité : ratio de 3,5% de TTAB absorbé \Leftrightarrow 0,035g / g

$$= 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$$

$$= 1,04 \times 10^{-2} \text{ mol/100 g}$$

$$\text{CEC} = 10,4 \text{ meq/100 g}$$

Les valeurs trouvées dans la littérature sont: 12,7 meq/100 g (Poinssot, Baeyens et al. 1999) and 15 meq/100 g (Sánchez-Martín, Dorado et al. 2008) pour l'illite. La valeur trouvée est donc du même ordre de grandeur.

- **Influence du pH**

La concentration en sels pour cette série a été fixée à 5×10^{-3} mol/L de KCl. L'objectif de cet ajout de sel est de compenser la force ionique générée lors de l'ajout d'acide ou de base et d'assurer la concentration en sels minimale nécessaire à la mesure lorsque le pH n'a pas été ajusté. Cette quantité de KCl équivaut à 5 fois la force ionique générée par l'acide à pH 3.

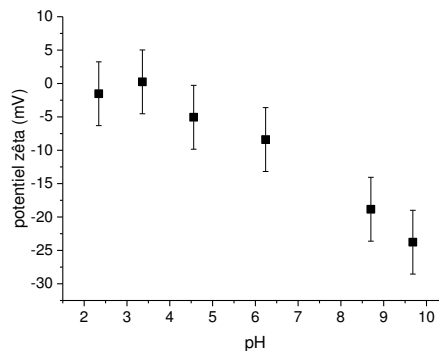


Figure 2. 13 : Influence du pH sur le potentiel zêta d'I77 par électrophorèse à 5×10^{-3} M de KCl

En figure 2. 13, on relève que le pH d'inversion de charge de l'illite I77 est très bas, autour de 2 et 3. Cette valeur, appelée **point isoélectrique**, est cohérente avec les données de la littérature (pH 3,2 (Zhao, Zhong et al. 2007)). Certaines études de la littérature montrent que les mesures de

potentiel zêta par électrophorèse et potentiel de courant peuvent parfois donner des résultats erronés dans le cas de particules non sphériques car la mesure est basée sur l'analyse du déplacement de particules. Un facteur de forme élevé peut potentiellement ralentir la particule. Il est alors conseillé de réaliser des dosages potentiométriques en parallèle qui sont basés uniquement sur l'échange d'ions et qui sont indépendants de la forme des particules pour déterminer le **point de charge nulle**. (Ndlovu, Becker et al. 2011) La comparaison du point isoélectrique et du point de charge nulle traduit l'isotropie du matériau. Le matériau est dit isotrope lorsqu'ils sont identiques. Les charges portées par les surfaces planes et les surfaces des extrémités des feuillets sont alors proches.

La détermination du point de charge nulle de l'illite n'a pas été effectuée dans notre cas mais la bonne concordance entre les résultats obtenus sur l'adsorption du TTAB par zétamétrie et dosage tensiométrique montre que les mesures de potentiel zêta ont fonctionné correctement.

- **Influence des sels (CaCl₂ et KCl)**

En figure 2. 14 sont représentés les résultats obtenus pour les mesures de potentiel zêta de la fraction colloïdale de suspensions d'argile I77 en fonction des concentrations en sels KCl et CaCl₂ au pH naturel de la suspension de 8.

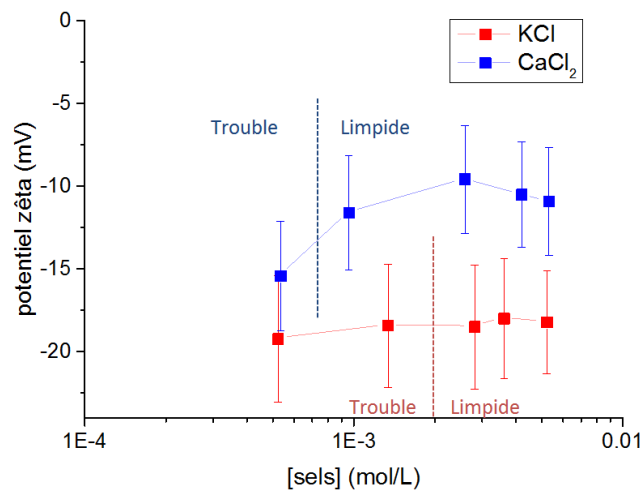


Figure 2. 14 : Influence de la concentration en sels KCl et CaCl₂ sur le potentiel zêta et la sédimentation des colloïdes par électrophorèse

On voit ici, comme évoqué précédemment, que le potentiel zêta est sensible à la concentration en sels et à la nature du cation employé. Il tend à augmenter avec la concentration en sels pour le sel divalent CaCl₂ particulièrement en raison de la compression de la double couche. La relation de Schulze-Hardy montre en effet qu'une compression de la double couche κ^{-1} se produit lorsque la valence Z et la concentration en électrolytes c augmentent (Hunter 2013):

$$\kappa^{-1} = \frac{3}{Zc^{1/2}} \text{ (Equation 2. 10)}$$

Par ailleurs, au sein d'une famille de cations de même valence, la nature du cation joue aussi sur κ^{-1} par modification de l'épaisseur de la couche de Stern. Les **cations** peu hydratés comme le césium sont plus fortement adsorbés sur la particule que les ions hydratés comme le lithium et donneront

des potentiels zêtas plus élevés (plus proches de 0). La nature de l'**anion** peut aussi modifier le potentiel zêta. Ainsi il a été montré que les anions chlorure ont tendance à donner des potentiels zêta plus négatifs que les anions nitrate et acétate en raison de leur faible rayon atomique qui leur permet de s'approcher beaucoup plus de la surface de la particule. (Yalçinkaya and Güler 2010)

On définit par **concentration critique de coagulation** (CCC) la concentration en sels minimale à partir de laquelle les particules commencent à s'agréger rapidement. La barrière d'énergie potentielle entre forces interparticulaires attractives et répulsives est alors dépassée. (Tourbin 2006) La CCC est une donnée caractéristique de la nature des particules et du sel présent en solution. Lors de ces essais, nous avons observé visuellement le passage d'une suspension colloïdale trouble à une suspension limpide entre les concentrations en sels de $5,3 \times 10^{-4}$ M et $9,6 \times 10^{-4}$ M pour CaCl_2 et entre $1,3 \times 10^{-3}$ et $2,8 \times 10^{-3}$ M pour KCl. Une étude parue en 2012 emploie la diffusion dynamique de la lumière pour suivre les évolutions de taille des agrégats de colloïdes d'argile illite. (Jiang, Séquaris et al. 2012) Une concentration critique de coagulation de **$2,8 \times 10^{-3}$ M** est alors mesurée pour CaCl_2 au pH de 8,5 et correspond à une valeur de potentiel zêta de -23 mV. Les observations visuelles et ces résultats sont donc d'un ordre de grandeur proche. Pour KCl, une autre étude donne une CCC de $20,2 \times 10^{-2}$ M à pH 10. Cette valeur est donc légèrement supérieure à la fourchette estimée ici. (Novich and Ring 1984)

iii. Conclusion

Lors de cette étude nous avons montré que l'argile illite présente des propriétés de surface **homogènes** entre sa fraction colloïdale analysée par électrophorèse et sa fraction micrométrique analysée par potentiel de courant. Le point de neutralisation de la surface correspond au ratio TTAB/illite de **3,5%** qui est le point de frontière entre les étapes d'adsorption II et III par interaction électrostatique et hydrophobe respectivement. La capacité d'échange cationique de l'argile a pu être calculée à partir de ce résultat et correspond aux valeurs données par la littérature (10,4 meq/100 g). Le pH est aussi une variable déterminante pour le potentiel de surface. Enfin, nous avons vu que la concentration en sels en suspension ainsi que leur nature (valence, degré d'hydratation) influait aussi beaucoup sur le comportement de l'argile. La **concentration de coagulation critique** de l'argile en présence de CaCl_2 et de KCl a pu être estimée (entre $5,3 \times 10^{-4}$ M et $9,6 \times 10^{-4}$ M pour CaCl_2) à partir d'observations visuelles et est cohérente avec les données de la littérature. L'analyse par diffusion dynamique de la lumière est présentée dans la littérature comme un moyen efficace pour la déterminer en mesurant la taille des agrégats. Cependant, cette technique est applicable uniquement sur la fraction colloïdale et nous avons donc cherché d'autres techniques plus représentatives de l'ensemble de la distribution granulométrique de l'argile pour étudier l'agrégation.

Dans le cas des essais de flottation en eau industrielle simulée, nous nous situerons donc au-dessus de la concentration de coagulation critique liée au calcium car la concentration sera de $2,25 \times 10^{-3}$ M (250 mg/L). La fraction colloïdale de l'argile sera donc à l'état coagulé. De plus, la quantité de TTAB devra être proche du point de neutralisation pour que le degré d'hydrophobie des particules soit suffisant. L'agrégation des particules sera donc marquée et les risques de sédimentation seront élevés comme on le verra par la suite.

c. Mesure de l'agrégation en milieu dilué et limites des techniques employées

Les deux techniques qui ont été sélectionnées pour cette étude sont la granulométrie laser et l'analyse d'image. Nous allons voir dans cette partie quels ont été les apports de chacune sur l'agrégation en présence de sel et de TTAB.

i. Par granulométrie laser

- **Principe et méthode**

Principe :

Lorsqu'un faisceau lumineux **incident** est dirigé sur un objet, il subit des modifications qui vont dépendre de sa longueur d'onde λ mais aussi des propriétés optiques de l'objet et du milieu continu environnant (indices de réfraction). Une partie du faisceau est **absorbée** par l'objet alors qu'une autre partie est **diffusée**. En sortie, on a alors une multitude de faisceaux dirigés dans de diverses directions et d'intensité globale atténuée.

Dans une suspension, le nombre d'objets diffuseurs est important. Si la concentration est élevée, ces objets vont jouer le rôle de sources secondaires pour leurs voisins et un phénomène d'interférence entre les faisceaux diffusés se produit alors. On parle de diffusion multiple. Les **équations de Maxwell** décrivent l'interaction d'une onde incidente avec une particule **sphérique**, homogène, non-magnétique et isotrope de diamètre d dans un milieu non-absorbant. Leur résolution permet de déterminer l'intensité diffusée dans toutes les directions.

La **théorie de Mie** propose une solution analytique des équations de Maxwell dans le cas de la diffusion élastique (sans changement de longueur d'onde). Elle est valable pour une particule sphérique quelle que soit sa taille. Cependant, l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayon incident doit être proche des dimensions de la particule. Pour appliquer ce modèle, il est nécessaire de connaître les indices de réfraction complexes du matériau et du milieu continu. Cette théorie est bien adaptée au cas des particules allant du micron à 500 μm et fonctionne en diffusion simple lorsque la concentration en particules est faible.

L'**approximation de Fraunhofer** est un mode de calcul simplifié qui est basé sur l'hypothèse que l'intensité diffusée est essentiellement dirigée vers l'avant, comme dans le modèle de diffraction par une fente. La diffusion de la lumière est alors décrite par les lois de l'optique géométrique et la particule est considérée comme un disque opaque. Les variations angulaires d'intensité diffusée $I_D(\theta)$ correspondant aux figures de diffraction sont décrites par la formule suivante :

$$I_D(\theta) = \frac{(\pi d_p / \lambda)^2 J_1^2(\pi d_p / \lambda \sin \theta)}{\sin^2 \theta} \quad (\text{Equation 2. 11})$$

Avec d_p le diamètre de la particule et J_1 la fonction de Bessel du premier ordre.

Le modèle de Fraunhofer est adapté lorsque les indices de réfractifs sont inconnus et que les particules sont de taille importante ($>10-20 \lambda$). (Tourbin 2006)

Son utilisation est néanmoins possible lorsque le rapport de l'indice de réfraction de la particule sur celui du milieu est supérieur à 1,1 (norme ISO 13320-1). C'est le cas pour l'argile illite ($1,53/1,33=1,15$) avec les valeurs d'indices de réfraction disponibles dans la base de donnée du granulomètre CILAS. Nous avons cependant préféré utiliser le modèle de Mie pour l'étude granulométrique suivante car il est mieux adapté aux fines particules.

Les résultats de granulométrie laser sont présentés en distribution par classes relativement au **volume** des particules considérées comme des sphères. On appelle **D50** la valeur de diamètre médiane qui distribue la distribution en 2 groupes de volumes équivalents.

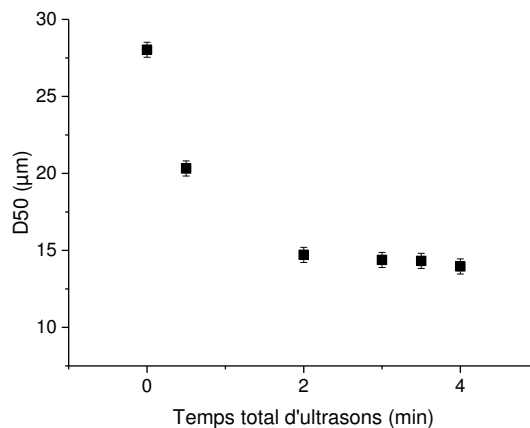
Méthode :

400mL de suspension d'argile I77 à 1 g/L sont préparés dans l'eau MilliQ additivée ou non de TTAB et de CaCl_2 . Cette concentration en argile correspond à un taux d'obscurité de 10 à 20% conforme aux spécifications du granulomètre laser CILAS 1090. La suspension est placée sous agitation magnétique pendant 10 min puis est ensuite introduite directement dans la cuve d'alimentation du granulomètre. Des ultrasons sont appliqués avant et pendant l'analyse granulométrique. La détermination de la durée de ces ultrasons sera présentée ci-après.

- **Influence des ultrasons sur la granulométrie**

L'impact de la durée des ultrasons appliqués à l'échantillon avant et pendant l'analyse a été étudié afin de choisir les conditions les plus répétables possibles pour la suite des essais. La puissance des ultrasons était fixée à 50 W pour cette étude.

Des suspensions fraîches d'argile I77 dans l'eau Milli Q additivée de 250 mg/L de CaCl_2 ont été préparées pour chaque point.



(a)

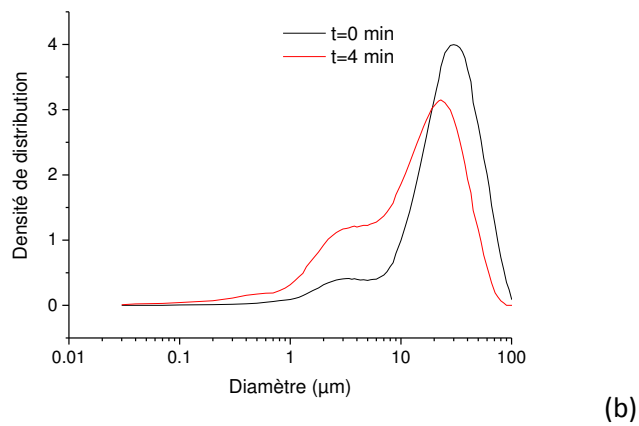


Figure 2. 15 : (a) Influence de la durée des ultrasons sur la D50 de l'argile I77 dans l'eau MilliQ + 250 mg/L CaCl_2 (b) Distribution granulométrique après 0 et 4 min d'ultrasons

On voit ici que l'impact des ultrasons est important sur les 2 premières minutes avec une D50 qui chute de 30 à environ 14 μm . Nous avons sélectionné pour la suite de l'étude une durée d'ultrasons de **3 min** dont 1 min avant analyse et 2 min pendant. En figure 2. 15 (b), on voit que les ultrasons dégradent la classe à 30 μm au profit des classes fines à 3 et 0,5 μm . Un résultat similaire a été observé en présence d'un ratio de 3,5% de TTAB/illite.

- **En présence de CaCl_2**

Des quantités variables de CaCl_2 ont été ajoutées afin de détecter une éventuelle agrégation.

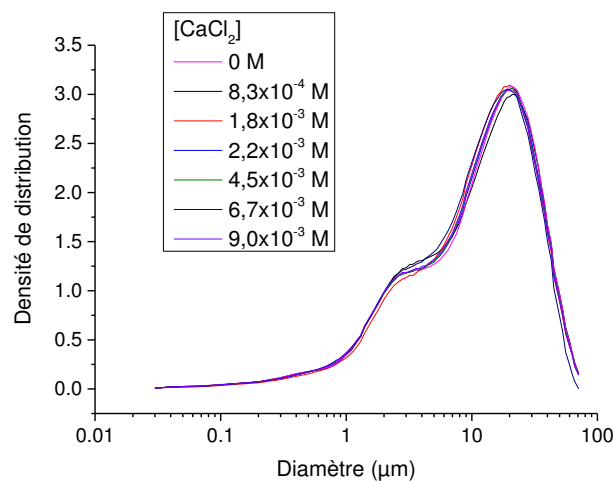
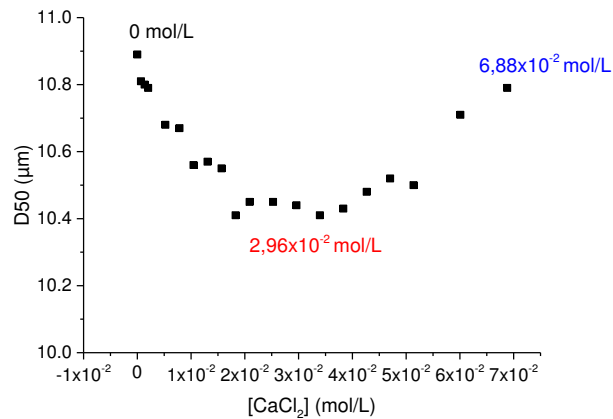


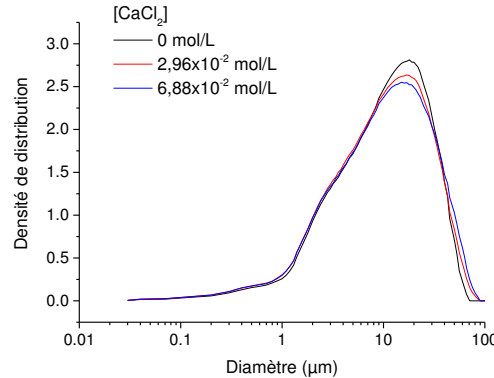
Figure 2. 16 : Distributions granulométriques obtenues pour I77 dans l'eau MilliQ et des concentrations variables de CaCl_2

En figure 2. 16 sont présentés les résultats pour l'étude de l'influence de la concentration en CaCl_2 sur l'agrégation des particules. On voit ici que le phénomène d'agrégation n'est quasiment pas détectable contrairement à ce qu'on a pu observer dans le paragraphe précédent sur l'agrégation en phase colloïdale. On observe une légère diminution de la fraction à 3 μm au profit des fractions entre 10 et 70 μm . Il ne serait pas possible de déterminer une concentration de coagulation critique à partir de cette étude.

Deux hypothèses sont avancées pour expliquer cette absence d'agrégation franche. Tout d'abord, les ultrasons pourraient avoir désagrégé les particules qui sont liées lors de la coagulation par des interactions de faible intensité de type Van der Waals. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons employé un protocole différent qui a consisté tout d'abord à préparer une suspension d'argile sans CaCl_2 maintenue sous agitation pendant 10 min avant introduction dans le circuit du granulomètre où elle a été soumise à une première analyse sous ultrasons (3 min). Cette étape a pu garantir une bonne dispersion. Des ajouts successifs d'une solution concentrée de CaCl_2 ont ensuite été réalisés directement dans le granulomètre sous agitation et circulation. L'analyse granulométrique a été lancée 10 min après chaque ajout sans employer d'ultrasons.



(a)



(b)

Figure 2. 17 : Influence d'ajouts dosés de CaCl_2 sans ultrasons sur la granulométrie d'I77 dans l'eau MilliQ (a) D50 en fonction de la concentration en CaCl_2 (b) Exemple de distributions de taille pour 3 concentrations

Lors de cette étude en figure 2. 17, nous avons noté que la D50 chute légèrement de 10,9 à 10,4 μm jusqu'à $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L puis effectue une remontée à partir de $3,8 \times 10^{-2}$ mol/L jusqu'à 10,9 μm . Elle ne présente donc pas de hausse comme espéré autour de la CCC. L'évolution des densités de distribution va cependant plus dans le sens de l'agrégation. On observe un léger épaulement autour de 70-80 μm lorsque la concentration en CaCl_2 augmente au dépend de la fraction à 10-20 μm . Une agrégation est donc bien observée dans ce protocole alternatif mais cela ne permet pas non plus de déterminer la CCC.

Les différences observées entre les séries d'essais sur fraction colloïdale et suspension diluée pourraient s'expliquer par une seconde hypothèse: les différences de concentration en argile. En

effet, lors de l'étude des colloïdes, le milieu était concentré à 50 g/L contre 1 g/L pour le cas de l'étude par granulométrie laser. Les observations visuelles des suspensions concentrées ont montré que des floccs de taille quasiment millimétriques étaient visibles lorsqu'on ajoutait du CaCl_2 .

La littérature (Tourbin 2006) sur les mécanismes d'agrégation décrit 3 contributions principales à l'agrégation :

- Le mouvement brownien qui conduit à l'agrégation péricinétique
- Le mouvement du fluide qui conduit à l'agrégation orthocinétique
- La sédimentation différentielle

La probabilité de réalisation de ces trois mécanismes est proportionnelle à la densité de particules en suspension et donc à la concentration.

Dans le cas des suspensions agitées, les 3 contributions sont concurrentes mais l'agrégation orthocinétique est généralement dominante. Elle permet de former des agrégats de façon rapide contrairement à l'agrégation péricinétique.

Par ailleurs, la taille des agrégats est généralement limitée par un équilibre se crée entre formation et fragmentation. (Thill 1999) Ainsi, Serra et al. distinguent deux régimes différents selon la concentration en particules. A faible concentration, la taille des agrégats dépend uniquement du cisaillement alors qu'à forte concentration elle dépend aussi de la concentration en particules. (Serra, Colomier et al. 1997)

Le cisaillement est donc peut être aussi une cause de la faible agrégation observée dans le granulomètre laser. En effet, l'agitation est indispensable pour éviter la sédimentation du système de suspension diluée alors que le système colloïdal analysé en zétamétrie est laissé au repos.

Dans le cas des essais de flottation, nous serons en milieu concentré donc l'agrégation dépendra à la fois du cisaillement et de la concentration en particules.

- **En présence de TTAB**

Une étude similaire a été menée pour évaluer l'effet du TTAB sur l'agrégation d'I77 dans l'eau MilliQ contenant 250 mg/L de CaCl_2 .

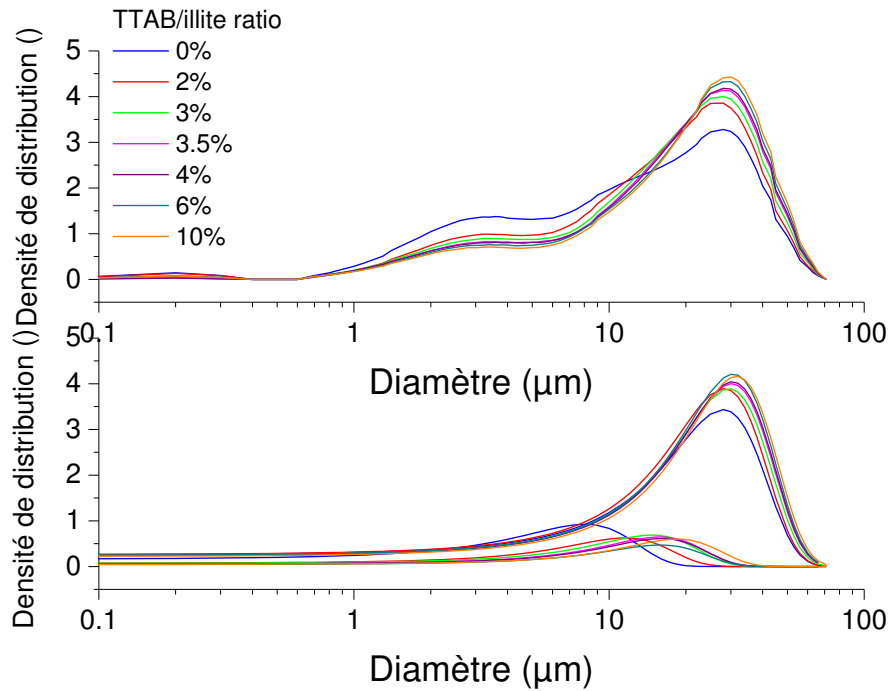


Figure 2. 18 : Etude de l'influence du ratio TTAB/illite sur l'agrégation de l'illite 177 dans l'eau Milli Q contenant 250 mg/l de CaCl_2 – En haut : Données brutes, en bas : données déconvoluées

Contrairement à ce qui a été observé en présence de CaCl_2 , on observe ici, en figure 2. 18, une agrégation progressive des particules d'argile entre les ratios massiques TTAB/illite de 0 à 3,5 - 4,0%. L'épaule située à 3 µm dans la représentation brute se réduit au profit du pic à 20-30 µm. Cela correspond à un décalage de 8 vers 13 µm en version déconvoluée pour le pic des faibles diamètres au profit de l'augmentation en intensité du pic à 30 - 35 µm. Au-delà de 3,5 - 4,0%, la taille des agrégats n'évolue plus alors qu'on devrait observer une dégradation progressive des agrégats selon les analyses de potentiel zêta car la charge de surface devient positive au-delà de 3,5%. Nous verrons par la suite qu'ici aussi un comportement bien différent a été observé à forte concentration en argile.

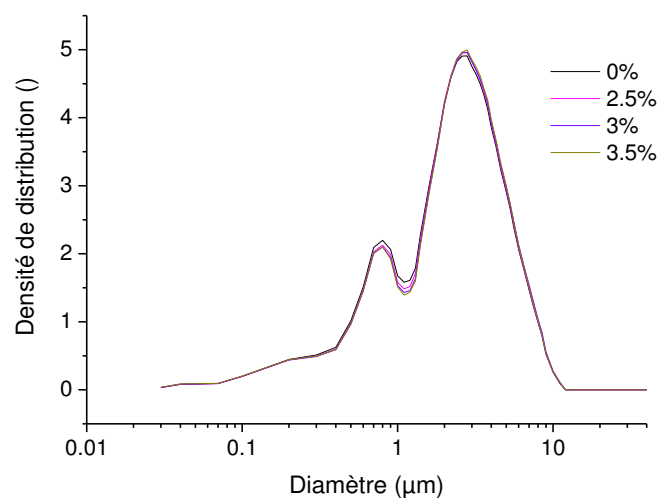


Figure 2. 19 : Etude de l'influence du ratio TTAB/illite sur l'agrégation de l'illite I5 dans l'eau Milli Q contenant 250 mg/l de CaCl₂

En figure 2. 19 sont présentés les résultats d'une étude similaire sur I5. On voit que l'agrégation est à peine visible avec une légère réduction de la classe à 0,8 µm au profit de celle à 3 µm. La représentation en volume des données pourrait être en cause car les très fines particules de volume réduit sont beaucoup moins visibles.

D'une façon générale, il a donc été montré que les agrégats formés par ajouts de TTAB étaient **plus stables** que ceux formés à partir de CaCl₂ car ils ont pu être observés dans le cadre de l'analyse par granulométrie laser qui comprend du cisaillement et des ultrasons. C'est un résultat qui est décrit dans la littérature où l'on a comparé la stabilité de floccs de bentonites formés à partir de sels ou de polyamines cationiques. Il se produirait un pontage par les chaînes hydrophobes du tensioactif qui contribuerait à la stabilité de l'agrégat. (Barbot, Dussouillez et al. 2010)

ii. Par granulométrie par analyse d'image (FPIA)

L'analyse par granulométrie laser est fiable, reproductible et adaptée à l'analyse d'une large gamme de particules. Cependant, nous avons vu que les modes de calcul des modèles de Mie et Fraunhofer sont basés sur l'hypothèse que les particules sont sphériques. L'important cisaillement du système d'agitation du circuit et des ultrasons a aussi gêné l'étude de l'agrégation des particules.

Dans cette partie, nous allons aborder l'étude de l'influence du TTAB sur l'agrégation par une autre technique d'analyse appelé **FPIA** (Flow Particle Image Analyzer). Cette technique fonctionne par analyse d'image sur la plage de taille 0,8 à 300 µm et va permettre de suivre l'agrégation et l'évolution de la circularité des particules d'argile lors de l'ajout de TTAB.

• Principe

L'échantillon est introduit sous forme de suspension et incorporé à un flux de solvant (méthanol, éthanol, isopropanol, solution d'éthylène glycol (25 %)) qui va former une gaine autour du flux d'échantillon appelée canalisation hydrodynamique. Cette gaine de solvant se resserre ensuite afin d'obtenir une monocouche aplatie de suspension de particules qui est alors prise en photo par une caméra CCD à une fréquence de 60 images par seconde. Ce dispositif permet le positionnement des particules dans le plan focal de l'appareil photo qui est muni de différentes lentilles à adapter selon les tailles de particules à mesurer.

L'appareil collecte les images, définit un **cercle équivalent** pour chaque particule et recalcule à partir des dimensions de celui-ci des distributions granulométriques en nombre, en volume et en surface. La **circularité**, définie comme la circonférence du cercle équivalent à la particule divisé par le périmètre de l'aire projetée de la particule, est aussi donnée par l'appareil. Les résultats sont présentés en diamètre médian **en nombre** et circularité médiane **en nombre**.

• Méthode

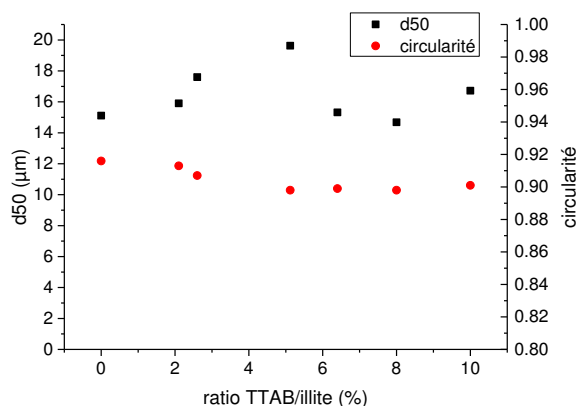
Le protocole de préparation est similaire à celui employé en granulométrie laser avec une concentration en argile I77 de 1 g/L dans l'eau MilliQ contenant 250 mg/L de CaCl₂. Des ratios massiques variables de TTAB/illite sont testés. Seuls quelques millilitres de suspension sont nécessaires à l'analyse. Les lentilles sélectionnées pour l'étude sont les lentilles LPF adaptée aux

particules de taille allant de 8 à 160 μm et HPF pour les particules entre 0,8 et 40 μm . Elles apportent donc des informations complémentaires. La limite de détection pour le traitement des images est fixée à 0,7 μm pour 2 pixels.

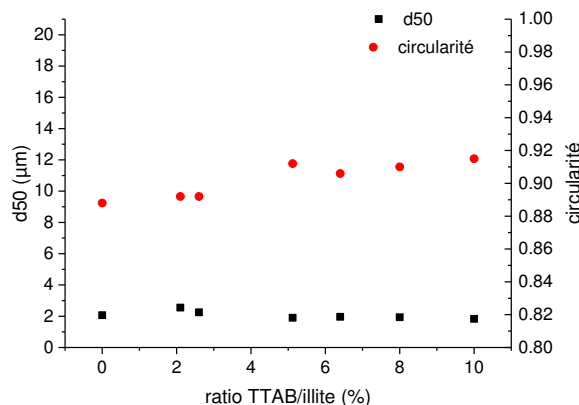
Le granulomètre FPIA utilisé pour l'étude est le Sysmex 3000 de Malvern disponible au Centre Technique du Papier de Grenoble.

• **Résultats**

En figure 2. 20 sont présentés les résultats de mesure de D50 et de circularité. Le nombre de particules analysées est de 6700 à 10000 environ pour chaque point en LPF et 2000 à 5000 en HPF. On observe pour la lentille LPF en figure 2. 20 (a) que la D50 augmente localement autour du ratio TTAB/illite de 3-4%, ce qui pourrait correspondre à l'agrégation des particules. La D50 diminue ensuite et retrouve sa valeur initiale de 15 μm . Il pourrait s'agir une dispersion des agrégats qui n'avait pas pu être observée en granulométrie laser. La circularité est autour de 0,9. Elle ne diminue que très légèrement dans la zone à 3-4% et reste basse ensuite. Pour la lentille HPF en figure 2. 20 (b) qui est destinée à l'analyse des fines particules, on observe une D50 beaucoup plus faible qu'en LPF car les fines particules ont été prises en compte. Ces particules font chuter la D50 car elles sont en nombre important par rapport aux grosses particules. La D50 reste néanmoins stable sur toute la plage de ratio TTAB/illite testés. Une éventuelle variation a peut-être été écartée par le grand nombre de fines particules. Cependant, la circularité augmente légèrement et plus spécialement dans la zone autour du ratio 3,5% de TTAB/illite.



(a)



(b)

Figure 2. 20 : D50 et circularité des particules d'I77 en fonction du ratio TTAB/illite dans l'eau MilliQ + 250 mg/L de CaCl₂ – (a) lentille LPF (b) lentille HPF

Cette étude confirme que la forme des particules même agrégées reste proche de la forme sphérique et que le modèle de Mie peut être employé pour toute la plage de diamètres.

iii. Conclusion

Deux techniques d'analyses granulométriques adaptées aux suspensions très diluées à 1 g/L d'argile ont été présentées. La **granulométrie laser** a permis de détecter une légère agrégation des particules de 10-20 µm pour former des agrégats de 70-80 µm pour I77 mais uniquement dans des conditions expérimentales adaptées sans ultrasons en présence de CaCl₂. La détection du point de coagulation n'a cependant pas été possible. Le cisaillement important qui est nécessaire en granulométrie laser pour maintenir les particules en suspension pourrait avoir contribué à la réduction de taille des agrégats. Un phénomène plus marqué d'agrégation et correspondant au point de neutralisation de l'argile a été détecté en présence de TTAB avec ultrasons. Il n'y a cependant pas eu redispersion au-delà d'un certain ratio TTAB/illite. Ces résultats ont confirmé que les agrégats formés par écrantage des charges négatives de l'argile avec du CaCl₂ étaient moins stables que ceux formés par adsorption d'un tensioactif qui joue à la fois un rôle de neutralisateur de charge de surface et de stabilisateur des agrégats formés par pontage entre les chaînes hydrophobes. La granulométrie laser fonctionne sur l'hypothèse que les particules sont sphériques. Pour valider cette hypothèse nous avons employé la technique de granulométrie par **analyse d'image**. Un facteur de circularité autour de 0,9 donc proche de 1 a été déterminé sur une plage de ratio TTAB/illite allant de 0 à 10% et pour le groupe des fines (HPF) et des grosses particules (LPF). Dans le groupe des grosses particules, une dispersion des particules se caractérisant par une diminution de la D50 a été détectée au-delà du point de neutralisation.

Ces 2 techniques ont cependant pour défaut de n'être adaptées qu'aux suspensions diluées dont la cinétique d'agrégation diffère des milieux concentrés où les probabilités de collision des particules sont beaucoup plus favorisées. Elles pourront cependant être utilisées pour l'analyse granulométrique des particules isolées (non agrégées) après dilution.

d. Les différentes méthodes de suivi de la sédimentation

Suite à l'observation des phénomènes d'agrégation des particules d'argile, nous nous sommes intéressés à leur conséquence directe : la sédimentation. Pour cette partie, des suspensions concentrées en argile telles qu'elles seront employées en flottation ont été étudiées.

i. Suivi photographique

Un suivi photographique simple permet d'introduire le phénomène au niveau qualitatif.

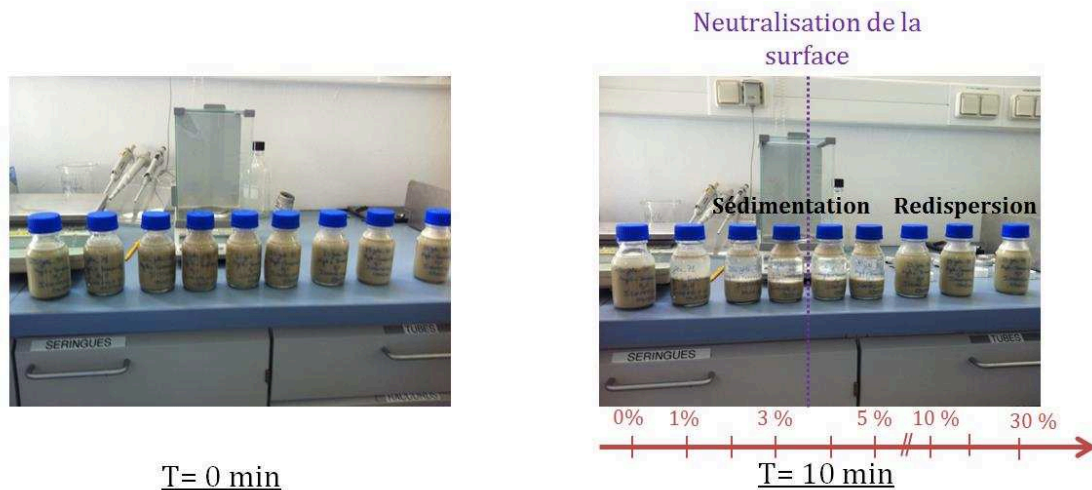


Figure 2. 21 : Suivi photographique de la sédimentation de suspensions d'argile 177 à 50 g/L dans l'eau milliQ à 250 mg/L de CaCl_2 contenant des quantités croissantes de TTAB

On voit en figure 2. 21 que la suspension est encore bien dispersée après 10 min de sédimentation lorsqu'elle ne contient pas de TTAB.

De 1 à 5% de ratio massique TTAB/argile, la sédimentation a été importante et le surnageant est transparent. Une couche de mousse chargée et stable est visible en surface. Les suspensions à 10, 20 et 30% sont ensuite troubles car l'argile s'est redispersée. La mousse en surface est stable mais ne contient pas d'argile. Ces observations sur la mousse seront reprises dans le chapitre 3.

ii. Analyse en transmission et rétrodiffusion de la lumière (visible) : Turbiscan

L'analyse en transmission et rétrodiffusion de la lumière permet d'apporter des données quantitatives sur les temps de sédimentation.

- **Principe :**

Ainsi que représenté en figure 2. 22, le Turbiscan est un analyseur optique constitué d'une tête de lecture qui se déplace selon l'axe vertical et qui envoie dans la suspension un faisceau incident d'une longueur d'onde du domaine du proche infrarouge (860 nm). Selon le niveau d'opacité de la suspension, une partie du signal va être transmise de façon atténuée à travers la suspension et analysée par un capteur. Une autre partie du signal n'est pas transmise lorsque l'échantillon est opaque. On est alors dans le cas de la diffusion multiple. Un capteur placé à 135° du faisceau incident permet de mesurer ce signal appelé lumière rétrodiffusée.

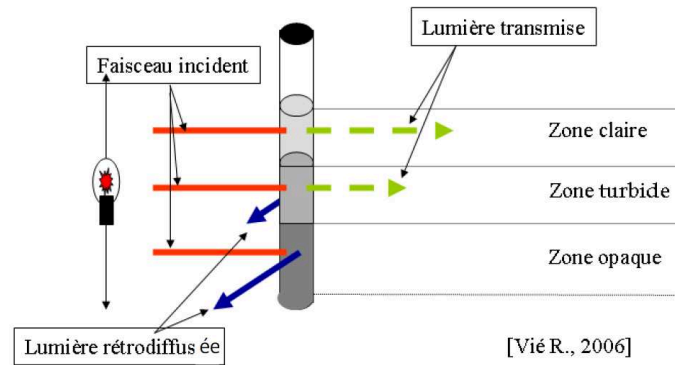


Figure 2. 22 : Schéma de principe du Turbiscan Lab (Formulation) (Bongono 2010)

Le signal **transmis** $T(l,r)$ est décrit à partir de la loi de Beer-Lambert et dépend de l , le trajet optique du photon qui est parcouru avant diffusion par une particule.

$$T(l,r) = T_0 e^{-\frac{2r}{l}} = T_0 e^{-\frac{3r\phi_V Q_S}{d_P}} \text{ (Equation 2. 12)}$$

$$\text{Avec } l = \frac{2d_P}{3\phi_V Q_S}$$

T_0 est la transmittance de la phase continue, r , le rayon interne de la cellule de mesure, Q_S est le coefficient d'efficacité de diffusion de la lumière, ϕ_V la fraction volumique en particules et d_P , le diamètre de la particule. (Dihang 2007) L'analyse du signal transmis va donc apporter des éléments quantitatifs sur la taille des particules et des agrégats.

L'analyse de la lumière **rétrodiffusée** permet aussi d'avoir des informations sur la fraction volumique en particules ϕ et la taille des particules d . La relation empirique suivante (Bemer 1979; Bos and Heerens 1982; Yamazaki, Tojo et al. 1992) relie ces variables. Elle est valable dans le domaine où I_b , l'intensité rétrodiffusée est une fonction croissante de ϕ :

$$\frac{I_b}{I_0} = a\phi^b d_P^c \text{ (Equation 2. 13)}$$

Avec I_0 , l'intensité du faisceau incident, a , b et c , des paramètres empiriques dépendant de la nature du solide.

- **Méthode :**

Les essais ont été réalisés sur le Turbiscan Lab disponible au CEA Marcoule. Les suspensions d'argile (5 à 100 g/L) de concentrations variables en TTAB sont préparées 24 h avant l'essai dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de CaCl_2 et laissées sous agitation magnétique. 50 mL de suspension sont introduits dans le tube spécifique pour Turbiscan. Le flacon est retourné 5 fois avant d'être introduit dans l'appareil.

- **Résultats**

Deux stratégies d'étude ont été employées. Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de la sédimentation en fonction du temps en pratiquant un scan sur l'ensemble de la hauteur du flacon à des intervalles de temps fixés. Cette étude a été menée sur deux concentrations

en argile extrêmes : 5 et 100 g/L. Dans un second temps, les analyses de transmission et rétrodiffusion ont été pratiquées à une hauteur fixe afin d'avoir un intervalle d'acquisition des données court sur des suspensions à 25 g/L contenant des quantités variables de TTAB.

Les résultats en figure 2. 23 pour l'argile I77 à 5 g/L décrivent le profil d'une **sédimentation en masse** caractérisée par la présence d'un front de sédimentation qui se déplace vers le bas du flacon. Ce type de profil a été observé pour des concentrations du même ordre de grandeur en argile kaolinite (% volumique de kaolinite de > 0,78% contre ici 0,18% pour I77 à 5 g/L). (Bongono 2010) On observe aussi une hausse de la transmission dans la partie supérieure du flacon correspondant à la clarification du surnageant. Ces essais montrent que le temps de sédimentation de la majeure partie du solide de la suspension est inférieur à 10 min car on voit que le sédiment a quasiment atteint son épaisseur finale au bout de 10 min. D'après les données de signal transmis qui continue à évoluer beaucoup entre 1h et 7h puis moins entre 7h et 10h. La sédimentation de la fraction fine est plus longue.

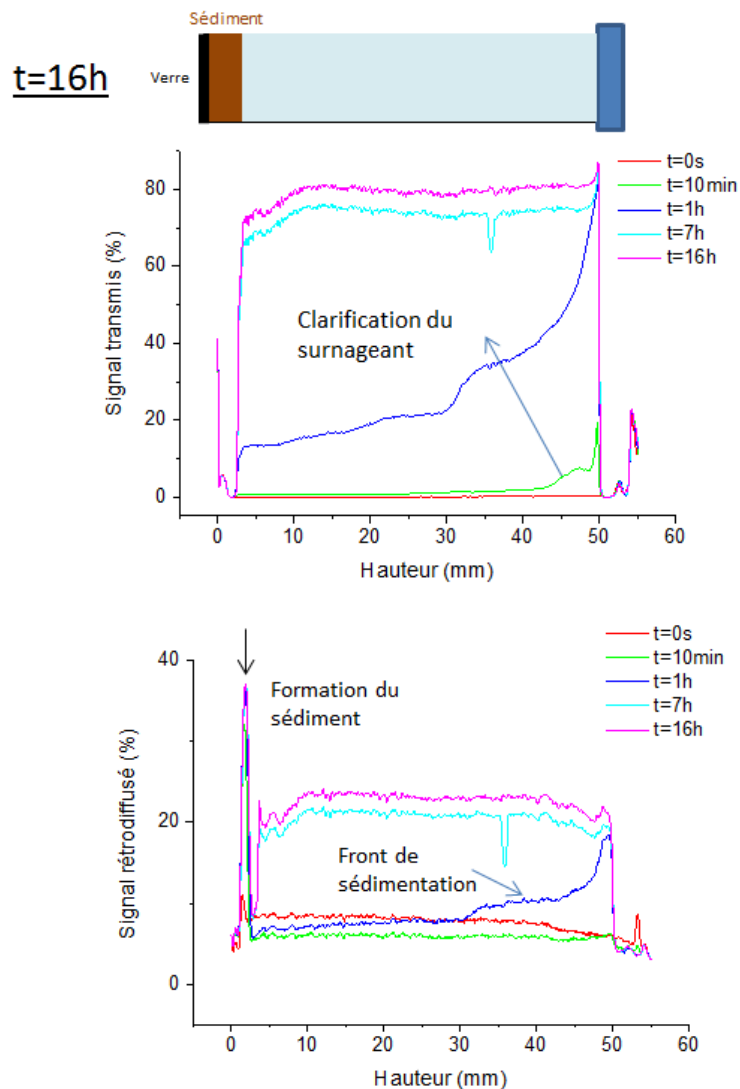


Figure 2. 23 : Analyse par Turbiscan de la sédimentation d'une suspension à 5 g/L d'argile I77 dans l'eau Milli Q + 250 mg/L de $CaCl_2$

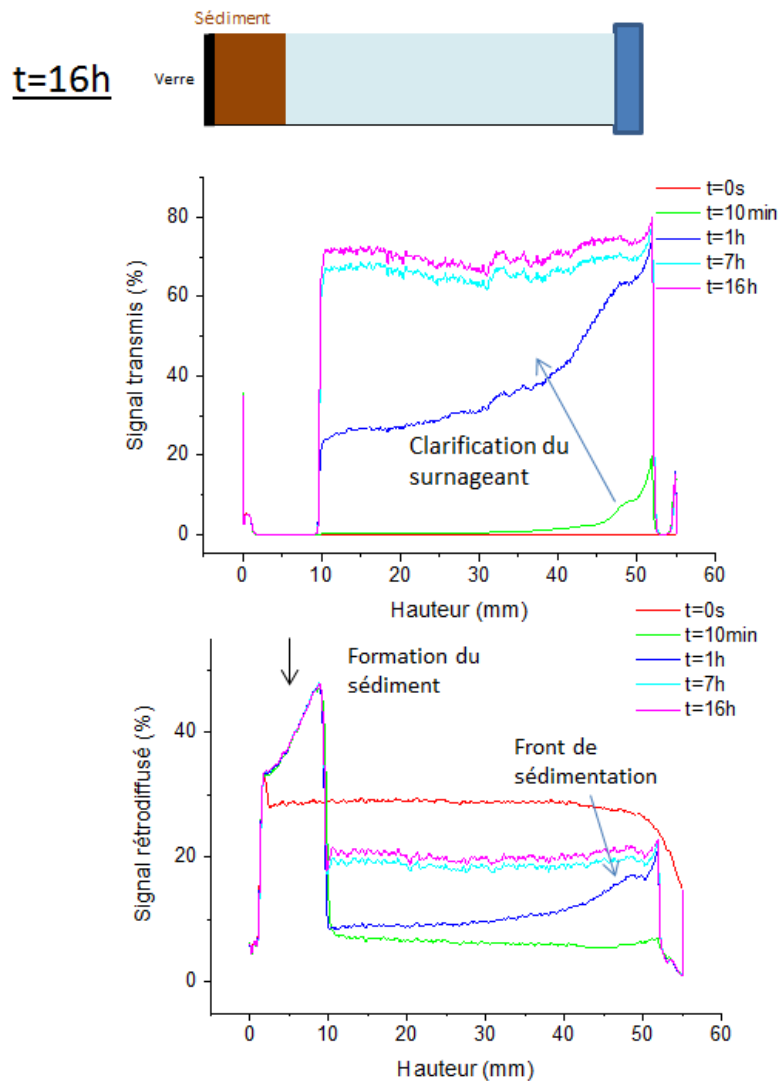


Figure 2. 24 : Analyse par Turbiscan de la sédimentation d'une suspension à 100 g/L d'argile I77 dans l'eau Milli Q + 250 mg/L de CaCl_2

En figure 2. 24, on voit que les suspensions concentrées à 100 g/L donnent aussi une **sédimentation en masse** alors que la littérature décrit des sédimentations par compression à partir du % volumique de 3,24% pour la kaolinite. (Bongono 2010) La cinétique de sédimentation est ici aussi très rapide. Le sédiment atteint son épaisseur finale en moins de 10 min aussi.

Nous avons ensuite cherché à analyser plus spécifiquement les variations du signal rétrodiffusé lors des premières minutes de sédimentation en se plaçant à une hauteur fixe de 40 mm au niveau du front de sédimentation. Des suspensions d'argile à 25 g/L contenant des quantités variables de TTAB ont été analysées.

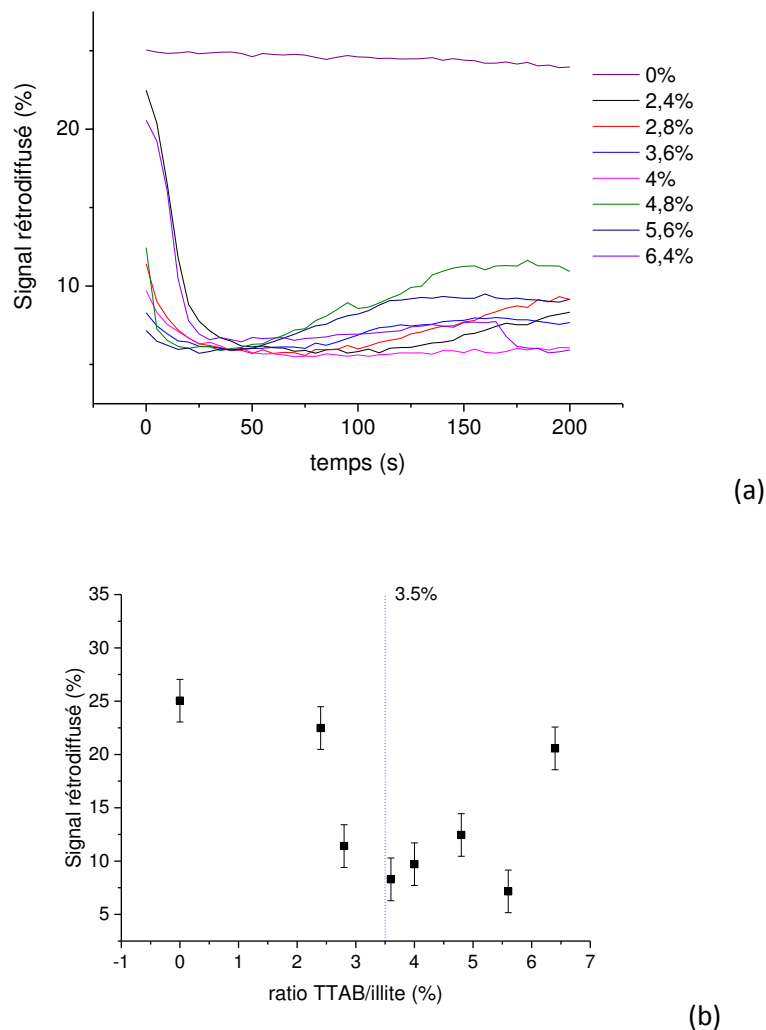


Figure 2. 25 : (a) Signal rétrodiffusé en fonction du temps à 40 mm de suspensions à 25 g/L d'argile dans l'eau Milli Q + 250 mg/L de CaCl₂ (b) Zoom sur le signal rétrodiffusé à t=0 en fonction du ratio TTAB/illite

On voit en figure 2. 25 (a) que le signal rétrodiffusé a une évolution bien différente en présence de tensioactif. Alors qu'il est quasiment stable à 25 % sur les 2 premières minutes en absence de TTAB, il chute fortement pour tous les essais en présence de TTAB sur les 40 premières secondes. La concentration en particules diminue donc. Cette chute pourrait correspondre à la sédimentation des particules situées dans les 10 mm au-dessus du point d'analyse. On peut en déduire une vitesse de sédimentation de 1,1 cm/min environ. L'intensité du signal rétrodiffusé augmente ensuite légèrement au-delà de 50 secondes, signe de la présence de particules en suspension. L'analyse du signal rétrodiffusé à t=0 en figure 2. 25 (b) permet d'estimer de façon relative la taille des agrégats. Plus le signal rétrodiffusé est élevé, plus les agrégats sont généralement petits ainsi que décrit dans la littérature. (Bemer 1978; Tontrup 1999) On voit ici que, conformément à ce qui était attendu, l'intensité du signal rétrodiffusé diminue (donc la taille des agrégats augmente) entre 0 et 3,5% de TTAB/illite puis chute ensuite.

La dispersion a donc pu être observée au-delà du point de neutralisation dans le cas d'une suspension concentrée et seulement soumise au cisaillement de l'agitation magnétique lors de sa préparation et manuel avant le lancement de l'analyse Turbiscan. Les cinétiques de sédimentation

sont très rapides avec une clarification du surnageant s'effectuant en moins d'une minute sur une longueur de 1 cm et une formation de sédiment quasiment complète au bout de 10 min.

iii. Mesures de pression différentielle

Afin de se placer au plus proche des conditions de cisaillement réelles du procédé, des mesures de sédimentation ont aussi été réalisées in-situ dans le pilote de flottation qui sera décrit dans les chapitres 4 et 5 de la thèse.

- **Principe**

Le pilote de flottation est équipé de capteurs de pression différentielle ΔP qui permettent de mesurer la différence de pression entre une colonne d'eau de 10 cm qui est contenue dans les tubes qui relient le capteur à la colonne et le contenu d'une colonne de suspension de masse volumique ρ_{sl} contenant à la fois du solide s et du liquide l . Le principe est présenté en figure 2. 26 :

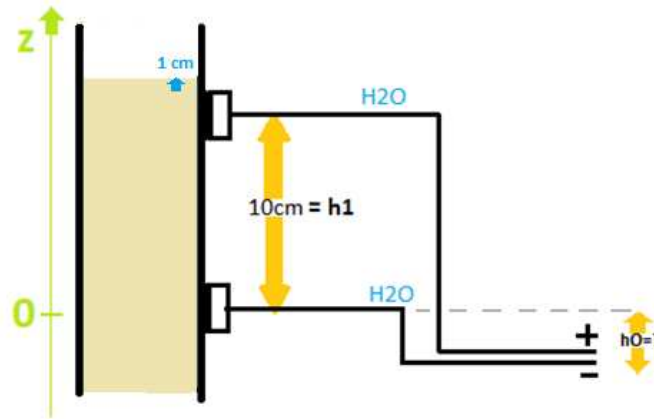


Figure 2. 26 : Schéma de principe de la mesure de la sédimentation par pression différentielle

L'expression suivante permet de calculer ρ_{sl} en moyenne sur les 10 cm de suspension à partir de ΔP :

$$\text{On a : } M_l = \frac{m_l}{m_{tot}} \text{ et } M_s = \frac{m_s}{m_{tot}}$$

avec M_x , la fraction massique d'élément x , m_x , la masse de l'élément x et m_{tot} , la masse totale égale à $m_s + m_l$

$$\rho_{SL} = \frac{m_{tot}}{V_{tot}} \text{ et comme } V_{tot} = \frac{m_l}{\rho} + \frac{m_s}{\rho_s}$$

Avec ρ la masse volumique du liquide.

$$\rho_{SL} = \frac{m_l + m_s}{\rho_s m_l + \rho m_s} = \frac{1}{\frac{M_l}{\rho} + \frac{M_s}{\rho_s}}$$

En présence d'argile, lorsqu'on se place à $z > h_1$:

$$\rho g(h_1 + h_0) - \rho_{SL} g h_1 - \rho g h_0 = \Delta P$$

$$\Leftrightarrow \rho g h_1 - \rho_{SL} g h_1 = \Delta P$$

$$\rho_{SL} = \frac{\rho g h_1 - \Delta P}{g h_1} \text{ (Equation 2. 14)}$$

On peut donc déduire ρ_{SL} de la mesure de ΔP .

- **Méthode**

7 litres de suspensions d'argile I77 à 10, 20, 25 et 30% massique d'argile (M_s) dans l'eau potable (dureté équivalente aux 250 mg/L de $CaCl_2$ utilisés à l'échelle laboratoire) sont préparés. Ils sont agités dans une cuve par un agitateur mécanique à hélice pendant 10 min. On effectue une mesure de dérive du capteur de pression différentielle en remplissant la colonne d'eau (dérive : -0,05 mbar). Après vidange, la suspension est ensuite injectée dans la colonne par une pompe volumétrique à haut débit et la pompe de recirculation qui permettra le bullage en flottation est actionnée à 11 L/min afin de garantir une agitation pendant le remplissage. Tous ces éléments seront décrits dans le chapitre 4. Le remplissage est stoppé lorsque le niveau dépasse de 1 cm le piquage supérieur du capteur. La pompe de recirculation est stoppée et l'acquisition de la pression différentielle débute.

- **Résultats**

Les résultats sont présentés en figure 2. 27 pour les 4 fractions massiques d'argile :

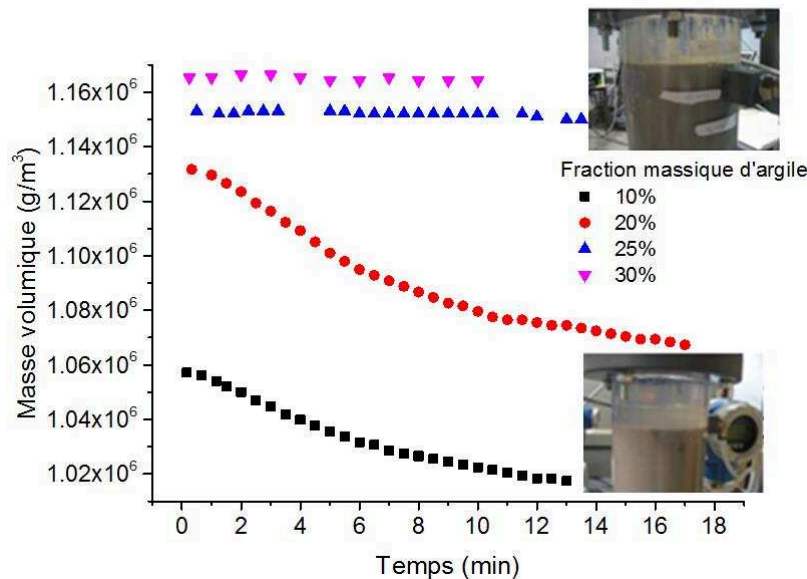


Figure 2. 27 : Evolution de la masse volumique de la suspension ρ_{SL} en fonction du temps pour 4 fractions massiques d'argile dans l'eau potable

L'évolution de la masse volumique avec le temps est assez forte pour les 2 fractions massiques d'argiles les plus faibles : 10 et 20%. L'interface entre la phase clarifiée et l'argile sédimentée est très nette. Nous avons vu dans la partie précédente par Turbiscan que le profil de sédimentation à 100 g/L était caractéristique d'une **sédimentation en masse**. L'interface liquide/sédiment est à 2 cm en dessous du piquage après 7,5 min donc on peut en déduire une vitesse de sédimentation moyenne de 0,4 cm/min environ. On pourrait être passé au régime de **sédimentation par compression** à 20% massique d'argile car l'interface est alors bien visible. Ce régime a été atteint à partir de 3,24 % volumique dans la littérature sur la kaolinite. (Bongono 2010)

L'interface atteint la position de 2 cm en dessous du piquage après 17 min. La vitesse de sédimentation est donc plus lente : environ 0,17 cm/min. Ce ralentissement pourrait être lié à la forte concentration en particules. A 25 et 30% d'argile, les profils sont différents car la masse volumique ne varie pas pendant les 15 min d'acquisition. Ce comportement est caractéristique de la **sédimentation hétérogène**. Les particules forment une structure compacte à travers laquelle le transport ascendant de l'eau est difficile. La suspension et le sédiment se confondent. Les cinétiques de sédimentation ne peuvent être déterminées dans ce cas car elles sont très lentes.

iv. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en avant le caractère **rapide** de la sédimentation des suspensions d'argile en présence ou non de TTAB. A l'échelle des fioles utilisées d'une hauteur de 50 mm pour le Turbiscan, le sédiment atteint quasiment son épaisseur définitive en moins de **10 min**. Nous avons vu que le régime de sédimentation était de type « masse » avec formation d'une zone de clarification et d'un front de sédimentation entre 5 et 100 g/L. La formation d'agrégats et leur dispersion au-delà du ratio TTAB/illite de 3,5% a pu être observé en milieu concentré par rétrodiffusion. Une étude plus poussée pourrait permettre de calculer une estimation de leur taille à partir des cinétiques de sédimentation et une hypothèse de sphéricité. Enfin, nous avons mis en avant le phénomène de sédimentation hétérogène qui apparait entre les fractions massiques de 20 et 25% d'argile. Pour la suite de l'étude nous resterons dans le domaine de fractions massiques de 0,5 à 10 % qui se situent donc dans le régime de sédimentation de masse.

D. Analyse de la rhéologie des suspensions

Dans les chapitres suivants, l'influence du paramètre concentration en argile sur la moussabilité et la stabilité des mousses ainsi que sur le phénomène de flottation sera étudié. Les concentrations vont alors varier entre 5 et 100 g/L. La rhéologie, à travers le coefficient de viscosité η , peut potentiellement influencer sur ces phénomènes. Le coefficient de viscosité η intervient notamment pour le calcul du nombre de Reynolds Re_B d'une bulle et du nombre de Stokes St des particules (rapport inertie / viscosité). Au sein de la mousse, une viscosité élevée dans les bords de Plateau peut aussi ralentir fortement le drainage. (Guillermic, Salonen et al. 2009)

Une étude rhéologique a été réalisée sur les argiles I77 et I5 afin d'évaluer leurs propriétés lorsque leur concentration en suspension augmente avec et sans TTAB. L'agrégation des particules peut en effet potentiellement provoquer des modifications des propriétés rhéologiques. (Anne-Archard, d'Olce et al. 2013)

a. Principe

L'analyse par rhéomètre de type rotatif (ex : cône-plan, plan-plan) consiste à placer l'échantillon à analyser entre la partie fixe et la partie mobile du rhéomètre (représentée en haut par un cône en figure 2. 28).

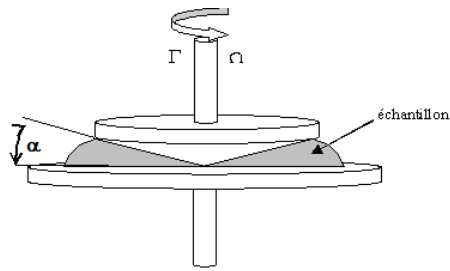


Figure 2. 28 : Schéma d'un rhéomètre rotatif cône-plan (Kolh 2005)

Deux modes d'analyse existent ensuite. On peut imposer un couple de rotation T (N.m) et mesurer la vitesse de rotation résultante Ω (rad.s⁻¹) ou le contraire. Il est possible ensuite de relier le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) à la vitesse de rotation appliquée Ω :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \alpha} \text{ (Equation 2. 15)}$$

Avec α , l'angle entre le cône et le plan. Lorsque $\alpha < 5^\circ$, on a $\tan \alpha \approx \alpha$.

La force appliquée sur l'échantillon est égale à T , le couple de rotation divisé par R , le rayon du mobile.

On peut donc ensuite calculer τ qui se définit comme le rapport de la force appliquée sur la surface du mobile :

$$\tau = \frac{3T}{2\pi R^3} \text{ (Equation 2. 16)}$$

Avec T , le couple appliqué, τ , la contrainte de cisaillement (Pa) et R , le rayon du cône.

La viscosité μ (Pa.s) se définit comme le rapport de τ , la contrainte de cisaillement (Pa) et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ (Equation 2. 17)}$$

Il découle de l'expression des équations 2.16 et 2.17 à partir des données expérimentales de T et Ω .

$$\mu = \frac{3T\alpha}{2\pi\Omega R^3} \text{ (Equation 2. 18)}$$

b. Méthode

Les suspensions d'argile analysées sont préparées de façon similaire aux études sur Turbiscan vues au paragraphe ii du chapitre 2.

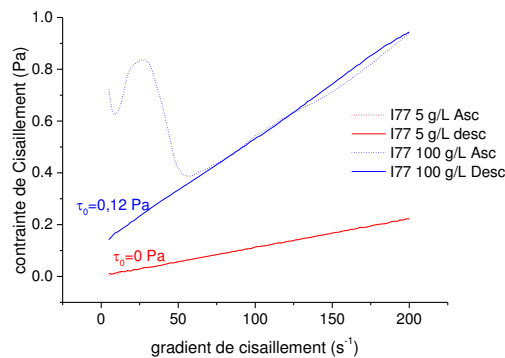
Les essais ont été réalisés sur un rhéomètre MCR 302 d'Anton Paar au laboratoire LGP2 de Grenoble. Le mobile utilisé est un cône de diamètre de 50 mm et d'angle α de 1°. L'entrefer entre le mobile qui a été tronqué et le plan est de 102 μ m. Le protocole d'analyse consiste à effectuer un précisaillement court après dépôt de l'échantillon puis à laisser sédimenter l'échantillon pendant 10 min. Ensuite, un précisaillement court est de nouveau réalisé puis on applique une rampe ascendante de taux de cisaillement allant de 5 s⁻¹ à 200 s⁻¹ pendant 16 min. Une rampe descendante

est ensuite appliquée sur le même temps jusqu'à 5 s^{-1} . Le détail des conditions expérimentales est donné en annexe 2.5.

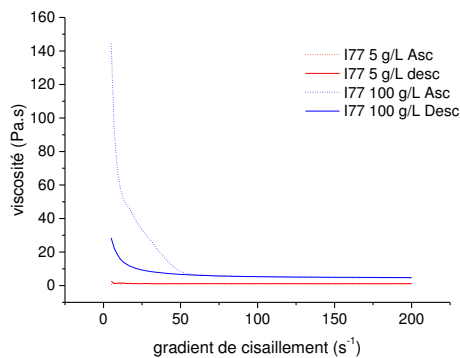
c. Résultats

i. Influence de la concentration en argile et de sa granulométrie

Dans un premier temps sont présentés en figure 2. 29, les résultats bruts de contrainte de cisaillement τ et de viscosité μ en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$. A 5 g/L, on voit que τ dépend linéairement de $\dot{\gamma}$ et que cette droite croissante passe par zéro. La viscosité est constante à 1,1 mPa.s sur toute la plage de gradient de cisaillement. Les suspensions à 5 g/L présentent le profil type de fluide **Newtonien**. La viscosité est très proche de celle de l'eau. A 100 g/L, une hystérésis apparait en début d'expérience sur τ et sur μ . Ce type d'hystérèse en début d'expérience peut être lié à l'inertie mécanique du rhéomètre. (Tourbin 2006) Par la suite, τ dépend linéairement de $\dot{\gamma}$ et la viscosité est constante à 5,2 mPa.s au-delà de la zone d'hystérésis.



(a)



(b)

Figure 2. 29 : Contrainte de cisaillement τ (a) et viscosité η (b) en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour une suspension d'argile à 5 g/L et à 100 g/L

Dans la suite, nous donnerons des valeurs moyennées de viscosité sur les portions de courbe où cette dernière est stable.

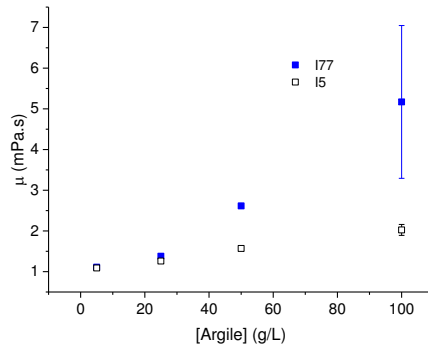


Figure 2. 30 : Viscosité en fonction de la concentration en argile I77 et I5

En figure 2. 30, l'augmentation de la viscosité avec la concentration en argile est confirmée pour I5 et I77. Cette tendance est conforme avec les observations existantes de la littérature. (Boylu, Dinçer et al. 2004) Cependant, la loi d'Einstein qui permet de relier la viscosité à la fraction volumique en particules dans le cas idéal de sphères et de fractions volumiques φ_v faibles inférieures à 11% donne des valeurs de viscosité beaucoup plus faibles que celles qui ont été mesurées. (Couarraze, Grossiord et al. 2014) Cette loi s'écrit :

$$\mu_{suspension} = \mu_{eau} \times (1 + 2.5 \times \varphi_v) \text{ (Equation 2. 19)}$$

Ainsi, à 100 g/L d'argile, la fraction volumique φ_v est de 3,4%. Cela correspond à $\mu_{suspension} = 1,09$ mPa.s, une valeur bien en deçà des 5,2 mPa.s mesurés. Des valeurs de viscosité du même ordre de grandeur que celles obtenues dans notre cas sont cependant reportées pour des argiles type bentonite de D50 de 8 μm ($\mu_{suspension} = 3$ mPa.s pour une fraction massique de 5%). (Cruz, Peng et al. 2013) La bentonite est une argile capable d'absorber de l'eau au sein de ses feuillets et se compose de très fines particules qui peuvent flocculer. L'augmentation de la viscosité avec la concentration en argile serait liée à une hausse de la complexité des agrégats en milieu concentré. (Ndlovu, Becker et al. 2011) Les particules à forte concentration forment un réseau rigide qui augmente la résistance à l'écoulement de la suspension. (Tourbin 2006)

Par ailleurs, la viscosité est supérieure pour l'argile de granulométrie grossière I77 par rapport à I5. L'écart type des mesures à 100 g/L pour I77 est très élevé cependant.

Dans la littérature, il est décrit généralement que la viscosité augmente lorsque la taille de particules diminue car, pour une concentration en particules donnée, le nombre de particules en solution sera plus élevé si leur taille est faible. (Boylu, Dinçer et al. 2004; Olhero and Ferreira 2004) Les particules sont globalement plus proches les unes des autres et la fluidité globale du système est alors réduite. De plus, la bimodalité de la distribution est généralement liée à une viscosité plus faible car les particules de grosses tailles désorganisent l'arrangement spatial des plus fines. (Chang and Powell 1994) Une tendance inverse aux observations de la littérature est donc obtenue ici. Les écart types importants aux concentrations en argile élevées montrent que le système est instable et pourraient expliquer en partie ce phénomène.

ii. Influence de la concentration en TTAB

En figure 2. 31 est présentée l'évolution de la viscosité en fonction du ratio TTAB/illite. On voit que globalement la viscosité est peu modifiée par les variations de ratio TTAB/illite. Il est difficile de déduire une tendance nette de ces données.

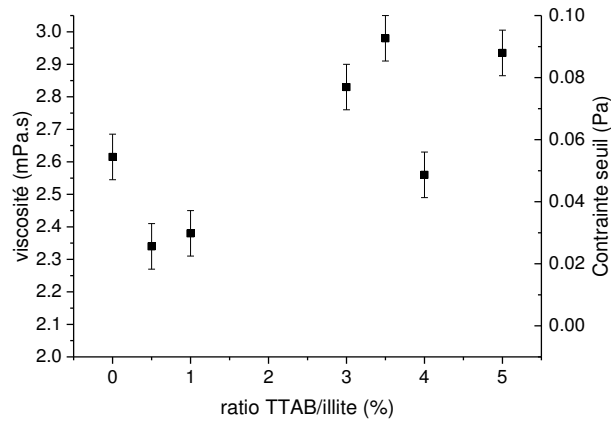


Figure 2. 31 : Influence du ratio TTAB/illite sur la viscosité pour des suspensions à 50 g/L d'argile I77

Dans la littérature, on trouve des études telles que celle de Heath *et al.* qui décrit l'effet de l'adsorption de poly vinyle alcool (PVA) sur des montmorillonites en rhéologie. Ces essais ont été réalisés à 4% massique d'argile, un pH neutre et une concentration en sel NaCl de 10^{-1} mol/L et sont présentés en figure 2. 32.

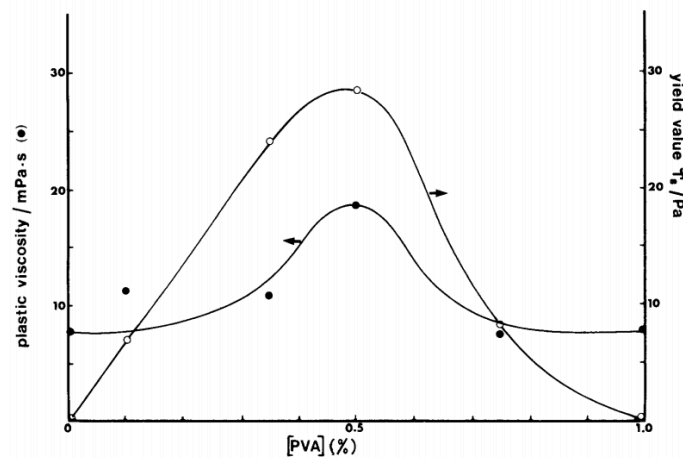


Figure 2. 32 : Influence de l'ajout de PVA sur la viscosité plastique et la contrainte seuil (Heath and Tadros 1983)

On voit ici qu'un maximum de viscosité et de contrainte seuil est obtenu à la concentration en PVA de 0,5% qui correspond au quart du maximum adsorbable par la montmorillonite. Même si le PVA n'est pas un tensioactif chargé, il provoque un phénomène de floculation par pontage des particules autour de cette valeur. La tendance de ces résultats est donc bien différente de ce qui a été observé sur l'illite.

Comme énoncé précédemment, la **viscosité** est sensible à la **concentration** en particules, au **nombre de familles de classes** de particules (monomodal/bi-tri modal) mais aussi au **facteur de forme** de ces particules ou agrégats. Ainsi, dans l'étude d'Anne-Achard *et al.* sur l'agrégation de nanoparticules de

silice sous contrainte de cisaillement ou de turbulence, on voit que l'évolution de la viscosité en fonction de celle de la distribution granulométrique est plutôt complexe comme représenté en figure 2. 33.

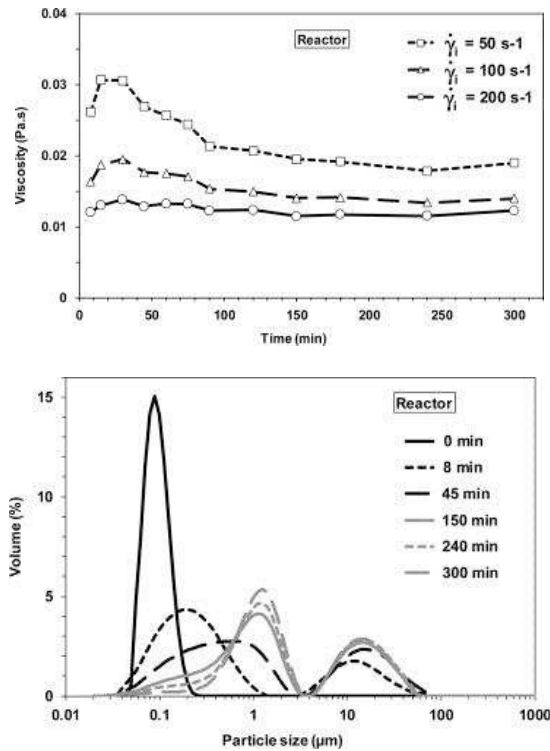


Figure 2. 33 : (a) Evolution de la viscosité au cours du temps et (b) Distribution granulométrique à différents temps pour une suspension de silice en processus d'agrégation dans un réacteur agité turbulent (Anne-Archard, d'Olce et al. 2013)

Lors des premières minutes, des agrégats se forment à 15 μm. La distribution devient bimodale et ce phénomène se traduit par une hausse de la viscosité. Ensuite, l'évolution de la viscosité est plus progressive. Elle décroît alors que les 2 pics de la distribution bimodale tendent à se rapprocher à 1 et 10 μm. Il a été montré que la forme des particules pouvait modifier la viscosité. Les particules sphériques donnent une viscosité plus faible que les particules à haut facteur de forme. (Barnes, Hutton et al. 1989) Les auteurs de l'étude sur la silice expliquent qu'une réorganisation des agrégats en une forme plus proche d'une sphère a pu se produire au fil du temps et expliquerait la diminution de viscosité. (Anne-Archard, d'Olce et al. 2013)

iii. Conclusion

L'analyse rhéologique a permis de caractériser le régime d'écoulement des suspensions d'argile. L'écoulement est **Newtonien** sur la plage de concentration d'argile testée. Les granulométries plus grossières d'argile I77 ont donné des suspensions plus visqueuses qu'15. Nous n'avons pas pu conclure sur une tendance nette lors de l'ajout de TTAB. Il semble en tout cas que la viscosité varie assez peu dans notre cas lors de l'agrégation et de la désagrégation. Ces paramètres pourront donc être négligés.

E. Conclusion

L'argile illite employée pour l'étude est un matériau mésoporeux caractérisé par une grande surface spécifique chargée négativement sur laquelle s'adsorbe le tensioactif cationique TTAB par interaction électrostatique puis hydrophobe. La détermination de l'isotherme d'adsorption par dosage tensiométrique croisée aux données de potentiel zêta a permis de déterminer la rapport massique TTAB/illite de 3,5% auquel la surface est neutralisée. Nous avons ensuite vu que le suivi de l'agrégation des particules d'argile en présence de TTAB et de sels était assez complexe car les techniques granulométriques classiques comme la granulométrie laser ou FPIA ne permettent pas de travailler en milieu concentré alors que la cinétique d'agrégation est fortement dépendante de la concentration en particules. Par ces techniques, nous avons néanmoins pu observer une agrégation progressive lorsque le ratio TTAB/illite approche de 3,5%. La redispersion attendue n'était cependant pas visible. L'analyse FPIA a apporté des compléments d'information sur la forme des agrégats. Ils seraient de forme sphérique et cela valide donc les hypothèses de calcul de zêtamétrie et de granulométrie laser (Mie et Fraunhofer). L'étude de sédimentation par Turbiscan a permis de déterminer le régime de sédimentation (en masse) et d'avoir des données quantitatives sur la sédimentation qui est un phénomène très rapide, en particulier sur la fraction non colloïdale. Nous avons aussi observé le phénomène d'agrégation - dispersion autour des 3,5% en milieu concentré à 50 g/L d'argile par cette technique. Enfin, les mesures de rhéologie ont permis d'apporter des informations qui pourront être utiles pour l'interprétation des résultats de flottation car le déplacement d'une bulle est affecté par la rhéologie de la suspension. L'argile illite présente un régime d'écoulement Newtonien dans la plage de concentration en argile testée (5 à 100 g/L). Les analyses bibliographiques ont montré que la viscosité était dépendante de la concentration en particules, de leur granulométrie et de leur état d'agrégation. En conséquence, il a été parfois difficile d'interpréter les données de rhéologie obtenues sur l'argile, en particulier en présence de TTAB.

F. Annexes

Annexe 2.1: Détail des paramètres employés pour l'analyse de tension de surface

Nombre de valeurs	20	
Nombre de valeurs pour moyenne	5	
Ecart type	0,1	mN/m
Méthode de correction	1	
Distance de retour	10	%
Profondeur d'immersion	3	mm
Vitesse de détection de la surface	10	mm/min
Sensibilité de détection de la surface	0,01	g
Vitesse de recherche	6	mm/min
Sensibilité de recherche	0,01	g
Vitesse de mesure	3	mm/min

Sensibilité de mesure	0.003	g
Enregistrement données brutes de force	FAUX	
Temps d'ionisation	0	s
Essai		
Type d'anneau	0	
Rayon	9,545	mm

Tableau 2. 4 : Paramètres employés pour l'analyse de tension de surface sur le tensiomètre Krüss K11

Annexe 2.2: Détails à propos du calcul de l'erreur sur la concentration en TTAB libre et absorbé à partir de la calibration présentée en figure 2. 5

En présence d'argile, la concentration en TTAB libre se calcule selon l'expression suivante:

$$\text{TTAB libre calculé (mol/L)} = a_L \times e^{\frac{\gamma_0 \times 10^{-3} - \gamma \times 10^{-3}}{RT\tau_\infty}} - 1$$

La concentration en TTAB adsorbé se déduit de la concentration en TTAB libre calculée:

$$\text{TTAB adsorbé (g/m}^2\text{)} = \frac{\text{TTAB ajouté} - \text{TTAB libre calculé}}{\text{Concentration en argile illite} \times \text{surface spécifique de l'argile}} \quad \text{(Equation 2. 20)}$$

Avec: TTAB ajouté (mol/L): Concentration en TTAB ajouté dans la suspension avant adsorption

Concentration en argile illite (g/L): 5 g/L

Surface spécifique de l'argile illite: 95,5 m²/g

Calcul de l'erreur sur le TTAB libre calculé:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{TTAB libre calculé}} &= \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(a_L \times e^{\frac{\gamma_0 \times 10^{-3} - \gamma \times 10^{-3}}{RT\tau_\infty}} - 1 \right) \delta_\gamma \\ &= a_L \left(\frac{-10^{-3}}{RT\tau_\infty} \times e^{\frac{\gamma_0 \times 10^{-3} - \gamma \times 10^{-3}}{RT\tau_\infty}} \right) \delta_\gamma \end{aligned}$$

$$\text{Et } \delta_{\text{TTAB adsorbé}} = \frac{\delta_{\text{TTAB libre calculé}}}{\text{Concentration en argile illite} \times \text{surface spécifique de l'argile}} \quad \text{(Equation 2. 21)}$$

Annexe 2.3: Définitions des forces électrostatiques et de Van der Waals régissant les interactions particule/particule

Interactions particule/particule

Les interactions entre particules en suspensions sont principalement régies par deux types d'interactions : les interactions **électrostatiques** et les interactions de **Van Der Waals**. On définit par énergie d'interaction le travail à apporter pour déplacer une particule d'une distance infinie où l'interaction est négligeable à une distance h d'une autre particule.

Les **interactions électrostatiques** sont de type répulsif. Lors de l'approche de 2 particules chargées, les doubles couches ioniques s'interpénètrent et une énergie de répulsion est générée. Lorsque la force ionique est faible et que la double couche est étendue, les interactions électrostatiques ont une portée plus longue que lorsque la double couche est comprimée.

Dans le cas de 2 sphères chargées séparées d'une distance H en présence d'un sel de type 1 :1 monochargé, l'énergie d'interaction électrostatique V_r s'écrit (Derjaguin 1934) :

$$V_r = \frac{64\pi k_B T a n_0 \gamma^2}{\kappa} e^{-\kappa H} \text{ (Equation 2. 22)}$$

avec k_B , la constante de Boltzmann, T , la température, a , le rayon des 2 sphères, n_0 , le nombre d'ions éloignés de la surface, γ , l'énergie de surface et κ , l'inverse de la longueur de Debye.

Les **interactions de Van Der Waals** sont attractives et de type dipolaire de faible intensité. Lorsque le nuage d'ions entourant une particule est déformé, le déséquilibre de charges induit un moment dipolaire à la particule qui fait qu'elle peut elle-même induire des déformations aux nuages des particules environnantes. La théorie d'Hamaker (Hamaker 1937) a été développée pour adapter la mise en équation de ces interactions à l'échelle macroscopique des particules.

Une version simplifiée de la théorie d'Hamaker pour 2 particules de rayons r_1 et r_2 séparées par une distance H inférieure à r_1 et r_2 donne pour l'énergie d'interaction de Van Der Waals V_a :

$$V_a = - \frac{H_{a12} r_1 r_2}{6H(r_1+r_2)} \text{ (Equation 2. 23)}$$

Avec H_{a12} la constante d'Hamaker qui dépend des propriétés du milieu et des particules. Sa valeur est généralement comprise entre 10^{-19} et 10^{-21} J. (Tourbin 2006)

L'énergie d'attraction entre 2 particules colloïdales séparées d'une distance de l'ordre de grandeur de leur rayon est du même ordre de grandeur que l'énergie d'attraction entre 2 atomes distants de leur rayon soit de l'énergie d'activation.

Annexe 2.4 : Paramètres expérimentaux pour l'analyse de potentiel zêta par électrophorèse

Appareillage : Nano ZS de Malvern

Cellules : DTS 1061 ou 1070 de Malvern

Paramètres	Valeur
Nom de dispersant	Eau
RI dispersant	1,33
Viscosité	0,8872 cP
Constante diélectrique du dispersant	78,5
Température de mesure	25°C
Position de mesure	2 mm
Atténuation	6 à 10
Constante de Henry $f(k\alpha)$	1,5
Nombre de mesures	12
Nombre de répétitions	3

Tableau 2. 5 : Paramètres expérimentaux employés pour l'analyse du potentiel zêta sur le Nano ZS de Malvern

Annexe 2.5 : Paramètres expérimentaux sélectionnés pour l'analyse rhéologique

Appareillage : MCR 302 d'Anton Paar

Mobile : Cône plan de diamètre 50 mm et d'angle 1° (entrefer : 102 μm)

Etape	Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Durée (min)	Acquisition des données
Précisaillement	10	2	Non
Sédimentation	0	10	Non
Précisaillement	150	2	Non
Rampe ascendante	5 >> 200	16	Oui
Rampe descendante	200 >> 5	16	Oui

Tableau 2. 6 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'analyse rhéologique sur MCR 302 d'Anton Paar

G. Bibliographie

- Alvarez-Puebla, R. A., D. S. dos Santos, et al. (2005). Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(1), 41-49.
- Amirianshoja, T., R. Junin, et al. (2013). A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 101, 21-27.
- Anne-Archard, D., M. d'Olce, et al. (2013). Aggregation of silica nanoparticles in concentrated suspensions under turbulent, shear and extensional flows. *Chemical Engineering Science*, 95, 184-193.
- Barbot, E., P. Dussouillez, et al. (2010). Coagulation of bentonite suspension by polyelectrolytes or ferric chloride: Floc breakage and reformation. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 83-91.
- Barnes, H. A., J. F. Hutton, et al. (1989). An introduction to Rheology.
- Bemer, G. G. (1978). A simple light backscatter technique to determine average particle size and concentration in a suspension. *Powder Technology*, 20(1), 133-136.
- Bemer, G. G. (1979). Light backscattering as an on-line method for determining high slurry concentrations and large particle sizes. *Powder Technology*, 22(1), 143-144.
- Beneventi, D., B. Carré, et al. (2001). Role of surfactant structure on surface and foaming properties. *Colloid and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189, 65-73.
- Bongono, J. (2010). Caractérisation des suspensions par des méthodes optiques, modélisation par réseaux de neurones. Sciences et Génie des matériaux. Saint Etienne, Ecole Nationale des Mines de Saint Etienne. PhD.
- Bos, A. S. and J. J. Heerens (1982). LIGHT BACKSCATTERING AS A TECHNIQUE TO MEASURE SOLIDS PARTICLE SIZE AND CONCENTRATION IN SUSPENSION. *Chemical Engineering Communications*, 16(1-6), 301-311.
- Boylu, F., H. Dinçer, et al. (2004). Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal–water slurries. *Fuel Processing Technology*, 85(4), 241-250.
- Calvet, R., E. Barriuso, et al. (2005). Les pesticides dans les sols: conséquences agronomiques et environnementales.
- Chang, C. and R. L. Powell (1994). Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions. *Journal of Rheology*, 38(1), 85-98.
- Couarraze, G., J.-L. Grossiord, et al. (2014). Initiation à la rhéologie (4^e Éd.) : Bases théoriques et applications. Paris, Lavoisier.
- Cruz, N., Y. Peng, et al. (2013). Interactions of clay minerals in copper–gold flotation: Part 1 – Rheological properties of clay mineral suspensions in the presence of flotation reagents. *Minerals Engineering*, 50-51, 30-37.
- Delgado, A. V., F. González-Caballero, et al. (2005). Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 77(10).
- Derjaguin, B. (1934). Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion *Kolloid Z.*, 69, 155-164.
- Derjaguin, B. V. and L. D. Landau (1941). *Acta Physicochimica URSS*, 14, 733.

- Dihang, M. D. (2007). Mécanismes de coagulation et de flocculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux. *Laboratoire de Génie Chimique*, Toulouse.
- ESPCI. "Tensions de surface." from <https://cours.espci.fr/site.php?id=2&fileid=315>.
- Etienne, E. d. M. d. S. Coagulation et flocculation. Saint Etienne.
- Giles, C. H., T. H. M. Ewan, et al. (1960). Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.*, 111 3973-3993.
- Goldberg, S., H. S. Forster, et al. (1991). Flocculation of illite/kaolinite and illite/montmorillonite mixtures as affected by sodium adsorption ratio and pH. *Clays and clay minerals*, 39(4), 375-380.
- Guillermic, R. M., A. Salonen, et al. (2009). Surfactant foams doped with laponite: unusual behaviors induced by aging and confinement. *Soft Matter*, 5(24), 4975-4982.
- Hamaker, H. C. (1937). The London-Van Der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4, 1058-1072.
- Healy, T. W. and V. K. La Mer (1964). The energetics of flocculation and redispersion by polymers. *Journal of Colloid Science*, 19, 323-332.
- Heath, D. and T. F. Tadros (1983). Influence of pH, electrolyte, and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 93(2), 307-319.
- Hunter, R. J. (2013). *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. London.
- Hussain, S. A., S. Demirci, et al. (1996). Zeta Potential Measurements on Three Clays from Turkey and Effects of Clays on Coal Flotation. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 184(2), 535-541.
- Jiang, C.-L., J.-M. Séquaris, et al. (2012). Effects of inorganic and organic anions on the stability of illite and quartz soil colloids in Na-, Ca- and mixed Na-Ca systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415, 134-141.
- Kolh, P. (2005). "Différents types de rhéomètres." from http://patrick.kohl.pagesperso-orange.fr/rheologie/rheo_2.htm.
- Kuopanportti, H., T. Suorsa, et al. (2000). A model of conditioning in the flotation of a mixture of pyrite and chalcopyrite ores. *International Journal of Mineral Processing*, 59(4), 327-338.
- Malvern (2013). Zetasizer Nano User manual. Malvern. Malvern, UK.
- Ndlovu, B., M. Becker, et al. (2011). The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries. *Minerals Engineering*, 24(12), 1314-1322.
- Novich, B. E. and T. A. Ring (1984). Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy. *Clays and clay minerals*, 32(5), 400-406.
- Poinssot, C., B. Baeyens, et al. (1999). Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 63(19/20), 3217-3227.
- Quiron, F. (2014). "Tension de surface." from http://francois.quirion.free.fr/index_fichiers/Page323.htm.
- Ravera, F., M. Ferrari, et al. (1997). Measurement of the Partition Coefficient of Surfactants in Water/Oil Systems. *Langmuir*, 13, 4817-4820.
- Rouquerol, F., L. Luciani, et al. (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur*.
- Sánchez-Martín, M. J., M. C. Dorado, et al. (2008). Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazard. Mater.*, 150(1), 115-123.
- Sarrazin, P., D. Chaussy, et al. (2009). Surfactant (TTAB) Role in the Preparation of 2,7-Poly(9,9-dialkylfluorene-co-fluorenone) Nanoparticles by Miniemulsion. *Langmuir*, 25(12), 6745-6752.
- Schramm, L. L. (2006). *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. New York, John Wiley & Sons.
- Serra, T., J. Colomier, et al. (1997). Aggregation and breakup of particles in a shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 466-473.

- Shimadzu. "5. TOC in daily practice." from https://www.shimadzu.eu/sites/default/files/TOC_Chapter5_TOC-in-daily-practice_14G_web.pdf.
- Sing, K. S. W., D. H. Everett, et al. (1985). Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
- TheJamesHutton, I. "Halloysite and kaolinite." from <http://www.claysandminerals.com/materials/halloysite>.
- Thill, A. (1999). Agrégation des particules: structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié:l'estuaire du Rhône. *Geosciences*. Marseille, Université d'Aix Marseille. PhD.
- Tombácz, E. and M. Szekeres (2006). Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 34(1-4), 105-124.
- Tontrup, C. (1999). Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière. Application à l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée. *Génie des procédés*. Saint Etienne, Ecole Nationale des Mines de Saint Etienne et Institut National Polytechnique de Grenoble. PhD.
- Tourbin, M. (2006). Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement: Application aux processus d'agrégation et de rupture. *École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés*. Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse. PhD.
- Verwey, E. J. W. and J. T. G. Overbeek (1948). *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Amsterdam.
- Xu, S. and S. A. Boyd (1995). Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. *Langmuir*, 11, 2508-2514.
- Yalçinkaya, E. E. and Ç. Güler (2010). Electrokinetic Properties of Acid-Activated Montmorillonite Dispersions. *Separation Science and Technology*, 45(5), 635-642.
- Yamazaki, H., K. Tojo, et al. (1992). Measurement of local solids concentration in a suspension by an optical method. *Powder Technology*, 70(1), 93-96.
- Yashkichev, V. I. (1963). The surface tension of aqueous solutions of salts and the effect of ions on the structure of water *J. Struct. Chem.* 4(6), 887-843.
- Zhao, S.-g., H. Zhong, et al. (2007). Effect of quaternary ammonium salts on flotation behavior of aluminosilicate minerals. *Journal of Central South University of Technology*, 14(4), 500-503.
- Zhu, B.-Y. and T. Gu (1991). Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces. *Adv. Colloid. Interfac.*, 37, 1-32.

Chapitre 3 :

Etude de la moussabilité et de la stabilité des mousses modèles d'argile illite

Ce chapitre porte sur l'étude à petite échelle de mousses formées à partir de suspensions d'argile ou de solutions de tensioactif. Une petite colonne instrumentée de quelques dizaines de millilitres est employée. Elle dispose de caméras qui permettent de suivre l'évolution du volume de mousse et de mesurer la taille de bulles ainsi que de capteurs de conductivité qui mesurent la fraction liquide à différentes hauteurs de mousse. Les données expérimentales seront ensuite traitées en employant un modèle macroscopique de drainage fréquemment utilisé en flottation. L'effet stabilisant ou déstabilisant des particules d'argile modifiées in situ par du TTAB sur la mousse va pouvoir être mis en évidence en comparant les propriétés d'une mousse contenant de l'argile à celle d'une mousse aqueuse. Nous verrons ensuite quel est l'effet de l'augmentation combinée de la concentration en argile et du ratio TTAB/illite sur la mousse et terminerons par l'étude de l'impact du changement de contre-ion du tensioactif. Le lien fort entre la physico chimie de la suspension présentée au chapitre précédent et les propriétés des mousses sera souligné lors de l'interprétation des résultats.

Contenu

A.	Introduction.....	113
B.	Méthodes	114
a.	Présentation du Foamscan et du modèle empirique de Feitosa	114
b.	Conditions expérimentales et justification du choix du protocole	116
C.	Modélisation du drainage	117
a.	Drainage dans les mousses aqueuses – Approche physique	117
b.	Drainage dans les mousses à particules – Approche macroscopique.....	118
D.	Résultats.....	119
a.	Influence de la présence d'agrégats d'argile modifiés au TTAB sur les propriétés des mousses 119	
i.	Moussabilité	119
ii.	Stabilité.....	120
iii.	Conclusion	123
b.	Influence de la concentration en argile et en TTAB sur les propriétés des mousses.....	123
i.	Moussabilité	123

ii.	Stabilité.....	124
iii.	Contenu en argile et granulométrie des mousses	128
iv.	Discussion	130
v.	Conclusion	131
c.	Influence de la granulométrie de l'argile sur les propriétés des mousses.....	132
i.	Moussabilité	132
ii.	Stabilité.....	133
d.	Influence du changement de contre ion pour le tensioactif (Br >> Cl)	134
i.	Solution de tensioactif seul	135
ii.	Suspension d'argile à 50 g/L.....	137
iii.	Conclusion	138
E.	Conclusion	138
F.	Annexes	139
	Annexe 3.1: Conditions expérimentales détaillées des essais sur Foamscan	139
	Annexe 3.2: Distribution des tailles de bulles en paroi par analyse d'image sur Foamscan.....	139
G.	Bibliographie.....	140

A. Introduction

Une **mousse aqueuse** est un système diphasique constitué d'une phase liquide continue et d'une phase gazeuse dispersée. Les bulles de gaz sont séparées par des films liquides dont l'interface liquide/gaz est stabilisée par des **molécules tensioactives** et/ou des **particules** qui font diminuer la tension interfaciale. La présence de tensioactif ou de particules permet de contrebalancer l'écoulement d'eau vers la partie basse de la bulle par effet de Gibbs-Marangoni. (Salager and Choplin 2008) La concentration optimale en tensioactif pour obtenir une mousse stable est la concentration micellaire critique (CMC). (Bikerman 1973) Pour les particules, la détermination d'une concentration optimale est plus complexe car des paramètres tels que l'hydrophobicité, la taille et la forme des particules ou l'hydrodynamique du bullage (taille des bulles, vitesse superficielle) entrent en compte.

Comme vu au chapitre 1, le paramètre de **fraction liquide** noté ε_l est une grandeur d'intérêt en flottation. Pour rappel, il se définit comme :

$$\varepsilon_l = \frac{V_{liquide}}{V_{mousse}} \text{ (Equation 3. 1)}$$

Avec $V_{liquide}$ et V_{mousse} , les volumes de liquide et de mousse respectivement.

La fraction liquide permet de caractériser la **structure** de la mousse comme décrit au chapitre 1. En figure 3. 1 sont présentées les terminologies désignant la structure de la mousse d'après Bikerman (Bikerman 1973) et d'après les définitions actuelles (Cantat, Cohen-Addad et al. 2010).

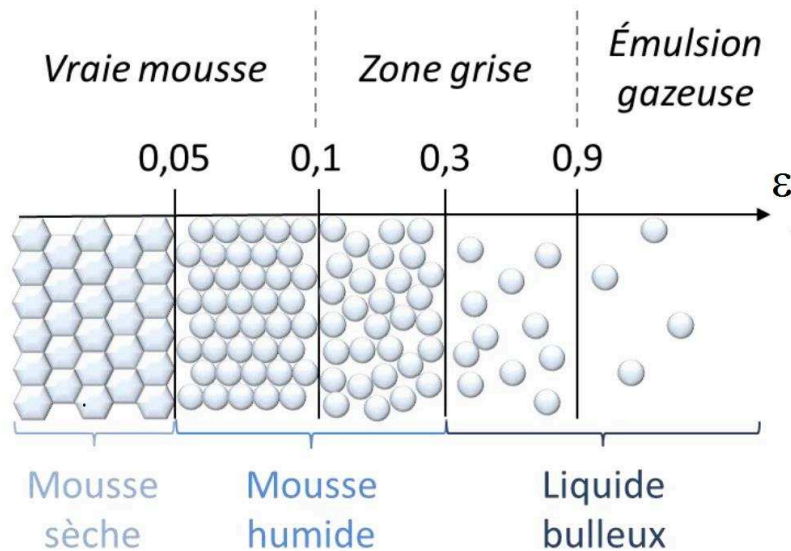


Figure 3. 1 : Les différentes terminologies désignant la structure de la mousse en fonction de la fraction liquide ε_l . En noir : terminologie de Bikerman, en bleu : terminologie actuelle (Micheau 2013)

Les mousses étudiées dans ce chapitre feront généralement partie de la classe des **mousses humides (5-15% d'eau)** avec des bulles qui tendent à être sphériques. On voit que la mousse devient un **liquide bulleux** au-delà de la fraction liquide de 30%. Les bulles sont alors totalement sphériques car elles ne se touchent plus. Ce régime correspond à l'état de la phase de suspension aérée.

La structure des mousses est ordonnée mais instable. Elle évolue avec le temps sous l'effet de différents mécanismes de **vieillessement** qui ont été définis au chapitre 1 : drainage dans le réseau de films et de bords de Plateau, mûrissement d'Ostwald et coalescence. (Bikerman 1973)

L'étude présentée dans ce chapitre va consister à former puis à caractériser des mousses stabilisées par de l'argile traitée au TTAB. Des mousses contenant seulement du TTAB seront aussi analysées dans des conditions similaires afin de comparer les résultats avec les mousses contenant de l'argile. L'effet du changement de contre-ion du tensioactif sera aussi étudié. Nous exploiterons principalement 3 types de données :

- L'évolution du volume de mousse au cours du temps pendant le bullage
- La fraction liquide ϵ_l pendant le drainage
- La taille des bulles pendant le drainage

Ces données fourniront des informations sur la **moussabilité**, définie comme la capacité d'une solution ou suspension moussante à former un volume de mousse et le **drainage** qui cumulera les effets de vieillissement des mousses vus auparavant.

L'effet **stabilisateur ou déstabilisateur** de l'argile traitée sur la mousse sera ainsi étudié en fonction du ratio TTAB/illite, de la concentration en argile en suspension et de la nature du contre-ion. Ces résultats seront mis en parallèle avec ceux du chapitre 2 afin de montrer le lien fort entre **physico-chimie de la suspension** et propriétés des **mousses**.

B. Méthodes

Un dispositif expérimental commercial d'analyse des mousses appelé Foamscan (Teclis) a été utilisé pour cette étude.

a. Présentation du Foamscan et du modèle empirique de Feitosa

Le Foamscan permet une analyse macroscopique relativement complète d'une mousse générée par dispersion d'air dans une solution moussante. Il est schématiquement représenté en figure 3.2 :

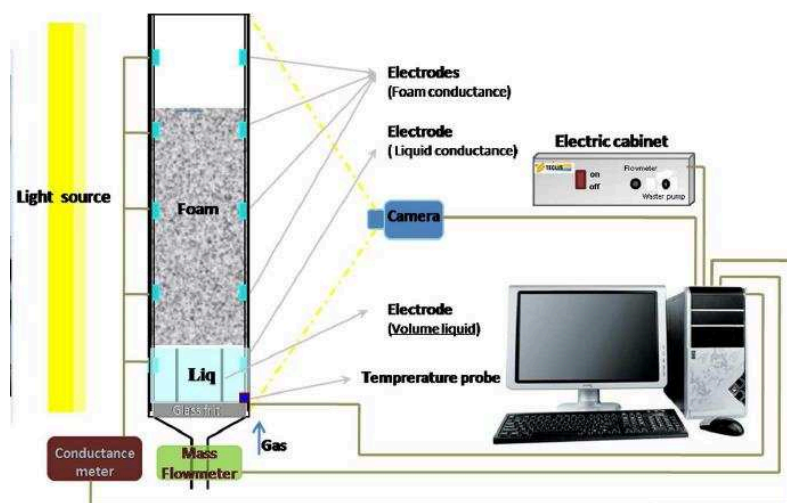


Figure 3. 2 : Schéma de l'analyseur de mousse Foamscan (Teclis)

La solution moussante est introduite par ajouts successifs de volumes connus et la conductance σ de la solution est mesurée entre chaque ajout par les électrodes en forme de tige. La conductance est alors proportionnelle à la hauteur de liquide. On obtient une droite de calibration liquide reliant la conductance au volume et mesurer ensuite l'évolution du **volume de liquide** au fil du temps. Le volume maximum qui peut être mesuré ainsi est de **45 mL**.

Le gaz est dispersé dans la colonne à un débit ajustable à travers un disque poreux. Une première caméra placée dans l'axe de la colonne permet de mesurer l'évolution du **volume de mousse** au cours du temps par analyse d'image. On peut aussi mesurer le volume de liquide par cette technique. Une seconde caméra peut être placée à des hauteurs de mousse ajustables et permet d'obtenir des photographies des bulles de mousses situées contre la paroi de la colonne. Un exemple des clichés obtenus est présenté en figure 3. 3 :

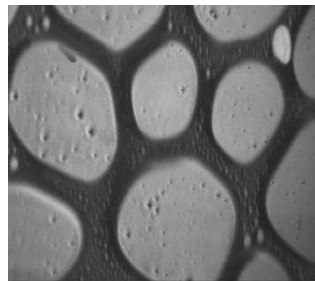


Figure 3. 3 : Exemple d'image de mousse obtenue avec le Foamscan

Le logiciel permet ensuite, après calibration optique à l'aide d'une bille de taille connue, de remonter à la **distribution en diamètre des bulles**.

Enfin, des électrodes placées à différentes hauteurs permettent d'effectuer des mesures de conductance dans la mousse. Le logiciel utilise l'équation empirique de Feitosa pour relier la conductivité à la **fraction liquide**. Cette équation est valable pour une plage de fraction liquide allant de 2 à 70% et couvre donc le domaine des mousses **sèches, humides** et une partie des **liquides bulleux** (Feitosa, Marze et al. 2005) :

$$\frac{\sigma_{\text{mousse}}}{\sigma_{\text{liquide}}} = \frac{2\varepsilon_1 + 24\varepsilon_1^2}{6 + 29\varepsilon_1 - 9\varepsilon_1^2} \text{ (Equation 3. 2)}$$

Avec σ_{mousse} et σ_{liquide} les conductivités de la mousse et du liquide de départ.

Cette équation valide les relations développées auparavant pour les mousses **sèches** par Lemlich : (Lemlich 1978)

$$\frac{\sigma_{\text{mousse}}}{\sigma_{\text{liquide}}} = \frac{\varepsilon_1}{3} \text{ (Equation 3. 3)}$$

L'équation de Lemlich est valable dans le cas d'une mousse sèche constituée de bords de Plateau rectilignes et de forme triangulaire ajourée orientés de façon aléatoire.

Et pour les mousses **humides** par Maxwell : (Maxwell 1892)

$$\frac{\sigma_{\text{mousse}}}{\sigma_{\text{liquide}}} = \frac{2\varepsilon_1}{3-\varepsilon_1} \text{ (Equation 3. 4)}$$

Cette équation dérive de la forme du champ électrique autour et sur une sphère isolante.

L'équation empirique de Feitosa a été développée pour des mousses aqueuses ne contenant pas de particules. Lorsque les argiles sont mises en solution, nous avons vu qu'elles entraînaient une légère hausse de conductivité par libération dans l'eau d'ions calcium, sodium ou potassium notamment. Cette contribution est compensée ici car la conductivité de la suspension de départ σ_{liquide} est prise en compte dans le calcul.

La conductivité de l'argile est du même ordre de grandeur que celle de l'eau douce (Thiry) soit 1 mS/cm mais l'argile n'est pas la phase continue donc elle ne devrait pas intervenir dans les mesures de conductivité. Cela a été vérifié expérimentalement en mesurant la conductivité de suspensions de concentration en argile croissante non sédimentées. L'écart de conductivité entre la plus concentrée à 100g/L et la moins concentrée à 5 g/L correspond à l'apport en ions de l'argile par dissolution lorsqu'elle est mise en solution soit 70 $\mu\text{S/cm}$ pour une concentration d'argile de 100 g/L.

b. Conditions expérimentales et justification du choix du protocole

La colonne à section carrée de 2,1 cm de côté et un disque poreux de porosité P4 (pores de 10 à 16 μm , épaisseur de 3 mm) ont été utilisés pour les essais. Le débit d'air a été fixé à 63 mL/min soit une vitesse superficielle J_g de 20 cm/min qui équivaudra à un débit volumique de 1,05 L/min dans les essais sur pilote présentés aux chapitres 4 et 5.

Un protocole spécifique a été employé pour cette étude. Il a consisté à former un volume de mousse réduit de **30 mL** à partir de **40 mL** de suspension de départ. L'objectif était d'avoir un volume de mousse suffisant pour dépasser la première électrode pour la mesure de conductivité d'une hauteur de mousse de 1,5 cm environ ainsi que représenté en figure 3. 4. Le bullage est stoppé lorsque le volume de mousse atteint 30 mL. Ce protocole a l'avantage de **limiter l'appauvrissement** de la suspension de départ en tensioactif et en particules lors du bullage. De plus, la modélisation du drainage est plus simple car il est uniquement impacté par le petit volume de mousse de 9,5 mL situé au-dessus de l'électrode. Les modélisations sont en effet complexes dans cette configuration en **drainage libre**. La plupart des études de modélisation du drainage sont généralement réalisées en **drainage forcé** avec alimentation en solution moussante par le sommet de la mousse. (Dame 2006)



Figure 3. 4 : Photographie de la configuration d'étude des mousses avec 30 mL de mousse formés à partir d'une solution moussante de 40 mL – Ici mousse de TTAB seul

Les suspensions d'argile (0 à 100 g/L) sont préparées dans 500mL d'eau MilliQ contenant 250 mg/l de CaCl₂. Les 2 granulométries d'argile illite (I5 et I77) seront testées dans ce chapitre. Des quantités variables de TTAB en poudre sont ajoutées et les suspensions sont maintenues pendant 24 h sous agitation magnétique jusqu'à l'analyse. Les mesures sont répétées au minimum 3 fois. Le détail des paramètres de réglages du Foamskan est donné en annexe 3.1.

Un protocole alternatif a aussi été employé pour **collecter des mousses** et prendre des clichés des **bulles aux parois** car le protocole originel ne permettait pas d'atteindre des hauteurs suffisantes. Un volume de 80 mL de suspension a été introduit dans la colonne et l'air est introduit à un débit identique à précédemment de 63 mL/min. Pour la collecte d'échantillons de mousse, le bullage est continu pendant 3 min maximum à partir de l'atteinte du sommet de la colonne Foamskan (27 cm de mousse). Une partie de la mousse collectée est conservée pour analyse granulométrique. L'échantillon de mousse est injecté directement à l'état humide dans le granulomètre laser CILAS et subit 2 min d'ultrasons avant l'analyse et 1 min d'ultrasons pendant l'analyse. Les échantillons de mousses sont ensuite pesés, séchés à 60°C pendant 24h puis pesés à nouveau pour déterminer la fraction d'argile. Trois répétitions sont effectuées. Pour la réalisation de clichés de bulles, l'air est bullé jusqu'à formation de 30 mL de mousse. Les photos sont réalisées alors à une hauteur de mousse de 9,5 cm équivalente à celle du protocole original.

C. Modélisation du drainage

a. Drainage dans les mousses aqueuses – Approche physique

La littérature concernant le drainage dans les mousses aqueuses est dense et différentes équations et relations phénoménologiques ont été proposées. Bikerman (Bikerman 1973) ainsi que plus récemment 3 équipes de recherches de Trinity College à Dublin (D. Weaire *et al.*), Harvard (Koehler *et al.*) et d'Orsay (D. Langevin *et al.*) ont contribué aux recherches sur ce sujet. (Dame 2006)

Les approches des différentes équipes sont bien distinctes. Ainsi, l'équipe de D. Weaire a modélisé la mousse sous forme de **canaux verticaux** indépendants (Verbist, Weaire et al. 1996) en parallèle à l'équipe de Goldfarb (Goldfarb and Kahn 1987). Ce modèle considère que le liquide est Newtonien, incompressible et qu'il circule seulement par les bords de Plateau. Les films et les nœuds sont négligés et la surface des bords de Plateau est considérée comme rigide. L'écoulement est laminaire, unidirectionnel et de type Poiseuille avec une forte dissipation visqueuse sur les parois.

Koehler *et al.* (Koehler, Hilgenfeldt et al. 2000) considèrent la mousse comme un **milieu poreux**. Ce modèle permet de prendre en compte les nœuds et donc de généraliser le modèle précédent. Ils obtiennent l'équation suivante reliant la fraction liquide ε_l à r , le rayon de courbure des bords de Plateau et L_{nn} , la longueur inter-nœuds. L'interface est ici considérée comme mobile et l'écoulement est donc de type piston.

$$\varepsilon_l = 0,171\left(\frac{r}{L_{nn}}\right)^2 + 0,20\left(\frac{r}{L_{nn}}\right)^3 \quad (\text{Equation 3. 5})$$

Le premier terme correspond à la contribution des bords de Plateau et le second terme correspond à la contribution des nœuds. Cette équation permet de décrire les mousses jusqu'aux fractions liquides

de 10%. Cependant, cette équation n'est en pratique soluble uniquement si l'on se place dans le cas d'un écoulement par les bords de Plateau (ou canaux) ou par les nœuds. (Dame 2006) Il est possible de s'affranchir de la contribution des nœuds en deçà d'une fraction liquide de 1%. Au-delà, l'erreur sur la valeur de fraction liquide calculée sera élevée (ex : 25% d'erreur sur la fraction liquide calculée lorsqu'elle se situe autour de 2% d'eau). Ce modèle doit donc être employé avec précaution.

L'équipe de Langevin *et al.* a par la suite proposé l'intégration d'un facteur noté M prenant en compte les **propriétés physico-chimiques** du système telles que le coefficient de diffusion à la surface du tensioactif D_s , la viscosité du liquide μ_L et l'élasticité de Gibbs E_{Gibbs} . (Durand and Langevin 2002)

$$M = \frac{\mu_L D_s}{E_{Gibbs} r} \text{ (Equation 3. 6)}$$

Ce modèle fait le lien entre les deux modèles précédents que l'on retrouve lorsque M varie. Lorsque $M \ll 1$, on retrouve le modèle de Weaire et lorsque $M \gg 1$, on retrouve le modèle de Koehler.

Nous avons vu ici que les propriétés rhéologiques de l'interface conditionnaient le régime de drainage. Ces propriétés sont relativement complexes à déterminer, en particulier en présence de particules. On peut de plus observer dans le cas réel des comportements non-newtoniens de l'interface et du liquide sous l'effet du cisaillement exercé lors de l'écoulement. (Guignot 2008) Dans le cas de la présente étude sur Foamscan, nous n'avons pas accès aux paramètres de dimension de la mousse tels que r ou L_{nn} .

Une approche macroscopique beaucoup plus simple et valable en drainage libre est employée pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

b. Drainage dans les mousses à particules – Approche macroscopique

L'équation utilisée pour modéliser l'évolution du drainage en fonction du temps est dérivée d'une équation employée en flottation (Gorain, Harris et al. 1998) qui relie le rendement de flottation R_f au temps de résidence de la mousse $t_{résidence}$:

$$R_f = e^{-\beta t_{résidence}} \text{ (Equation 3. 7)}$$

Avec β une constante.

Cette équation peut s'écrire de façon équivalente en rendement en eau :

$$R_{lt} = R_{l0} \cdot e^{-L_D t_{résidence}} \text{ (Equation 3. 8)}$$

Avec L_D la constante de drainage (s^{-1}), R_{l0} le rendement en eau entre la pulpe et la mousse pour une hauteur de mousse nulle et R_{lt} le rendement en eau à un temps de résidence donné de la mousse.

On retrouve l'expression suivante pour la fraction liquide ϵ_{lt} à $t=t_{résidence}$:

$$\epsilon_{lt} = \epsilon_{l0} \cdot e^{-L_D t_{résidence}} + E \text{ (Equation 3. 9)}$$

Avec ε_{l0} la fraction liquide au temps de vie zéro (soit une hauteur de mousse nulle) et E une constante qu'il a fallu ajouter au niveau expérimental pour représenter la fraction liquide résiduelle aux temps infinis liée à un dépôt conducteur d'une argile humide sur les parois de la colonne après destruction de la mousse.

Cette dernière équation sera employée pour l'analyse des données sous l'hypothèse que le temps de génération de la mousse est petit (10 secondes) devant le temps de vie de la mousse.

Nous définirons ici la **stabilité** des mousses par la valeur de L_D qui traduit la durée du drainage (drainage lent : L_D tend vers zéro) et non pas par l'évolution du volume de mousse en fonction du temps.

D. Résultats

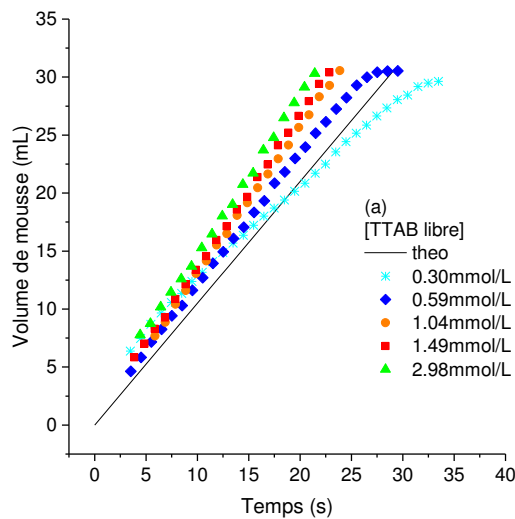
a. Influence de la présence d'agrégats d'argile modifiés au TTAB sur les propriétés des mousses

Dans cette première partie, nous allons comparer les propriétés de moussabilité et de stabilité de mousses de suspensions d'argile I77 à 5 g/L contenant des concentrations variables de TTAB aux propriétés de solutions de TTAB seul dans une gamme allant de 0,06 à 1,75 fois la CMC.

Tous les résultats seront présentés en fonction de la concentration en TTAB libre en solution (noté [TTAB libre]). Cette concentration est déduite des isothermes d'adsorption du chapitre 2 en présence d'argile.

i. Moussabilité

En figure 3. 5 sont présentés les résultats de l'analyse du volume de mousse pendant la phase de bullage en fonction du temps. En noir est tracée une ligne continue représentant le volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz injecté (débit de gaz : 63 mL/min) est capturé dans la mousse (mousse infiniment sèche avec $\varepsilon_L \rightarrow 0$).



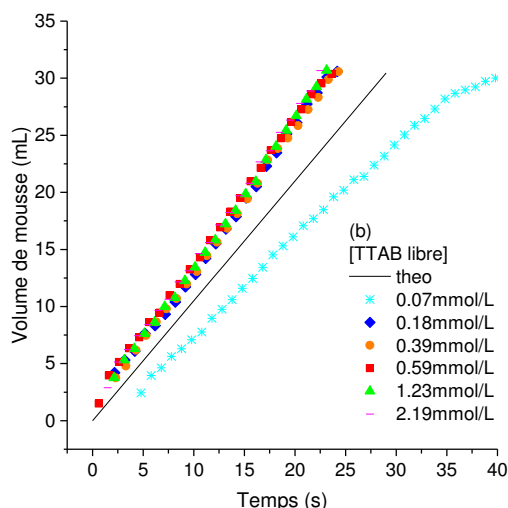


Figure 3. 5 : (a) Evolution du volume de mousse avec le temps pendant le bullage pour les suspensions à 0 g/L d'illite 177 (b) Evolution du volume de mousse avec le temps pendant le bullage pour les suspensions à 5 g/L d'illite 177. En (a) et (b), la ligne noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse que tout le gaz est capturé

A partir d'une certaine concentration en TTAB libre, cette ligne est atteinte et même dépassée car les mousses générées contiennent un volume non négligeable d'eau qui contribue au volume total de mousse. En absence d'argile illite 177, la ligne de moussage idéale pour la solution de TTAB est dépassée entre **0,30 et 0,59 mmol/L** de TTAB libre correspondant seulement à 0,24 et 0,47 CMC. Pour la suspension à 5 g/L d'illite, la ligne de moussage idéal est dépassée entre **0,07 et 0,18 mmol/L** de TTAB libre, bien en dessous de ce qui est observé en l'absence d'illite. Pour une même concentration en TTAB libre (ex: 0,59 mmol/L), la suspension d'illite présente une capacité de formation de mousse supérieure. Ces observations confirment que les particules d'argile couvertes de TTAB adsorbé participent à la **stabilisation** des interfaces et à la formation de la mousse, probablement en combinaison avec des molécules de TTAB libres. Les moussabilités sont par ailleurs identiques à partir de 0,07 mol/L en présence d'argile. Le contenu en eau de la mousse est donc probablement identique.

ii. Stabilité

En figure 3. 6 sont présentées les mesures de fraction liquide en fonction du temps dans la mousse à partir de la fin du bullage.

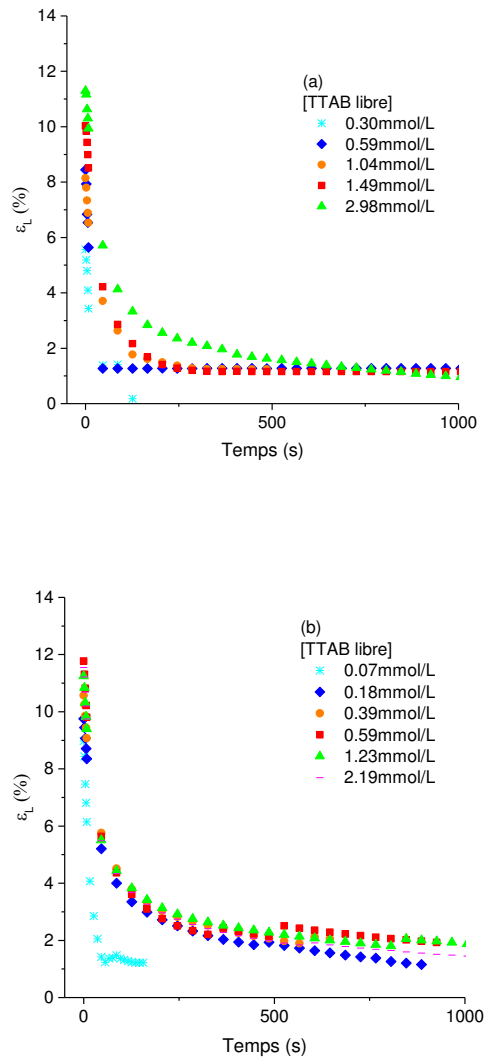


Figure 3. 6 : (a) Evolution de la fraction liquide ϵ pendant l'étape de drainage pour les suspensions à 0 g/L d'illite 177 (b) Evolution de la fraction liquide ϵ pendant l'étape de drainage pour les suspensions à 5 g/L d'illite 177

Le drainage est rapide : environ 80% de l'eau a drainé après 500 secondes pour les mousses plus stables de la série à 5 g/L. L'enregistrement de la fraction liquide a été stoppé en cas d'effondrement de la mousse. Le volume de mousse était constant au fil du temps dans les autres cas.

Le modèle de drainage (équation 3.9) a été appliqué et la fraction liquide au temps de vie nul ϵ_{l0} et la constante de drainage L_D qui en ont été déduites sont reportées en figure 3. 7.

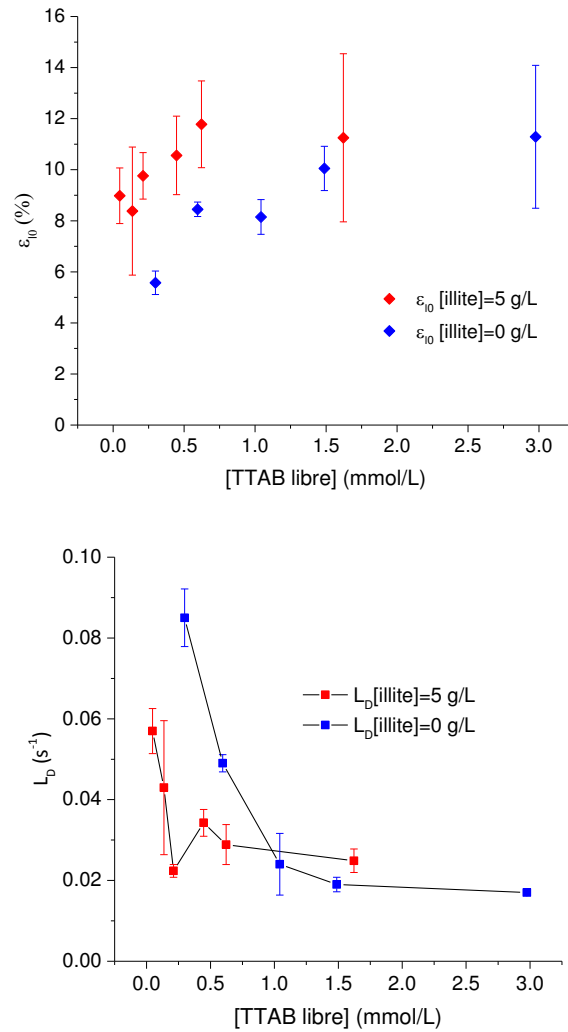


Figure 3. 7 : Influence de la présence de l'argile sur la fraction liquide à l'instant $t = 0$ (début du drainage) ϵ_{10} et la constante de drainage de la mousse L_D

La fraction liquide initiale ϵ_{10} augmente avec la concentration en TTAB libre et atteint une valeur maximale d'environ 12% lorsque la concentration de TTAB libre est de 2,98 mmol/L pour les suspensions sans argile et au-dessus de 1,23 mmol/L pour les suspensions contenant 5 g/L d'illite. Les fractions liquides élevées conduisent à un drainage ralenti avec des constantes de drainage L_D plus faibles. Dans les deux séries, la constante de drainage L_D diminue avec la concentration en TTAB libre et se stabilise à 0,4 et 1,2 mmol/L de TTAB libre pour respectivement 5 et 0 g/L d'illite. La mousse de TTAB seul atteint donc bien ici sa stabilité maximale à partir de la CMC qui se situait à 1,25 mmol/L d'après les résultats de tensiométrie du chapitre 2. Ensuite, la constante de drainage L_D se stabilise pour la série à 5 g/L d'illite à une valeur similaire à celle de la série à 0 g/L lorsque la concentration en TTAB libre est supérieure à 1,2 mmol/L, une valeur proche de la CMC. Les isothermes d'adsorption présentées au chapitre 2 révélaient que l'argile atteignait alors son plateau d'adsorption maximale. Toutes les molécules ajoutées au-dessus de la concentration micellaire critique forment des micelles et la cinétique de drainage de la mousse n'est plus dépendante de la concentration en TTAB libre. Ceci est observé dans notre cas pour une concentration en TTAB entre 1 et 3 CMC (concentration de TTAB libre entre 1,49 et 2,98 mmol/L) : les courbes de moussabilité (volume de mousse en fonction du temps) sont superposées (figure 3. 5) et ϵ_{10} et L_D sont stables. On retrouve donc un résultat de la

littérature qui montre que la moussabilité et la stabilité des mousses fortement concentrées en agents tensioactifs (ex: 1 à 5 CMC de CTAB) sont indépendantes de la concentration en agent tensioactif. (Carey and Stubenrauch 2009)

iii. Conclusion

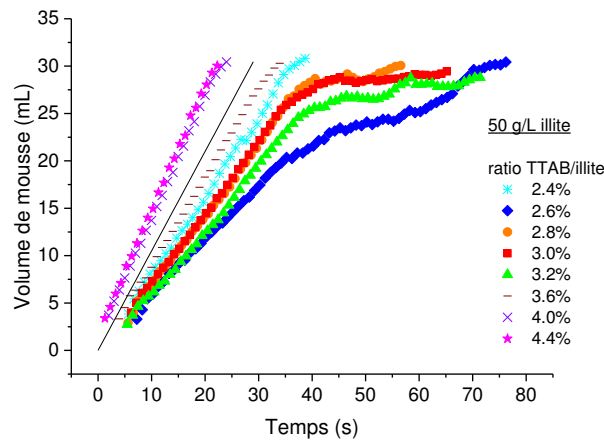
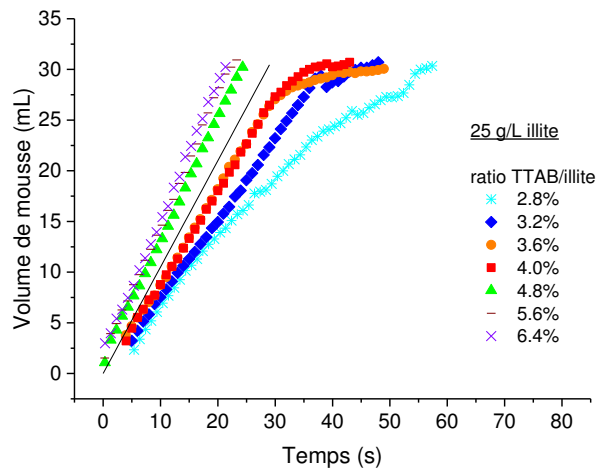
Cette première étude a permis de confirmer que l'argile illite traitée par du TTAB avait bien un **effet stabilisant** sur les mousses. Il a été possible de former des mousses stables à partir de suspensions contenant de faibles concentrations en TTAB libre grâce à la présence de l'argile.

b. Influence de la concentration en argile et en TTAB sur les propriétés des mousses

L'influence de la concentration en argile dans la suspension sur les mousses a ici été étudiée en effectuant des expérimentations sur une plage allant de 25 à 100 g/L d'argile. Nous verrons que la quantité de TTAB à utiliser relativement à la masse d'argile pour avoir une mousse stable est un paramètre sensible à la concentration en argile en suspension.

i. Moussabilité

En figure 3. 8 sont présentés les résultats de moussabilité pour les 3 concentrations d'argile étudiées.



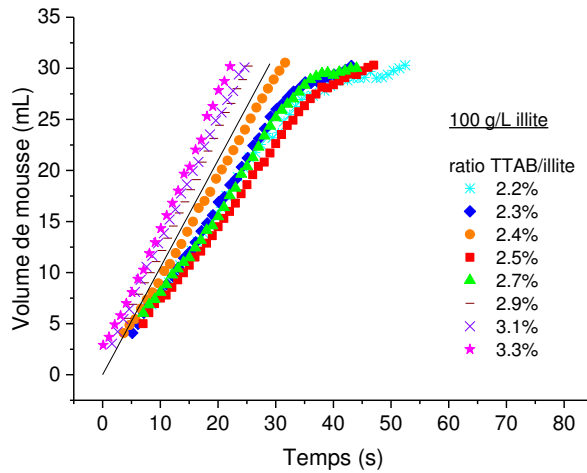


Figure 3. 8 : Evolution du volume de mousse en fonction du temps lors de l'étape de moussage pour les suspensions d'argile illite à respectivement 25, 50 et 100 g/L et différents ratios TTAB/illite - La droite noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz est capturé

On note ici que l'intervalle de ratio massique TTAB/illite correspondant au dépassement de la moussabilité « optimale » avec la capture de l'intégralité du gaz injecté (ligne noire continue), diminue lorsque la concentration d'illite augmente. Cet intervalle est de **4,0-4,8%**, **3,6-4,0%** et de **2,7-2,9%** pour les concentrations d'argile de 25, 50 et 100 g/L respectivement. Cette observation est également confirmée à 5 g/L d'illite pour un ratio TTAB/illite entre **6** et **10%**. Après un temps de contact long (> 24 h), la concentration surfacique de tensioactif adsorbé est indépendante de la quantité d'argile (McKinley and Jenne 1991) et l'état de recouvrement de la surface par le TTAB peut donc être considéré comme identique dans chaque série à un rapport massique TTAB/illite donné. Cela avait été confirmé par les mesures de zétamétrie sur Müttek réalisées à 50 et 25 g/L d'argile qui concordaient avec les isothermes d'adsorption réalisées à 5 g/L d'argile dans le chapitre 2.

Dans le chapitre 2 nous avons vu que tous les sites chargés négativement sont neutralisés à partir d'un ratio de 3,5% et que l'adsorption n'atteint son maximum qu'à un ratio massique de 10%. On voit ici que les suspensions d'argile à **25 et 50 g/L** atteignent leur moussabilité optimale dans un intervalle de ratio massique TTAB/illite supérieur à 3,5%. On se trouve donc alors dans l'étape d'adsorption III où **l'adsorption par les chaînes hydrophobes** a débuté. La charge de surface des particules est légèrement positive et la concentration en TTAB libre plus élevée car ce mode d'adsorption est moins favorisé. Au contraire, on se trouve dans une plage de ratio inférieure à 3,5% pour la série à **100 g/L** d'argile. La **neutralisation des sites négatifs** est alors **partielle** et la concentration en TTAB libre est réduite.

Au bilan, plus la concentration de l'argile est élevée, plus le ratio TTAB/illite nécessaire pour atteindre la moussabilité « optimale » est faible.

ii. Stabilité

En figure 3. 9, les courbes de fraction liquide des mousses en fonction du temps montrent que toutes les mousses qui atteignaient la moussabilité « optimale » en figure 3. 8 ont une stabilité plus durable. En effet, leur volume est stable dans le temps sur plus de 2000 secondes et la fraction liquide initiale d'environ 12% en moyenne traduit une mousse humide au départ.

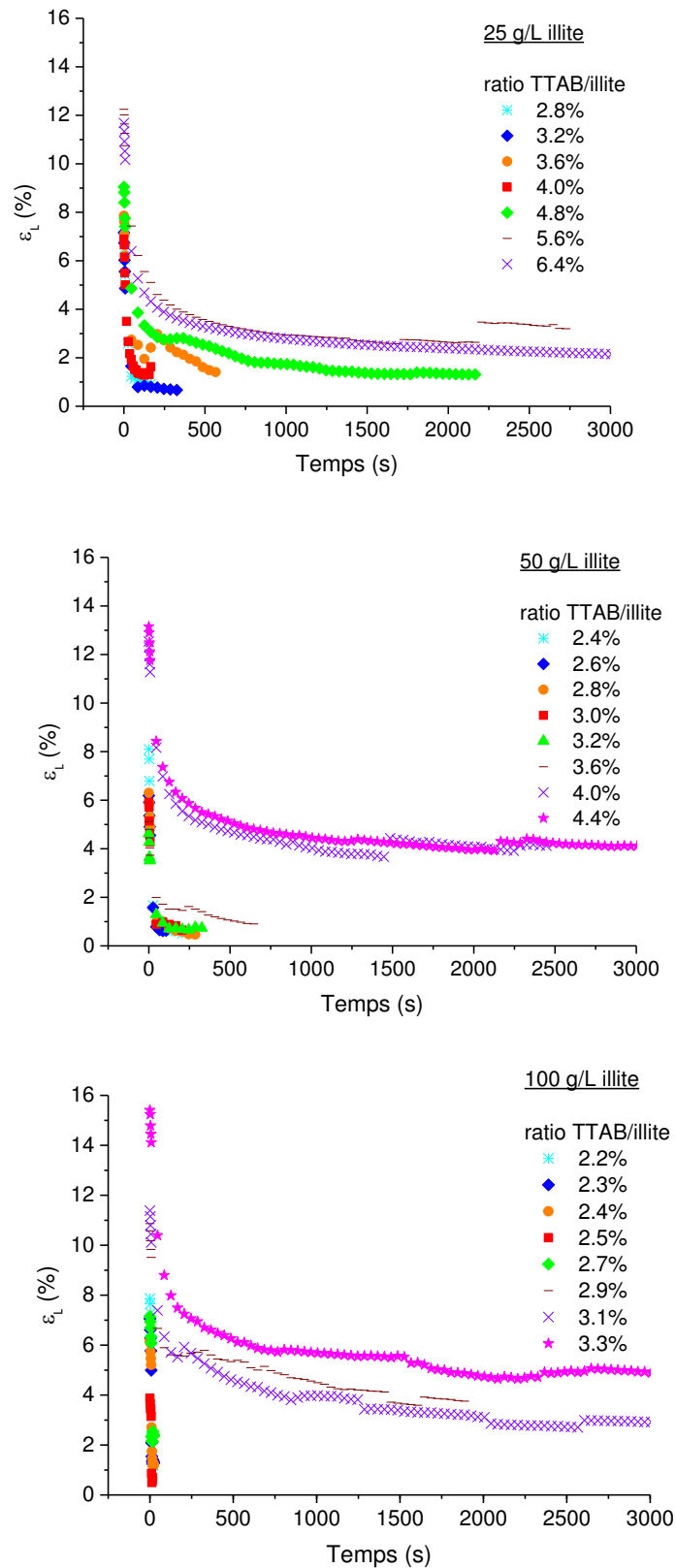


Figure 3. 9 : Evolution de la fraction liquide ε_L lors de l'étape de drainage pour les suspensions d'argile illite à respectivement 25, 50 et 100 g/L et différents ratios TTAB/illite

Les résultats de mesure de taille de bulles dans la mousse pour la série à 50 g/L d'argile à un temps de 10 secondes après la fin du bullage sont présentés en figure 3. 10. On voit que la taille de bulle

chute avec le ratio TTAB/illite et se stabilise autour de 0,2-0,3 mm à partir du ratio 3,6 %. Cette stabilisation de la taille de bulle va donc de pair avec une moussabilité très proche ou au-delà de l'optimal (figure 3. 8) et une stabilité élevée (figure 3. 9).

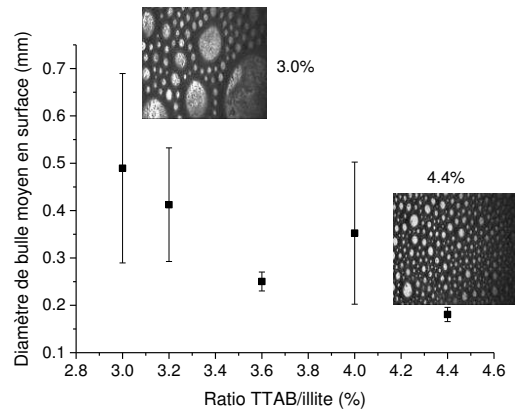


Figure 3. 10 : Evolution du diamètre moyen de bulle en surface en fonction du ratio TTAB/illite pour la série à 50 g/L d'argile 177 – Photos prises 10 secondes après l'arrêt du bullage à 1,5 cm du sommet de la mousse d'un volume total de 30 mL

La distribution de taille de bulle tend aussi à être plus **homogène** lorsque le ratio TTAB/illite augmente (voir la distribution en annexe 3.2).

La figure 3. 11 reporte les fractions liquides initiales ϵ_{i0} et la constante de drainage L_D en fonction du ratio massique TTAB/illite pour les 4 séries de suspensions à 5, 25, 50 et 100 g/l d'illite.

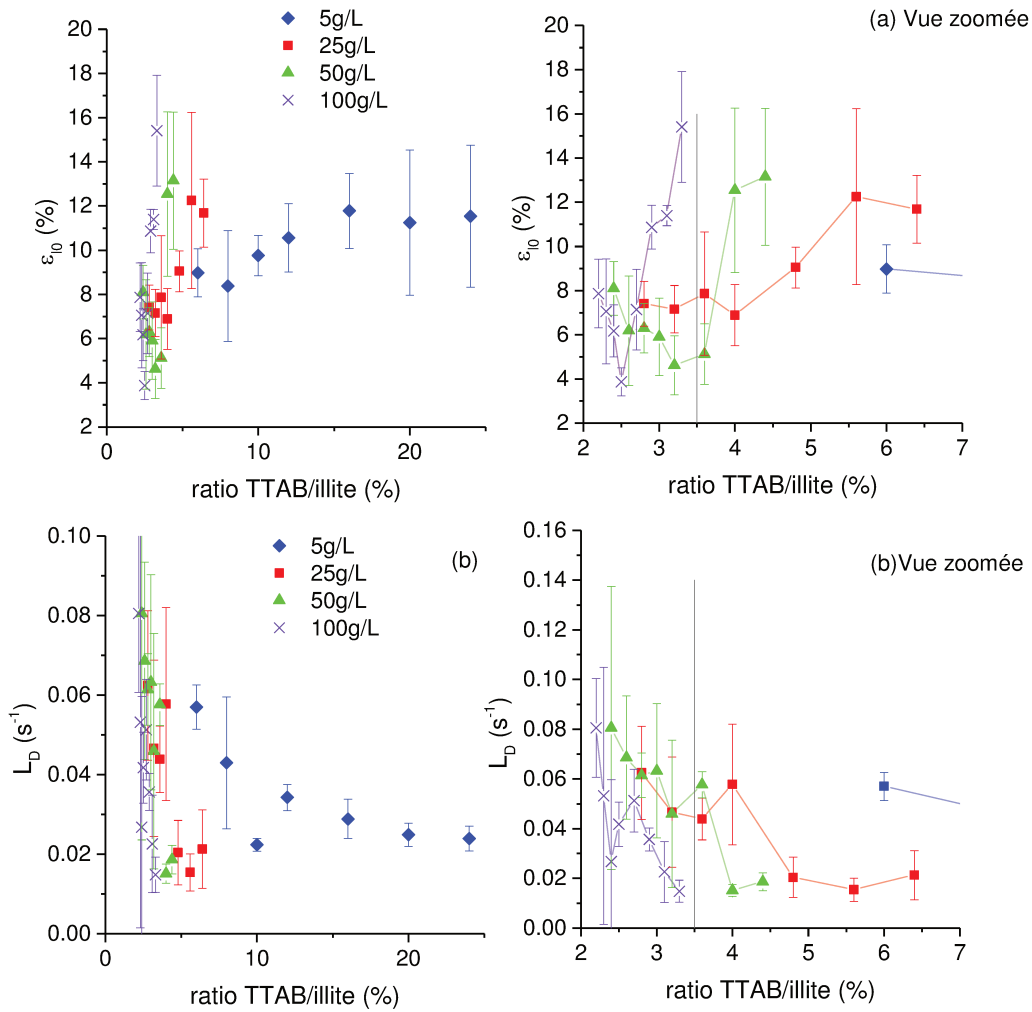


Figure 3. 11 : Evolution de la fraction liquide ϵ_{10} à $t = 0$ (début de drainage) en fonction du ratio TTAB/illite à différentes concentrations d'argile (b) Évolution de la constante de drainage L_D en fonction du ratio TTAB/illite à différentes concentrations d'argile

L'ensemble des points ϵ_{10} et L_D à 5 g/l d'illite sont décalés vers les valeurs du ratio massique TTAB / illite plus élevées par rapport aux autres séries à concentration plus élevée. A 5 g/L d'argile, il n'a en effet pas été possible de former des mousses stables pour des ratios massiques faibles de TTAB/argile car la concentration en argile était faible. Cela illustre donc le rôle déterminant des particules d'argile pour la stabilisation de la mousse. Lorsque leur concentration est faible, il est nécessaire d'augmenter le ratio massique TTAB/illite et donc la concentration en TTAB libre pour permettre un moussage. Comme vu sur la figure 3. 7, la concentration en TTAB libre nécessaire pour atteindre une stabilité satisfaisante (L_D proche de zéro, ϵ_{10} élevé) est plus faible en présence d'argile qu'en absence d'argile, ce qui démontre le rôle stabilisant des argiles pour la mousse. Les barres d'erreur sur ϵ_{10} et L_D sont assez larges en dépit des 5 répétitions d'essais effectuées dans certains cas. L'erreur sur L_D est particulièrement élevée pour les mousses les plus instables ($L_D > 0,3 \text{ s}^{-1}$).

Sur la figure 3. 11 (a) zoomée et la figure 3. 11 (b) zoomée, on distingue les propriétés de chaque mousse des séries les plus concentrées à 25, 50 et 100 g/L dont le moussage est favorisé par rapport

à la série à 5 g/L. L'allure des courbes de fraction liquide initiale est similaire : ϵ_0 diminue au départ légèrement en augmentant le rapport massique TTAB/illite et puis il augmente fortement à partir d'une certaine valeur seuil de ratio TTAB/illite, dépendant de la concentration initiale en illite. Une tendance similaire est observée pour la constante L_D à cette même valeur seuil mais L_D rediminue ensuite (drainage qui ralentit/ mousse plus stable). On observe donc une déstabilisation de la mousse autour de cette valeur seuil suivie ensuite d'une augmentation de la stabilité lorsque la valeur seuil est dépassée. Pour la série à 50 g/L, cette valeur seuil correspond au point de neutralisation du potentiel zêta (mesurée aussi à 50 g/L d'argile) et à un maximum d'hydrophobicité. La chute de la stabilité (augmentation de L_D / diminution de ϵ_{10}) à proximité du point d'inversion du potentiel zêta est un phénomène bien connu. En effet, il a été montré que les mousses peuvent être formées seulement à une hydrophobicité de surface intermédiaire. (Horozov 2008) Ainsi, la meilleure stabilité de la mousse de la série à 50 g/L a été obtenue lorsque le potentiel zêta des particules est légèrement positif en raison de l'adsorption du TTAB par interaction hydrophobe. (Fuerstenau and Jia 2004) Par ailleurs, le point de neutralisation du potentiel zêta est, en théorie, semblable pour toutes les séries (McKinley and Jenne 1991): cela a été confirmé à 5 g/L par les mesures de changement de pente de l'isotherme d'adsorption et à 25 et 50 g/L par le zétamètre Müttek. Néanmoins, il apparaît que la valeur seuil correspondante pour augmenter la stabilité des mousses est décalée vers les faibles valeurs du ratio TTAB/illite lorsque la concentration en argile augmente.

Les **probabilités de collision** et de **capture** dans la suspension aérée favorisées à une concentration élevée en illite seraient responsables de la stabilité accrue des mousses. Elles contiendraient une quantité supérieure d'argile aux propriétés stabilisantes. Cette hypothèse va être vérifiée ci-après.

iii. Contenu en argile et granulométrie des mousses

Le contenu en argile des mousses à une hauteur de 27 cm a été mesuré sur des échantillons collectés par débordement tel que décrit en page 116.

Les ratios de TTAB/illite choisis pour cette étude correspondent aux mousses stables dont les constantes de drainage L_D sont équivalentes autour de $0,027 \text{ s}^{-1}$ pour la série à 5 g/L et de $0,020 \text{ s}^{-1}$ pour les séries à 25, 50 et 100 g/L ainsi que représenté dans le tableau 3. 1. Tous ces points se situent au-delà de la valeur de ratio TTAB/illite où il y a déstabilisation de la mousse.

Concentration en illite I77 dans suspension départ (g/L)	Ratios TTAB/illite testés (%)	ϵ_{10} (%)	L_D (s^{-1})
5	16	11,8	0,029
	20	11,2	0,025
25	4,8	9,0	0,020
	5,6	12,2	0,015
50	4,0	12,5	0,015
	4,4	13,1	0,018
100	2,9	10,9	0,035
	3,1	11,4	0,023

Tableau 3. 1 : Ratios TTAB/illite testés pour les essais de collecte de mousse par débordement et valeurs correspondantes de constante de drainage L_D et de fraction liquide à $t=0$ ϵ_{10}

Les résultats de cette étude sont présentés en figure 3. 12 :

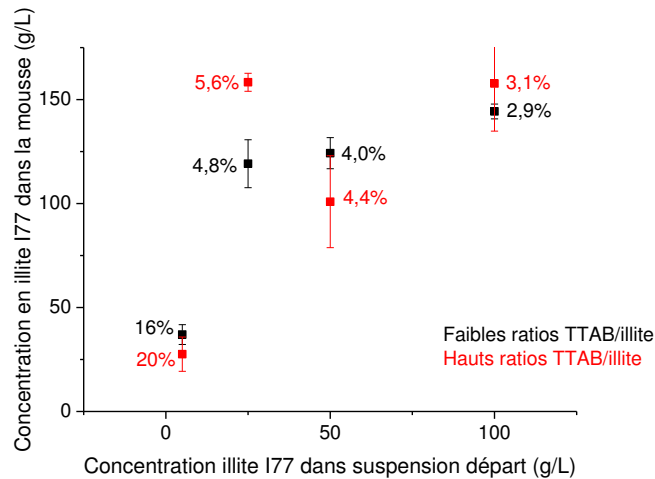


Figure 3. 12 : Concentration en illite I77 dans la mousse en fonction de la concentration en illite I77 dans la suspension de départ et du ratio TTAB/illite

Pour la suspension à 5 g/L, la concentration moyenne d'illite dans la mousse est autour de 36 g/L alors que pour les suspensions à 25 g/L, 50 g/L et 100 g/L les concentrations en particules dans la mousse sont proches et toutes supérieures à 100 g/L. Ce résultat explique la raison pour laquelle des valeurs assez similaires de ϵ_{10} et de L_D pour 25, 50 et 100 g/L avaient été mesurées. On observe également qu'à 25 g/L un maximum des particules d'argile dans la mousse est atteint au ratio TTAB/illite de 5,6%.

Par ailleurs, les faibles ratios de TTAB/illites testés (en noir) ont donné globalement des concentrations en illite I77 dans la mousse supérieures aux ratios plus élevés (en rouge), sauf à 25 g/L. On aurait pu s'attendre à un effet inverse car la hausse du ratio TTAB/illite favorise potentiellement l'attachement des particules sur les bulles. En regardant les valeurs de fraction liquide ϵ_{10} dans le tableau 3. 1, on voit que les mousses qui contiennent un ratio de TTAB/illite plus élevé sont plus humides. Cela a donc pu contribuer à réduire la concentration en argile dans la mousse aux ratios TTAB/illite élevés par **dilution**.

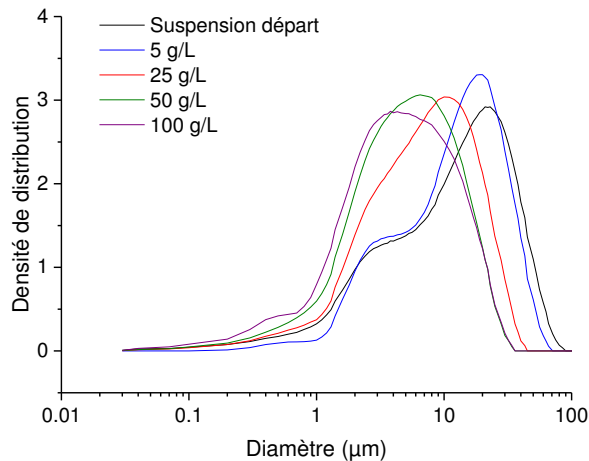


Figure 3. 13 : Analyse granulométrique de la suspension de départ et des mousses à 5 g/L (TTAB/illite = 16%), 25 g/L (TTAB/illite = 5,6%), 50 g/L (TTAB/illite = 4,0%) et 100 g/L (TTAB/illite = 2,9%) dans l'eau distillée avec 3 min d'ultrasons

En ce qui concerne la distribution des tailles des particules d'argile dans la mousse, la figure 3. 13 montre que certaines classes de taille sont de préférence recueillies dans la mousse. Les courbes de référence correspondent à la distribution de taille de l'illite en l'absence de TTAB et sont composées de deux classes granulométriques principales: 2 à 5 μm et de 10 à 40 μm . Dans les mousses issues des suspensions à 5 g/L, 25 g/L, 50 g/L et 100 g/L, les pics sont déplacés progressivement vers de petits diamètres de particules allant de 1 à 20 μm . Les suspensions à 50 et 100 g/L donnent des résultats similaires avec les particules les plus fines. Plus la concentration en argile dans la suspension est **élevée**, plus la taille des particules dans la mousse est **faible**.

Nous verrons dans la suite grâce aux essais menés sur le pilote au chapitre 5 qu'un phénomène similaire de diminution de la taille des particules dans la mousse avec le temps de résidence est observé. Un **drainage préférentiel** des plus grosses particules qui s'intensifie avec le temps de résidence pourrait expliquer cette observation. Ce résultat aura un impact positif sur le procédé final pour lequel on recherche l'extraction des plus fines particules.

iv. Discussion

Ainsi, une question demeure : pourquoi ces fines particules d'illite sont collectées sélectivement alors que nous avons vu au chapitre 2 que la distribution de taille dans la suspension a tendance à augmenter avec la concentration en TTAB (augmentation du pic à 20-30 μm) ? Les particules peuvent être transportées de la suspension vers la mousse par deux phénomènes concurrents: l'attachement à la bulle, qui est favorisé avec des particules partiellement hydrophobes et l'entraînement. Ce dernier phénomène d'entraînement est totalement non sélectif et recueille à la fois des particules hydrophobes et hydrophiles par plusieurs mécanismes comme évoqué au chapitre 1. (Wang, Peng et al. 2015) Les petites particules sont connues pour être davantage sujettes à l'entraînement de particules plus grandes et il a été montré que l'entraînement est favorisé pour des fractions liquides élevées, donc dans les mousses humides et pour de fortes concentrations en particules en suspension. (Neethling and Cilliers 2009; Wang, Peng et al. 2015) Ceci pourrait expliquer la présence de fines particules d'argile dans les mousses d'argiles qui sont humides lors du moussage. Néanmoins, la concentration en argile est stable dans les mousses lors de l'augmentation de la concentration d'argile en suspension de 25 à 100 g/L alors qu'elle devrait avoir augmenté en cas de fort entraînement. Ainsi le mécanisme de **fixation des particules d'argile aux bulles** est le plus probable dans notre étude. Nous avons vu au chapitre 1 que l'agrégat bulle-particule était d'autant plus stable que la particule était petite. (Bloom and Heindel 1997) Les particules de grosse taille pourront plus facilement se détacher des bulles par le flux d'eau descendant et être transférés dans les bords de Plateau où elles sont soumises au drainage.

Plusieurs équipes de recherche ont étudié l'influence de la taille des particules sur le drainage des mousses. Ils ont montré que lorsque la taille des particules est du même ordre de grandeur que les bords de Plateau, ces particules sont expulsées des interfaces des films de mousse et influencent la cinétique de drainage des mousses. (Fameau and Salonen 2014) Deux phénomènes complémentaires et interdépendants sont alors impliqués: la **sédimentation** dont la vitesse augmente avec la taille des particules (Rouyer, Louvet et al. 2011) et le **drainage d'eau** qui peut être ralenti dans certains cas par colmatage (Guillermic, Salonen et al. 2009). Par ailleurs, certaines études

ont montré l'importance du **facteur de confinement** λ_c défini ci-après sur les vitesses de déplacement des particules :

$$\lambda_c = \frac{d_p}{d_{lim}} \text{ (Equation 3. 10)}$$

Avec d_p , le diamètre de la particule et d_{lim} le diamètre maximal du cercle inscrit dans une coupe de bord de Plateau ainsi que représenté en figure 3. 14.

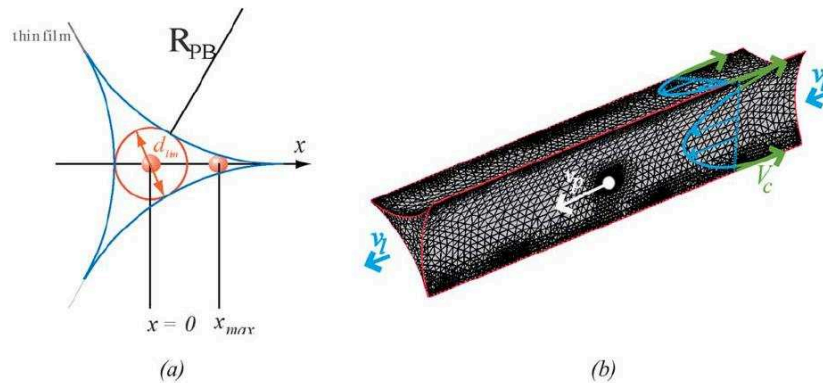


Figure 3. 14 : (a) Schéma d'une coupe de bord de Plateau avec le diamètre limite d_{lim} (b) Schéma en 3 dimensions du bord de Plateau avec v_l , la vitesse du liquide drainant, v_p , la vitesse de déplacement de la particule et v_c , la vitesse de contre-courant de recirculation (Rouyer, Louvet et al. 2011)

Ainsi, dans une mousse de fraction liquide constante, Rouyer *et al.* ont étudié la vitesse de déplacement v_p de particules de diamètres compris entre 15 et 140 μm de densité proche de celle de l'argile (2,5). Le facteur de confinement augmente alors avec la taille de particule. Ils ont montré qu'indépendamment de la sédimentation, la vitesse de déplacement des petites particules (faiblement confinées) v_p était plus faible que la vitesse du liquide drainé v_l . Un phénomène inverse est observé sur les grosses particules (fortement confinées) dont la vitesse de déplacement est supérieure à celle du liquide drainé. L'existence d'un **flux de recirculation à contrecourant** de vitesse v_c pourrait expliquer ce profil de vitesse pour les petites particules. Les petites particules ont en effet tendance à se déplacer dans les coins du bord de Plateau, là où le flux de contre-courant est le plus fort alors que les grosses particules sont situées au centre. Le flux à contre-courant réduit la section du bord de Plateau et contribue donc à augmenter la vitesse des grosses particules situées au centre alors que les petites sont ralenties. Ce modèle n'explique néanmoins pas complètement le profil de vitesse observé pour les grosses particules. (Rouyer, Louvet et al. 2011)

Ces résultats montrent donc que dans l'hypothèse où une partie des **fines** particules d'argile se détacheraient des bulles de la mousse, leur **déplacement par drainage** serait **moins favorisé** que les grosses particules.

v. Conclusion

Bien que les particules d'illite naturelle présentent une distribution inhomogène de formes et de diamètres, elles sont capables de stabiliser des mousses de flottation après hydrophobisation in situ par adsorption d'un agent tensioactif cationique (TTAB). Pour une même quantité de TTAB en solution, les mousses d'illite présentent un pouvoir moussant et une stabilité supérieurs comparés aux mousses ne contenant que du TTAB pur. L'optimum de la capacité de moussage et de la stabilité

pour des concentrations de **5, 25 et 50 g/L d'illite** se situe au-delà du début de l'adsorption du TTAB via les **chaînes hydrophobes** (étape d'adsorption III), ce qui signifie que le potentiel zêta est légèrement positif. Au contraire, à une concentration de **100 g/L d'illite** dans la suspension, l'optimum est atteint en dessous du point de neutralisation à une valeur du potentiel zêta négatif. Le rôle des particules d'argile dans la stabilisation de la mousse est donc prédominant alors que la concentration en **TTAB libre est très faible** ($\sim 10^{-5}$ M). Ces observations sont donc en accord avec les conclusions d'Horozov (Horozov 2008) qui a montré que les mousses de particules stables ne peuvent être formées qu'à une hydrophobie intermédiaire. Des mesures d'angle de contact à l'interface entre des particules d'argile traitées au TTAB, de l'eau et de l'air pourraient être une piste de recherche pour confirmer ce résultat. Nous avons par ailleurs vu que la **taille des bulles** dans la mousse se **stabilisait** et devenait **homogène** au-delà du ratio TTAB/illite correspondant à l'optimum de moussabilité et stabilité.

Quatre concentrations d'illites différentes (5, 25, 50 et 100 g/L) ont été étudiées et il a été montré que pour des concentrations de 25 à 100 g/L, les **probabilités de collision particules/bulles** et de **capture** des particules par les bulles augmentent et rendent possible la formation de mousse stable pour des ratios massiques TTAB/illite d'autant plus faibles que la concentration en argile en suspension augmente. Il a aussi été démontré que l'**attachement** aux bulles est le mécanisme de transport principal des particules d'argile car l'entraînement aurait provoqué une augmentation de la concentration d'argile dans la mousse lorsque l'on augmente la concentration en argile en suspension, ce qui n'est pas expérimentalement observé.

Enfin, une **sélectivité pour les fines particules** dans les mousses qui tend à s'intensifier avec la concentration en particules dans la suspension de départ a été observée. Nous verrons dans le chapitre 5 que cette sélectivité est dépendante du temps de vie de la mousse et donc liée fortement au phénomène de drainage. La série d'essais présentée dans la suite va permettre de comparer les propriétés de mousses d'illite I77 à des mousses d'argile I5 de granulométrie afin de voir si ce paramètre est influent.

c. Influence de la granulométrie de l'argile sur les propriétés des mousses

Une étude a été réalisée selon un protocole identique à partir d'argile illite de type I5 qui est constituée de particules plus fines (D50 de 2,7 μm contre 12,5 μm pour I77). Nous avons vu au chapitre 2 que l'isotherme d'adsorption de cette argile était identique à celle de l'illite I77. Nous pouvons donc comparer les performances de moussage à ratio TTAB/illite donné. La concentration d'argile est fixée à 50 g/L.

i. Moussabilité

La figure 3. 15 représente l'évolution de la moussabilité pour les différents ratios testés avec l'argile I5.

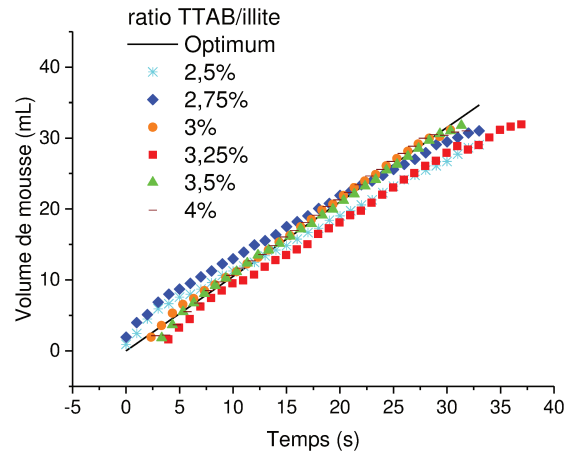
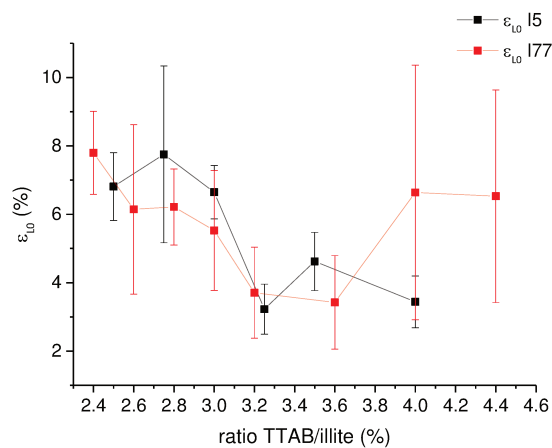


Figure 3. 15 : Evolution du volume de mousse en fonction du temps lors de l'étape de moussage pour les suspensions d'argile illite I5 à 50 g/L et différents ratios TTAB/illite - La droite noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz est capturé

On voit la droite de moussabilité optimale est dépassée dans une fourchette de ratio allant de **2,5 à 2,75%** et qu'il semble s'être produit ensuite une déstabilisation de la mousse au ratio de 3,25%. La droite de moussabilité optimale était franchie entre les ratios de **3,6 et 4,0%** pour l'argile I77. Il semble donc que la **moussabilité** soit **plus élevée** à partir d'un ratio plus faible pour I5. Le contenu en particules d'argiles aux effets stabilisants pourrait être plus élevé dans les mousses contenant de l'argile I5. Cela pourra se confirmer par des bilans massiques qui seront réalisés au chapitre 5 à grande échelle pour plus de précision.

ii. Stabilité

La figure 3. 16 présente les résultats de stabilité des mousses après modélisation par le modèle de Gorain pour l'illite I5 et I77.



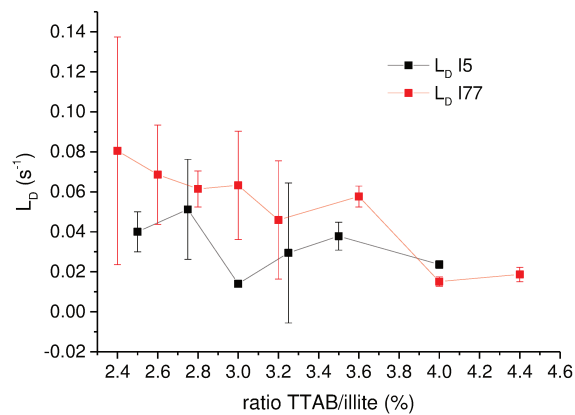


Figure 3. 16 : Evolution de la fraction liquide ϵ_{10} à $t = 0$ (début de drainage) en fonction du ratio TTAB/illite et (b) Evolution de la constante de drainage L_D en fonction du ratio TTAB/illite pour les granulométries d'argile I5 et I77 à 50 g/L

Les fractions liquides des mousses au temps de vie zéro ϵ_{10} formées à partir d'illite I5 sont très proches de celles obtenues à partir d'illite I77. Cependant, on voit que la constante de drainage L_D est inférieure sur toute la plage de ratio TTAB/illite pour l'illite I5. Cela signifie donc que les mousses d'illite I5 étaient **plus stables**.

Certaines références de la littérature montrent aussi que les mousses ont tendance à être plus **stables** lorsque la **taille des particules** diminue. On peut citer les travaux d'Aktas et al. qui indiquent que la hauteur maximale de mousse générée double quand la taille des particules est réduite de $D_{50} = 74 \mu m$ à $D_{50} = 29 \mu m$ dans la suspension initiale. (Aktas, Cilliers et al. 2008) Ce résultat est donc plutôt cohérent. Les essais sur pilote présentés au chapitre 5 permettront de faire des bilans massiques précis afin d'avoir une meilleure compréhension du contenu en eau et particules des mousses d'I5 et I77. Nous pourrions voir si la stabilité accrue est liée à la taille des particules ou au contenu plus élevé en argile de la mousse.

d. Influence du changement de contre ion pour le tensioactif (Br >> Cl)

Le contre ion brome du tensioactif TTAB est polluant. En conséquence, ce tensioactif est classé toxique et entraîne des effets néfastes à long termes pour les organismes aquatiques (phrase de risque H411) d'après les fiches de données de sécurité du fabricant Alfa Aesar. Il est aussi classé corrosif (H314). Son équivalent commercial chloré, le TTACl est lui classé uniquement comme irritant et a été étudié. On pourrait considérer que le tensioactif idéal serait TTAOH pour la toxicité, mais il n'est pas disponible commercialement. Néanmoins, il est mentionné qu'il est possible de le synthétiser à partir de TTAB par échange d'ions avec une base forte. (Hao, Liu et al. 2003) Cela n'a pas été étudié ici.

Nous avons ici réalisé des essais de moussabilité et de stabilité selon un protocole identique à celui présenté au paragraphe « Méthodes » afin de comparer ses propriétés moussantes à celles du TTAB en absence puis présence d'argile.

Le TTACI présente une pureté similaire à celle du TTAB de 98% et a été fourni par Alfa Aesar. Ces deux tensioactifs n'ayant pas la même masse molaire, les résultats sont présentés en mmol/L de tensioactif total ajouté dans la suspension.

i. Solution de tensioactif seul

Une première série d'essais a consisté à comparer les propriétés des solutions de tensioactif seul dans l'eau Milli Q et 250 mg/L de CaCl_2 .

- **Moussabilité**

L'évolution du volume de mousse en fonction du temps pendant le bullage est présentée en figure 3. 17 pour 2 concentrations en tensioactifs TTACI et TTAB libres.

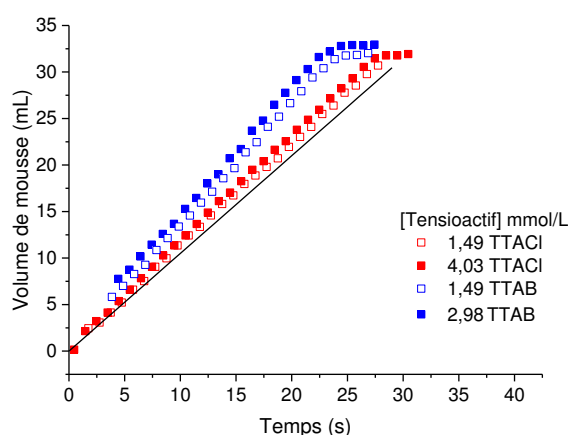


Figure 3. 17 : Evolution du volume de mousse en fonction du temps lors de l'étape de moussage pour les solutions de TTACI et de TTAB à différentes concentrations molaires dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de CaCl_2 - La droite noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz est capturé

On voit que pour une même concentration en tensioactif de 1,49 mmol/L, la moussabilité du TTAB est supérieure à celle du TTACI. On est ici dans un domaine de concentration en tensioactif se situant au-delà de la CMC qui est de $1,25 \pm 0,2$ mmol/L pour le TTAB d'après le chapitre 1 et de 1,3 mmol/L d'après la littérature pour TTACI (Huang, Maltesh et al. 1995). Il n'y a quasiment plus d'évolution de la moussabilité lorsque la concentration est portée à 2,98 mmol/L pour le TTAB et 4,03 mmol/L pour le TTACI.

La **CMC** est influencée par le degré d'interaction des contre-ions avec la micelle. Plus les contre-ions sont en interaction avec le tensioactif, plus la CMC sera faible. Généralement, plus l'ion est polarisable et chargé, plus il est en interaction avec le tensioactif. Néanmoins, son degré de liaison diminue avec le degré d'hydratation. (Bikerman 1973) Dans le cas présent, l'ion chlorure devrait être plus fortement lié à la micelle et donner une CMC plus basse car il est le plus électronégatif et son enthalpie d'hydratation est plus élevée (-363 kJ/mol contre -336 kJ/mol pour le bromure (Chieh)). Il est ici difficile de conclure sur cet aspect car les 2 ions chlorure et bromure ont des propriétés très proches et les degrés d'incertitudes sur la CMC expérimentale du TTAB est trop important. De plus, les solutions contiennent des quantités importantes de CaCl_2 qui peuvent potentiellement masquer les différences que l'on souhaite observer.

Des études plus récentes montrent un lien entre le **rayon d'hydratation** du contre ion et la **moussabilité**. Plus le rayon d'hydratation du contre ion est grand, moins la charge de tensioactif est écrantée et plus les répulsions coulombiennes entre les molécules de tensioactif sont fortes. (Pandey, Bagwe et al. 2003) L'aire par tête diminue alors ainsi que représenté en figure 3. 18.

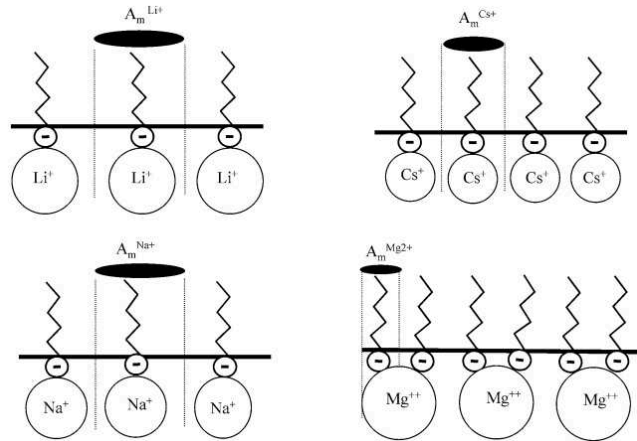


Figure 3. 18 : Effet du contre ion sur l'arrangement moléculaire du dodecyl sulfate à l'interface eau/air. L'aire par molécule est notée A_m (Pandey, Bagwe et al. 2003)

Dans cet exemple de la littérature, les moussabilités les plus importantes sont obtenues pour les ions lithium et sodium qui ont les plus aires par tête les plus élevées. En fait, la formation de la mousse est favorisée lorsque les **micelles** sont **instables** et capables de diffuser des monomères de tensioactif de façon rapide vers l'interface eau/air nouvellement créée.

Les rayons d'hydratation du chlorure et du brome sont quasiment identiques : respectivement 3,32 et 3,30 Å. (Nightingale 1959) Cette donnée n'explique donc pas la moussabilité supérieure observée pour le TTAB dans le cas de la présente étude.

- **Stabilité**

La figure 3. 19 représente l'évolution de la fraction liquide avec le temps. On note ici que les mousses formées à partir de TTACI sont plus humides que celles formées à partir de TTAB.

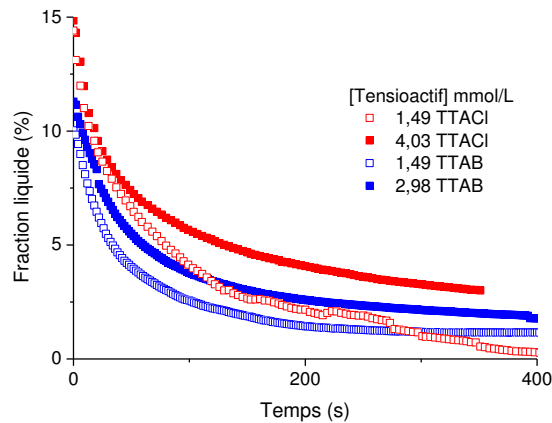


Figure 3. 19 : Evolution de la fraction liquide ϵ_l lors de l'étape de drainage pour les solutions de TTACI et de TTAB à différentes concentrations molaires dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de CaCl_2

Les constantes de drainage L_D ont été calculées et sont très similaires pour tous ces essais autour de 0,017 et 0,020 s^{-1} .

ii. Suspension d'argile à 50 g/L

Une seconde série d'essais a été réalisée en présence d'illite I77 à 50 g/L. Nous avons en parallèle effectué des mesures de potentiel zêta par électrophorèse sur les 2 suspensions d'argile et de TTACI. Le potentiel zêta est similaire à celui mesuré en présence de TTAB à la même concentration molaire. Cela signifie donc que les **propriétés d'adsorption du TTACI** sont très **proches** de celles du TTAB. On se situe ici à des concentrations molaires correspondant aux ratios massiques TTAB/illite de **3%**, en dessous du point de moussabilité et stabilité optimale et de **4%**, au-delà du point optimal.

• Moussabilité

La figure 3. 20 présente l'évolution du volume de mousse en fonction du temps en présence de TTACI ou de TTAB à une concentration de 4,46 et 5,95 mmol/L. Cette concentration correspond à la **concentration totale** de tensioactif **ajouté** dans la suspension. La concentration en tensioactif libre après adsorption serait d'environ 0,01 à 0,02 mmol/L.

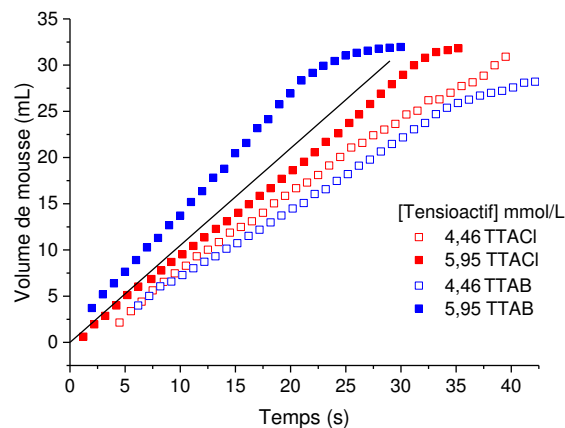


Figure 3. 20 : Evolution du volume de mousse en fonction du temps lors de l'étape de moussage pour les suspensions d'argile à 50 g/L et différentes concentrations molaires de TTACI et de TTAB dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de CaCl_2 - La droite noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz est capturé

A la concentration totale ajoutée de 4,46 mmol/L, les moussabilités des 2 tensioactifs sont très proches. Celle du TTACI est même légèrement supérieure à celle du TTAB. Au contraire, à 5,95 mmol/L, les moussabilités diffèrent. La moussabilité en présence de TTAB est élevée et dépasse la droite de moussabilité optimale alors que le TTACI reste en dessous.

• Stabilité

On retrouve une disposition relative similaire en figure 3. 21 pour l'évolution de la fraction liquide en fonction du temps. La mousse d'argile au TTAB à 5,95 mmol/L est la plus humide et la plus stable avec un L_D de 0,015 s^{-1} . La mousse d'argile au TTACI à 5,95 mmol/L draine plus vite avec un L_D de 0,043 s^{-1} .

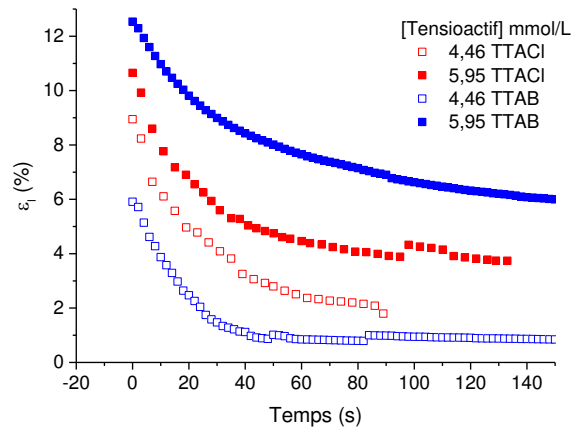


Figure 3. 21 : Evolution de la fraction liquide ϵ_l lors de l'étape de drainage pour les suspensions d'argile à 50 g/L et différentes concentrations molaires de TTACI et de TTAB dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de CaCl_2

iii. Conclusion

Au bilan, on peut considérer que les propriétés moussantes du TTACI sont assez **proches** de celles du TTAB, bien que légèrement inférieures. Le TTACI peut donc être envisagé comme **alternative** au TTAB. Ces essais réalisés en présence de CaCl_2 n'ont pas permis de mettre en avant les différences de moussabilité entre les 2 contre ions telles qu'elles sont décrites dans la littérature. L'analyse du potentiel zêta a permis de vérifier que les propriétés d'adsorption sur l'argile du TTACI sont bien similaires à celles du TTAB. Le TTAOH n'a pas été étudié ici mais d'après la littérature, sa CMC se situe autour de 1,8 mmol/L (Hao, Liu et al. 2003), une valeur légèrement supérieure à celle du TTAB et du TTACI ($1,25 \pm 0,20$ mmol/L et 1,3 mmol/L respectivement) mais du même ordre de grandeur. On peut donc s'attendre à un comportement proche de celui du TTAB et du TTACI.

E. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les particules d'argile illite traitées in situ par du TTAB avaient bien un **effet stabilisant** sur la mousse. Elles participent à la stabilisation des bulles lors de la formation de la mousse (temps de moussage réduit) et ont aussi un effet retardant sur le drainage. Il existe aussi des plages étroites de ratios TTAB/illite pour lesquelles il y a déstabilisation car l'hydrophobie est trop importante. Nous n'avons toutefois pas observé de blocage du drainage comme évoqué dans la littérature sur les nanoparticules. (Guillermic, Salonen et al. 2009; Guignot, Faure et al. 2010) Par ailleurs, plus les particules d'argile sont **fines** et plus la mousse est stable. Nous détaillerons ce point au chapitre 5 grâce aux bilans massiques et aux analyses granulométriques réalisées sur les mousses issues du pilote de flottation. L'optimum de la capacité de moussage et de la stabilité pour des concentrations de **5, 25 et 50 g/L d'illite** se situe au-delà du début de l'adsorption du TTAB via les **chaînes hydrophobes** (étape d'adsorption III). Au contraire, à une concentration de **100 g/L d'illite** dans la suspension, l'optimum est atteint en dessous du point de neutralisation à une valeur du potentiel zêta négatif. Le rôle des particules d'argile dans la stabilisation de la mousse est alors prédominant car la concentration en **TTAB libre est très faible** ($\sim 10^{-5}$ M). Une explication à ce phénomène serait que pour des concentrations de 5 à 100 g/L, les **probabilités de collision particules/bulles** et de **capture** des particules par les bulles augmentent et rendent possible la formation de mousse stable pour des ratios massiques TTAB/illite d'autant plus

faibles que la concentration en argile en suspension augmente car les mousses sont plus riches en argile. Les bilans massiques réalisés sur les mousses appuient cette hypothèse et montrent aussi que l'**attachement** aux bulles serait le mécanisme de transport principal des particules d'argile. L'entraînement aurait en effet provoqué une forte augmentation de la concentration d'argile dans la mousse lorsque l'on augmente la concentration en argile en suspension, ce qui n'est pas expérimentalement observé.

Enfin, les essais menés avec le TTACI, alternative plus écologique du TTAB, montrent qu'il serait possible de l'employer sans que les propriétés moussantes soient fortement impactées.

F. Annexes

Annexe 3.1: Conditions expérimentales détaillées des essais sur Foamsan

Colonne	A section carrée de côté 2,1 cm à l'intérieur
Fritté	P4 – épaisseur de 3 mm du fournisseur Robu (ref : VitraPOR Special design Filterdisc, bi-plane 8,57 171,40 ø 40,0 mm)
Experimental parameters	
Protocol	N°2 : Gas injection until target foam volume is reached
Stop with	None
Stop foaming when	No liquid remains
Stop foaming automatically when foam reach top	Yes (No if alternative protocol for foam collect by overflowing)
CSA Analysis?	No (or yes in the case of the alternative protocol for bubble size measurement)
Frequency of foam volume	1 s during and 1 s after foam generation
Coefficient black and White	75%
Calculation mode	Reference line by line
Measurement	Activate electrode 2 only
Reference electrode	Electrode 1
Display during test	Electrode 2 only
Gas	Air - Nitrogen
Film camera recording	No
Liquid calibration	
Initial volume	10 mL
Liquid volume to inject	10 mL (x3)
PROTOCOL N°2	
Foam volume	30 mL (or 60 mL for alternative protocol)
Foam volume end point	30 mL (or 60 mL for alternative protocol)

Tableau 3. 2 : Conditions expérimentales détaillées des essais sur Foamsan

Annexe 3.2: Distribution des tailles de bulles en paroi par analyse d'image sur Foamsan

Les distributions de tailles de bulles obtenues avec des suspensions d'argile I77 à 50 g/L et des ratios de TTAB/illite de 3 et 4,4% sont représentées ci-dessous. Les images ont été capturées 10 secondes après l'arrêt du bullage.

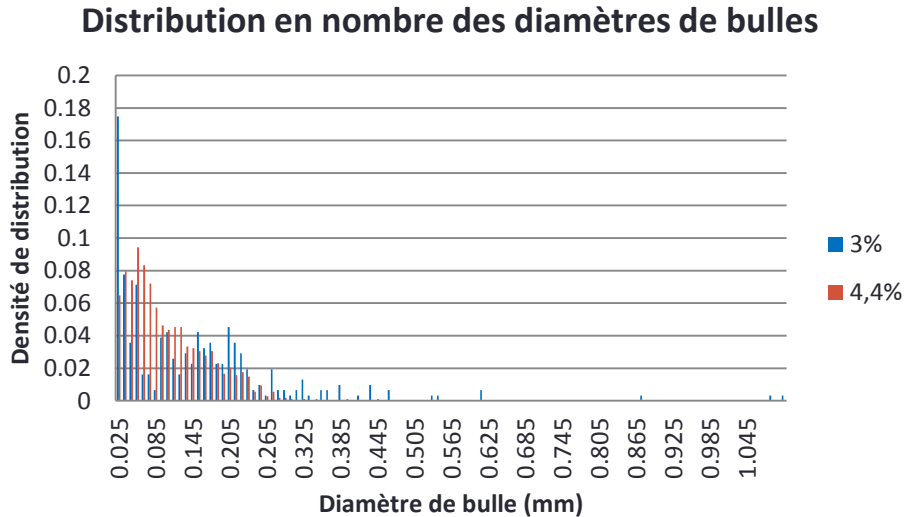


Figure 3. 22 : Distribution en nombre des tailles de bulle mesurées en paroi sur le Foamscan pour une suspension d'argile I77 à 50 g/L et des ratios de TTAB/illite de 3 et 4,4% à t= 10 s

On voit la distribution est plus élargie au ratio TTAB/illite de 3% avec la présence de bulles de grosse taille entre 0,3 et 1,1 mm.

G. Bibliographie

- Aktas, Z., J. J. Cilliers, et al. (2008). Dynamic froth stability: Particle size, airflow rate and conditioning time effects. *International Journal of Mineral Processing*, 87(1-2), 65-71.
- Bikerman, J. J. (1973). *Foams: theory and industrial applications*. New York.
- Bloom, F. and T. J. Heindel (1997). Mathematical Modelling of the Flotation Deinking Process. *Mathl. Comput. Modelling*, 25(5), 13-58.
- Cantat, I., S. Cohen-Addad, et al. (2010). *Les mousses: structure et dynamique*. Paris.
- Carey, E. and C. Stubenrauch (2009). Properties of aqueous foams stabilized by dodecyltrimethylammonium bromide. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 333(2), 619-627.
- Chieh, C. "Enthalpy of Hydration." Retrieved 19/07/2016, from <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/hydration.html>.
- Dame, C. (2006). Étude des relations entre la stabilité des mousses de décontamination nucléaire et leurs propriétés physico-chimiques. *École Doctorale « Sciences de l'environnement »*. Marseille, Paul CEZANNE. PhD.
- Durand, M. and D. Langevin (2002). Physicochemical approach to the theory of foam drainage. *European Physical Journal E*, 7(1), 35-44.
- Fameau, A.-L. and A. Salonen (2014). Effect of particles and aggregated structures on the foam stability and aging. *Comptes Rendus Physique*, 15(8-9), 748-760.
- Feitosa, K., S. Marze, et al. (2005). Electrical conductivity of dispersions: from dry foams to dilute suspensions. *J. Phys-Condens. Mat.*, 17(41), 6301-6305.
- Fuerstenau, D. W. and R. Jia (2004). The adsorption of alkylpyridinium chlorides and their effect on the interfacial behavior of quartz. *Colloid. Surface. A.*, 250(1-3), 223-231.

- Goldfarb, I. I. and K. B. Kahn (1987). *Izk. Akad. Nauk SSSR*, 2, 103.
- Gorain, B. K., M. C. Harris, et al. (1998). The effect of froth residence time on the kinetics of flotation. *Miner. Eng.*, 11(7), 627-638.
- Guignot, S. (2008). Rôle de particules colloïdales sur la stabilité de mousses de décontamination. Physique. Paris, Université de Paris Est. PhD.
- Guignot, S., S. Faure, et al. (2010). Liquid and particles retention in foamed suspensions. *Chemical Engineering Science*, 65(8), 2579-2585.
- Guillemic, R. M., A. Salonen, et al. (2009). Surfactant foams doped with laponite: unusual behaviors induced by aging and confinement. *Soft Matter*, 5(24), 4975-4982.
- Hao, J., W. Liu, et al. (2003). Vesicles from Salt-Free Cationic and Anionic Surfactant Solutions. *Langmuir*, 19, 10635-10640.
- Horozov, T. (2008). Foams and foam films stabilised by solid particles. *Curr. Opin. Colloid. In.*, 13(3), 134-140.
- Huang, L., C. Maltesh, et al. (1995). Interactions Between Pentadecylethoxylated Nonylphenol and Tetradecyltrimethylammonium Chloride Mixtures at the Alumina-Water Interface Surfactant adsorption and surface solubilization ACS.
- Koehler, S. A., S. Hilgenfeldt, et al. (2000). A Generalized View of Foam Drainage: Experiment and Theory. *Langmuir*, 16, 6327-6341.
- Lemlich, R. (1978). A theory for the limiting conductivity of polyhedral foam at low density. *Journal of Colloid and Interface Science*, 64(1), 107-110.
- Maxwell, J. C. (1892). A Treatise on electricity and magnetism. Oxford.
- McKinley, J. P. and E. A. Jenne (1991). Experimental Investigation and Review of the "Solids Concentration" Effect in Adsorption Studies. *Environ. Sci. Technol.*, 25(12), 2082-2087.
- Micheau, C. (2013). Tensioactif carboxylique polyéthoxylé pour la flottation ionique : étude fondamentale de la solution à la mousse. Sciences Chimiques. Montpellier, Université Montpellier II. PhD.
- Neethling, S. J. and J. J. Cilliers (2009). The entrainment factor in froth flotation: Model for particle size and other operating parameter effects. *Int. J. Miner. Process.*, 93(2), 141-148.
- Nightingale, E. R. (1959). Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(9), 1381-1387.
- Pandey, S., R. P. Bagwe, et al. (2003). Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267(1), 160-166.
- Rouyer, F., N. Louvet, et al. (2011). Transport of coarse particles in liquid foams: coupling of confinement and buoyancy effects. *Soft Matter*, 7(10), 4812.
- Salager, J.-L. and L. Choplin (2008). Mousses: Formation, formulation et propriétés.
- Thiry, M. "Résistivité électrique des sols." Retrieved 11/07/2016, from http://members.geosciences.ensmp.fr/medard/pol_Mortagne_geophy/Mort_M02.htm.
- Verbist, G., D. Weaire, et al. (1996). The foam drainage equation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 8(21), 3715-3731.
- Wang, L., Y. Peng, et al. (2015). A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. *Miner. Eng.*, 70, 77-91.

Chapitre 4 :

Mise en équation des principaux phénomènes de transport par un modèle à 2 zones - Développement d'une colonne de flottation en continu

Ainsi qu'évoqué au chapitre 1, la modélisation du procédé de flottation est complexe et fait appel à plusieurs disciplines scientifiques. Les 3 approches les plus courantes de modélisation sont ici présentées et le modèle semi-empirique à 2 zones choisi pour l'étude est détaillé. Il permet de dissocier les contributions des phénomènes de transport tels que la flottation vraie, l'entraînement et le drainage et sera employé dans le chapitre suivant pour l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux. Un pilote de flottation en colonne et fonctionnant en continu grâce à un système automatique de régulation du niveau a été développé dans le cadre de l'étude. Son instrumentation permet de mesurer la taille des bulles et le taux de vide de la suspension aérée. Ce chapitre introduit et décrit de façon détaillée le pilote et donne les arguments qui ont guidés les choix techniques tels que le type d'injecteur, les pompes ou le système d'agitation. Nous verrons que la nature des suspensions a beaucoup influé sur ces choix. Le principe des instruments de mesure du taux de vide et de taille de bulles ainsi que les équations principales utilisées pour le traitement des résultats sont donnés.

Contenu

A.	Introduction.....	145
B.	Les équations de transport en flottation	147
a.	Etat de l'art des modèles existants	147
i.	Les modèles physiques et mathématiques	147
ii.	Les modèles semi-empiriques.....	150
iii.	Les modèles CFD.....	152
b.	Modèle à 2 zones	152
i.	Flottation et entraînement.....	153
ii.	Drainage	153
iii.	Equation bilan globale.....	154
c.	Estimation du facteur d'entraînement Φ à partir de la littérature et des données expérimentales.....	155
C.	Présentation du pilote et schéma procédé	156
a.	Schéma procédé global du pilote.....	157

i.	Bullage	157
ii.	Alimentation.....	161
iii.	Evacuation des rejets	162
iv.	Collecte des mousses	163
v.	Interface de contrôle commande.....	163
b.	Régulation du niveau.....	164
i.	Principe.....	164
ii.	Régulation par PID.....	166
c.	Mesure du taux de vide.....	167
i.	Principe.....	167
ii.	Estimation de la précision de la mesure de taux de vide et choix de la distance entre les piquages	168
d.	Mesure de taille de bulles	170
i.	Les technologies existantes.....	170
ii.	Description du système utilisé sur le pilote	170
iii.	Traitement des images par LabVIEW	171
e.	Conclusion	172
D.	Protocole des essais de flottation	173
a.	Préparation des suspensions et mise en route de l'essai	173
b.	Caractérisations effectuées.....	174
i.	Bilan matière sur les mousses et la fraction non-flottée	174
ii.	Analyse granulométrique des mousses et de la suspension de départ.....	175
i.	Taux de vide / niveau	175
ii.	Taille de bulles.....	175
E.	Conclusion	175
F.	Annexes	176
	Annexe 4.1 : Schéma procédé complet du pilote de flottation	176
	Annexe 4.2: Schéma de principe du piège de protection du débitmètre volumique.....	178
	Annexe 4.3 : Calibration de la pompe de recirculation.....	178
	Annexe 4.4: Protocole de mesure de tomographie par résistance électrique	179
	Annexe 4.5: Calibration de la pompe d'alimentation	179
	Annexe 4.6: Valeurs de fonction de classification extraites de la littérature (Zheng et al., 2005) et exemple d'application numérique	180
G.	Bibliographie.....	181

A. Introduction

Un nouveau pilote de flottation en colonne a été développé dans le cadre de cette étude afin de permettre la réalisation d'essais en continu selon une configuration proche de celle d'un pilote industriel en vue du futur dimensionnement d'une unité à grande échelle. Les petites dimensions de cette colonne et les volumes raisonnables de suspension engagés (30 L pour 1 h) ont rendu possible la multiplication des essais comme à l'échelle du laboratoire. Différents paramètres expérimentaux sont donc étudiés (débit d'air, ratio TTAB/illite concentration et granulométrie de l'illite) et les résultats sont exposés au prochain chapitre. Deux pilotes « jumeaux » ont été développés en parallèle pendant la thèse à Grenoble et à Marcoule. Nous détaillerons dans la suite les détails qui les différencient.

La colonne a été réalisée par le laboratoire LGP2 de Grenoble et dispose de technologies précédemment éprouvées sur des pilotes conçus dans le passé par cette équipe tel que le système de collecte et d'analyse de taille de bulles par capillaire déjà présent sur une colonne de 20 cm développée récemment. (Allix, Zeno et al. 2011) Nous verrons que ce système s'inspire de dispositifs existants de la littérature. (Smith and Warren 1989; Farrokhpay, Ndlovu et al. 2016) Le corps de la colonne a été réalisé dans atelier du LGP2 et nous avons donc pu disposer d'une grande liberté sur le choix de la taille de la colonne, du positionnement des alimentations, des casses vortex et des capteurs de pression. Les pompes, les plages de fonctionnement des capteurs de pression ainsi que le système d'agitation du bac d'alimentation ont dû être dimensionnés. La contrainte liée à la nature des suspensions a été déterminante pour le choix de la pompe de recirculation et du système d'injection d'air.

La nécessité de la conception d'un nouveau pilote s'est imposée car les dispositifs commerciaux de flottation à une échelle similaire sont onéreux et souvent non instrumentés. Le fournisseur canadien Eriez proposait par exemple pour un prix équivalent une colonne dotée seulement du système de régulation de niveau automatique. Dans la littérature, les essais de flottation sont généralement réalisés sur des dispositifs de type tank agités mécaniquement ou de type colonne avec agitation et bullage pneumatiques.

Dans le cas des **tanks**, on trouve des études à l'échelle laboratoire telle que celle de l'équipe de Vera *et al.* (Vera, Mathe et al. 2002) ou de Abouzeid *et al.* (Laskowski, Cho et al. 2003) basées sur des bilans matière uniquement. Les pilotes ont alors des volumes allant de 3,5 L à 0,5 L respectivement. A l'échelle procédé, Seaman *et al.* ont réalisé des travaux sur des pilotes industriels portables de 3 m³ équipés d'un système permettant de collecter des bulles et de mesurer leur charge en particules au niveau de l'interface mousse/suspension aérée. (Seaman, Manlapig et al. 2006) Gorain *et al.* emploient quant à eux une cellule de 2,8 m³ disposant d'un système de mesure de taille de bulle par capillaire (Gorain, Franzidis et al. 1995), de taux de vide par un système de piston (Anderson, Rasor et al. 1999) et de vitesse superficielle du gaz par un système de tube rempli d'eau se remplissant avec l'air de la colonne (Inoue 2012).

Les études sur **colonne** à l'échelle laboratoire sont généralement réalisées sur de petites colonnes en verre fonctionnant en mode batch. En 1968, Crandall *et al.* ont travaillé sur une colonne en verre de diamètre de 10 cm avec un système de bullage à travers un disque poreux mais sans

instrumentation. (Crandall and Grieves 1968) Les travaux de Dobby *et al.* décrivent une colonne de verre de diamètre de 3,8 cm équipée d'un système de mesure de taille de bulles par photographie qui ne fonctionne qu'en l'absence de particules et pour des taux de vides faibles et d'un système de mesure du taux de vide par pression différentielle. (Dobby, Yianatos et al. 1988) A l'échelle plus proche du pilote et en mode continu, on trouve les travaux de Rahman *et al.* qui ont développé un système original de collecte des particules drainées par la mousse en dessous de l'interface adapté sur une colonne de 15 cm de diamètre. (Yuki, Sekiya et al. 2014) et les travaux d'Allix *et al.* avec une colonne instrumentée d'un système de mesure de taille de bulle par capillaire comme évoqué, de systèmes de mesure de taux de vide par pression différentielle et aussi d'un système d'analyse de l'indice de floculation de l'alimentation par analyse d'image. (Allix, Zeno et al. 2011)

La colonne développée pour cette étude se situe donc entre les catégories laboratoire et pilote de par son faible diamètre (8 cm), son instrumentation et la possibilité de travailler en continu qui est rarement disponible sur les maquettes de cette dimension. Son développement, sa mise en route et son exploitation est l'aboutissement d'une collaboration avec le LGP2 ainsi que représenté dans le tableau 4. 1.

Année	Apport du LGP2	Apport du doctorant LPSD	
		EXPERIMENTAL	MODELISATION
2013	<ul style="list-style-type: none"> Conception du pilote 		
2014	<ul style="list-style-type: none"> Assemblage du pilote et tests préliminaires Mise en équations et réalisation du système de contrôle commande sur LabVIEW 		
2015	<ul style="list-style-type: none"> Ajustements et corrections du contrôle commande suite aux essais 	<ul style="list-style-type: none"> Tests de répétabilité et optimisation du pilote 	
2016	<ul style="list-style-type: none"> Conception, montage et ajustements du système de mesure de taille de bulles 	<ul style="list-style-type: none"> Développement du protocole d'essai Essais sur le système argile et TTAB 	<ul style="list-style-type: none"> Calcul des coefficients de transport par le modèle à 2 zones Dimensionnement d'une colonne industrielle

Tableau 4. 1 : Bilan des contributions du LGP2 et du doctorant pour le développement du pilote de flottation

Nous allons dans un premier temps présenter le **modèle macroscopique** à 2-zones (suspension aérée / mousse) précédemment évoqué dans le chapitre 1 pour le cas d'une cellule de flottation en continu à l'équilibre. Il sera utilisé dans le chapitre 5 pour l'analyse des résultats expérimentaux. Le **pilote de flottation** sera ensuite décrit de façon détaillée et nous expliquerons la

démarche de choix des principaux composants ainsi que le principe de fonctionnement de l'instrumentation. Les caractérisations prouvant le bon fonctionnement du pilote dans les plages de paramètres étudiés (débit d'air, débit d'alimentation...) seront aussi détaillées.

B. Les équations de transport en flottation

Comme évoqué au chapitre 1, la modélisation du procédé de flottation est très complexe car elle fait intervenir à la fois de la physicochimie avec les propriétés de surface des particules, de la physique avec les étapes de l'attachement bulle/particule et de la mécanique des fluides pour l'étude des écoulements à bulles. La mousse a elle aussi un impact important sur le rendement du procédé en raison du phénomène de drainage.

Nous allons voir que trois approches différentes sont présentées dans la littérature pour aborder la modélisation de la flottation. Le modèle employé pour l'interprétation des données de la présente étude sera ensuite présenté.

a. Etat de l'art des modèles existants

i. Les modèles physiques et mathématiques

Les modèles physiques et mathématiques sont basés sur l'étude des microphénomènes de collision, attachement/détachement et entraînement et peuvent donc prendre en compte des paramètres tels que la taille des particules, l'angle de contact, la densité des particules ou la viscosité du milieu μ .

- **Zone de suspension aérée (flottation vraie)**

Le modèle de Bloom et Heindel présenté au chapitre 1 fait partie de cette famille de modèles. (Bloom and Heindel 1997) Une **probabilité** d'occurrence de chaque microphénomène est calculée pour obtenir une efficacité de capture des bulles au niveau de la **suspension aérée**. L'entraînement n'est cependant pas considéré. Le modèle de Mao *et al.* permet quant à lui de calculer la constante de flottation théorique k en fonction de paramètres physicochimiques tels que l'angle de contact θ ou la tension interfaciale γ notamment. L'expression suivante est obtenue (Mao and Yoon 1997):

$$k = \frac{1}{4} S_b \left[\frac{3}{2} + \frac{4Re^{0,72}}{15} \right] \left(\frac{d_p}{d_B} \right)^2 e^{-\frac{E_1}{E_k}} \times \left\{ 1 - e^{-\frac{\gamma \pi d_p^2 (1 - \cos \theta)^2 + E_1}{4E_k'}} \right\} \quad (\text{Equation 4. 1})$$

Avec S_b , l'aire superficielle interfaciale des bulles (s^{-1}) définie comme :

$$S_b = \frac{\text{Vitesse surfacique des bulles } \left(\frac{m^2}{s} \right)}{\text{Section de la colonne } (m^2)} \quad (\text{Equation 4. 2})$$

Re est le nombre de Reynolds, d_p et d_B le diamètre des particules et des bulles respectivement, E_1 est la barrière d'énergie pour l'adhésion d'une particule sur la bulle et E_k , l'énergie cinétique de collision.

- **Modélisation de l'entraînement**

Il est établi dans la littérature que l'entraînement est influencé principalement par les facteurs suivants : (Wang, Peng et al. 2015)

- La **fraction liquide** de la mousse, représentée aussi sous forme de **rendement ou débit volumique d'eau** : Plus le contenu en eau est élevé, plus l'entraînement est fort
- La **fraction massique de particules** en suspension : Lorsqu'elle est élevée, l'entraînement est plus marqué.
- La **taille et la densité des particules** : Les fines particules sont plus favorablement entraînées que les grosses car elles sont bien dispersées dans la suspension qui entoure les bulles. On trouve aussi un effet de classification dans la colonne des grosses particules vers le bas de colonne par sédimentation. Les fines sont donc plus présentes en haut de colonne où elles peuvent être entraînées. (Zheng, Franzidis et al. 2005) Les particules les moins denses sont les plus favorablement entraînées car elles restent plus facilement piégées dans les tourbillons générés dans le sillage des bulles.

La littérature reporte aussi que le **débit de gaz** favorise l'entraînement. On peut cependant réduire son effet en laissant la mousse drainer sur des **hauteurs** plus élevées.

Neethling et Cilliers ont développé un modèle physique permettant de calculer le degré d'entraînement noté **Ent** et défini de la façon suivante (Neethling and Cilliers 2009):

$$Ent = \frac{\dot{m}_{ent\ mousse} Q_{alim}}{\dot{m}_{alim} Q_{mousse}} \approx \frac{c_{ent\ mousse}}{c_{alim}} \quad (\text{Equation 4. 3})$$

Avec \dot{m}_{alim} le débit massique de particules dans le flux d'alimentation et $\dot{m}_{ent\ mousse}$ le débit massique de particules entraînées dans la mousse. c_{alim} et $c_{ent\ mousse}$ sont les concentrations en particules dans l'alimentation et en particules entraînées dans la mousse. Q_{alim} et Q_{mousse} sont les débits volumiques d'eau en alimentation et dans la mousse. L'approximation d'**Ent** en fonction des concentrations c_{alim} et $c_{ent\ mousse}$ est valable dans l'hypothèse que le rapport des débits volumiques d'eau à l'alimentation et dans la mousse est proche de celui des rapports de débits volumiques de suspension en alimentation et dans la mousse.

Le degré d'entraînement **Ent** représente l'entraînement de façon globale dans la **suspension aérée** ainsi que dans la **mousse**. Le calcul est basé sur un modèle unidimensionnel caractérisé donc par une projection des variations de vitesse et de concentration sur un axe vertical. (Weaire and Hutzler 1999) Les propriétés du fluide et les vitesses de sédimentation sont considérées comme étant constantes même si ces hypothèses ne sont pas toujours valides en flottation. L'apport de ce modèle est qu'il permet de prendre en compte la **taille des bulles** dans la mousse qui était considérée constante dans les modèles précédents. (Stevenson, Ata et al. 2007) Ce paramètre influe sur la fraction liquide de la mousse et sur la dépendance du degré d'entraînement **Ent** à la taille des particules. La résolution analytique de la version simplifiée du modèle donne les expressions suivantes pour le degré d'entraînement **Ent** en fonction de R_{air} , le rendement en air défini comme la fraction d'air injecté qui quitte la cellule à l'état de mousse.

$$\text{Si } R_{air} < 0,5 : Ent \approx \exp\left(-\frac{v_{sed}^{1,5} h}{E_P \sqrt{J_g R_{air} (1-R_{air})}}\right) \quad (\text{Equation 4. 4})$$

$$\text{Et } R_{\text{air}} \geq 0,5 : Ent \approx \exp\left(-\frac{2v_{sed}^{1,5}h}{E_p\sqrt{J_g}}\right) \text{ (Equation 4. 5)}$$

Avec h la hauteur de mousse, v_{sed} la vitesse de sédimentation des particules qui se calcule de la façon suivante d'après la loi de Stokes :

$$v_{sed} = \frac{1}{3} \frac{g(\rho_s - \rho_l)d_p^2}{18\mu} \text{ (Equation 4. 6)}$$

E_p se définit comme le coefficient de dispersion axiale des particules égal à :

$$E_p = \frac{v_{l-rel}^{1,5}}{\sqrt{\frac{\rho g}{3C_{PB}\mu}(\sqrt{3}-\frac{\pi}{2})Pe}} \text{ (Equation 4. 7)}$$

Avec v_{l-rel} la vitesse relative du gaz par rapport au liquide, C_{PB} , le coefficient de trainée des particules dû aux frottements sur les bords de Plateau (50 si interfaces immobiles (Weaire and Hutzler 1999), 10-50 dans des systèmes expérimentaux à 2 phases (Saint-Jalmes, Zhang et al. 2004)). Pe est le nombre de Peclet fixé à 0,15.

Ce modèle a été appliqué au cas des argiles. Les paramètres d'entrée pour le calcul sont présentés dans le tableau 4. 2 et les résultats en figure 4. 1 :

Données d'entrée		
Propriétés de la mousse:		
ρ_l	1000	kg/m ³
μ	0,001	Pa.s
C_{pb} Coefficient de trainée des bords de Plateau	50	
Propriétés du solide:		
ρ_s	2800	kg/m ³
Pe (Peclet)	0,15	
d	15	µm
Propriétés du système:		
J_g	0,33	cm/s
α rendement air	1	
h	20	cm

Tableau 4. 2 : Données d'entrée pour le calcul du degré d'entraînement Ent par le modèle de Neethling et Cilliers

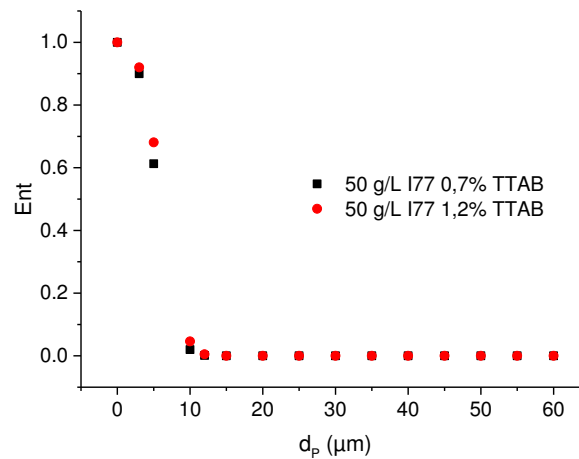


Figure 4. 1 : Application du modèle de Neethling et Cilliers sur le cas de l'argile I77 à 50 g/L pour deux ratios TTAB/illite

Ce modèle traduit la forte dépendance de l'entraînement à la taille des particules. Les fines particules de taille inférieure à 10 μm sont fortement entraînées.

Les modèles physiques et mathématiques permettent une mise en équation et une **compréhension fine** des phénomènes de transport du procédé de flottation. Ils sont cependant uniquement valables sous certaines **hypothèses** et cela explique une plus forte abondance d'études sur des modèles semi-empiriques dans la littérature.

ii. Les modèles semi-empiriques

- **La division en zones du système**

Les modèles semi-empiriques les plus courants sont basés sur des bilans matière. Le système est divisé en plusieurs zones allant de 1 à 3 généralement. La première zone est généralement la **suspension aérée** et la seconde, la **mousse**. (Flint 1974; Vera, Mathe et al. 2002; Beneventi, Rousset et al. 2006) Certains auteurs considèrent aussi l'**interface** suspension aérée / mousse comme une zone à part entière. (Seaman, Manlapig et al. 2006) Il est possible aussi de scinder la mousse ou la suspension aérée en plusieurs zones. (Harris 1978; Savassi 2005)

Le procédé de flottation est généralement considéré comme un procédé du premier ordre et la constante globale de flottation k_G est définie de la façon suivante :

$$\frac{dc_p}{dt} = -k_G c_p \quad (\text{Equation 4. 8})$$

Avec c_p la concentration en particules d'intérêt.

Cette équation traduit la performance globale du système mais le problème consiste ensuite à relier la constante k_G aux paramètres procédé qui régissent les phénomènes de transport dans la colonne. Le découpage en zones permet de faire apparaître les contributions des phénomènes de transport de **flottation vraie**, **drainage** et **entraînement**.

Plusieurs auteurs relient k_G à k_C , la constante de collecte (dans la zone de suspension aérée) et R_f , le rendement de la mousse par l'équation suivante (Vera, Franzidis et al. 1999; Alexander, Franzidis et al. 2003) :

$$k_G = k_C \times R_f \text{ (Equation 4. 9)}$$

R_f se définit comme le rapport de la masse de particules récupérées dans la mousse par flottation vraie sur la masse de particules attachées aux bulles au niveau de l'interface suspension aérée/mousse. La détermination de k_C est réalisée expérimentalement par des bilans matières sur les mousses collectées à différentes hauteurs ainsi que présenté en figure 4. 2.

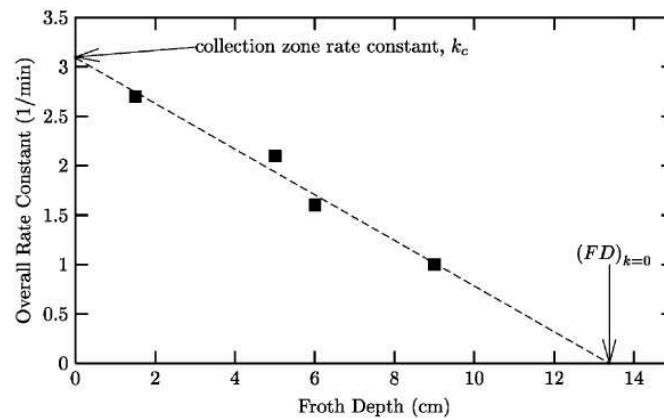


Figure 4. 2 : Technique expérimentale de détermination de k_C par changement de hauteur de mousse (Vera, Franzidis et al. 1999)

Ce modèle est valable uniquement dans le cas idéal d'un rendement de collecte maximal de 100%.

- **Modélisation de l'entraînement**

De nombreuses études traitent de la détermination du facteur ou du degré d'**entraînement** ainsi que détaillé dans la *review* récente de Wang *et al.* (Wang, Peng et al. 2015)

Par exemple, Savassi *et al.* proposent la corrélation suivante pour estimer le degré d'entraînement *Ent* (Savassi, Alexander et al. 1998):

$$Ent = \frac{2}{e^{2,292(\frac{d_P}{\omega})^{adj}} + e^{-2,292(\frac{d_P}{\omega})^{adj}}} \text{ (Equation 4. 10)}$$

Avec $adj = 1 - \frac{\ln(\frac{1}{\delta_s})}{\frac{d_P}{\omega}}$

ω est le paramètre d'entraînement qui correspond à la taille de particule pour laquelle le degré d'entraînement *Ent* est de 20%. δ_s est le paramètre de drainage qui est proportionnel à l'intensité du drainage des grosses particules. Le degré d'entraînement *Ent* est donc de nature similaire à celui calculé par Neethling et Cilliers (Neethling and Cilliers 2009) et traduit l'entraînement dans la mousse et la suspension. La validité de cette corrélation est confirmée par des essais de flottation en présence d'un minerai de gangue hydrophile et donc seulement transporté par entraînement. (Zheng, Johnson et al. 2006)

On trouve aussi plus récemment les travaux de Yianatos et Contreras qui aboutissent à l'expression suivante pour EF , le facteur d'entraînement relatif à la gangue et à l'eau : (Yianatos and Contreras 2010)

$$EF = e^{-0,693\left(\frac{d_p}{\Delta}\right)^\varphi} \text{ (Equation 4. 11)}$$

Avec Δ qui correspond à la taille de particule moyenne lorsque EF est égal à 0,5 et φ , le paramètre de drainage qui dépend des caractéristiques du minerai et des conditions opératoires de la cellule de flottation. Il s'agit donc ici aussi d'un facteur traduisant l'entraînement global sur le système.

Le modèle de flottation utilisé pour la présente étude sur l'argile fera partie de la famille des modèles **semi-empiriques**. Il sera constitué de **2 zones** et nous verrons dans la suite que des données de la littérature de mesure d'entraînement dans la **suspension aérée** uniquement seront utilisées pour calculer le coefficient d'**entraînement**.

iii. Les modèles CFD

Plus récemment, plusieurs équipes ont travaillé sur des modèles par CFD (Computational Fluid Dynamics). Cet outil informatique permet de modéliser les mouvements des fluides, les propriétés des écoulements (débit, températures) et les interactions du fluide avec l'environnement (échange thermique...).

Les travaux de Mac Clure *et al.* décrivent le cas de colonnes à bulles qui ne contiennent pas de particules mais du tensioactif en solution. En effectuant une correction sur le coefficient de traînée des bulles contaminées par du tensioactif, une bonne corrélation est trouvée entre ce modèle et les mesures expérimentales de taux de vide. L'équipe de Koh s'est intéressée à la modélisation des collisions bulles/particules (Koh, Manickam et al. 2000) et de l'attachement (Koh and Schwarz 2006). Ces simulations permettent notamment de déterminer quelles sont les zones de la cellule de flottation dans lesquels les collisions se produisent. Il est possible aussi d'obtenir des résultats satisfaisants sur la modélisation de la constante de flottation k . (Karimi, Akdogan et al. 2014) Par ailleurs, la CFD peut être utilisée pour l'étude du drainage des mousses de flottation (Brito-Parada, Neethling et al. 2012) et de l'effet des particules en suspension sur la coalescence. (Sarhan, Naser et al. 2016)

Cette approche n'a cependant pas été retenue pour cette étude qui a comme objectif principal la validation expérimentale de l'utilisation du procédé de flottation pour l'élimination de particules fines d'argile.

b. Modèle à 2 zones

Le modèle à 2 zones développé pour cette étude prend en compte les 3 phénomènes de transport se produisant dans les zones de suspension aérée et de mousse : la **flottation vraie**, l'**entraînement** et le **drainage**. Les microphénomènes tels que la collision, la capture, l'attachement (Bloom and Heindel 1997) ou la géométrie des bords de Plateau (Haffner, Khidas et al. 2015) ne sont pas considérés pour simplifier l'approche mathématique.

La colonne est modélisée comme un réacteur parfaitement agité de volume V et contenant une concentration c en particules qui est stable au cours du temps comme présenté en figure 4. 3.

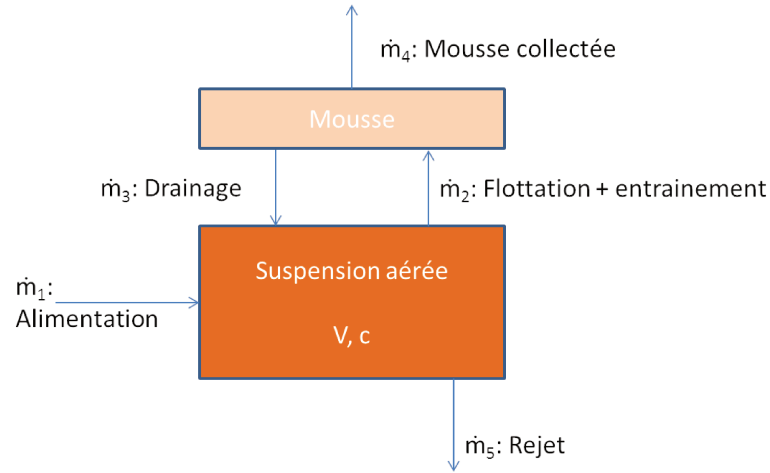


Figure 4. 3 : Représentation schématique des débits massiques en jeu dans le modèle de flottation à 2 zones

La cellule de flottation est alimentée en continu au débit massique \dot{m}_1 d'argile (g min^{-1}). La mousse et les rejets sont respectivement collectés à des débits massiques notés \dot{m}_4 et \dot{m}_5 . Les différents débits massiques s'écrivent :

$$\dot{m}_n = Q_n \cdot c_n \quad (\text{Equation 4. 12})$$

Avec Q_n le débit volumique de suspension (L min^{-1}) et c_n la concentration en particules dans la suspension (g L^{-1}).

i. Flottation et entrainement

Les phénomènes de flottation et d'entraînement sont tous les deux impliqués dans le transport des particules de la suspension aérée vers la mousse. Les particules transportées par flottation sont attachées à la surface des bulles en formant une interface triple (eau/air/solide). (Binks and Horozov 2006)

Ces 2 phénomènes sont décrits par l'équation du premier ordre suivante:

$$\dot{m}_2 = \frac{d(c \cdot V)}{dt} = Q_2 \cdot c_2 = (k \cdot V + \Phi \cdot Q_2) \cdot c \quad (\text{Equation 4. 13})$$

avec k la constant de flottation (min^{-1}) et Φ le ratio de concentration lié à l'entraînement. Il se définit comme étant égal à c_f/c avec c_f la concentration en particules dans le sillage des bulles. (Johnson 1972) Sous l'hypothèse de la contribution négligeable de la phase liquide au volume de mousse, on écrit que $Q_2 = Q_g \cdot \varepsilon_{10}$ avec Q_g le debit de gaz (L min^{-1}) et ε_{10} la fraction volumique d'eau dans la mousse à l'interface mousse/suspension aérée. A l'équilibre, l'équation 11 donne l'expression suivante:

$$\dot{m}_2 = (k \cdot V + \Phi \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{10}) c \quad (\text{Equation 4. 14})$$

ii. Drainage

Le débit massique de drainage peut s'exprimer de la façon suivante:

$$\dot{m}_3 = Q_3 \cdot c_3 = \delta \cdot c_2 \cdot Q_3 \quad (\text{Equation 4. 15})$$

où $\delta = c_3/c_2$ est appelé le coefficient de drainage. Ainsi, le débit massique \dot{m}_4 de mousse collectée peut s'écrire:

$$\dot{m}_4 = Q_4 \cdot c_4 = (Q_g \cdot \varepsilon_{lt}) \cdot c_4 \quad (\text{Equation 4. 16})$$

en considérant que $Q_4 = Q_g \cdot \varepsilon_{lt}$ avec ε_{lt} la fraction volumique d'eau dans la mousse à la hauteur de h cm et au temps de vie t .

Le modèle empirique développé par Gorain *et al.* (Gorain, Harris et al. 1998) montre que la fraction volumique d'eau dans la mousse ε_{lt} décroît exponentiellement avec le temps de vie de la mousse t :

$$\varepsilon_{lt} = \varepsilon_{l0} \cdot \exp(-L_d \cdot t) + E \quad (\text{Equation 4. 17})$$

avec L_d la constante de drainage de la mousse (min^{-1}) formée pour une formulation donnée de la suspension aérée et à des paramètres procédé fixes. E est une constante qui représente la fraction volumique d'eau résiduelle dans la mousse aux temps de vie longs. Le temps de vie t est calculé en divisant la hauteur de mousse par la vitesse superficielle de l'air J_g .

Ainsi:

$$\dot{m}_4 = [Q_g \cdot (\varepsilon_{w0} \cdot \exp(-L_d \cdot t) + E)] \cdot c_4 \quad (\text{Equation 4. 18})$$

Et en conséquence:

$$Q_3 = Q_2 - Q_4 = Q_g \cdot \varepsilon_{w0} - Q_g \cdot (\varepsilon_{w0} \cdot \exp(-L_d \cdot t) + E) = Q_g \cdot \varepsilon_0 (1 - \exp(-L_d \cdot t) - E/\varepsilon_{w0})$$

(Equation 4. 19)

$$\text{Et } \dot{m}_3 = \delta \cdot c_2 \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{w0} (1 - \exp(-L_d \cdot t) - E/\varepsilon_{w0}) = \delta \cdot \left(\frac{c \cdot k \cdot V}{Q_g \cdot \varepsilon_{w0}} + \Phi \cdot c \right) \cdot Q_g \cdot \varepsilon_0 (1 - \exp(-L_d \cdot t) - E/\varepsilon_{w0})$$

(Equation 4. 20)

iii. Equation bilan globale

L'équation bilan globale est égale à zéro car le système a atteint son équilibre :

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_3 - (\dot{m}_2 + \dot{m}_5) = V \cdot \frac{dc}{dt} = 0$$

$$Q_1 \cdot c_1 + \delta \cdot \left(\frac{c \cdot k \cdot V}{Q_g \cdot \varepsilon_{l0}} + \Phi \cdot c \right) \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{l0} (1 - \exp(-L_d \cdot t) - E/\varepsilon_{l0}) - [(k \cdot V + \Phi \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{l0}) c + (Q_1 - Q_g \cdot (\varepsilon_{l0} \cdot \exp(-L_d \cdot t) + E)) \cdot c] = 0$$

(Equation 4. 21)

La constante de flottation k et le coefficient de drainage des particules δ sont déterminés en résolvant l'équation 4.30 pour 4 et jusqu'à 8 hauteurs de mousses différentes. L'objectif est de minimiser la différence entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des débits massiques d'argile dans la mousse \dot{m}_4 . Dans le but de limiter le nombre de degrés de liberté et d'obtenir des solutions fiables au système d'équations, Φ , le ratio de concentration lié à l'entraînement a été estimé en utilisant des données de la littérature. (Zheng, Franzidis et al. 2005)

c. Estimation du facteur d'entraînement Φ à partir de la littérature et des données expérimentales

L'entraînement est décrit par Zheng *et al.* en 2006 comme un phénomène en 2 étapes qui a lieu dans un premier temps dans la partie supérieure de la suspension aérée où les particules sont entraînées dans le sillage des bulles. (Zheng, Johnson et al. 2006) Ils définissent une fonction de classification notée CF_i , avec i désignant une classe granulométrique de particules, qui décrit l'entraînement dans cette région.

$$CF_i = c_i^p / c_i^t \text{ (Equation 4. 22)}$$

Avec c_i^p la concentration massique en particules de la classe i dans le sillage des bulles et la suspension aérée environnante et c_i^t la concentration massique en particules de la classe i dans la suspension environnante seulement. La concentration c_i^p est mesurée par une technique d'échantillonnage spécifique en dessous de l'interface suspension aérée/mousse schématisée en figure 4. 4.

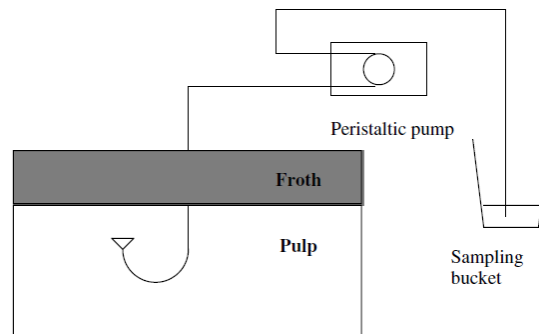


Figure 4. 4 : Méthode d'échantillonnage de la suspension aérée en dessous de l'interface suspension aérée / mousse (Zheng, Franzidis et al. 2005)

Nous avons vu précédemment que la fonction de classification notée Ent prenait en compte l'influence de la mousse sur l'entraînement. (Zheng, Johnson et al. 2006). La fonction CF_i est donc la mieux adaptée pour ce modèle.

En effet, dans le cas du modèle à 2 zones, Φ , le ratio de concentration dû à l'entraînement est défini à l'interface entre la pulpe aérée et la mousse. Il ne prend donc pas en compte l'entraînement dans la mousse mais rend compte néanmoins de l'effet du passage de l'interface suspension aérée/mousse. La correction suivante a dû lui être appliquée car une importante perte d'eau se produit lorsque les bulles atteignent l'interface et l'entraînement est lié de façon linéaire au rendement en eau pour les fines particules. (Wang, Peng et al. 2015)

Le volume d'eau dans le sillage des bulles d'air $V_{sillage}$ a été calculé à partir de la corrélation empirique suivante. (George, Nguyen et al. 2004)

$$V_{sillage} = V_{bulle}(0,045 \cdot Re_B^{0,649} - 0,314) \text{ si } 20 \leq Re_B \leq 400 \text{ (Equation 4. 23)}$$

Avec V_{bulle} le volume de la bulle et Re_B le nombre de Reynolds de la bulle définit ci-après :

$$Re_B = \rho_L d_{32} U_B / \mu_L \quad (\text{Equation 4. 24})$$

Avec d_{32} , le diameter de Sauter de la bulle, U_B la vitesse d'ascension de la bulle et μ_L la viscosité de l'eau.

Pour rappel (voir chapitre 1) la vitesse d'ascension U_b de la bulle se calcule par le modèle de dérive de flux selon l'équation suivante. (Wallis 1969)

$$U_B(1 - \varepsilon_g)^2 = J_g / \varepsilon_g + J_l / (1 - \varepsilon_g) \quad (\text{Equation 4. 25})$$

avec J_g et J_l les vitesses superficielles de gaz et de liquide ($m \cdot s^{-1}$) respectivement et ε_g le taux de vide.

Si l'on considère un volume unitaire de suspension aérée, le volume occupé par l'air V_{air} peut être déduit du taux de vide et le nombre de bulles N_{bulle} peut être calculé à partir de V_{air} et V_{bulle} , le volume moyen d'une bulle. Le volume occupé par les particules V_{solide} est estimé à partir des bilans massiques expérimentaux à une hauteur de mousse faible de 5 cm pour être proche des valeurs de l'interface. La fraction liquide dans la mousse à une hauteur de 0 cm peut alors être calculée dans l'hypothèse que seuls l'air et l'eau issus du sillage des bulles sont conservés à l'interface.

$$\varepsilon_{10 \text{ theo}} = \frac{N_{bulle} \cdot V_{sillage}}{N_{bulle} \cdot V_{sillage} + V_{air} + V_{solide}} \quad (\text{Equation 4. 26})$$

Un facteur de correction définit comme:

$$\text{Facteur de correction} = \varepsilon_{10 \text{ exp}} / \varepsilon_{10 \text{ theo}} \quad (\text{Equation 4. 27})$$

Avec $\varepsilon_{10 \text{ exp}}$ la fraction liquide expérimentale dans la mousse à la hauteur de 0 cm.

Ce facteur de correction est utilisé pour calculer Φ à partir des valeurs de CF_i expérimentales déterminées par Zheng *et al.* (Zheng, Franzidis et al. 2005)

$$\phi = CF_i \times \text{Facteur de correction} \quad (\text{Equation 4. 28})$$

Les valeurs de CF_i de référence utilisées pour l'étude ainsi qu'un exemple sont présentés en annexe 4.6.

d. Bilan par classes granulométriques

Le CILAS fournit une distribution en volume des particules en fonction du diamètre d_p . Connaissant la masse volumique de l'argile et en considérant qu'elle est homogène sur toutes les tailles de particules, on peut en déduire le débit massique en alimentation \dot{m}_{i1} et dans la mousse \dot{m}_{i4} et la concentration à l'équilibre dans la colonne c_i par classe granulométrique i et utiliser ces données pour alimenter le modèle à deux zones. L'équation bilan en version partielle à résoudre s'écrit alors de la façon suivante :

$$\dot{m}_{i1} + \dot{m}_{i3} - (\dot{m}_{i2} + \dot{m}_{i5}) = V \cdot \frac{dc_i}{dt} = 0$$

$$Q_{i1} \cdot c_{i1} + \delta \cdot \left(\frac{c_i \cdot k_i \cdot V}{Q_g \cdot \varepsilon_{i0}} + \phi_i \cdot c_i \right) \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{i0} (1 - \exp(-L_d \cdot t) - E/\varepsilon_{i0}) - ((k_i \cdot V + \phi_i \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{i0}) c_i + (Q_{i1} - Q_g \cdot (\varepsilon_{i0} \cdot \exp(-L_d \cdot t) + E) \cdot c_i) = 0$$

(Equation 4. 29)

On voit que seules les constantes L_d , ε_{i0} et E sont issues des données expérimentales en version globale car elles traduisent le drainage de l'eau dans la mousse, non celui des particules.

Les résultats de cette étude seront donc présentés de façon **globale** sur toutes les classes granulométriques ou de façon partielle sur les classes à **3-5 μm** et **10-12 μm** .

e. Conclusion

La modélisation de procédé de flottation est complexe et nécessite l'apport de différentes disciplines scientifiques. Trois approches sont le plus couramment utilisées pour l'aborder. Les modèles **physiques et mathématiques** ont l'avantage de permettre une compréhension fine des mécanismes en jeu mais ils nécessitent de connaître un grand nombre de paramètres parfois difficilement mesurables expérimentalement (ex : coefficient de traînée des bords de Plateau). Les modèles **semi-empiriques** basés sur les bilans matière sont les plus courants au niveau des pilotes industriels. Cependant, ils sont plus difficilement extrapolables d'un pilote à l'autre et il est nécessaire d'effectuer de nouveaux essais lorsque la chimie de la suspension change. Les modèles **CFD** ont quant à eux un fort potentiel. Ils permettent facilement des extrapolations à des pilotes de taille ou de géométrie différentes. La mise en œuvre est cependant complexe et nécessite des compétences et un appareillage (ordinateur et logiciel) spécifiques.

Le modèle utilisé pour la présente étude est un modèle semi empirique à 2 zones qui va permettre de dissocier les contributions des phénomènes de flottation vraie, de drainage et d'entraînement et d'interpréter les résultats expérimentaux. Nous l'appliquerons aussi en version partielle sur des classes granulométriques spécifiques.

C. Présentation du pilote et schéma procédé

a. Schéma procédé global du pilote

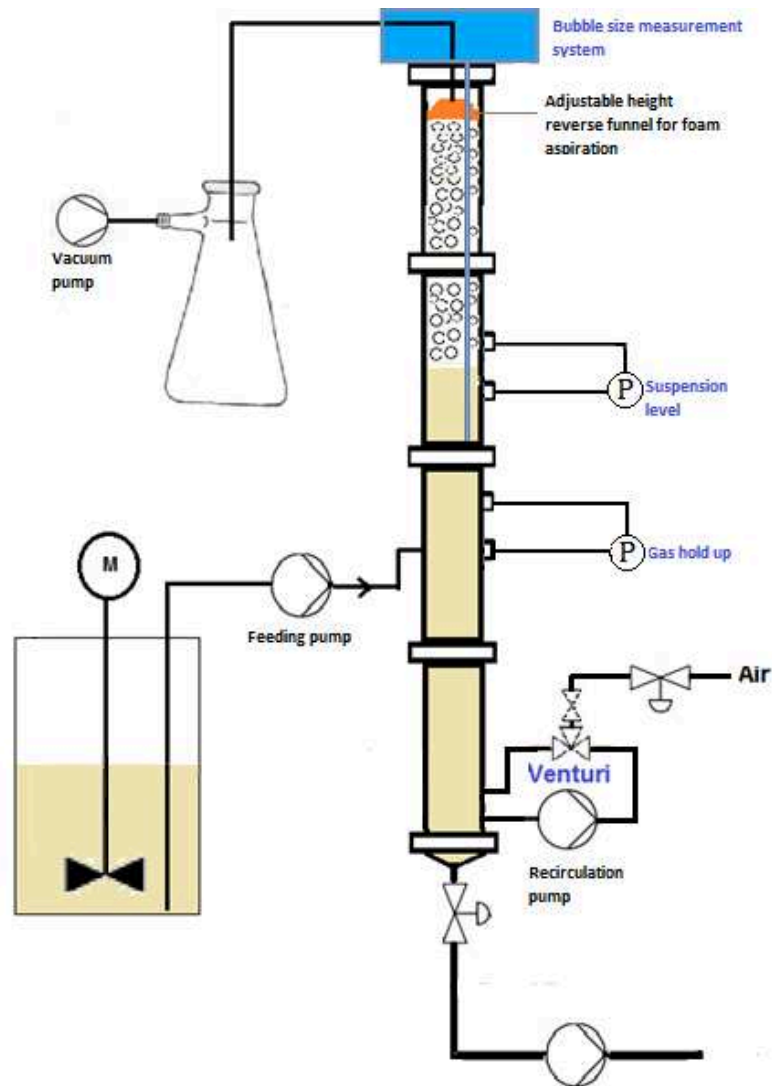


Figure 4. 5 : Schéma procédé simplifié du pilote de flottation en continu de Marcoule

En figure 4. 5 est présenté le schéma procédé simplifié du pilote de Marcoule (voir schéma complet en annexe 4.1). La colonne est en plastique transparent (PVC) et mesure 160 cm de haut pour un diamètre de 8 cm. Il est possible de moduler la hauteur car la colonne se constitue de 4 tronçons démontables de 40 cm.

i. Bullage

L'air est injecté à 15 cm du pied de la colonne par un aérateur **Venturi** (Haake NF) ainsi que représenté en figure 4. 6 de diamètre 4 mm dans lequel circule en boucle de la suspension à un débit élevé compris entre 10 et 14 L/min. La géométrie simple de cet aérateur limite les risques de bouchage et d'encrassement par rapport aux aérateurs plus complexes de type mélangeur statique. Par ailleurs, l'argile étant micrométrique, il aurait été difficile de recourir à des aérateurs contenant des systèmes poreux similaires à ceux employés sur le Foamscan. Cela aurait nécessité de les remplacer en cours d'essai. L'aérateur Venturi est positionné pour que l'injection soit **tangentielle**. Ce système d'injection permet aussi d'éviter la sédimentation en pied de colonne en agitant la suspension.

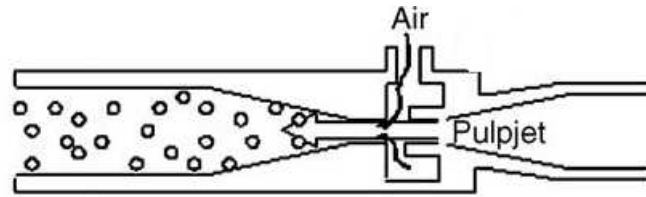


Figure 4. 6 : Schéma de principe du Venturi (Beneventi, Rousset et al. 2006)

L'air ambiant est aspiré par le Venturi et son débit est régulé par un **débitmètre volumique** Bronkhorst IN FLOW piloté par l'interface informatique LabVIEW (National Instrument). Le débitmètre volumique est protégé en cas de coupure électrique ou arrêt non intentionnel de la pompe de recirculation par le système décrit en annexe 4.2.

Le débit de **recirculation** qui passe à travers le Venturi est généré par une pompe volumétrique Mono C2XA de type à vis excentrée qui est particulièrement adaptée aux suspensions. La vis excentrée (rotor) représentée en figure 4. 7 tourne à l'intérieur de la double hélice du stator qui l'entoure comme une gaine. Une cavité continue se forme et progresse vers la sortie d'évacuation de la pompe. Cette pompe permet de fournir un débit continu et sans à-coup qui est donc bien adapté pour réguler le flux de suspension dans le Venturi.



Figure 4. 7 : Rotor (vis excentrée) de la pompe de recirculation Mono

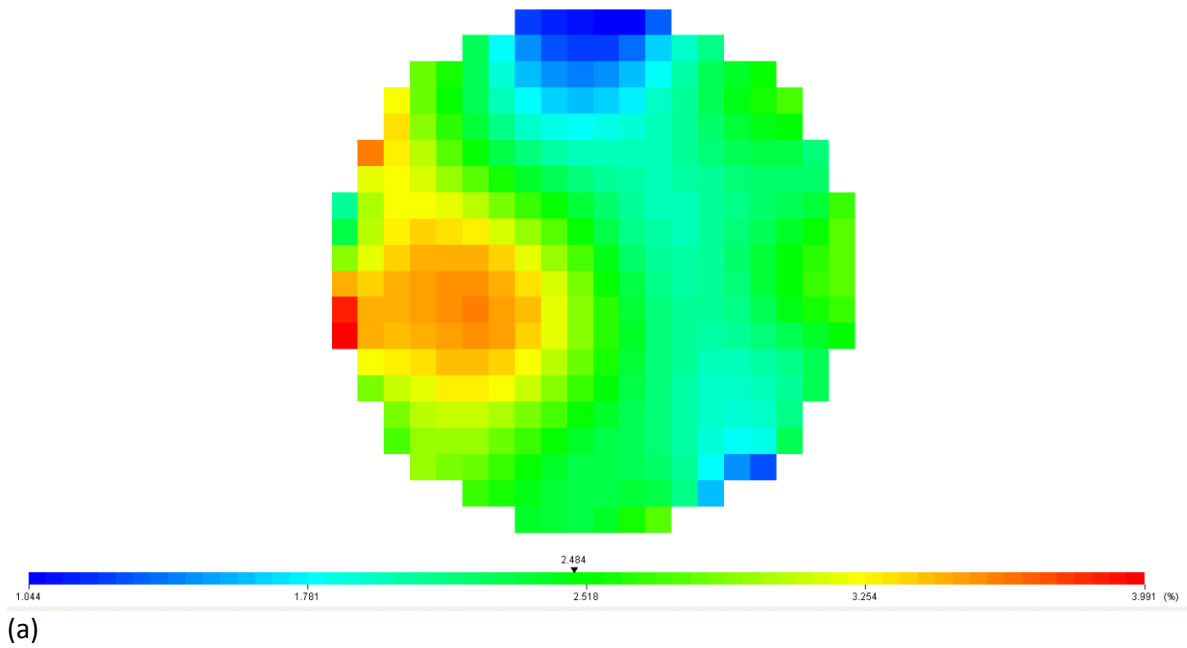
La calibration de cette pompe est donnée en annexe 4.3. Sa fréquence de rotation sera fixée à 32 Hz soit 11 L/min pour les essais. Ce débit de recirculation est suffisant pour générer un débit d'air compris entre 0 et 2 L/min. Nous avons montré que le débit fourni par la pompe n'était pas modifié lors du bullage.

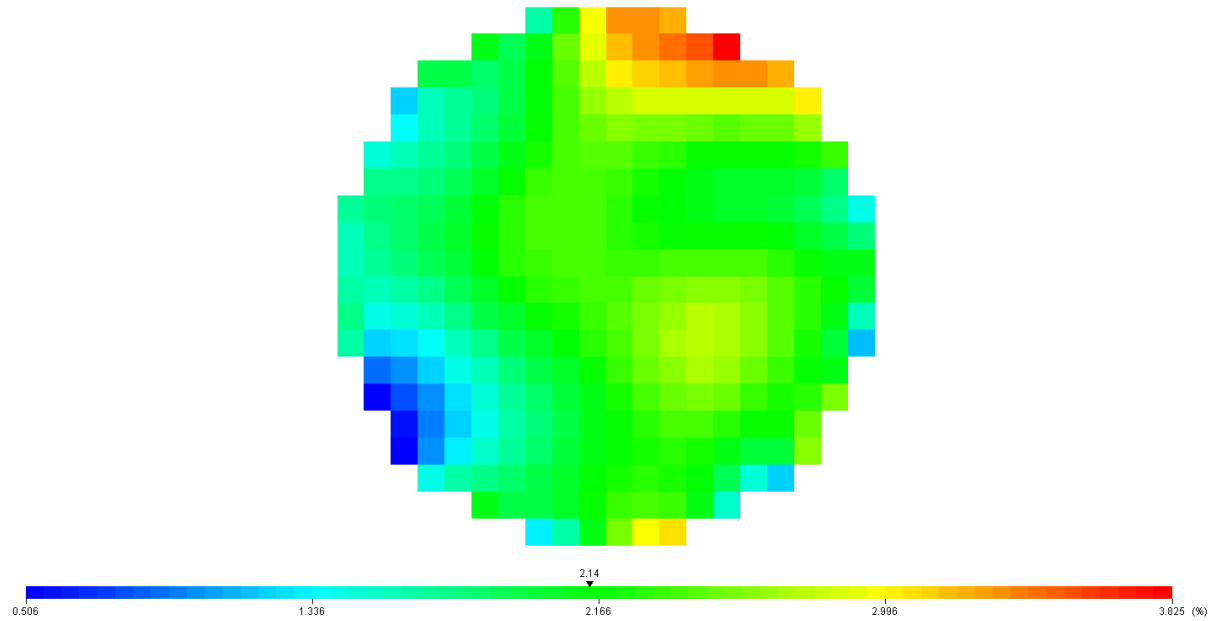
Deux **casses vortex** en forme de croix ont été placés à 2,5 cm au-dessus et 2,5 cm en dessous du point d'injection d'air. Ils permettent d'aider à une dispersion homogène du flux d'air sur la section de la colonne. Le pilote de Grenoble est équipé d'un système de tomographie par résistance électrique (p2+ d'Industrial Tomography Systems) qui permet de connaître le contenu et la répartition de l'air dans la mousse ou dans la suspension aérée. Les électrodes placées en couronne (figure 4. 8) envoient successivement un courant électrique qui est reçu par l'électrode diamétralement opposée. Nous avons donc employé cette technique pour visualiser la distribution du taux de vide sur la section de la colonne à une hauteur de 10 cm en dessous du point d'alimentation en suspension, soit de 50 cm de hauteur de suspension. Le protocole détaillé de la mesure est présenté en annexe 4.4.



Figure 4. 8 : Photographie de la couronne d'électrodes du tomographe par résistance électrique

Les résultats des mesures de tomographie pour 2 débits d'airs dans une suspension d'argile 177 à 50 g/L et un ratio TTAB/illite de 0,9% sont présentés en figure 4. 9.





(b)

Figure 4. 9 : Mesures de tomographies par résistance électrique représentées en fonction du taux de vide ϵ_g pour des débits d'air Q_g de (a) 1 L/min et (b) 2 L/min

On voit que le taux de vide se distribue d'une manière relativement **homogène** sur la section de la colonne pour les deux débits d'air testés. A 1 L/min, la moyenne en instantané est de 2,5% et les valeurs minimales et maximales de taux de vide mesurées sont de 1% et 4% respectivement. A 2 L/min, la moyenne est de 2,1% et les valeurs minimales et maximales sont de 0,5% et 3,8%. Cependant, sur la durée d'acquisition de l'ordre de 3 à 5 minutes, le taux de vide moyen à 1 L/min est de $1,95 \pm 0,39\%$ et de $2,24 \pm 0,35\%$ à 2 L/min. Il augmente donc bien en moyenne lorsque le débit d'air augmente.

ii. Alimentation

La colonne est alimentée en suspension par une pompe péristaltique (FH100X de ThermoScientific) dont la calibration est donnée en annexe 4.5. Le débit d'alimentation sera fixé à 0,5 L/min pour tous les essais soit 53 tr/min. Le point d'injection de l'alimentation est situé à une hauteur de 60 cm, soit au milieu du 2^{ème} tronçon en partant du bas. Il se crée donc une zone de contact à **contre-courant** entre le flux d'alimentation et le flux de bullage.

La cuve d'alimentation de 30 L en plastique est agitée par un **agitateur** (RW 28 d'IKA) à hélice à 4 pâles de 10 cm de diamètre. Le choix s'est porté vers une géométrie hélice car c'est le mobile le plus adapté pour la mise et le maintien en suspension. Il permet d'avoir un faible cisaillement, une faible turbulence mais un très bon pompage avec un débit **axial** du haut vers le bas.

Par ailleurs, la tige devait être suffisamment longue pour permettre de positionner le mobile de l'agitateur à une hauteur correspondant au tiers du diamètre de la pôle du mobile soit 3,3 cm. La longueur de tige de 54 cm permet de l'atteindre. Les dimensions de la cuve (hauteur 45 cm et largeur 29 cm) ne sont cependant pas idéales car le rapport de la hauteur sur la largeur doit idéalement être

égal à 1. La présence de baffles permettrait aussi de casser un éventuel vortex dans la cuve. Des améliorations pourraient donc être apportées au dispositif. (Kobayashi, Ohshiro et al. 2016)

Les bilans massiques réalisés pendant les essais montrent cependant que le mélange était homogène au fil du temps et qu'il n'y avait pas de dépôt dans la cuve en fin d'essai.

iii. Evacuation des rejets

• Description des dispositifs par électrovanne et pompe péristaltique

Le pied de colonne a la forme d'un entonnoir pour éviter les accumulations de matière. Le pilote de Marcoule est équipé d'une **électrovanne** (2875A de Burkert) à ouverture variable pilotée par l'interface de contrôle commande. Elle fonctionne en mode manuel et en mode automatique où elle est alors régulée par les informations envoyées par le capteur de niveau qui sera décrit dans la suite. La suspension s'écoule par la vanne dans un bac de rétention raccordé à une pompe volumétrique (53020 de Jabsco) qui permet de le vidanger. Le pilote de Grenoble a quant à lui un fonctionnement différent. Une **pompe péristaltique** réglée de la même façon que l'électrovanne par le capteur de niveau est raccordée au pied de la colonne qui a été modifié pour raccorder la pompe directement sans coude. Cette configuration est mieux adaptée aux suspensions concentrées car l'électrovanne a un diamètre de passage très faible et se bouche lorsque la concentration est trop élevée (ex : 100 g/L d'argile I77). Certains essais sont donc réalisés sur la maquette de Grenoble.

Il faudra équiper le pilote de Marcoule d'une pompe péristaltique pour les essais sur la terre car le risque de bouchage par sédimentation est important.

• Etude de l'influence de l'augmentation de la colonne d'eau sur le débit de la vanne en pied de colonne

L'augmentation de la hauteur de colonne d'eau provoque une augmentation de pression au niveau de l'électrovanne qui pourrait potentiellement modifier le débit d'écoulement des rejets. Nous avons donc effectué une série de mesures avec de l'eau du robinet qui ont consisté à choisir 3 hauteurs de colonne d'eau et à fixer le pourcentage d'ouverture $VO1$ de la vanne. Nous avons ensuite déterminé pour chaque hauteur et pourcentage d'ouverture, le débit d'alimentation permettant d'avoir un niveau stable à la hauteur souhaitée. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4. 10.

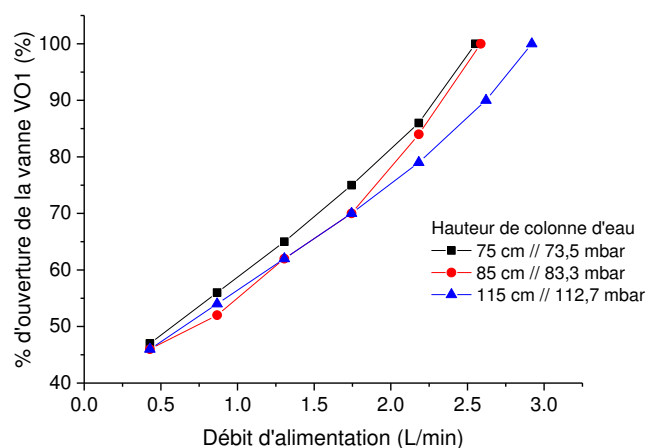


Figure 4. 10 : Pourcentage d'ouverture de la vanne de rejet en fonction du débit d'alimentation pour différentes hauteur de colonne d'eau

On voit que l'influence de la hauteur de colonne d'eau croît avec le débit d'alimentation et donc le pourcentage d'ouverture de la vanne. Les différences sont faibles entre les colonnes d'eau de 75 et 85 cm mais s'accroissent à 115 cm. Dans le cas des essais sur l'argile, nous travaillerons à un débit d'alimentation faible de 0,5 L/min et une hauteur de colonne de suspension comprise entre 95 et 105 cm. L'influence des variations de colonne d'eau devrait donc être limitée et compensée par le système de régulation de niveau.

iv. Collecte des mousses

Les mousses sont aspirées à des hauteurs ajustables par l'intermédiaire d'un cône d'aspiration réalisé à façon par impression 3D relié à une fiole de 5 L sous vide. Ce système est efficace pour les mousses humides contenant au minimum 1 à 2% d'eau. Ce système a l'avantage d'être plus flexible que la collecte par débordement pour laquelle on ne peut pas modifier la hauteur.

v. Interface de contrôle commande

Une interface de contrôle commande a été développée au LGP2 sous LabVIEW pour ce pilote. Elle se présente sous la forme suivante en figure 4. 11 :

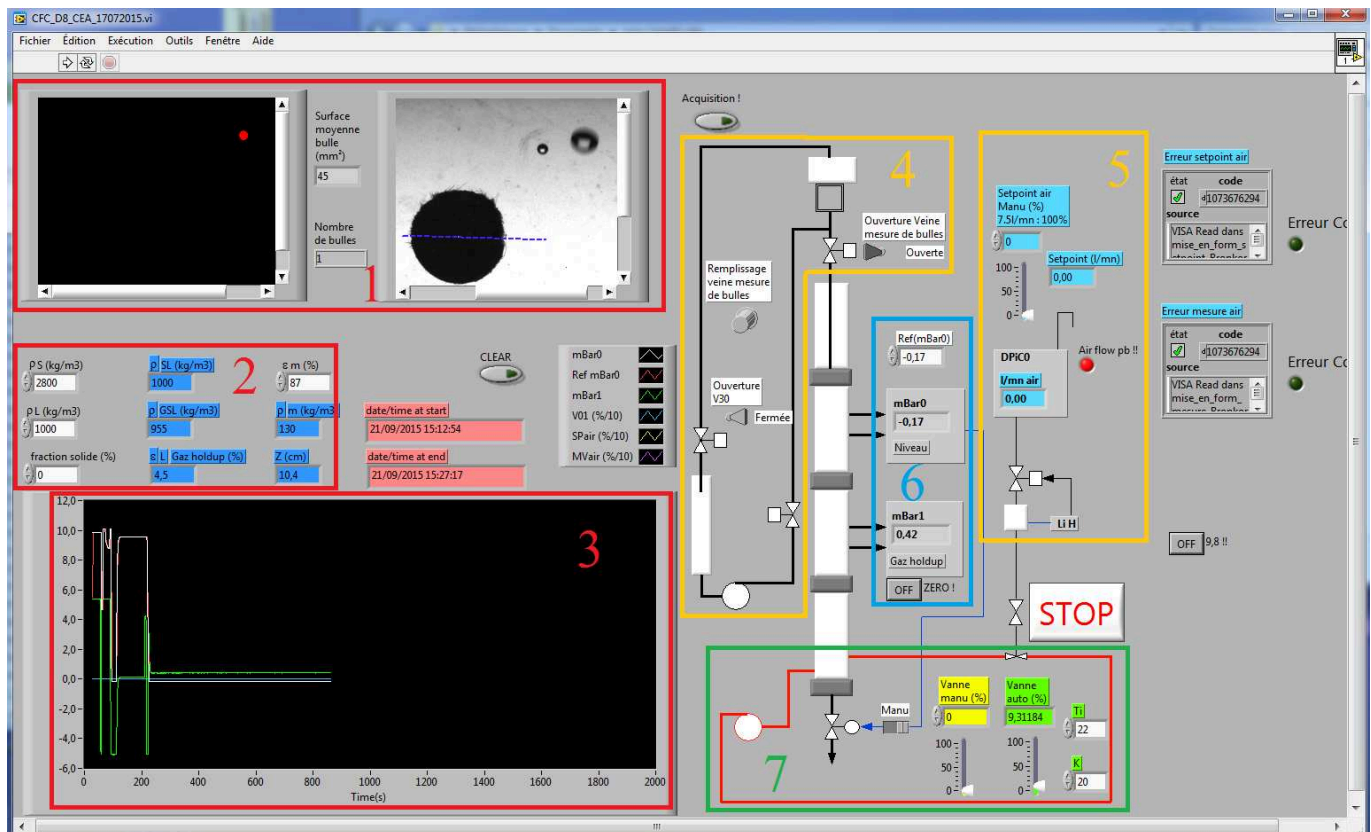


Figure 4. 11 : Interface graphique du système de contrôle commande de la colonne

- En zone 1, on trouve l'image des bulles acquise en direct par la caméra et l'image après traitement par LabVIEW. Les bulles réellement sélectionnées pour les calculs sont en rouge. La surface moyenne et le nombre de bulles de l'image sont également affichés.

- En zone **2**, il est possible d'estimer le **taux de vide** en direct dans la colonne en entrant la masse volumique du solide ρ_s , du liquide ρ_L et la fraction solide. Par ailleurs, on peut aussi estimer la **hauteur de suspension aérée Z** (relativement au piquage bas du capteur) à partir de la mesure de pression différentielle du capteur de niveau. Ce calcul prend en compte à la fois la suspension et la pression supplémentaire liée au poids de la mousse à partir d'une hypothèse sur la fraction d'air dans la mousse ϵ_m . Elle est généralement autour de 90%. La formule de calcul sera donnée au paragraphe suivant. Les résultats de ces calculs ne sont pas enregistrés dans la version actuelle de l'application.
- En zone **3** sont représentés les tracés en direct de *mBar0*, la pression différentielle du capteur de niveau, *Refmbar0*, la pression différentielle de niveau de consigne, *mBar1*, la pression différentielle du capteur de taux de vide, *VO1*, le pourcentage d'ouverture de l'électrovanne, *SPair*, la valeur de consigne du débit d'air et *MVair*, la valeur réelle du débit d'air.
- En zone **4** se situe le système de contrôle du dispositif de mesure de taille de bulles. Il est possible d'actionner la pompe de remplissage et de contrôler les 2 vannes manuellement.
- En zone **5**, on trouve les boutons permettant de fixer le pourcentage d'ouverture du débitmètre volumique pour l'injection d'air. Un taux d'ouverture de 100% correspond à 7,5 L/min. La valeur réelle de débit est affichée et un voyant permet d'avertir l'opérateur si la valeur de consigne n'est pas atteinte.
- En zone **6** sont affichées les valeurs mesurées de pression différentielle correspondant au niveau et au taux de vide. Il est possible ici de fixer une valeur consigne de pression différentielle de niveau. Le bouton OFF ! permet de mettre à zéro le capteur de taux de vide. Il faut l'actionner lorsque la colonne est remplie de suspension mais avant le bullage. Cette donnée n'est cependant pas enregistrée dans la version actuelle de l'application mais elle est prise en compte dans les calculs de la zone **2**. A droite de la zone **6**, on trouve un bouton OFF ! équivalent pour le capteur de niveau. Il faut l'actionner lorsque la colonne est vide mais il n'est pas non plus enregistré.
- En zone **7** sont localisés les boutons permettant de contrôler l'évacuation des rejets. On peut travailler en mode manuel ou automatique pour les essais en continu.

b. Régulation du niveau

i. Principe

Le niveau Z dans la colonne est régulé par mesure de pression différentielle ΔP entre deux piquages situés à une distance de 10 cm l'un de l'autre (notée h_1-h_0). Le capteur, de type Deltabar S d'Endress + Hauser, transmet les informations à l'ordinateur par courant sur une plage de pression allant de 0 à 10 mbar. Le schéma de principe est présenté en figure 4. 12.

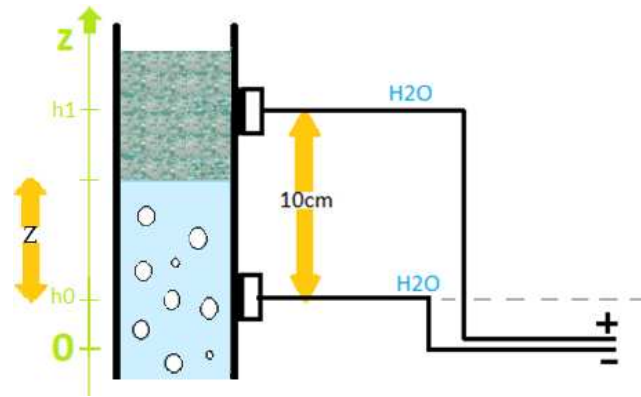


Figure 4. 12 : Schéma de principe du capteur de pression différentielle

On définit par ρ_l la masse volumique du liquide, ρ_m la masse volumique de la mousse d'argile et ρ_{GSL} la masse volumique du mélange eau/gaz/solide (suspension aérée). L'écriture des pressions donne les égalités suivantes :

$$\Delta P = \rho_L g h_1 - [\rho_m g (h_1 - h_0 - Z) + \rho_{GSL} g Z + \rho_L g h_0]$$

$$\Delta P = \rho_L g h_1 - \rho_m g (h_1 - h_0) + \rho_m g Z - \rho_{GSL} g Z - \rho_L g h_0$$

$$\Delta P - \rho_L g h_1 + \rho_m g (h_1 - h_0) + \rho_L g h_0 = Z (\rho_m g - \rho_{GSL} g)$$

$$Z = \frac{\Delta P - \rho_L g h_1 + \rho_m g (h_1 - h_0) + \rho_L g h_0}{\rho_m g - \rho_{GSL} g}$$

$$Z = \frac{\Delta P - \rho_L g (h_1 - h_0) + \rho_m g (h_1 - h_0)}{\rho_m g - \rho_{GSL} g} \quad \text{(Equation 4. 30)}$$

Or comme:

$$\rho_{GSL} = \rho_{SL} (1 - \varepsilon_G) \quad \text{(Equation 4. 31) et}$$

$$\rho_m = \rho_{SL} (1 - \varepsilon_m) \quad \text{(Equation 4. 32)}$$

avec ε_G , le taux de vide et ε_m , la fraction d'air dans la mousse égale à 90% environ.

On obtient l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta P - \rho_L g (h_1 - h_0) + \rho_{SL} (1 - \varepsilon_m) g (h_1 - h_0)}{\rho_{SL} (1 - \varepsilon_m) g - \rho_{SL} (1 - \varepsilon_G) g}$$

$$Z = \frac{\Delta P - \rho_L g (h_1 - h_0) + \rho_{SL} (1 - \varepsilon_m) g (h_1 - h_0)}{\rho_{SL} g [(\varepsilon_G + \varepsilon_m)]} \quad \text{(Equation 4. 33)}$$

Cette expression de Z prend donc en compte à la fois les propriétés de la **suspension aérée** (masse volumique et taux de vide) et de la **mousse** (fraction d'air).

Du point de vue pratique, l'opérateur fixe une consigne de pression différentielle $Refmbar0$ entre 0 et 10 mbar (soit environ 10 et 0 cm) qui va pouvoir être maintenue grâce au système de **régulation**

PID (Proportionnel Intégral Dérivé) intégré dans le logiciel de contrôle commande qui va modifier le degré d'ouverture $V01$ de l'**électrovanne** située en pied de colonne.

ii. Régulation par PID

La régulation par PID (Proportionnel Intégral Dérivé) est couramment employée pour le contrôle des procédés. Le système peut être représenté par le schéma suivant en figure 4. 13 :

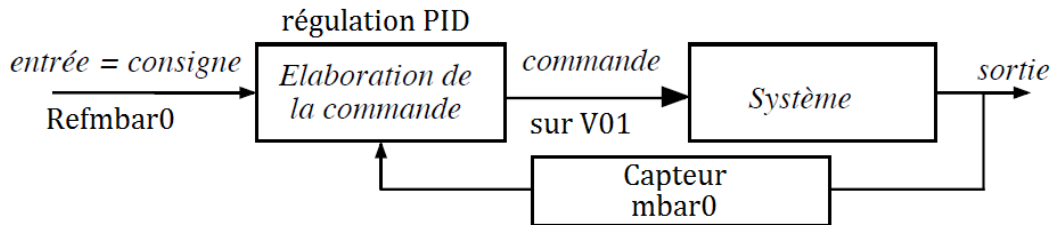


Figure 4. 13 : Schéma du système de régulation du niveau par mesure de pression différentielle ($mbar0$) et action sur la vanne de rejet (% ouverture $V01$) (Ishiguro and Koopal 2016)

Il s'agit d'une boucle **fermée** car la consigne est fixe et comparée en permanence à ce qui est mesuré et le programme agit sur l'actionneur (l'électrovanne) via le signal commande qui agit sur le procédé.

Dans le cas du pilote, seules les corrections **Proportionnelles** et **Intégrales** sont utilisées. Le programme récupère la mesure $mbar0$ au temps t , la compare à la consigne Ref_{mbar0} , calcule l'erreur correspondante e au temps t . Il intègre ensuite l'erreur par approximation trapézoïdale à partir de l'erreur calculée et mémorisée au temps $t-1$ ainsi que représenté en figure 4. 14. La valeur de cette intégrale est notée I .

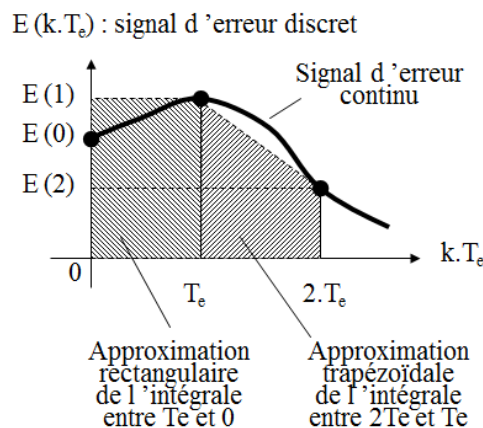


Figure 4. 14 : Calcul de I , l'intégration de l'erreur entre $t-1$ et t (ici T_e et $2T_e$) par approximation trapézoïdale (Ishiguro and Koopal 2016)

Un système de maximisation permet ensuite d'éviter les valeurs aberrantes. La commande u , qui correspond au pourcentage d'ouverture de la vanne, est ensuite calculée de la façon suivante :

$$u = K(e + I) \text{ (Equation 4. 34)}$$

u est elle aussi maximisée. K correspond au **facteur de proportionnalité** entre le signal de commande u et d'erreur e et est fixé à 20 dans le programme de contrôle commande pour les essais. L'intérêt de cette correction est que plus l'erreur est grande plus la correction est grande.

Le **facteur de correction intégrale** T_i est aussi ajustable dans le logiciel de contrôle commande et fixé à 22. Il se définit comme étant l'inverse de la pente d'intégration de l'erreur e en fonction du temps t ainsi que représenté en figure 4. 15.

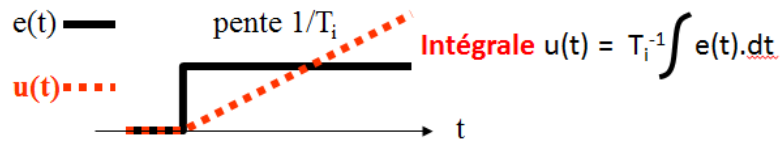


Figure 4. 15 : Représentation graphique du facteur de correction intégral T_i (Ishiguro and Koopal 2016)

La correction intégrale tend à augmenter la correction si l'erreur reste constante.

Le choix de valeurs données à K et T_i a été affiné par des essais directs sur le pilote soumis à des perturbations de la hauteur de liquide.

c. Mesure du taux de vide

i. Principe

Le capteur de pression différentielle pour la mesure de taux de vide est identique à celui utilisé pour la mesure de niveau. L'équation reliant la mesure de pression différentielle ΔP au taux de vide ε_G s'écrit de la façon suivante avec les notations représentées dans la figure 4. 16:

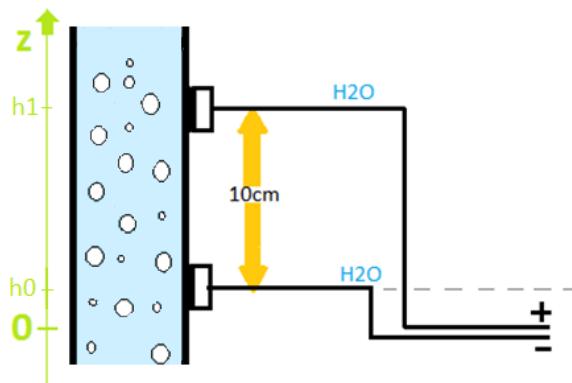


Figure 4. 16 : Schéma de principe de la mesure de taux de vide

$$\Delta P = \rho_L g h_1 - [\rho_{GSL} g (h_1 - h_0) + \rho_L g h_0]$$

$$\Delta P = \rho_L g h_1 - [\rho_{SL} (1 - \varepsilon_G) g (h_1 - h_0) + \rho_L g h_0]$$

$$\varepsilon_G = \frac{\Delta P - (\rho_L - \rho_{SL}) g (h_1 - h_0)}{\rho_{SL} g (h_1 - h_0)} \quad (\text{Equation 4. 35})$$

Pour ce calcul, nous ferons l'hypothèse que ρ_{SL} , la masse volumique de la suspension dans la colonne à l'équilibre est égale à ρ_{rejet} , la masse volumique de la suspension dans les rejets en pied de colonne. Ce type d'hypothèse est couramment employé dans la littérature lorsque l'échantillonnage dans la colonne n'est pas possible et que les particules sont fines. (Dobby, Yianatos et al. 1988)

Le capteur est réglé sur une plage de transmission allant de - 5 à 5 mbar qui correspond aux pressions qui seront mesurées dans notre cas selon les prévisions présentées dans la figure 4. 17 ci-dessous :

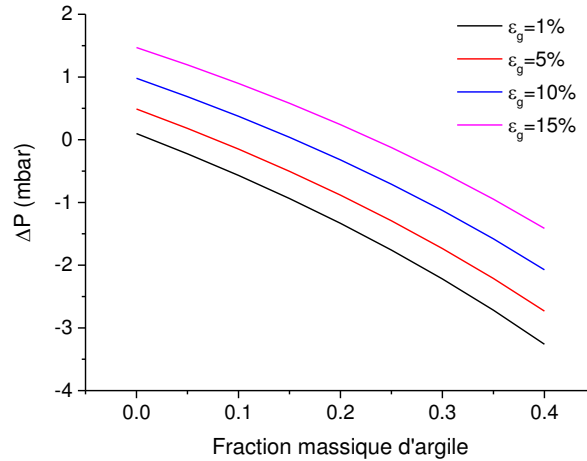


Figure 4. 17 : Prévisions des mesures de pression différentielle en fonction de la fraction massique M_s d'argile dans la suspension et du taux de vide ϵ_g

La précision de mesure du taux de vide par cette technique ainsi la justification du choix de l'écartement des piquages du capteur est présentée dans la suite.

ii. Estimation de la précision de la mesure de taux de vide et choix de la distance entre les piquages

• Précision de la mesure

Une estimation de la précision des mesures de taux de vide a été réalisée dans l'eau du robinet en faisant buller de l'air à des débits croissants compris entre 0,5 et 4,7 L/min soit une vitesse superficielle du gaz J_g allant de 9,95 à 93,55 cm/min. L'équation 3.6 se simplifie de la façon suivante pour l'eau seule :

$$\epsilon_G = \frac{\Delta P}{\rho_L g (h_1 - h_0)} \quad (\text{Equation 4. 36})$$

Les données de pression différentielle sont acquises sur une plage de temps de 10 min environ pour chaque débit d'air et les résultats sont présentés en figure 4. 18.

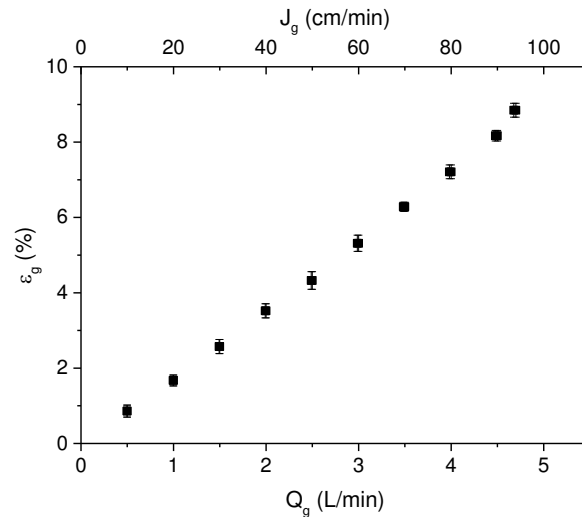


Figure 4. 18 : Résultats des mesures de taux de vide en fonction du débit d'air et de la vitesse superficielle de l'air J_g dans l'eau du robinet

On voit que l'écart type est au maximum de 0,23% sur le taux de vide et qu'il est donc très faible devant les grandeurs de taux de vide mesurées.

- **Choix de la distance entre les piquages**

La distance sélectionnée qui sépare les piquages du capteur est de 10 cm. En l'augmentant à 20 cm, il aurait été potentiellement possible d'obtenir un taux de vide plus représentatif car échantillonné sur un plus grand volume de suspension aérée. L'estimation du rapport signal sur bruit montre en plus, ainsi que représenté en figure 4. 19 que cette modification améliorerait la qualité des données.

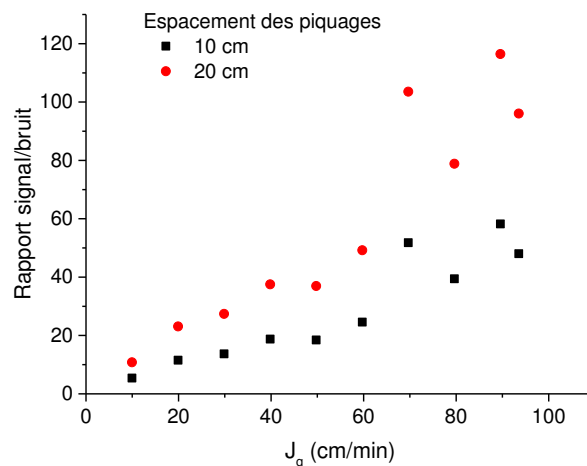


Figure 4. 19 : Rapport signal sur bruit en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour un espacement des piquages de 10 cm (valeurs expérimentales) et de 20 cm (valeurs calculées)

Nous n'avons cependant pas pu mettre en œuvre cette option car il n'était pas possible d'élargir la plage de communication du capteur à 0-20 mbar.

d. Mesure de taille de bulles

i. Les technologies existantes

Une grande variété de technologies permettant de mesurer la taille des bulles dans des solutions et des suspensions ont été développées au cours de 50 dernières années. Les plus simples consistent à mesurer la fréquence des bulles et leur volume total dans une burette. D'autres auteurs ont ensuite développé des sondes de **conductivité** (Hao, Liu et al. 2003) ou des **fibres optiques** (IRSN 2015) qui permettent de mesurer localement la fréquence à laquelle le faisceau de lumière est bloqué par les bulles et la durée de ces blocages. La PDA (**Phase Doppler Anemometry**) est aussi une méthode d'analyse locale. Deux faisceaux laser incidents sont dirigés sur un petit volume. Le passage du bulle engendre alors une dispersion du signal. Le décalage de phase entre les 2 signaux incidents est proportionnel au diamètre de bulle. Cette technique est applicable sur des suspensions. (Arnold and Aplan 1986) La technique appelée CSP (**Capillary Suction Probe**) est aussi évoquée. (Gaudin 1957; Arnold and Aplan 1986; JAEA 2012). Elle consiste à aspirer les bulles dans un fin capillaire par l'intermédiaire d'une pompe. Les bulles sont alors déformées en cylindre et on peut retrouver le diamètre équivalent des bulles en mesurant la hauteur du cylindre par un capteur photosensible. Cette technique n'est cependant pas applicable aux suspensions contenant des solides et peut perturber l'équilibre du milieu en raison de l'aspiration. Elle permet de mesurer les tailles de bulles allant de 0,4 à 7 mm en modulant le diamètre du capillaire. La méthode de **dérive de flux** évoquée au chapitre 1 est couramment employée en milieu industriel pour calculer la taille de bulle à partir du taux de vide et des vitesses superficielles de gaz et de liquide. (Dobby, Yianatos et al. 1988; Farrokhpay, Ndlovu et al. 2016) Elle a le désavantage de nécessiter l'établissement d'hypothèses sur la viscosité de la suspension et la densité des agrégats bulle/particules.

Les techniques utilisant l'imagerie **photo** ou **caméra** sont bien décrites dans la littérature. Deux stratégies d'analyses cohabitent. Certains auteurs décrivent une prise de vue **directe** au niveau de colonnes transparentes (Arnold and Aplan 1986; Beneventi, Rousset et al. 2006) alors que d'autres ont développé des **dispositifs permettant d'isoler les bulles** dans une chambre pour la prise de vue (Smith and Warren 1989; Allix, Zeno et al. 2011; Farrokhpay, Ndlovu et al. 2016). La seconde option est la plus favorable lorsque les suspensions sont troubles et donc dans le cas des argiles. Par ailleurs, les technologies actuelles permettent de stocker de grandes quantités de clichés qui sont analysés de façon automatisée (Vinnett and Alvarez-Silva 2015) et les distributions obtenues sont assez bien représentatives de la réalité si l'échantillonnage est correct. Le diamètre de la veine d'échantillonnage doit être bien supérieur à celui des bulles pour qu'elles ne soient pas déformées (ex : 1,5 cm de diamètre pour des bulles entre 0,3 et 1,3 mm (Farrokhpay, Ndlovu et al. 2016)).

ii. Description du système utilisé sur le pilote

Le dispositif développé pour le pilote se constitue d'un système permettant de collecter les bulles par gravité dans une veine de 1 cm de diamètre remplie d'eau et d'une petite quantité de tensioactif (égale à la quantité de tensioactif libre en solution) qui est relié à une fenêtre éclairée. Cette fenêtre légèrement inclinée permet de faire passer les bulles dans le plan focal d'une **caméra** rapide (Basler de type ACAI300) qui prend des clichés toutes les secondes. Les bulles d'air prennent ensuite la place de l'eau dans le réservoir placé au-dessus de la fenêtre.

Un système de pompe et de vanne automatique permet d'effectuer le remplissage du réservoir situé au sommet de la fenêtre à partir d'un réservoir annexe situé en parallèle à la colonne. Une vanne permet de fermer le passage entre la veine et la fenêtre lors du remplissage du réservoir afin d'isoler la colonne de flottation ainsi que représenté en figure 4. 20.

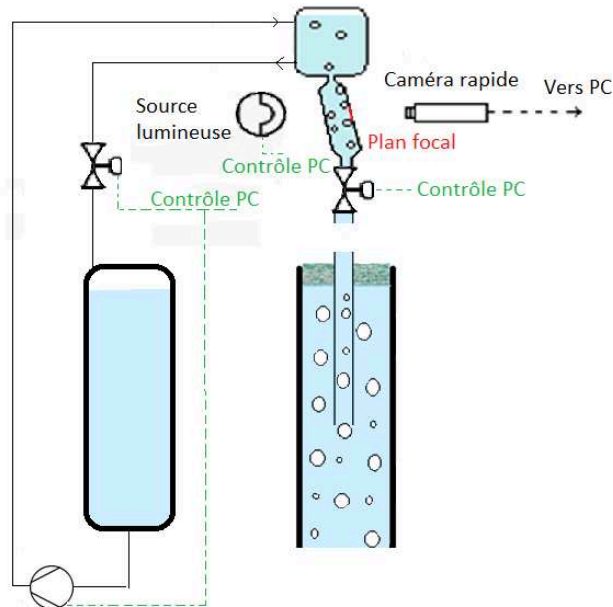


Figure 4. 20 : Schéma de principe du système d'analyse de taille de bulles

Les images sont ensuite traitées par une application du logiciel LabVIEW qui sélectionne les bulles, calcule leur périmètre et en déduit un diamètre équivalent ainsi que décrit ci-après.

iii. Traitement des images par LabVIEW

Le traitement des images brutes (voir figure 4. 21) enregistrées par la caméra se compose de 4 étapes. Il est effectué par l'application Vision de National Instrument.

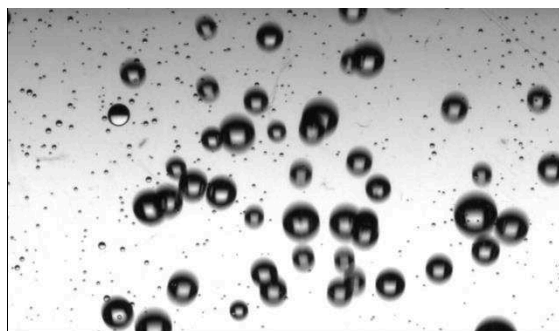


Figure 4. 21 : Image brute enregistrée par la caméra

L'étape 1 consiste à réaliser un seuillage automatique (passage d'une image niveau de gris à une image binaire). On obtient alors l'image représentée en figure 4. 22 :

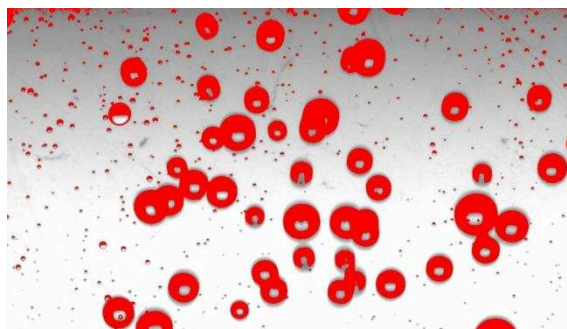


Figure 4. 22 : Image après seuillage automatique

L'étape 2 permet ensuite de combler les « trous » sur les bulles correspondant aux reflets (option « Advance Morphology fill ») en figure 4. 23.

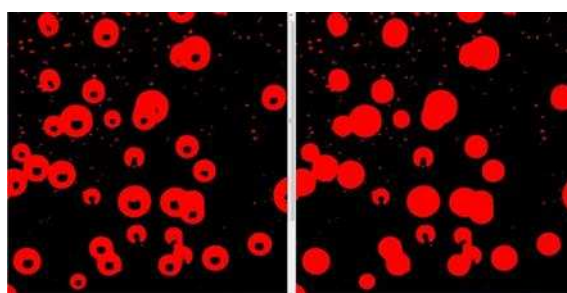


Figure 4. 23 : Image après comblement des « trous » dus aux reflets

Les objets en dessous et dessus d'un périmètre de 50 et de 800 pixels respectivement sont ensuite éliminés pendant l'étape 3 ainsi que représenté en figure 4. 24.

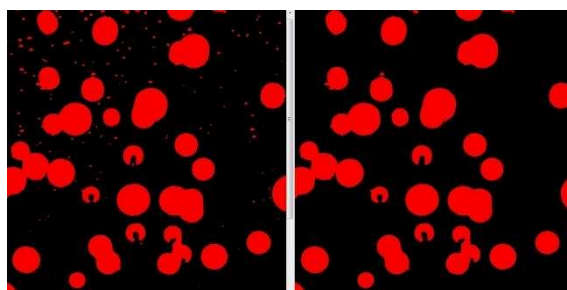


Figure 4. 24 : Image après élimination des objets de périmètre compris entre 50 et 800 pixels

Enfin, la 4^{ème} étape permet d'éliminer les objets dont le facteur de forme est trop élevé. Le ratio des axes équivalents de l'ellipse doit être compris entre 0,8 et 1,5. Pour chaque image, le nombre de bulles et le diamètre moyen en nombre après traitement est donné. Il est possible de déduire ensuite un diamètre en nombre et un diamètre de Sauter moyen sur une série d'images.

e. Conclusion

Le pilote de flottation développé dans le cadre de cette étude est un outil qui dispose des attributs d'un pilote de laboratoire avec une instrumentation complète et une facilité d'utilisation liée aux petits volumes de suspension engagés et à son automatisation. Les résultats sont acquis en mode **continu** et dans une géométrie s'approchant des pilotes de plus grande taille et pourront être utilisés pour une prochaine étude de dimensionnement. Les arguments qui ont permis le choix des

éléments constituant le pilote (type de pompe, agitation de la pulpe, type d'injecteur...) ont été donnés. Les instruments de régulation du **niveau**, de mesure de **taux de vide** et de **taille de bulle** ont été décrits. Nous avons vu quelles étaient les techniques concurrentes pour la mesure de taille de bulles et les avantages de la technique employée pour le cas des suspensions chargées.

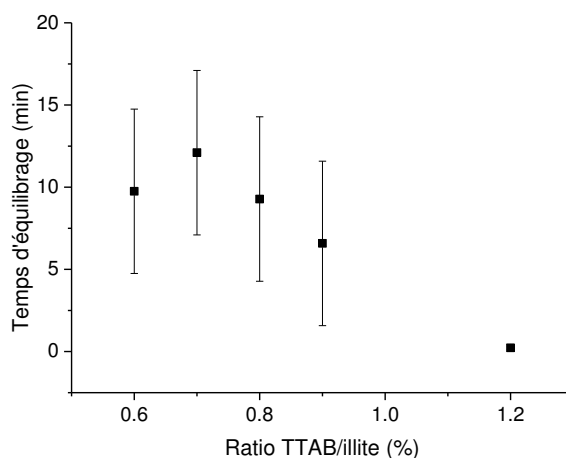
D. Protocole des essais de flottation

a. Préparation des suspensions et mise en route de l'essai

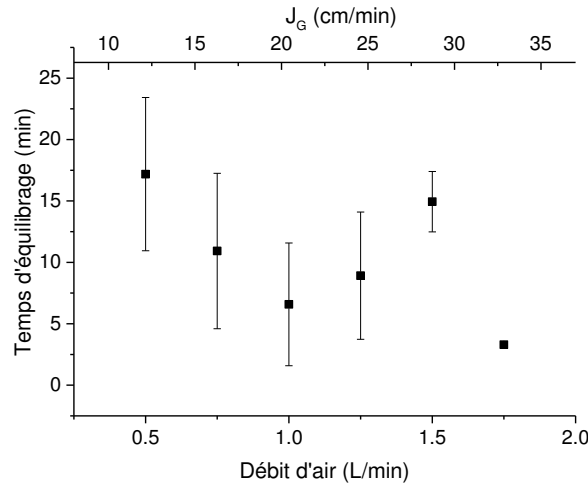
30 litres de suspension sont préparés 30 min avant le début de l'expérience et sont maintenus sous agitation constante à 700 tr/min environ. Les suspensions sont réalisées dans l'eau déminéralisée à laquelle est ajoutée du CaCl_2 à une concentration de 250 mg/L. L'argile est ajoutée en premier dans la suspension. Le TTAB est ajouté ensuite après avoir été préalablement dissout dans 500 mL d'eau déminéralisée à 250 mg/L de CaCl_2 . Un prélèvement de suspension est effectué après les 30 min pour effectuer une caractérisation granulométrique qui servira de référence pour les bilans par classes granulométriques.

La colonne est remplie jusqu'à une hauteur moyenne entre les 2 piquages du capteur de niveau à l'aide de la pompe péristaltique d'alimentation en vitesse rapide. La pompe de recirculation est mise en route à une fréquence de **35 Hz** (soit **11 L min⁻¹**) dès les 10 premiers centimètres de suspension. Le débit d'alimentation de la pulpe est ensuite fixé à **0,5 L min⁻¹** pour la suite de l'essai. On active alors la régulation automatique du niveau. La hauteur de suspension est fixée à **102 cm** soit une pression différentielle d'environ **3 mbar** (interface localisée 3 cm environ en dessous du piquage supérieur). Le bullage est mis en route au débit souhaité Q_g . L'aspiration de la mousse est mise en fonctionnement. Nous avons noté que le taux de vide est instable en moyenne sur les 10 premières minutes après le début du bullage ainsi que décrit dans le paragraphe suivant. L'acquisition des données ne débute donc qu'après cette période d'équilibrage de **10 minutes**.

La cinétique d'équilibrage représentée par le temps à partir duquel le taux de vide a atteint 90% de sa valeur à l'équilibre en fonction du ratio TTAB/illite et du débit d'air est présentée en figure 4. 25.



(a)



(b)

Figure 4. 25 : Evolution du temps d'équilibrage du taux de vide en début d'expérience en fonction du (a) ratio TTAB/illite et du (b) débit d'air ou vitesse superficielle J_g

Le temps d'équilibrage se réduit lorsque le ratio TTAB/illite augmente. Il est particulièrement court au ratio de 1,2%. La quantité de TTAB étant plus élevée, nous verrons dans la suite que les bulles sont plus petites et que cela peut avoir favorisé l'homogénéisation du milieu. Lorsque l'on fait varier le débit d'air, le temps d'équilibrage diminue entre 0,5 et 1 L/min puis stagne au-delà. Dans ce cas, une augmentation de la taille des bulles avec le débit d'air a été observée.

b. Caractérisations effectuées

Au bout des 10 minutes d'équilibrage, l'échantillonnage commence. La hauteur de mousse est fixée à la valeur souhaitée entre 5 et 40 cm et la mousse est collectée par aspiration pendant 10 min. Un échantillon de suspension rejetée en pied de colonne est collecté dans 2 coupelles en aluminium tarées de 25 mL après 3 min de moussage. La hauteur de mousse est modifiée et les échantillonnages sont renouvelés pour chaque nouvelle hauteur.

i. Bilan matière sur les mousses et la fraction non-flottée

Au bout de 10 min, la fiole de collecte des mousses est pesée. On prélève 2 fois 25 mL de mousse dans des coupelles en aluminium tarées. Les échantillons de mousse et de suspension en pied de colonne sont placés à l'étuve à 60°C pendant 24 h et pesés. On calcule ainsi la fraction massique d'argile et d'eau dans la mousse et dans les rejets et les débits massiques (\dot{m}_4 et \dot{m}_5 respectivement) et volumiques correspondants connaissant la durée d'échantillonnage.

La **fraction liquide** dans la mousse ε_{lt} à chaque hauteur et temps de résidence de la mousse t correspondant peut ainsi être calculée de la façon suivante avec l'hypothèse que la **totalité de l'air** injecté est piégé par la mousse :

$$\varepsilon_{lt} = \frac{Q_l}{Q_l + Q_{argille} + Q_g} \quad (\text{Equation 4. 37})$$

Avec Q désignant le débit volumique d'eau (l), d'argile et d'air (g) dans la mousse.

Le temps de résidence se calcule de la façon suivante connaissant J_g la vitesse superficielle du gaz :

$$t_{résidence} = \frac{h}{J_g + J_f} \text{ (Equation 4. 38)}$$

Avec h , la hauteur de mousse et J_f , la vitesse superficielle de l'eau dans la mousse. L'hypothèse est faite que J_f est égale à zéro car la teneur en eau de la mousse est faible par rapport à la teneur en gaz.

Un échantillon de mousse de 50 mL est prélevé pour l'analyse granulométrique.

ii. Analyse granulométrique des mousses et de la suspension de départ

Les mousses et l'échantillon de référence de suspension de départ sont analysés sur le CILAS 1090. Quelques millilitres de suspension sont ajoutés progressivement dans la cuve de 400 mL du CILAS remplie d'eau déminéralisée et sous ultrasons jusqu'à l'obtention d'un taux d'obscurité suffisant pour l'analyse entre 10 et 20%. Les échantillons sont soumis à 1 min d'ultrasons à 50 W avant analyse et 2 min d'ultrasons à 50 W pendant l'analyse.

c. Instrumentation de la colonne

iii. Taux de vide / niveau

Avant la mise en route de l'essai de flottation, il est nécessaire d'effectuer le remplissage des tubes reliant les piquages aux capteurs. L'eau industrielle du réseau est employée. On effectue ensuite une mesure de la **dérive** des capteurs en remplissant la colonne d'eau industrielle. La valeur de dérive est généralement autour de 0,05 mbar. Les valeurs obtenues sont notées et seront prises en compte sur les valeurs de pression différentielles correspondant au taux de vide par soustraction.

iv. Taille de bulles

En amont de l'essai de flottation, le réservoir situé au-dessus de la fenêtre de visualisation est rempli d'eau déminéralisée contenant 250 mg/L de CaCl_2 et 4 mg/L de TTAB afin d'empêcher la coalescence des bulles. Cette concentration correspond à la concentration en TTAB libre en solution lorsque le ratio TTAB/illite est de 0,9% d'après les isothermes d'adsorption du chapitre 2. Il n'est pas nécessaire d'effectuer une calibration de la caméra. La collecte des données de taille des bulles débute en même temps que l'échantillonnage des mousses. Elle est interrompue entre chaque hauteur de mousse pour permettre le remplissage du réservoir.

E. Conclusion

Les 3 approches principales de modélisation du procédé de flottation ont été décrites. Les résultats obtenus sur le pilote vont pouvoir être traités par l'emploi d'un modèle **semi-empirique** basé sur des bilans massiques. Ce modèle permettra de dissocier les contributions des phénomènes de transport de flottation vraie, entraînement et drainage. Une stratégie de calcul originale a été présentée afin d'estimer le ratio de concentration lié à l'entraînement ϕ à partir de données de la littérature corrigées d'un facteur calculé à partir des données expérimentales sur l'argile.

Un pilote de flottation en colonne fonctionnant en continu a été développé pour cette étude. Sa taille permet d'avoir les avantages de l'échelle laboratoire avec une mise en œuvre facilitée des expériences et une instrumentation complète qui permet de mesurer la **taille des bulles** et le **taux de**

vide dans la suspension aérée. Sa géométrie est cependant proche des pilotes semi-industriels et les résultats pourront donc être potentiellement extrapolés. Nous avons vu les arguments qui ont permis de guider le choix des différents composants de la colonne (injecteur, pompes, casse-vortex, agitation...) pour l'application sur les argiles. Le principe de fonctionnement des instruments a été présenté et les équations permettant de relier les mesures de pression différentielle au niveau et au taux de vide en présence d'argile ont été données.

F. Annexes

Annexe 4.1 : Schéma procédé complet du pilote de flottation

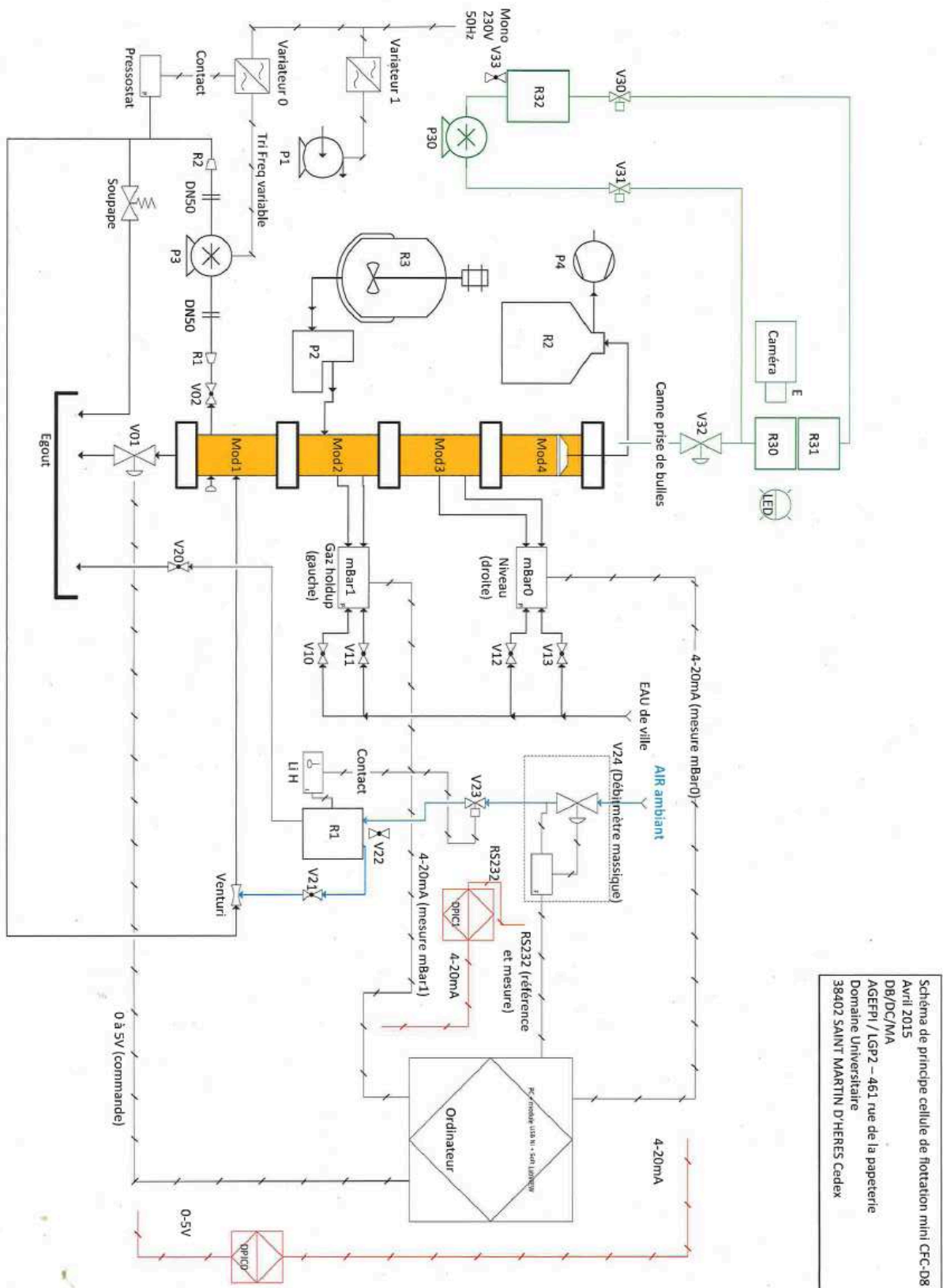


Figure 4. 26 : Schéma procédédé complet du pilote de flottation

Annexe 4.2: Schéma de principe du piège de protection du débitmètre volumique

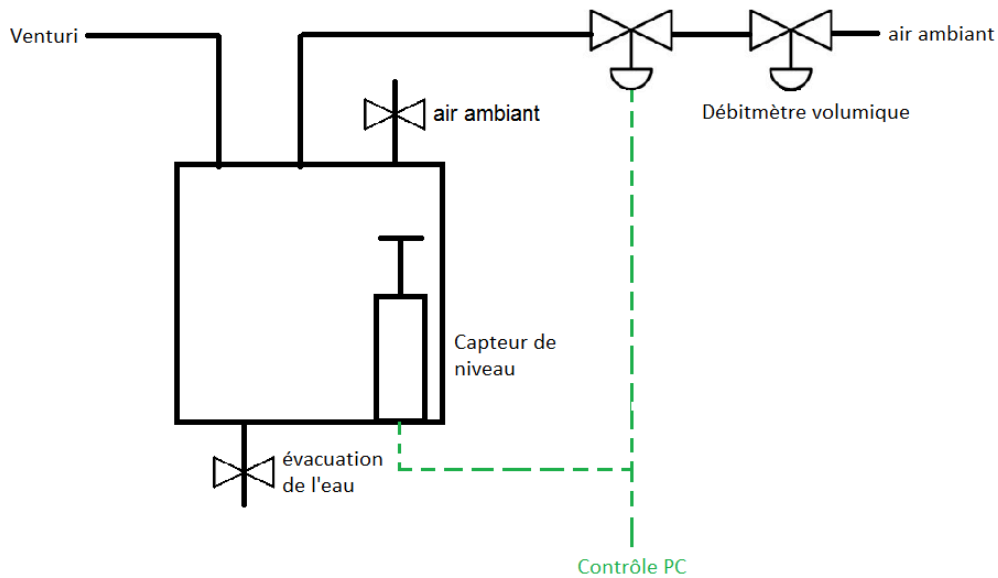


Figure 4. 27 : Schéma de principe du piège de protection du débitmètre volumique

Annexe 4.3 : Calibration de la pompe de recirculation

Référence de la pompe : Mono C2XA et moteur de référence H032F

Protocole de calibration :

L'entrée de la pompe est débranchée de la colonne et plongée dans une cuve remplie d'eau du robinet. On mesure le temps nécessaire pour le remplissage d'un tronçon de colonne de 40 cm. Une première série de points est réalisée sans bulles d'air avec le venturi fermé et quelques sont aussi réalisés avec le venturi ouvert pour voir si cela influe sur le débit fourni par la pompe.

Résultats :

Les résultats sont présentés ci-dessous. La relation entre le débit et la fréquence de rotation de la pompe est linéaire entre 28 et 32 Hz puis change de pente entre 33 et 40 Hz.

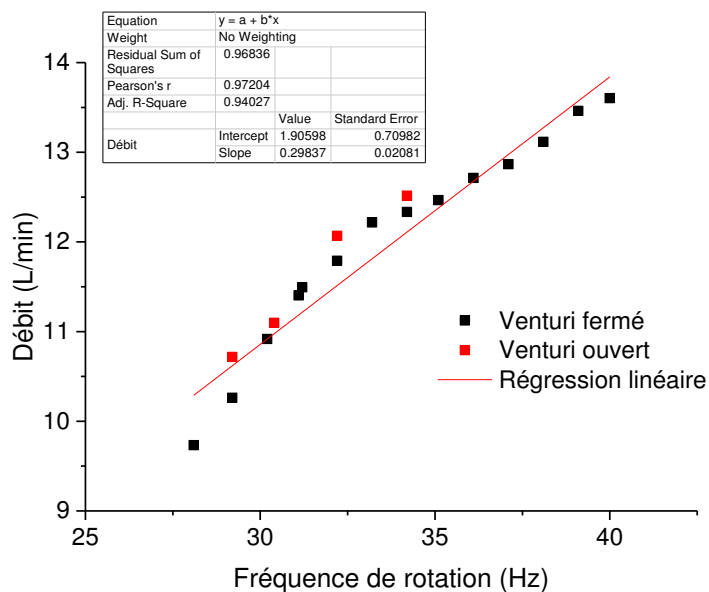


Figure 4. 28 : Calibration en eau de la pompe de recirculation

Annexe 4.4: Protocole de mesure de tomographie par résistance électrique

Référence de l'appareil : Industrial Tomography Systems p2+

Protocole de calibration :

Dans « setup DAS », entrer les paramètres I=0,5 mA et f=4800 Hz. Entrer la conductivité de la phase continue mesurée par un conductimètre indépendant. Effectuer une calibration du courant et du gain à l'eau et sans bulle (« Manual » >> « calibrate current », « calibrate gain »). Lancer l'acquisition lorsque la colonne est remplie de suspension d'argile.

Annexe 4.5: Calibration de la pompe d'alimentation

Référence de la pompe : ThermoScientific FH100X, Tube Masterflex de diamètre intérieur de 8 mm

Protocole de calibration :

L'arrivée de la pompe est débranchée de la colonne. On mesure la masse d'eau du robinet transférée en un temps donné.

Résultats :

Les résultats sont présentés ci-après. Le débit et la vitesse de rotation de la pompe sont reliés de façon linéaire.

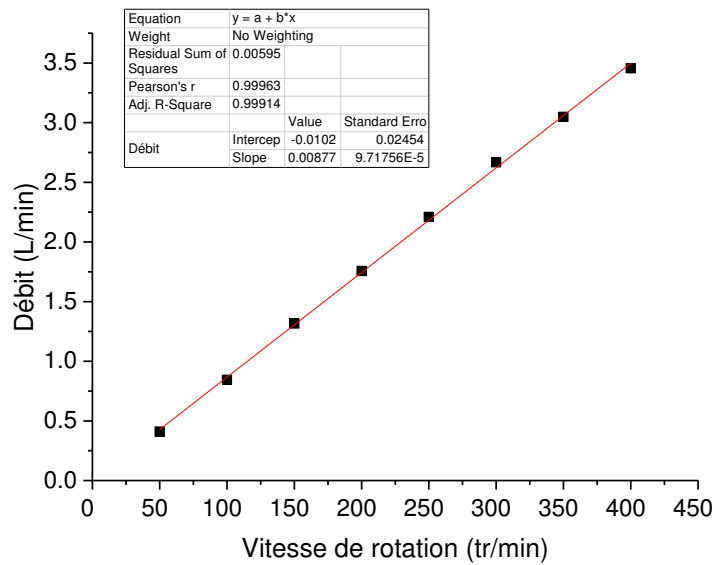


Figure 4. 29 : Calibration en eau de la pompe d'alimentation

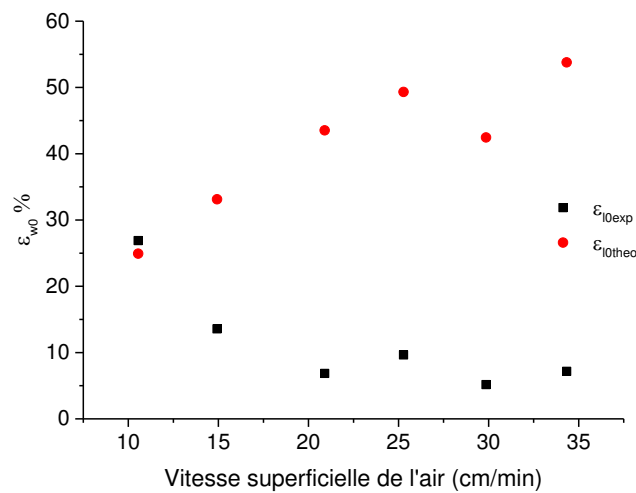
Annexe 4.6: Valeurs de fonction de classification extraites de la littérature (Zheng et al., 2005) et exemple d'application numérique

Les valeurs référence de CF_i utilisées pour l'étude en fonction de la taille des particules d_p sont présentées ci-après :

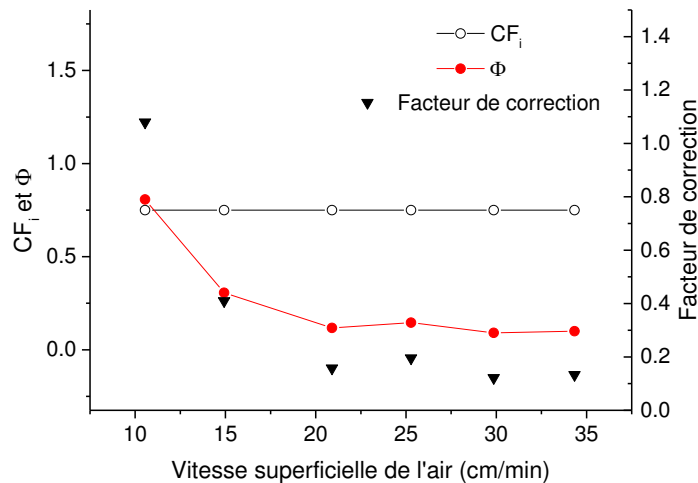
d_p (μm)	CF_i
2,7 (D_{50} d'I5)	0,95
3	0,94
5	0,91
10	0,82
12	0,79
15 (D_{50} d'I77)	0,75

Tableau 4. 3 : Valeurs références de CF_i issues de Zheng et al (Zheng, Franzidis et al. 2005) utilisées pour estimer Φ le ratio de concentration lié à l'entraînement dans la suspension aérée

Les conditions expérimentales de cet exemple d'application correspondent à une série d'essais de flottation sur l'illite I77 (D_{50} de 15 μm) à 50 g/L et un ratio de TTAB/illite de 0,9%. Le débit d'air injecté a été modifié entre chaque essai. La figure (a) représente l'évolution des fractions liquides à la hauteur de 0 cm théoriques $\epsilon_{l0\text{theo}}$ et expérimentales $\epsilon_{l0\text{exp}}$ en fonction de la vitesse superficielle de l'air. La figure (b) représente l'évolution de CF_i , de ϕ et du facteur de correction en fonction de la vitesse superficielle.



(a)



(b)

Figure 4. 30 : (a) Evolution des fractions liquides à la hauteur de 0 cm théoriques ϵ_{10theo} et expérimentales ϵ_{10exp} en fonction de la vitesse superficielle de l'air. (b) Evolution de CF_i , de ϕ et du facteur de correction en fonction de la vitesse superficielle.

On voit que dans ce cas, la correction devient plus marquée lorsque la vitesse superficielle augmente car les mousses obtenues expérimentalement étaient très sèches aux vitesses superficielles élevées.

G. Bibliographie

<préparation TTAOH HAO.pdf>.

Alexander, D. J., J. P. Franzidis, et al. (2003). Froth recovery measurement in plant scale flotation cells. *Minerals Engineering*, 16(11), 1197-1203.

Allix, J., E. Zeno, et al. (2011). Roles of surfactant and fibres on fibre transport in a small flotation deinking column. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 525-534.

Anderson, R., E. Rasor, et al. (1999). Particle size separation via soil washing to obtain volume reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 66(1-2), 89-98.

- Arnold, B. J. and F. F. Aplan (1986). The effect of clay slimes on coal flotation, part I: The nature of the clay. *International Journal of Mineral Processing*, 17(3), 225-242.
- Beneventi, D., X. Rousset, et al. (2006). Modelling transport phenomena in a flotation de-inking column: Focus on gas flow, pulp and froth retention time. *International Journal of Mineral Processing*, 80(1), 43-57.
- Binks, B. P. and T. S. Horozov (2006). Colloidal particles at liquid interfaces, Cambridge university press.
- Bloom, F. and T. J. Heindel (1997). Mathematical Modelling of the Flotation Deinking Process. *Mathl. Comput. Modelling*, 25(5), 13-58.
- Brito-Parada, P. R., S. J. Neethling, et al. (2012). CFD study of liquid drainage in flotation foams. 22 European Symposium on Computer Aided Process Engineering. I. D. L. Bogle and M. Fairweather. **30**: 1143-1147.
- Crandall, C. J. and R. B. Grieves (1968). Foam separation behaviour of aqueous suspensions of clays and/or iron. *Water Research*, 2, 817-832.
- Dobby, G. S., J. B. Yianatos, et al. (1988). Estimation of Bubble Diameter in Flotation Columns from Drift Flux Analysis. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 27(2), 85-90.
- Farrokhpay, S., B. Ndlovu, et al. (2016). Behaviour of swelling clays versus non-swelling clays in flotation. *Minerals Engineering*, 96–97, 59-66.
- Flint, L. R. (1974). A mechanistic approach to flotation kinetics. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy C*, 83, 90-95.
- Gaudin, A. M. (1957). Flotation. New York.
- George, P., A. V. Nguyen, et al. (2004). Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles. *Minerals Engineering*, 17(7-8), 847-853.
- Gorain, B. K., M. C. Harris, et al. (1998). The effect of froth residence time on the kinetics of flotation. *Miner. Eng.*, 11(7), 627-638.
- Haffner, B., Y. Khidas, et al. (2015). The drainage of foamy granular suspensions. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 458, 200-208.
- Hao, J., W. Liu, et al. (2003). Vesicles from Salt-Free Cationic and Anionic Surfactant Solutions. *Langmuir*, 19, 10635-10640.
- Harris, C. C. (1978). Multiphase models of flotation machines behaviour. *International Journal of Mineral Processing*, 5, 107-129.
- Inoue, M. (2012). Analysis and Evaluation of the Results of the Decontamination Model Project - Preparation of the Decontamination Plan and Monitoring Meeting for Reporting the Results of the Decontamination Demonstration Model Project. JAEA. Fukushima.
- IRSN. (2015). "Comparaison Tchernobyl - Fukushima
- Impact environnemental d'un accident nucléaire : comparaison entre Tchernobyl et Fukushima." from <http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Environnement/expertises-accidents-accidents/comparaison-tchernobyl-fukushima/Pages/1-impact-environnemental-fukushima-tchernobyl.aspx#.V8PsiPkgXq4>.
- Ishiguro, M. and L. K. Koopal (2016). Surfactant adsorption to soil components and soils. *Advances in Colloid and Interface Science*, 231, 59-102.
- JAEA (2012). Report of results of the decontamination technology demonstration test project.
- Johnson, N. W. (1972). The flotation behaviour of some chalcopyrite ores, University of Queensland. PhD.
- Karimi, M., G. Akdogan, et al. (2014). A CFD-kinetic model for the flotation rate constant, Part II: Model validation. *Minerals Engineering*, 69, 205-213.
- Kobayashi, T., M. Ohshiro, et al. (2016). Decontamination of Extra-Diluted Radioactive Cesium in Fukushima Water Using Zeolite–Polymer Composite Fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(25), 6996-7002.
- Koh, P. T., M. Manickam, et al. (2000). CFD simulation of bubble-particle collisions in mineral flotation cells *Miner. Eng.*, 13(14-15), 1455-1463.

- Koh, P. T. L. and M. P. Schwarz (2006). CFD modelling of bubble–particle attachments in flotation cells. *Minerals Engineering*, 19(6–8), 619-626.
- Laskowski, J. S., Y. S. Cho, et al. (2003). Effect of Frothers on Bubble Size and Foam Stability in Potash Ore Flotation Systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(1), 63-69.
- Mao, L. and R.-H. Yoon (1997). Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles. *Int J Miner. Process.*, 51, 171-181.
- Neethling, S. J. and J. J. Cilliers (2009). The entrainment factor in froth flotation: Model for particle size and other operating parameter effects. *Int. J. Miner. Process.*, 93(2), 141-148.
- Saint-Jalmes, A., Y. Zhang, et al. (2004). Quantitative description of foam drainage: Transitions with surface mobility. *The European Physical Journal E*, 15(1), 53-60.
- Sarhan, A. R., J. Naser, et al. (2016). CFD simulation on influence of suspended solid particles on bubbles' coalescence rate in flotation cell. *International Journal of Mineral Processing*, 146, 54-64.
- Savassi, O. N. (2005). A compartment model for the mass transfer inside a conventional cell. *International Journal of Mineral Processing*, 77, 65-79.
- Savassi, O. N., D. J. Alexander, et al. (1998). An empirical model for entrainment in industrial flotation plants. *Minerals Engineering*, 11(3), 243-256.
- Seaman, D. R., E. V. Manlapig, et al. (2006). Selective transport of attached particles across the pulp–froth interface. *Minerals Engineering*, 19(6-8), 841-851.
- Smith, P. G. and L. J. Warren (1989). Entrainment of particles into flotation froths. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 5, 123-145.
- Stevenson, P., S. Ata, et al. (2007). Convective-dispersive gangue transport in flotation froth. *Chemical Engineering Science*, 62(21), 5736-5744.
- Vera, M. A., J. P. Franzidis, et al. (1999). Simultaneous determination of collection zone rate constant and froth recovery in a mechanical flotation environment. *Minerals Engineering*, 12(10), 1163-1176.
- Vera, M. A., Z. T. Mathe, et al. (2002). The modelling of froth zone recovery in batch and continuously operated laboratory flotation cells. *Int. J. Miner. Process*, 64, 135-151.
- Vinnett, L. and M. Alvarez-Silva (2015). Indirect estimation of bubble size using visual techniques and superficial gas rate. *Minerals Engineering*, 81, 5-9.
- Wallis, B. A. (1969). *One Dimensional Two-phase Flow*. New York.
- Wang, L., Y. Peng, et al. (2015). A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. *Miner. Eng.*, 70, 77-91.
- Weaire, D. and S. Hutzler (1999). *The Physics of foam*. New York.
- Yianatos, J. B. and F. Contreras (2010). Particle entrainment model for industrial flotation cells. *Powder Technology*, 197, 260-267.
- Yuki, Y., K. Sekiya, et al. (2014). Study on Volume Reduction of Contaminated Soil by Radioactive Cesium Using Magnetic Separation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 25(3).
- Zheng, X., J. P. Franzidis, et al. (2005). Modelling of entrainment in industrial flotation cells: the effect of solids suspension. *Minerals Engineering*, 18(1), 51-58.
- Zheng, X., N. W. Johnson, et al. (2006). Modelling of entrainment in industrial flotation cells: Water recovery and degree of entrainment. *Minerals Engineering*, 19(11), 1191-1203.

Chapitre 5 :

Etude de l'influence de différents paramètres procédés sur les mécanismes de transport en flottation

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus pour l'étude de la flottation de l'argile illite en présence de TTAB sur le pilote de flottation en continu présenté au chapitre 4. L'influence de 4 paramètres procédés (concentration en argile, ratio TTAB/illite, granulométrie de l'argile et vitesse superficielle d'air) a été étudiée en procédant aux bilans matière et aux mesures de granulométrie. Ces données ont permis d'alimenter ensuite le modèle à 2 zones et de dissocier les contributions des phénomènes de flottation vraie, drainage et entrainement. L'interprétation s'est appuyée sur les mesures de taux de vide et de taille de bulles qui sont, on le verra, étroitement liées et qui permettent l'émission d'hypothèses sur le degré de contamination ou d'adsorption des bulles en tensioactif et en particules.

Contenu

A.	Introduction.....	187
B.	Influence de la concentration en argile et en tensioactif sur les phénomènes de transport	188
a.	Analyse des données brutes.....	188
b.	Modélisation sur l'ensemble de la distribution granulométrique	193
c.	Modélisation par classe granulométrique.....	196
d.	Conclusion	197
C.	Influence du débit d'air sur les phénomènes de transport.....	197
a.	Analyse des données brutes.....	198
b.	Modélisation sur l'ensemble de la distribution granulométrique	199
c.	Modélisation par classe granulométrique.....	202
D.	Influence de la granulométrie de l'argile sur les phénomènes de transport.....	204
a.	Analyse des données brutes.....	204
b.	Modélisation sur l'ensemble de la distribution granulométrique	205
c.	Conclusion	208
E.	Conclusion	208
F.	Annexes	210
	Annexe 5.1 : Coefficient d'entrainement global calculé pour les séries à 50 et 100 g/L d'argile I77 et des ratios TTAB/illite variables.....	210

Annexe 5.2 : Distributions en nombre des bulles pour la série sur l'influence de la vitesse superficielle	210
Annexe 5.3 : Coefficient d'entraînement global calculé pour les séries à 50 g/L d'argile I77 et I5 et des ratios TTAB/illite variables	211
G. Bibliographie.....	212

A. Introduction

Les études à petite échelle sur le Foamscan présentées au chapitre 3 ont montré que les propriétés de la mousse (moussabilité et stabilité) étaient très fortement dépendantes de la **physicochimie** de la suspension (charge surfacique et degré d'hydrophobicité des particules) mais aussi de la **concentration en argile** et de la **granulométrie**. L'effet stabilisant des particules a été confirmé mais il était difficile d'effectuer des bilans massiques et des caractérisations sur les mousses collectées à l'aide de ce dispositif.

La colonne de flottation décrite au chapitre 4 va maintenant être employée afin d'effectuer une étude de l'influence de ces paramètres ainsi que de la **vitesse superficielle** de l'air sur les performances de flottation. Le **taux de vide** ainsi que la **taille des bulles** dans la suspension aérée seront aussi étudiés en parallèle afin de pouvoir réaliser des calculs du **coefficient de traînée** des bulles C_D défini au chapitre 1. Des bilans massiques sur les mousses et les rejets de la colonne seront effectués afin de permettre l'emploi du modèle à deux zones présenté au chapitre 4. Les contributions des mécanismes de transport de **flottation vraie**, **entraînement** et **drainage** pourront ainsi être dissociées. Nous verrons aussi que les données d'analyse granulométriques réalisées sur les mousses et les suspensions de départ pourront être employées pour la réalisation de bilans matière partiels sur des classes granulométriques spécifiques.

Quelques points de méthode avec la préparation des suspensions et du pilote pour l'essai ainsi les précisions de mise en œuvre et de traitements des caractérisations effectuées seront tout d'abord présentés. Les résultats expérimentaux et leurs interprétations seront ensuite partagés en trois axes ainsi que représenté dans le tableau suivant :

Série	Granulométrie d'argile	Concentration d'argile	Ratio TTAB/illite	Vitesse superficielle d'air	Débit d'alimentation d'air
Influence de la concentration en argile et du ratio TTAB/illite	177	50 g L ⁻¹	0,6 - 1,2%	20 cm min ⁻¹	0,5 L min ⁻¹
	177	100 g L ⁻¹	0,5 – 1,2%	20 cm min ⁻¹	0,5 L min ⁻¹
Influence de la vitesse superficielle	177	50 g L ⁻¹	0,9%	10 – 35 cm min ⁻¹	0,5 L min ⁻¹
Influence de la granulométrie de l'argile	15	50 g L ⁻¹	0,7 – 1,2%	20 cm min ⁻¹	0,5 L min ⁻¹

Tableau 5. 1 : Bilan des paramètres expérimentaux testés

Le paramètre de débit d'alimentation ainsi que la fréquence de la pompe de recirculation et de la pompe à vide pour l'aspiration des mousses sont fixés pour tous les essais.

B. Influence de la concentration en argile et en tensioactif sur les phénomènes de transport

La **concentration en argile** et en **tensioactif** sont deux paramètres qui, comme vu au chapitre 4, influencent fortement la moussabilité et la stabilité des mousses. Le tensioactif s'adsorbe sur la surface chargée négativement des argiles par adsorption électrostatique. La surface devient alors plus hydrophobe et son affinité d'adsorption pour les bulles d'air augmente. Par ailleurs, sa charge diminue et l'argile peut former des agrégats qui ont une probabilité de capture supérieure aux particules isolées. Au chapitre 2, nous avons vu que le ratio TTAB/illite auquel la surface est complètement neutralisée est de 3,5%. Afin d'éviter une agrégation trop intense, nous avons dans un premier temps choisi de réaliser les essais sur le pilote en dessous du point de neutralisation. Par la suite, il a été noté qu'au-delà de la plage de ratio de **0,5 à 1,2%**, les bulles générées par le Venturi sont très fines (< 0,3 mm) et ont tendance à s'accumuler dans la colonne car elles ne peuvent pas monter jusqu'à l'interface. Le taux de vide augmente alors progressivement et il n'est plus possible de détecter l'interface entre la suspension aérée et la mousse. La régulation du niveau devient impossible. Les essais n'ont donc pas pu être réalisés au-delà du ratio TTAB/illite de **1,2%**.

Deux séries d'essais vont être présentées dans la suite. La première a été réalisée à 50 g L⁻¹ d'argile I77 et des ratios TTAB/illite allant de 0,6 à 1,2% sur le pilote de Marcoule. La seconde a été réalisée sur des suspensions de 100 g L⁻¹ d'argile I77 à Grenoble en raison du bouchage de l'électrovanne à cette concentration d'argile. La plage de ratio balayée est comprise entre 0,5 à 1,2%. Tous les autres paramètres procédés sont gardés constants.

a. Analyse des données brutes

L'analyse des données brutes de **granulométrie laser** des mousses et des suspensions révèle un enrichissement en fines particules dans les mousses pour tous les essais qui tend à s'accroître lorsque la hauteur de collecte augmente ainsi que présenté en figure 5. 1.

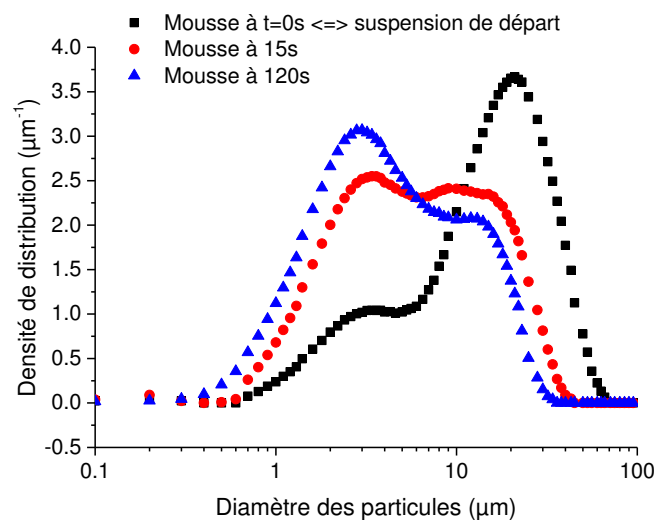


Figure 5. 1 : Distribution granulométrique des mousses à des temps de résidence différents et de la suspension de départ à 50 g L⁻¹ et un ratio TTAB/illite de 0,7%

On voit que la fraction granulométrique autour de **10-30 µm** qui est bien présente dans la suspension de départ diminue dans la mousse au profit des fractions fines autour de **3-5 µm**.

Ainsi, nous avons alors calculé à partir des données de granulométrie et des bilans matière aux différentes hauteurs de collecte le **rendement d'extraction en argile** $R_{argile, i}$ dans la mousse par rapport à la quantité introduite en entrée du pilote **par classe granulométrique i**. $R_{argile, i}$ se calcule de la façon suivante :

$$R_{argile, i} = \frac{I_{histogramme, i}^{mousse} \times m_{mousse}}{I_{histogramme, i}^{entrée} \times m_{entrée}} \quad (\text{Equation 5. 1})$$

Avec $I_{histogramme, i}^{mousse}$ et $I_{histogramme, i}^{entrée}$ la valeur de densité de distribution de la classe granulométrique i en version normalisée et non cumulée (histogramme) de la mousse et de la suspension en entrée. m_{mousse} et $m_{entrée}$ sont les masses d'argile recueillies dans la mousse et injectées en entrée pendant la durée d'échantillonnage de la mousse (10 min).

En figure 5. 2 est présenté le résultat du calcul pour différents temps de résidence de la mousse à partir d'une suspension à 50 g L^{-1} d'argile I77 et un ratio TTAB/illite de 0,7%. Le rendement d'extraction est relativement faible ici mais cela s'explique par la faible valeur de ratio TTAB/illite employé qui est éloignée du point de neutralisation de la surface de l'argile.

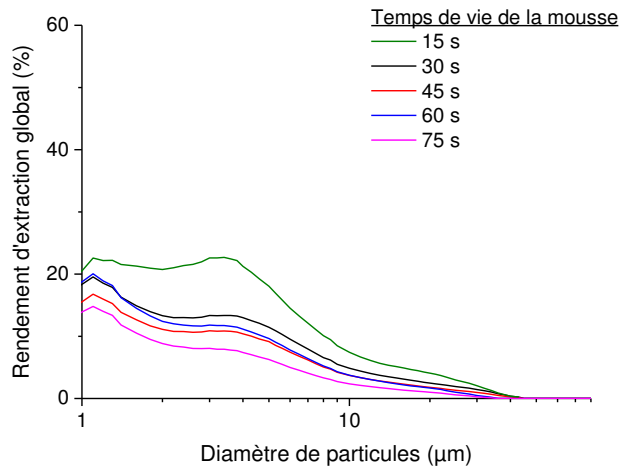
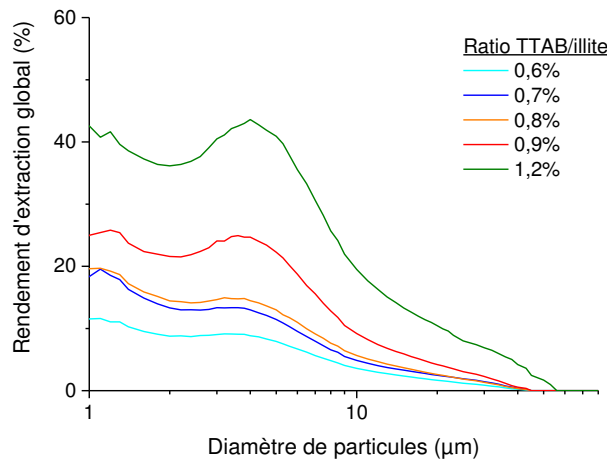


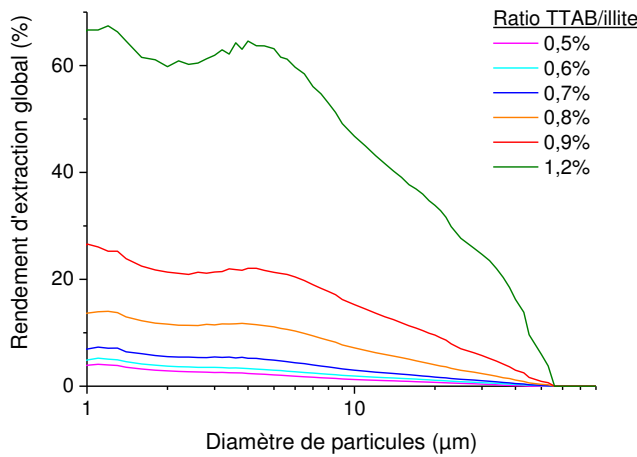
Figure 5. 2 : Rendement d'extraction en argile par classe granulométrique à différents temps de résidence de la mousse pour une suspension à 50 g L^{-1} et un ratio TTAB/illite de 0,7%

On retrouve comme sur la figure 5. 1 que lorsque la mousse vieillit, le rendement d'extraction chute car le drainage élimine les particules non ou mal attachées aux bulles. Cependant, on voit que les fines particules sont moins affectées par ce phénomène.

La figure 5. 3 présente l'évolution du rendement d'extraction global en argile I77 en fonction du diamètre des particules aux 2 concentrations en argile testées : 50 et 100 g L^{-1} et à différents ratios TTAB/illite.



(a) 50 g L⁻¹



(b) 100 g L⁻¹

Figure 5. 3 : Rendement d'extraction en argile par classe granulométrique au temps de résidence de la mousse de 30 secondes pour une suspension à 50 g L⁻¹ (a) et 100 g L⁻¹ (b) et des ratios variables de TTAB/illite

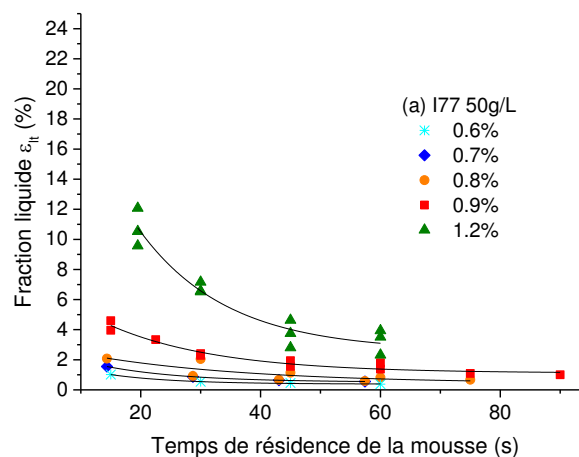
Comme espéré, le rendement augmente avec le ratio TTAB/illite. Le degré d'hydrophobicité des particules est en effet alors plus élevé et favorise l'attachement. Il tend à décroître avec la taille des particules et s'annule au-delà de **40-50 μm**. Les particules de plus grande taille (> 10 μm) sont de plus en plus présentes lorsque le ratio augmente. On peut donc s'attendre à une **diminution de la sélectivité** pour les fines si le ratio TTAB/illite est trop élevé ainsi qu'observé dans le tableau 5. 2 à 1,2%.

Concentration en argile I77 g L ⁻¹	ratio TTAB/illite	% extraction 5 µm	% extraction 20 µm	rapport sélectivité 5/20 µm
50	0,6	7,9	1,7	4,8
50	0,7	11,5	2,5	4,6
50	0,8	13,0	2,6	5,0
50	0,9	22,3	4,2	5,3
50	1,2	40,9	10,4	3,9
100	0,5	2,1	0,7	3,0
100	0,6	3,0	1,1	2,7
100	0,7	4,9	1,7	2,9
100	0,8	11,1	4,0	2,8
100	0,9	21,3	9,6	2,2
100	1,2	63,2	33,8	1,9

Tableau 5. 2 : Rapport des pourcentages d'extraction à 5 et 20 µm pour les essais à 50 et 100 g L⁻¹ d'argile I77 à différents ratios TTAB/illite

En figure 5. 3, la fraction granulométrique autour de **3-5 µm** est particulièrement présente dans tous les essais. Le rendement d'extraction des particules de 3-5 µm est **plus élevé à 100 g L⁻¹** d'argile qu'à 50 g L⁻¹ avec des valeurs atteignant 65% à 100 g L⁻¹ contre 45% à 50 g L⁻¹ pour un ratio TTAB/illite de 1,2% mais cela se traduit aussi par une sélectivité plus faible ainsi que présenté dans le tableau 5. 2. Comme observé sur le Foamscan, la hausse de concentration provoque une augmentation des probabilités de capture mais le risque d'entraînement est aussi plus élevé. Nous verrons, dans la suite, grâce au modèle, comment dissocier les contributions de chaque mécanisme de transport.

En figure 5. 4 est présentée l'évolution de la **fraction liquide** dans la mousse ε_{lt} en fonction du temps de résidence t de la mousse pour les deux concentrations d'argile.



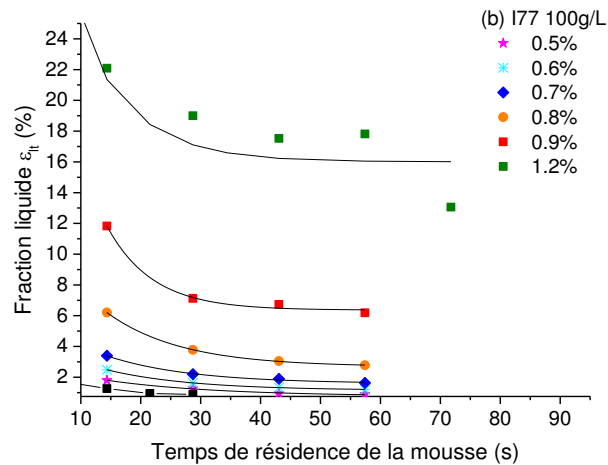


Figure 5. 4 : Evolution de la fraction liquide ϵ_{lt} en fonction du temps de résidence à différents ratios TTAB/illite pour l'argile I77 à 50 g L⁻¹ (a) et 100 g L⁻¹ (b) et $J_g = 20 \text{ cm min}^{-1}$

On peut noter que pour un ratio TTAB/illite équivalent, la fraction liquide à 100 g L⁻¹ d'I77 est supérieure à celle obtenue à 50 g L⁻¹ d'I77 sur toute la gamme de temps de résidence. Des mousses relativement sèches sont obtenues lorsque le ratio TTAB/illite est inférieur à 0,9% pour les 2 concentrations d'argile I77. Cependant, les mousses deviennent plus humides au-delà de ce ratio avec des valeurs de fraction liquide au temps de vie nul ϵ_{w0} (estimé par l'équation de Gorain présentée au chapitre 4) de 16% et 26% aux concentrations respectives de 50 et 100 g L⁻¹ au ratio de 1,2%.

Pour rappel, l'équation de Gorain (Gorain, Harris et al. 1998) s'écrit :

$$\epsilon_{lt} = \epsilon_{l0} \cdot \exp(-L_d \cdot t) + E \text{ (Equation 5. 2)}$$

avec L_d la constante de drainage de la mousse (min⁻¹) formée pour une formulation donnée de la suspension aérée et à des paramètres procédé fixes. E est une constante qui représente la fraction volumique d'eau résiduelle dans la mousse aux temps de vie longs.

Ainsi, les mousses formées à partir de suspensions à 100 g L⁻¹ d'I77 ont potentiellement une stabilité supérieure aux mousses formées à partir des suspensions à 50 g L⁻¹ d'I77 car les valeurs de fraction liquide à temps de vie nul ϵ_{l0} sont supérieures et les cinétiques de drainage sont lentes (L_d proche de zéro). Cette observation est donc cohérente avec ce que l'on a pu observer sur le Foamskan au chapitre 4 où l'on avait formation de mousses stables et à cinétique de drainage lente à des ratios de TTAB/illite réduits lorsque la concentration en argile en suspension augmentait. Cela était lié au contenu plus élevé en particules dans les mousses qui les stabilisaient. On note cependant que la gamme de concentration employée en flottation (0,5 - 1,2%) est très faible par rapport aux concentrations employées sur le Foamskan (2 - 5%) où il n'était pas possible d'obtenir des mousses suffisamment stables en deçà de ces concentrations. Le fait que le système de bullage soit différent (bulles plus grosses) et que la mousse soit alimentée en continu en suspension sur le pilote pourrait expliquer cette différence entre les 2 dispositifs. L'augmentation de la probabilité de capture aux fortes concentrations en argile était présentée comme une explication possible à la moussabilité et à

la stabilité accrue des mousses formées à partir des suspensions à 100 g L^{-1} . Les bilans massiques réalisés sur les mousses collectées sur le pilote vont pouvoir la confirmer.

b. Modélisation sur l'ensemble de la distribution granulométrique

La figure 5. 5 présente la constante de flottation k et le coefficient de drainage des particules δ obtenus par le modèle à 2 zones aux deux concentrations en argile testées.

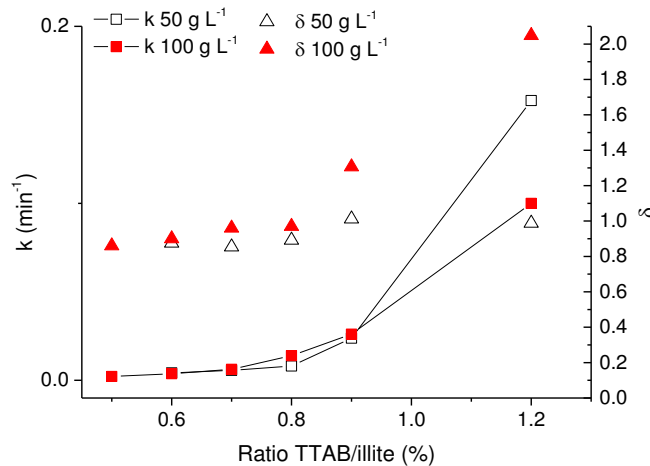


Figure 5. 5 : Constante de flottation k coefficient de drainage des particules δ donnés par le modèle à 2 zones à différents ratios TTAB/illite pour deux concentrations en illite I77 en alimentation: 50 g L^{-1} and 100 g L^{-1}

On voit que la constante de flottation k est similaire pour les deux concentrations en argile entre les ratios TTAB/illite de 0,5 et 0,9%. Au-delà de cette limite, les valeurs de k diffèrent et k devient plus élevée à 50 g L^{-1} qu'à 100 g L^{-1} . Ainsi, si l'on se place de façon relative au débit d'argile d'alimentation, la flottation est plus efficace à 50 g L^{-1} qu'à 100 g L^{-1} . Néanmoins, cela ne signifie pas que la mousse est moins chargée en particules pour les suspensions à 100 g L^{-1} . En effet, le débit massique d'argile à la hauteur de mousse de 5 cm est de $20,5 \text{ g min}^{-1}$ à 100 g L^{-1} d'argile contre $13,0 \text{ g min}^{-1}$ à 50 g L^{-1} .

Afin de vérifier si la plus faible valeur de k observée à 100 g L^{-1} n'est pas liée à l'atteinte de la charge maximale en particules qui peut être portée par la bulle, nous avons calculé le produit de k et de c , noté $k.c$, la concentration en particules dans la colonne en fonction de c . Une tendance similaire est obtenue pour tous les essais ainsi que présenté en figure 5. 6 à 100 g L^{-1} et un ratio de 0,9% et 1,2%.

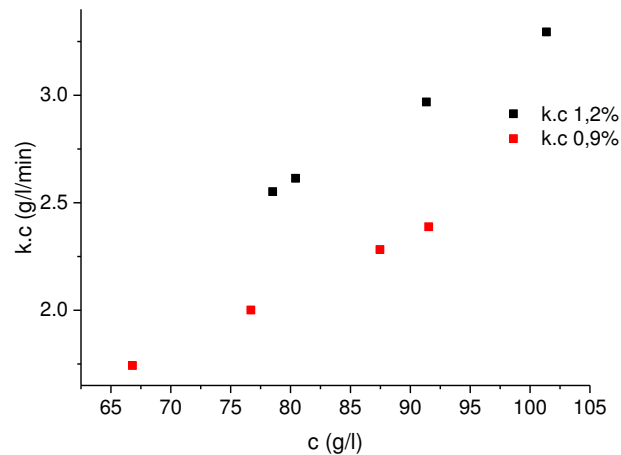


Figure 5. 6 : Résultat du calcul de $k.c$ (grammes d'argile collectée dans la mousse par litre et par minute) tracé en fonction de c à 100 g L^{-1} d'argile

On voit que $k.c$, qui représente la quantité d'argile extraite par flottation vraie par minute et par litre, augmente linéairement avec c . Cela signifie donc que la **charge maximale** qui peut être portée par les bulles n'est **pas atteinte**. Nous verrons dans le paragraphe suivant comment se positionnent les particules sur la bulle une fois attachées. La valeur du produit $k.c$ augmente lorsque le ratio TTAB/illite augmente car la mousse est plus riche en particules.

Le coefficient d'entraînement a été estimé à des valeurs très similaires pour les 2 concentrations (voir annexe 5.1). Il augmente avec le ratio TTAB/illite et atteint une valeur proche de 1 au ratio de 1,2%. C'est un résultat cohérent car la mousse est alors très humide. Le coefficient de drainage des particules δ présenté en figure 5. 5 augmente légèrement avec le ratio TTAB/illite jusqu'à 1 pour la série à 50 g L^{-1} . Cela signifie alors que la concentration du flux ascendant est similaire à celle du flux descendant (resp. c_2 and c_3). δ dépasse 1 pour la série à 100 g L^{-1} . Le flux descendant est donc plus concentré que l'ascendant. Cela est cohérent avec les observations faites sur la fraction liquide de la mousse où l'on voyait que la mousse drainait très peu d'eau. Le flux descendant est en conséquence plus concentré en particules.

Sur la figure 5. 7, une diminution forte du diamètre de Sauter des bulles est observée avec l'augmentation du ratio TTAB/illite.

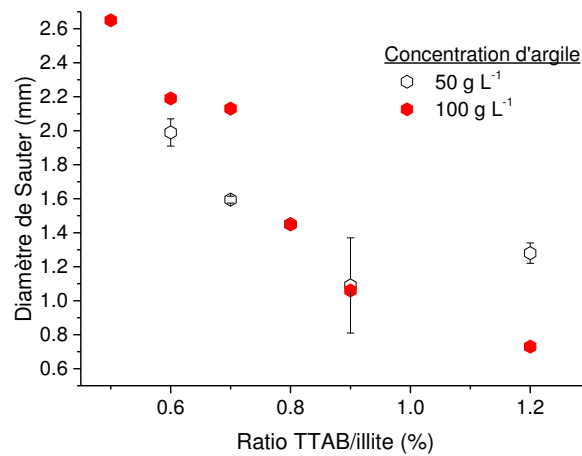


Figure 5.7 : Diamètre de Sauter pour les deux concentrations en illite I77: 50 g L⁻¹ and 100 g L⁻¹

Ce phénomène pourrait être une conséquence de l'augmentation de la concentration en TTAB libre en solution qui diminue la tension de surface des bulles et donc leur taille. Au ratio de 1,2%, les bulles sont légèrement plus petites à 100 g L⁻¹ qu'à 50 g L⁻¹. Cela pourrait signifier que l'adsorption du TTAB sur l'argile n'est pas aussi complète à 100 g L⁻¹ qu'à 50 g L⁻¹. La distribution de taille de bulles est aussi beaucoup plus resserrée pour la série à 100 g L⁻¹ que pour celle à 50 g L⁻¹ ainsi que représenté en figure 5.8. Il y a donc moins de coalescence et les bulles sont donc mieux stabilisées par du tensioactif libre.

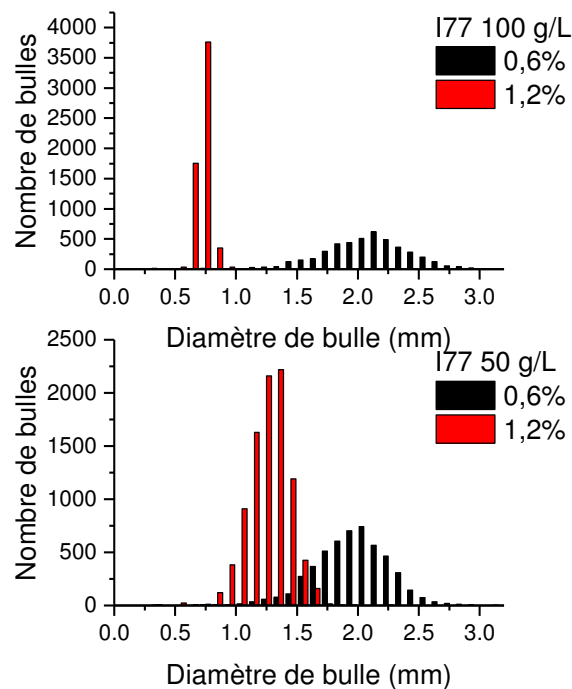


Figure 5.8 : Distribution en nombre des tailles de bulles aux concentrations en argile de 100 et 50 g L⁻¹ et aux ratios TTAB/illite de 0,6 et 1,2%

L'adsorption incomplète du TTAB sur l'argile défavorise la flottation vraie car les particules sont moins hydrophobes et k est plus faible, comme observé ici sur la série à 100 g L^{-1} . Cependant, l'adsorption d'une plus importante quantité de **fines particules** hydrophobes à la surface des bulles à 100 g L^{-1} pourrait aussi expliquer la plus faible taille de bulles à 100 g L^{-1} au ratio de 1,2%, conjointement donc à l'**augmentation de la concentration en TTAB** en solution. La tension de surface est alors réduite et la taille de bulles diminue. Cette observation a déjà été reportée dans la littérature dans le cas de suspensions de fines particules. (O'Connor, Randall et al. 1990; Rubinstein 1995)

Par ailleurs, au chapitre 2, nous avons mesuré une augmentation de la **viscosité** avec la teneur en argile de $2,6 \pm 0,1 \text{ mPa s}$ à 50 g L^{-1} d'177 à $5,7 \pm 1,9 \text{ mPa s}$ à 100 g L^{-1} d'177. Dans la littérature, il est reporté qu'une augmentation de la viscosité due à une augmentation de la teneur en solide provoque une augmentation du diamètre des bulles. Les films se formeraient plus lentement à forte viscosité et emprisonneraient une plus grande quantité d'air. (O'Connor, Randall et al. 1990) On ne peut donc **pas expliquer** la faible taille de bulles à 100 g L^{-1} par la viscosité.

c. Modélisation par classe granulométrique

En figure 5. 9, la constante de flottation k obtenue par bilan partiel par classes granulométriques du modèle à 2 zones et le coefficient d'entraînement ϕ sont présentés dans le cas de la série à 50 g L^{-1} .

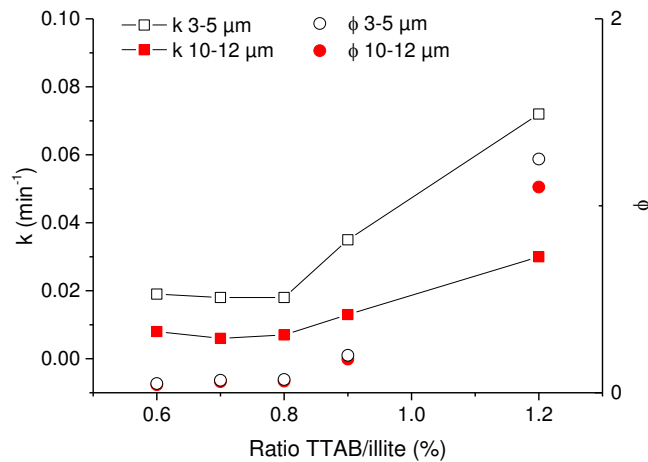


Figure 5. 9 : Constante de flottation k donnée par le modèle à 2 zones et coefficient d'entraînement Φ à différents ratios TTAB/illite pour 177 à 50 g L^{-1} et une vitesse superficielle de 20 cm min^{-1} – Représentation en bilans partiels sur les classes 3-5 μm et 10-12 μm

La constante de flottation k est supérieure pour les particules de 3-5 μm par rapport aux particules de 10-12 μm . Une tendance similaire est observée pour la série à 100 g L^{-1} . Ce phénomène de flottation préférentielle est bien connu et a été observé dans le passé par mesure de charge en particules des bulles. (Seaman, Manlapig et al. 2006) Il a été montré que le rendement d'extraction par flottation vraie au niveau de l'interface suspension aérée/mousse diminue fortement entre les diamètres de particule de **10 à 40 μm** . Un extremum de la constante de flottation a aussi été observé dans le cas de la flottation du charbon quand les diamètres des particules et des bulles tendent vers

zéro. (Rubinstein 1995) Schulze a montré que les petites particules sont favorisées lorsque l'attachement aux bulles se produit par glissement au lieu de la collision directe. (Schulze 1992) Or, nous avons montré au chapitre 1 que nous étions dans des conditions hydrodynamiques où l'attachement par glissement est majoritaire.

En parallèle, on voit en figure 5. 9 que le coefficient d'entraînement φ qui est proportionnel au ratio $\varepsilon_{l0exp} / \varepsilon_{l0theo}$ augmente avec le ratio TTAB/illite et est légèrement supérieur pour la classe à 3-5 μm . Les particules sont donc à la fois mieux flottées mais aussi plus fortement soumises à l'entraînement lorsque le ratio TTAB/illite augmente.

d. Conclusion

L'analyse des résultats bruts de flottation a confirmé les observations réalisées sur le Foamskan qui montraient que les classes de particules les plus fines étaient plus représentées dans la mousse que les classes plus grossières. De plus, nous avons vu que plus le temps de résidence de la mousse augmente, plus cet effet est marqué. Il y a donc un lien fort avec le phénomène de **drainage**. Le rendement d'extraction **global** de l'argile augmente avec le ratio TTAB/illite. Il est plus **élevé** lorsque la suspension de départ est concentrée à **100 g L⁻¹** qu'à 50 g L⁻¹ et la mousse est alors plus humide aussi. Le risque d'un entraînement important est alors marqué comme montré dans la suite grâce au modèle.

L'emploi du modèle de flottation a finalement permis de montrer que le rendement d'extraction de l'argile par **flottation vraie** est **légèrement plus faible** pour la série de suspensions à **100 g L⁻¹** d'177 par rapport à la série à **50 g L⁻¹**. L'atteinte du seuil de charge maximal des bulles ne semble cependant pas expliquer ce phénomène. L'adsorption du TTAB sur l'argile a peut-être été moins complète à 100 g L⁻¹ qu'à 50 g L⁻¹ et cela a pu contribuer à réduire k . La plus faible taille de bulles observée à 100 g L⁻¹ confirme cette hypothèse car il y aurait alors une plus grande quantité de **TTAB libre** en solution pour stabiliser les bulles. L'adsorption d'une plus grande quantité de particules hydrophobes sur les bulles à 100 g L⁻¹ pourrait aussi avoir contribué à la réduction de taille. Nous avons vu en effet que même si le rendement de flottation est plus faible à 100 g L⁻¹, la mousse est plus riche en argile qu'à 50 g L⁻¹. Les contributions des différents phénomènes de transport ont pu être dissociées. Ainsi, pour un essai à 100 g/L d'argile et un ratio TTAB/illite de 1,2%, le débit massique d'argile transportée par flottation vraie est de 12,8 g min⁻¹ contre 15,6 g min⁻¹ pour l'entraînement. Le phénomène est donc majoritaire aux forts ratios TTAB/illite alors qu'au ratio TTAB/illite de 0,7%, le débit massique lié à la flottation vraie est de 2,5 g min⁻¹ contre seulement 0,5 g min⁻¹ pour l'entraînement pour la même concentration en argile initiale.

Les bilans partiels montrent que la fraction à **3-5 μm** est **mieux flottée** que celle à 10-12 μm à 50 et 100 g L⁻¹ mais elle est aussi plus fortement soumise à l'entraînement. Les fines particules ont potentiellement des propriétés stabilisantes supérieures sur la mousse et la rendent plus humide. Cet aspect sera confirmé lors d'une prochaine expérience sur l'argile fine I5 présentée dans ce chapitre.

C. Influence du débit d'air sur les phénomènes de transport

Cette série d'essais a consisté à étudier l'influence d'un paramètre procédé important en flottation : la vitesse superficielle de l'air J_G . Les conditions physicochimiques des suspensions ont été

fixées à une concentration d'argile I77 de 50 g L^{-1} et un ratio TTAB/illite de **0,9%**. La plage de débit Q_G a varié entre 0,5 et 1,75 L/min soit une vitesse superficielle de gaz J_G équivalente de 10 à 35 cm min^{-1} .

a. Analyse des données brutes

En figure 5. 10 sont présentés les résultats du calcul du rendement **global** de flottation en fonction du diamètre des particules et pour les différentes vitesses superficielles testées. Le temps de résidence de la mousse est fixé à 30 s.

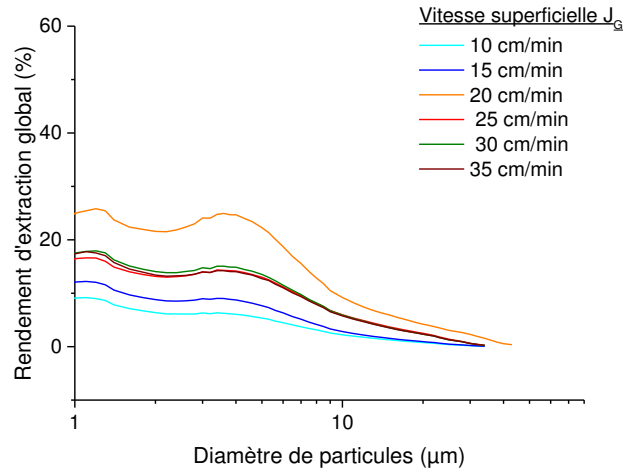


Figure 5. 10 : Rendement d'extraction global en argile au temps de vie de 30 secondes en fonction du diamètre des particules pour différentes vitesses superficielles d'air – Suspensions à 50 g L^{-1} d'argile I77 à un ratio TTAB/illite de 0,9%

Le rendement d'extraction augmente lorsque la vitesse superficielle augmente entre 10 et 20 cm min^{-1} où il atteint une valeur comprise entre 20 et 30%. Il rediminue ensuite au-delà de 20 cm min^{-1} . Ces premiers résultats semblent montrer qu'il y aurait donc un **optimum** du rendement global autour de la vitesse superficielle de **20 cm min^{-1}** . Nous avons noté en figure 4. 25 que le temps d'équilibrage du taux de vide devenait minimal à cette vitesse superficielle.

La figure 5. 11 présente l'évolution de la fraction liquide en fonction du temps de résidence de la mousse à différentes vitesses superficielles de gaz J_G .

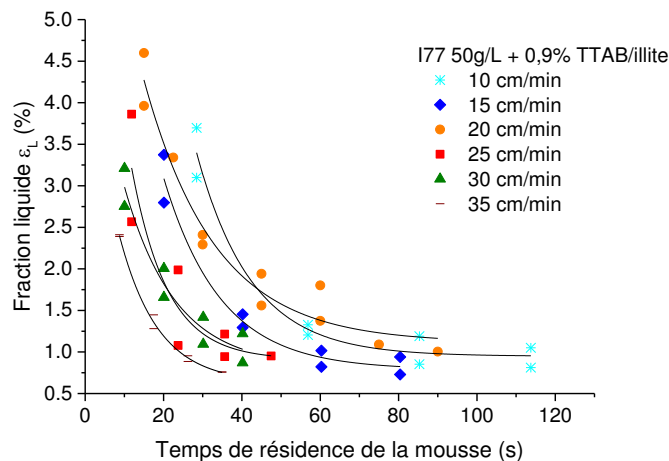


Figure 5. 11 : Evolution de la fraction liquide ε_{lt} avec le temps de résidence à différentes vitesses superficielles d'air J_g pour l'argile I77 à 50 g L^{-1} et un ratio TTAB/illite de 0,9%

Globalement, on voit que la fraction liquide ε_{lt} dans la mousse tend à décroître avec J_g . Ainsi, on mesure une fraction liquide au temps de vie nul de 26,9% à 10 cm min^{-1} contre seulement 7,2% à 35 cm min^{-1} . La mousse obtenue à 20 cm min^{-1} est légèrement plus humide que celle obtenue à 15 cm min^{-1} cependant.

Potentiellement, on pourrait s'attendre à ce que l'augmentation de débit d'air provoque une augmentation de k , la constante de flottation vraie car le pouvoir de collecte est proportionnel à la surface des bulles et donc à leur nombre et à leur taille des bulles. Nous allons voir que cette hypothèse ne s'est pas réalisée dans le cas des argiles.

b. Modélisation sur l'ensemble de la distribution granulométrique

La forte diminution de la fraction liquide dans la mousse s'accompagne de valeurs de k stables (voir légèrement décroissantes) ainsi que présenté en figure 5. 12 lorsque la vitesse superficielle augmente.

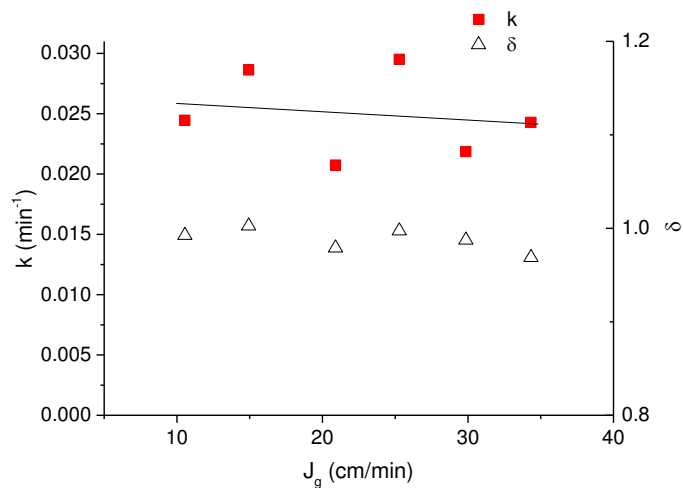


Figure 5. 12 : Constante de flottation k et coefficient de drainage des particules δ donné par le modèle à 2 zones en fonction des vitesses superficielles pour l'argile I77 à 50 g L^{-1} et un ratio TTAB/illite de 0,9%

Dans la littérature, les auteurs observent généralement que k augmente avec J_g car le nombre de bulles d'air est plus important et la probabilité de collision augmente. (Gorain, Franzidis et al. 1997; Beneventi, Rousset et al. 2006) Ils décrivent seulement une chute de k lorsque la vitesse superficielle est très élevée ($J_g > 2\text{ cm s}^{-1} = 120\text{ cm min}^{-1}$) qui est due à la coalescence des bulles. (Laplante, Toguri et al. 1983) Ces valeurs de vitesses superficielles sont bien supérieures à celles utilisées dans le cas des essais sur l'argile.

Si l'on calcule l'aire spécifique interfaciale gaz liquide A définie de la façon suivante pour des bulles sphériques :

$$A = 6\varepsilon_g/d_{32} \text{ (Equation 5. 3)}$$

À partir des valeurs expérimentales de taux de vide ε_g et de diamètre de Sauter d_{32} , il apparaît que A est **constante** à environ 126 m^{-1} en moyenne sur la totalité de la plage de vitesse superficielle testée.

En fait, le diamètre de Sauter double quand J_g passe de 10 à 35 cm min^{-1} ainsi que présenté en figure 5. 13. La distribution de taille de bulles est monomodale et d'une largeur stable lorsque J_g augmente ainsi que présenté en annexe 5.2.

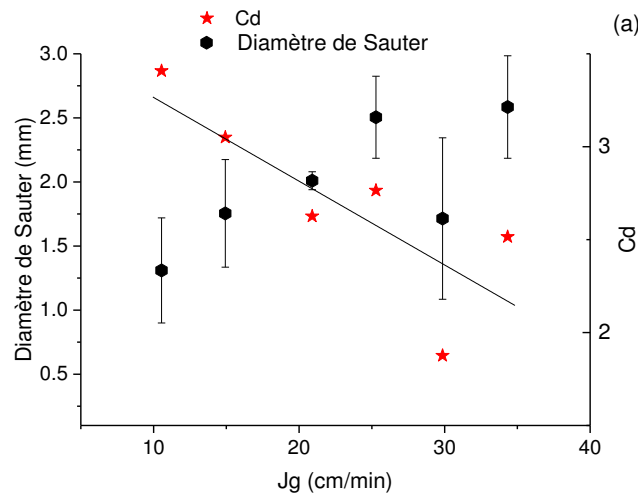


Figure 5. 13 : Diamètre de Sauter et coefficient de trainée en fonction de la vitesse superficielle pour l'argile 177 à 50 g L^{-1} et un ratio TTAB/illite de 0,9%

Ce résultat peut s'expliquer par l'appauvrissement en TTAB à la surface des bulles lorsque J_g augmente car plus le nombre de bulles augmente, plus la quantité adsorbée de TTAB pour stabiliser leur interface va augmenter et plus la **concentration surfacique moyenne** va être **faible**. Il en est de même aussi pour la **concentration en particules hydrophobes** à la surface des bulles. En conséquence, le diamètre moyen de Sauter augmente car la tension de surface est plus forte.

La concentration en TTAB libre dans les rejets à différentes vitesses superficielles d'air a été mesurée par tensiométrie selon le même protocole que celui décrit au chapitre 2. Nous n'avons détecté aucune variation de la concentration en TTAB lorsque J_g augmente. Cependant, même s'il n'y a pas d'appauvrissement en TTAB libre en solution, on peut quand même en déduire que la concentration surfacique en TTAB sur les bulles a dû diminuer lorsque J_g a augmenté.

Le doublement de la taille des bulles pourrait être responsable de la légère réduction de k car les grosses bulles ont une vitesse d'ascension supérieure aux petites bulles et génèrent dans cette gamme de taille des turbulences qui pourraient interférer avec la collecte des particules (nombre de Reynolds plus élevé).

Le **coefficient de trainée** des bulles est un autre indicateur des interactions bulles/particules et bulles/tensioactif qui ont lieu pendant l'ascension de la bulle. Pour rappel, il se calcule à partir du bilan des forces suivant : (Karamanev 1996)

$$U_b = \sqrt{4gd_{32}/(3C_d)} \text{ (Equation 5. 4)}$$

U_b , la vitesse d'ascension des bulles est estimée à partir du modèle de dérive de flux présenté au chapitre 1.

Comme présenté en figure 5. 13, C_d est supérieur à 1 sur toute la gamme de vitesses superficielles d'air testées. La valeur de 1 correspond au coefficient de trainée d'une bulle isolée dont la surface est rigide (immobilisée par l'adsorption de tensioactif ou de particules) en ascension dans de l'eau au repos. (Alves, Orvalho et al. 2005) Ainsi, dans notre cas, les bulles pourraient avoir rencontré une forte force de trainée en raison de leur charge en particules et de l'immobilisation de leur surface. Il est en effet connu que la présence de contaminants immobilise la surface et ralentit la bulle. (Nguyen and Schulze 2003) En flottation, les particules ne s'adsorbent pas uniformément à la surface de la bulle mais forment des grappes d'agrégats dans la partie arrière de la bulle qui augmentent la densité apparente de la bulle ainsi que représenté en figure 5. 14. (Huang, Legendre et al. 2011) La surface n'est donc que partiellement immobilisée.

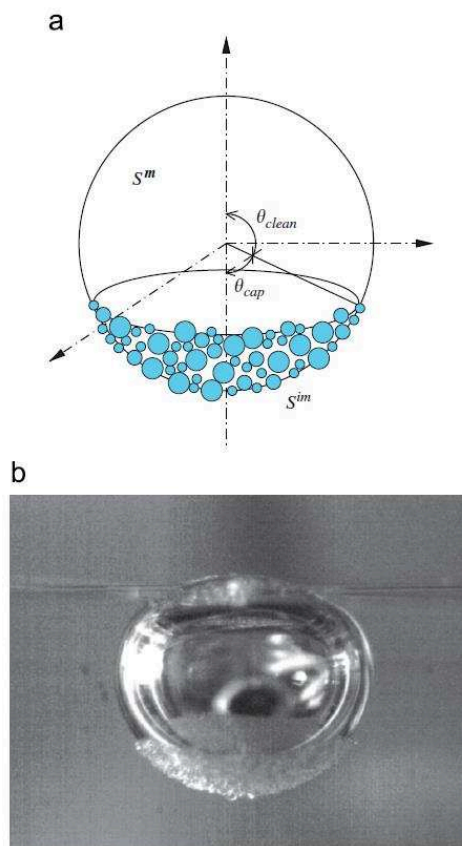


Figure 5. 14 : (a) Schéma et (b) photographie des grappes de particules à l'arrière d'un bulle (Huang, Legendre et al. 2011)

La vitesse d'ascension U_b des bulles est réduite par l'augmentation de densité car le **poinds** des bulles a augmenté. La contribution de la force de trainée est aussi impactée car elle est liée à l'action du fluide sur la bulle par le nombre de Reynolds de la bulle Re_B qui est lui-même dépendant d' U_b . Le nombre de Reynolds s'écrit pour rappel :

$$Re_b = \rho_l d_b U_b / \mu_l \text{ (Equation 5. 5)}$$

Lorsque la charge en particule des bulles augmente, U_b diminue donc Re_B aussi. Le coefficient de trainée augmente C_d et donc la force de trainée augmente.

Néanmoins, un autre phénomène pourrait être pris en compte pour comprendre la tendance décroissante de C_d avec J_g . Une étude récente sur les **nuées** de bulles a montré que le coefficient de traînée C_d tend à augmenter et à dépasser 1 lorsque le taux de vide augmente dans une plage allant de 0 à 15% en raison d'un **effet d'entrave des bulles entre elles**. (Simonnet, Gentric et al. 2007) Cet effet s'inverse au-delà du taux de vide de 15%. Cette étude a été menée en absence de particules mais on devrait observer une tendance similaire. Ce n'est pas le cas ici car C_d diminue avec J_g .

Ainsi qu'exprimé dans l'équation 5.4 et que montré dans l'étude numérique de Roghair *et al.* sur l'influence de la **taille de bulles** sur le coefficient de traînée, les petites bulles ont un coefficient de traînée supérieur aux grosses bulles. (Roghair, Lau et al. 2011) Cette dépendance est peut être à l'origine de la décroissance observée du coefficient de traînée avec la vitesse superficielle.

Ainsi que présenté en figure 5. 15, l'évolution du taux de vide avec J_g est linéaire. Cela signifie que le flux de bulles est homogène relativement à la section de la colonne et que la coalescence est limitée. (Raimundo 2016)

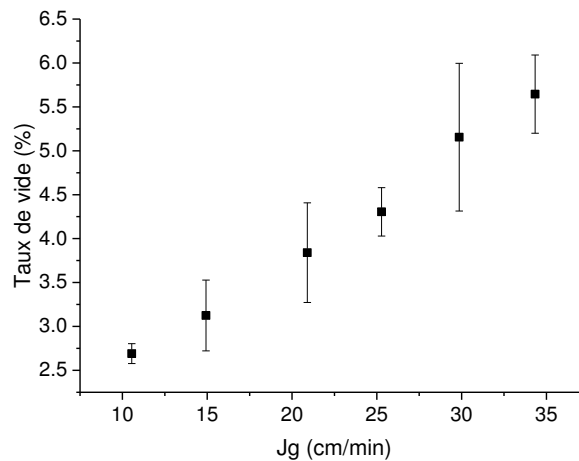


Figure 5. 15 : Evolution du taux de vide avec la vitesse superficielle pour l'argile I77 à 50 g/L et un ratio TTAB/illite de 0,9%

c. Modélisation par classe granulométrique

Comme vu au paragraphe précédent sur les bilans partiels avec les ratios variables de TTAB/illite en figure 5. 9, k est plus élevée pour la classe à 3-5 μm que pour celle à 10-12 μm en figure 5. 16.

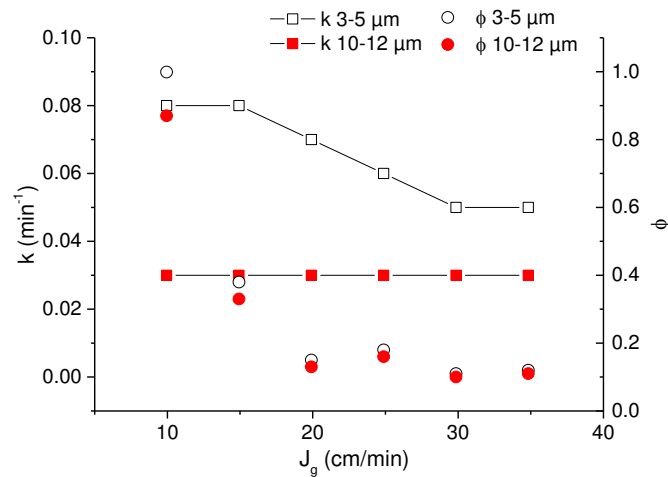


Figure 5. 16 : Constante de flottation k et coefficient d'entraînement Φ donné par le modèle à deux zones en fonction des vitesses superficielles pour l'argile I77 à 50 g L^{-1} et un ratio TTAB/illite de 0,9% - Représentation en bilans partiels par classe de particules à 3-5 μm et 10-12 μm

Néanmoins, la **tendance d'évolution de k** lorsque J_g augmente **diffère** beaucoup entre les 2 familles de classes granulométriques. Pour la classe à 3-5 μm , k diminue avec J_g alors que k reste constant pour la classe à 10-12 μm sur toute la plage de J_g . Une hypothèse d'explication à ce phénomène serait que l'augmentation de taille de bulle avec J_g cause une diminution de l'efficacité de capture des particules (voir corrélations du chapitre 1) de la classe 3-5 μm car le rapport de taille avec les bulles est modifié. La modification du rapport est moins importante avec la classe à 10-12 μm qui continue à être collecté de la même manière. (Bloom and Heindel 1997; Dai, Fornasiero et al. 2000) Φ , le coefficient d'entraînement diminue avec J_g de la même façon que la fraction liquide dans la mousse avec laquelle il est proportionnel.

d. Conclusion

Nous avons montré par ces expériences que l'augmentation de la vitesse superficielle de l'air J_g ne conduit pas toujours à une augmentation de la constante de flottation k . La formation de mousses de plus en plus sèches lorsque J_g augmente a été observée ainsi qu'un doublement de la taille des bulles. La coalescence ne devrait théoriquement pas être responsable de cette augmentation car les vitesses superficielles demeurent faibles et le taux de vide évolue de façon linéaire avec la vitesse superficielle. Nous avons donc conclu que cela pouvait être lié à la diminution de la concentration en TTAB et en particules hydrophobes à la surface des bulles. En conséquence, l'aire spécifique interfaciale des bulles A stagne lorsque la vitesse superficielle augmente et k , la constante de flottation est elle aussi proportionnelle à cette grandeur.

L'étude des coefficients de traînée C_D des bulles calculés à partir du modèle de dérive de flux et des bilans de forces montre qu'ils sont globalement élevés (supérieurs à 1). Cela serait lié à **l'immobilisation partielle** de la surface par les particules et les tensioactifs et au faible nombre de Reynolds des bulles ($\sim 100-200$). Plusieurs hypothèses ont été évoquées pour expliquer la chute de C_D observée lorsque J_g augmente. Nous avons retenu que cela viendrait de la valeur de **taille de bulle** qui est utilisée dans le calcul de C_D .

Finalement, les résultats des bilans partiels ont montré que la classe granulométrique à **3-5 μm** a été plus **fortement impactée** par l'augmentation de taille de bulle que la classe à 10-12 μm avec une constante de flottation k qui chute tandis que celle de la classe à 10-12 μm reste constante quand J_g augmente.

Au niveau pratique, le calcul du rendement d'extraction global a montré qu'il était **optimal** à la vitesse superficielle de **20 cm min^{-1}** . La mousse est aussi humide donc facilement extractible à cette vitesse superficielle qui est donc la valeur recommandée pour la suite de l'étude et à l'échelle industrielle.

D. Influence de la granulométrie de l'argile sur les phénomènes de transport

Dans les deux études précédentes menées sur l'argile I77 aux paragraphes C et D, nous avons montré que la taille des particules est un paramètre qui influence beaucoup la constante de flottation k . Les particules fines de la classe 3-5 μm ont généralement une constante de flottation k supérieure à celles de la classe 10-12 μm . Dans cette partie, **l'argile I5** dont la distribution de taille granulométrique est centrée autour de 3-5 μm est étudiée.

Le débit d'air ainsi que tous les paramètres procédés sont fixés à des valeurs identiques à celles du paragraphe C avec une concentration de 50 g L^{-1} d'argile I5 en suspension. Les ratios TTAB/illite testés varient de 0,7 à 1,2%.

a. Analyse des données brutes

En figure 5. 17 est présenté le rendement d'extraction global d'argile au temps de vie de 30 secondes pour des mousses contenant différents ratios TTAB/illite.

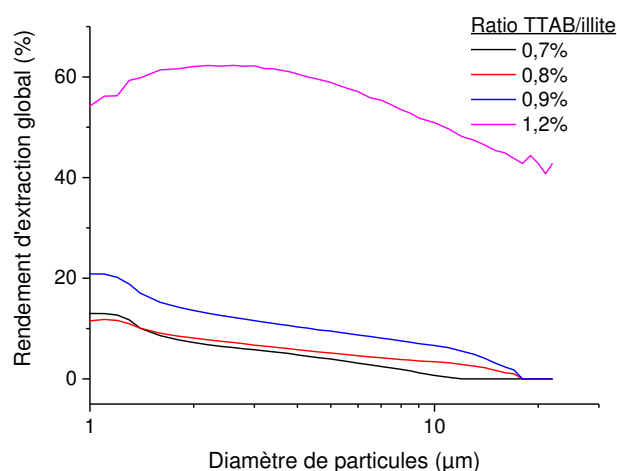


Figure 5. 17 : Rendement d'extraction global de l'argile au temps de vie de 30 s en fonction du diamètre des particules pour des suspensions à 50 g L^{-1} d'argile I5 à différents ratios TTAB/illite

Le rendement d'extraction augmente fortement au ratio TTAB/illite de 1,2% jusqu'à 60% pour les particules de 3 μm . On note aussi que l'allure de la courbe est modifiée pour ce ratio. Cela pourrait signifier que les propriétés drainantes de la mousse ou le coefficient d'entraînement ont changé.

Cette observation est confirmée en figure 5. 18 où l'on voit que la mousse à 1,2% de TTAB/illite est très humide et draine peu entre les temps de vie de 10 à 55 secondes. C'est une mousse visuellement très stable par rapport à celle formée à partir de l'argile I77 dans les mêmes conditions.

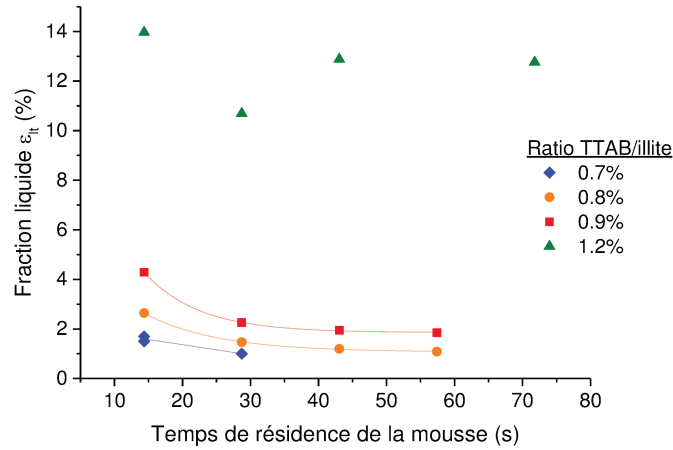


Figure 5. 18 : Evolution de la fraction liquide ϵ_{lt} en fonction du temps de résidence à différents ratios TTAB/illite pour l'argile I5 à 50 g L^{-1} et $J_g = 20 \text{ cm min}^{-1}$

Les fractions liquides aux ratios TTAB/illite de 0,7 à 1,2% sont cependant proches de celles observées sur l'argile I77 mais la fraction liquide résiduelle aux temps longs est supérieure.

b. Modélisation sur l'ensemble de la distribution granulométrique

En figure 5. 19, l'évolution de la constante de flottation k avec le ratio TTAB/illite est présentée pour I5 et I77 à 50 g L^{-1} .

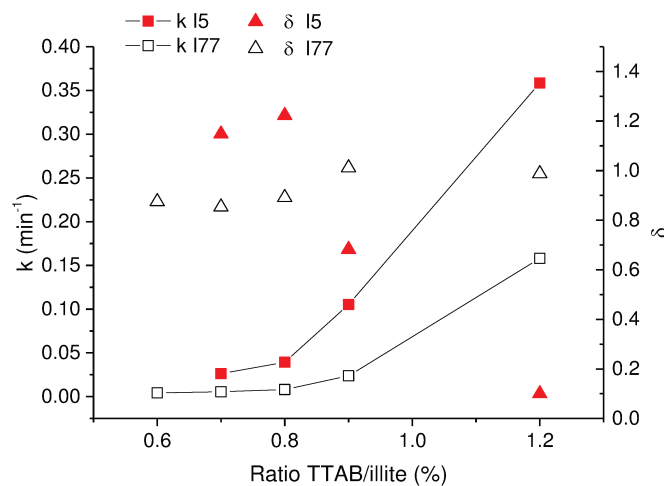


Figure 5. 19 : (a) Constante de flottation k coefficient de drainage des particules δ donnés par le modèle à 2 zones à différents ratios TTAB/illite pour l'illite I5 à 50 g L⁻¹ et l'illite I77 à 50 g L⁻¹

k est supérieure pour la série avec I5 sur la plage de ratios TTAB/illite testés et particulièrement pour le point de ratio TTAB/illite de 1,2% ce qui signifie que la collecte est, de façon globale, plus efficace qu'avec I77. Le coefficient de drainage δ pour I5 décroît fortement jusqu'à atteindre 0,1 au ratio TTAB/illite de 1,2% alors qu'il était stable autour de 1 pour I77. Cela signifie donc que la concentration en argile du flux de drainage descendant est faible en comparaison de celle du flux montant. Les valeurs obtenues pour le coefficient d'entraînement φ sont présentées en annexe 5.3.

Comme présenté en figure 5. 20, le diamètre de Sauter des bulles d_{32} a été impacté par le changement de granulométrie de l'illite entre les ratios 0,5 et 0,9%.

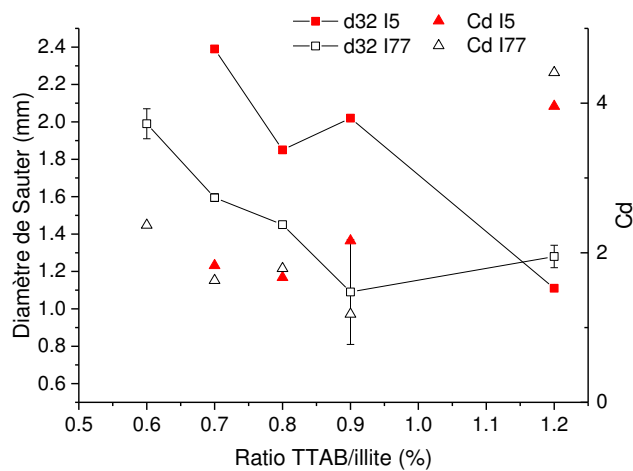


Figure 5. 20 : Diamètre de Sauter et coefficient de trainée

Étonnamment, le diamètre de Sauter d_{32} est plus faible pour I77 que pour I5 sur cette gamme de ratios alors qu'en théorie la présence de petites particules adsorbées d'argile I5 aurait dû réduire la taille des bulles. On voit de plus en figure 5. 21 que la distribution granulométrique est large pour I5, signifiant donc qu'il y a une coalescence importante.

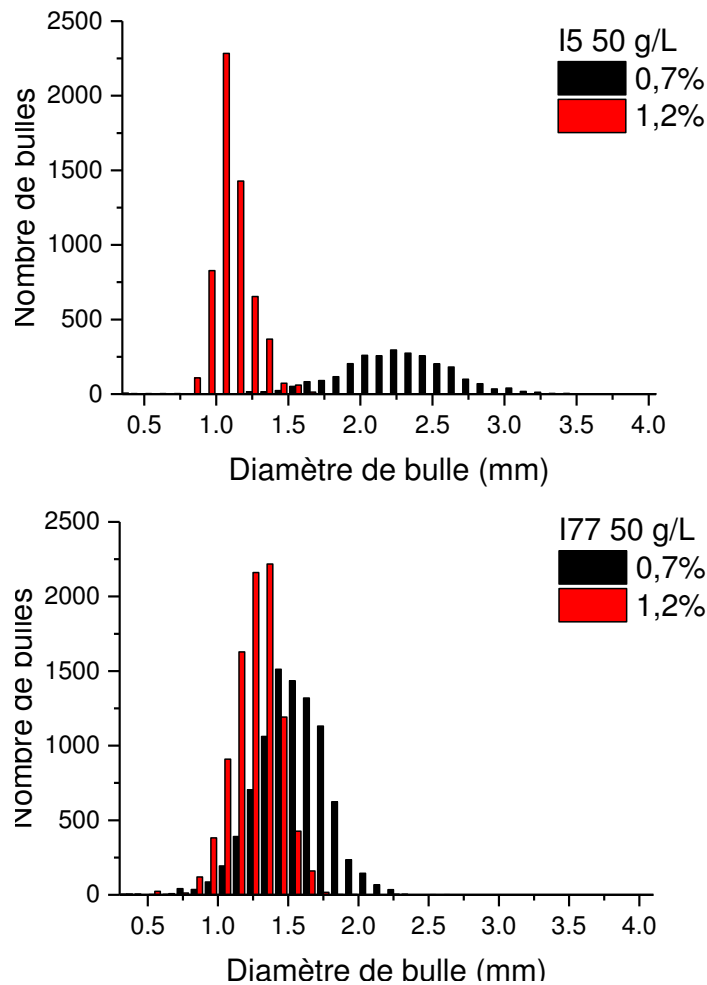


Figure 5. 21 : Distribution en nombre des tailles de bulles pour I5 et I77 à 50 g L^{-1} et aux ratios TTAB/illite de 0,7 et 1,2%

Par ailleurs, l'analyse rhéologique des suspensions d'argile a montré que les suspensions d'I77 étaient plus visqueuses que les suspensions d'I5 à 50 g L^{-1} (2,6 mPa s pour I77, 1,6 mPa s pour I5). Généralement, une hausse de la viscosité intensifie la coalescence et d_{32} augmente. (Rubinstein 1995) Un phénomène opposé a été observé ici, tout comme lors de la comparaison des suspensions d'I77 à 50 et 100 g L^{-1} . Au lieu de la stabilisation espérée des bulles par les fines particules, une déstabilisation a lieu pour I5. Elle pourrait être liée au fait que la quantité de fines particules hydrophobes adsorbées à la surface des bulles est très élevée. Les éventuelles différences de propriétés d'adsorption entre les argiles I5 et I77 ne devraient pas être en cause car nous avons vu au chapitre 2 que leurs isothermes étaient identiques.

Comme attendu suite à ce qui a été observé sur les tailles de bulles, le taux de vide en figure 5. 22 est plus faible pour I5 que pour I77 dans la gamme de ratios TTAB/illite de 0,5 à 0,9%.

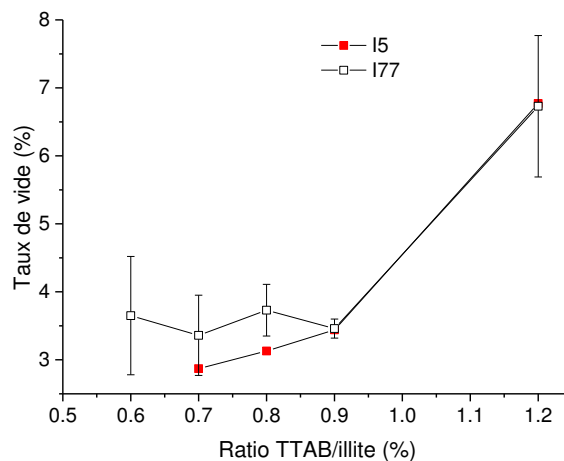


Figure 5. 22 : Taux de vide en fonction du ratio TTAB/illite pour les argiles I5 et I77 à 50 g L^{-1} et une vitesse superficielle de 20 cm min^{-1}

Néanmoins, à partir du ratio TTAB/illite de **1,2%**, le taux de vide, le diamètre de Sauter et le coefficient de traînée C_d sont identiques pour les 2 granulométries d'argile. Les valeurs élevées des coefficients de traînée de 4 montrent que les bulles sont contaminées par des particules et du tensioactif. Il a été observé que la distribution de taille de bulles était étroite et que le diamètre était faible. Le **facteur de forme** des bulles est probablement proche de **1**, ce qui peut aussi expliquer la valeur élevée de C_d . (Rubinstein 1995) Ainsi qu'expliqué au paragraphe C, l'augmentation de C_d peut aussi être liée à l'effet **d'entrave des bulles entre elles** (non pris en compte dans le modèle de dérive de flux) ou à la **diminution de la taille de bulles** quand le ratio TTAB/illite augmente. (Roghair, Lau et al. 2011) La forte augmentation du taux de vide à 1,2% pourrait être liée à l'accumulation des bulles d'air dans la colonne. En raison de leur faible taille, les bulles ont une flottabilité faible et peuvent stagner dans la colonne si la viscosité est trop forte ou s'il y a des courants de recirculation.

c. Conclusion

La constante d'extraction par **flottation vraie supérieure** pour les fines particules autour de $3\text{-}5 \mu\text{m}$ par rapport aux particules plus grossières de $10\text{-}12 \mu\text{m}$ s'est ici confirmée. Les bulles d'air de taille plus élevée observées pour I5 entre les ratios TTAB/illite de 0,6 à 0,9% sont peut être liées à une déstabilisation des bulles d'air en raison des grosses quantités de particules hydrophobes adsorbées en surface. Une hausse du taux de vide corrélée à une diminution de la taille des bulles et une augmentation du coefficient de traînée est observée au ratio TTAB/illite de 1,2%. Nous suspectons ici une accumulation des bulles dans la colonne en raison de leur faible taille (Simonnet, Gentric et al. 2007). Le facteur de forme des bulles proche de 1 favorise aussi la hausse de C_d .

E. Conclusion

Dans ce chapitre, la colonne instrumentée de flottation a été utilisée pour étudier la flottation de l'argile illite en présence de TTAB en continu et à une échelle proche de celle d'un pilote industriel. Les données brutes de bilans matières et de granulométrie ont été interprétées à l'aide d'un modèle de flottation à deux zones. L'influence de quatre paramètres procédés importants sur les performances de flottation, la distribution de taille de bulles et le taux de vide a été étudiée : le

ratio TTAB/illite, la concentration en argile, la granulométrie de l'argile et la vitesse superficielle de l'air. Les observations suivantes ont été faites :

- (1) L'augmentation de **la concentration** en particules d'argile I77 de 50 g L^{-1} à 100 g L^{-1} donne un rendement de flottation **global supérieur** mais une constante de flottation **vraie** légèrement **réduite** à 100 g L^{-1} . Nous avons observé en parallèle que les bulles étaient plus petites à 100 g L^{-1} qu'à 50 g L^{-1} au ratio TTAB/illite de 1,2%. **L'incomplète adsorption** du TTAB sur l'argile pourrait justifier ces observations. Les petites particules de la classe granulométrique à 3-5 μm sont préférentiellement flottées en comparaison des particules de la classe à 10-12 μm .
- (2) Le rendement **global** de flottation est **optimal** pour la valeur de vitesse superficielle de 20 cm min^{-1} . Cependant, l'augmentation de la vitesse superficielle de l'air J_g conduit à une **stagnation** de la constante de flottation **vraie** k au lieu de l'augmentation espérée. L'explication serait que lorsque le nombre de bulles augmente, cela entraîne un appauvrissement en particules hydrophobes et en tensioactif à la surface des bulles. Cette hypothèse est validée par l'augmentation observée de taille de bulles d_{32} lorsque J_g augmente. La flottation des particules de la classe à 3-5 μm est plus **impactée** que la classe à 10-12 μm lorsque la **taille des bulles** augmente.
- (3) La flottation préférentielle des particules fines à 3-5 μm est confirmée par les expériences réalisées sur l'argile I5. Des mousses très humides et chargées ont été formées à partir de cette argile et ont donné des rendements de flottation élevée (en global et flottation vraie). Les fines particules stabilisent la mousse. Des coefficients de traînée élevés et similaires pour les 2 granulométries d'argiles ont été calculés grâce au modèle de dérive de flux et aux mesures de taille de bulles.

Ces observations sont spécifiques aux suspensions minérales de flottation dans lesquelles la quantité de tensioactif libre en solution est réduite. Les particules sont les principales contributrices de la stabilisation des mousses.

On est aussi ici dans le cas modèle de suspensions contenant uniquement de l'argile et l'on a vu que le ratio maximal de TTAB/illite avec lequel on pouvait travailler était faible par rapport au ratio théorique correspondant à la neutralisation complète. L'argile a un effet stabilisant fort sur les bulles et réduit leur tension de surface et donc leur taille lorsqu'elle s'adsorbe dessus. La flottabilité chute alors et le milieu devient instable en raison de l'accumulation des bulles.

Dans le cas des suspensions de terres, la fraction d'argile sera réduite car les terres en contiennent généralement entre 5 à 30%. La quantité de TTAB employée pourra alors facilement approcher d'une valeur proche du point de neutralisation sous l'hypothèse que la quantité d'espèces minérales chargées négativement comme l'argile est réduite. Le risque de formation de bulles fines qui peuvent stagner dans la colonne sera réduit car la concentration en particules adsorbées et en TTAB libre sera plus faible que sur les essais à l'argile pure et un ratio TTAB/illite de 1,2%. La concentration en terre en suspension pourra être comprise entre 50 et 100 g L^{-1} et il y aura probablement, de même que sur l'argile, un risque de diminution de la sélectivité pour les fines particules lorsque la concentration augmente.

F. Annexes

Annexe 1 : Coefficient d'entraînement global calculé pour les séries à 50 et 100 g/L d'argile I77 et des ratios TTAB/illite variables

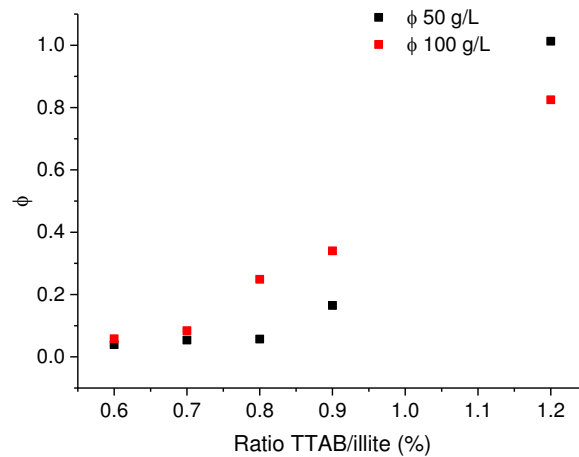


Figure 5. 23 : Coefficient d'entraînement ϕ calculé pour les suspensions à 50 et 100 g L⁻¹ d'argile I77 en fonction du ratio TTAB/illite

Annexe 2 : Distributions en nombre des bulles pour la série sur l'influence de la vitesse superficielle

Conditions expérimentales : Argile I77 à 50 g/L, ratio TTAB/illite de 0,9%

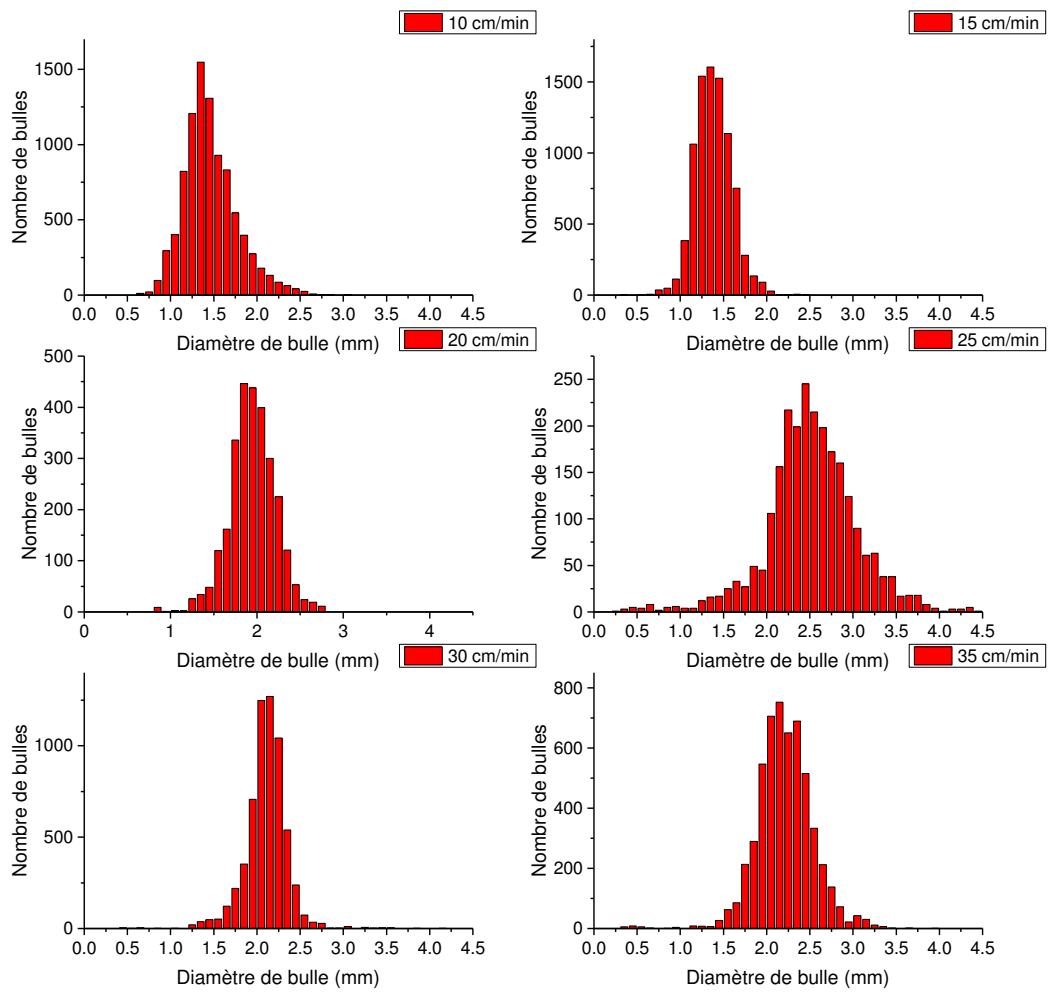


Figure 5. 24 : Distributions en nombre des bulles pour la série sur l'influence de la vitesse superficielle

Annexe 3 : Coefficient d'entraînement global calculé pour les séries à 50 g/L d'argile I77 et I5 et des ratios TTAB/illite variables

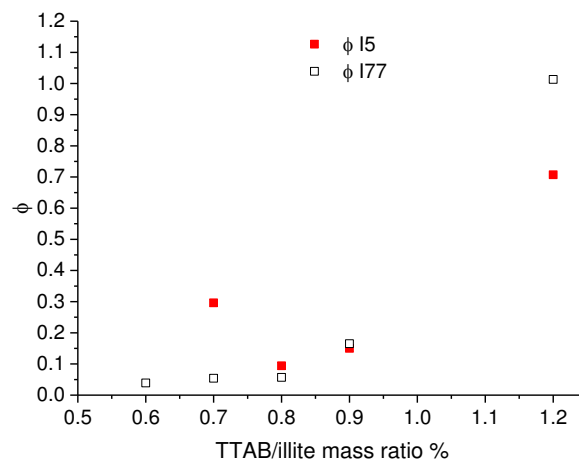


Figure 5. 25 : Coefficient d'entraînement global calculé pour les séries à 50 g/L d'argile I77 et I5 et des ratios TTAB/illite variables

G. Bibliographie

- Alves, S. S., S. P. Orvalho, et al. (2005). Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 60(1), 1-9.
- Beneventi, D., X. Rousset, et al. (2006). Modelling transport phenomena in a flotation de-inking column: Focus on gas flow, pulp and froth retention time. *International Journal of Mineral Processing*, 80(1), 43-57.
- Bloom, F. and T. J. Heindel (1997). Mathematical Modelling of the Flotation Deinking Process. *Mathl. Comput. Modelling*, 25(5), 13-58.
- Dai, Z., D. Fornasiero, et al. (2000). Particle-bubble collision models - a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 85, 231-256.
- Gorain, B. K., J. P. Franzidis, et al. (1997). Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on flotation performance *Miner. Eng.*, 10(4), 367-379.
- Gorain, B. K., M. C. Harris, et al. (1998). The effect of froth residence time on the kinetics of flotation. *Miner. Eng.*, 11(7), 627-638.
- Huang, Z., D. Legendre, et al. (2011). A new experimental method for determining particle capture efficiency in flotation. *Chemical Engineering Science*, 66(5), 982-997.
- Karamanev, D. G. (1996). Equations for calculation of the terminal velocity and drag coefficient of solid spheres and gas bubbles. *Chemical Engineering Communications*, 147, 75-84.
- Laplante, A. R., J. M. Toguri, et al. (1983). The effect of air flow rate on the kinetics of flotation. Part 1: The transfer of material from the slurry to the froth *Int J Miner. Process.*, 11, 203-219.
- Nguyen, A. V. and H. J. Schulze (2003). *Colloidal Science of Flotation*. New York, Marcel Dekker. Inc.
- O'Connor, C. T., E. W. Randall, et al. (1990). Measurement of the effects of physical and chemical variables on bubble size. *International Journal of Mineral Processing*, 28(1), 139-149.
- Raimundo, P. M. (2016). Analysis and modelization of local hydrodynamics in bubble columns. *Mécanique des fluides, Procèdes, Energétique*. Grenoble, Université de Grenoble Alpes. PhD.
- Roghair, I., Y. M. Lau, et al. (2011). On the drag force of bubbles in bubble swarms at intermediate and high Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, 66(14), 3204-3211.
- Rubinstein, J. B. (1995). *Column flotation: Processes, Designs and Practices*. Basel, Gordon and Breach science publishers.
- Schulze, H. J. (1992). Probability of particle attachment on gas bubbles by sliding. *Adv Colloid Interface Sci*, 40(1), 283-305.
- Seaman, D. R., E. V. Manlapig, et al. (2006). Selective transport of attached particles across the pulp-froth interface. *Minerals Engineering*, 19(6-8), 841-851.
- Simonnet, M., C. Gentric, et al. (2007). Experimental determination of the drag coefficient in a swarm of bubbles. *Chemical Engineering Science*, 62(3), 858-866.
-
- Alves, S. S., S. P. Orvalho, et al. (2005). Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 60(1), 1-9.
- Beneventi, D., X. Rousset, et al. (2006). Modelling transport phenomena in a flotation de-inking column: Focus on gas flow, pulp and froth retention time. *International Journal of Mineral Processing*, 80(1), 43-57.
- Bloom, F. and T. J. Heindel (1997). Mathematical Modelling of the Flotation Deinking Process. *Mathl. Comput. Modelling*, 25(5), 13-58.

- Dai, Z., D. Fornasiero, et al. (2000). Particle-bubble collision models - a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 85, 231-256.
- Gorain, B. K., J. P. Franzidis, et al. (1997). Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on flotation performance *Miner. Eng.*, 10(4), 367-379.
- Gorain, B. K., M. C. Harris, et al. (1998). The effect of froth residence time on the kinetics of flotation. *Miner. Eng.*, 11(7), 627-638.
- Huang, Z., D. Legendre, et al. (2011). A new experimental method for determining particle capture efficiency in flotation. *Chemical Engineering Science*, 66(5), 982-997.
- Karamanev, D. G. (1996). Equations for calculation of the terminal velocity and drag coefficient of solid spheres and gas bubbles. *Chemical Engineering Communications*, 147, 75-84.
- Laplante, A. R., J. M. Toguri, et al. (1983). The effect of air flow rate on the kinetics of flotation. Part 1: The transfer of material from the slurry to the froth *Int J Miner. Process.*, 11, 203-219.
- Nguyen, A. V. and H. J. Schulze (2003). *Colloidal Science of Flotation*. New York, Marcel Dekker. Inc.
- O'Connor, C. T., E. W. Randall, et al. (1990). Measurement of the effects of physical and chemical variables on bubble size. *International Journal of Mineral Processing*, 28(1), 139-149.
- Raimundo, P. M. (2016). Analysis and modelization of local hydrodynamics in bubble columns. *Mécanique des fluides, Procèdes, Energétique*. Grenoble, Université de Grenoble Alpes. PhD.
- Roghair, I., Y. M. Lau, et al. (2011). On the drag force of bubbles in bubble swarms at intermediate and high Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, 66(14), 3204-3211.
- Rubinstein, J. B. (1995). *Column flotation: Processes, Designs and Practices*. Basel, Gordon and Breach science publishers.
- Schulze, H. J. (1992). Probability of particle attachment on gas bubbles by sliding. *Adv Colloid Interface Sci*, 40(1), 283-305.
- Seaman, D. R., E. V. Manlapig, et al. (2006). Selective transport of attached particles across the pulp-froth interface. *Minerals Engineering*, 19(6-8), 841-851.
- Simonnet, M., C. Gentric, et al. (2007). Experimental determination of the drag coefficient in a swarm of bubbles. *Chemical Engineering Science*, 62(3), 858-866.

Chapitre 6 :

Dimensionnement d'une colonne de flottation industrielle

Ce chapitre présente une méthode de calcul basée sur le modèle à 2 zones détaillé au chapitre 4 qui permet de dimensionner une colonne de flottation en fonction des paramètres de rendement de flottation en particules et en eau souhaités. Les données des coefficients de transport (k , φ et δ) ainsi que les caractéristiques de drainage des mousses (L_D , ε_{10} et E) et de taux de vide ε_g acquises au chapitre 5 sont ensuite employées pour déterminer les dimensions d'une colonne pour une suspension d'argile à 50 ou 100 g/L et un ratio TTAB/illite de 1,2%. Différents diamètres et configurations de colonnes sont comparés afin d'aider au choix final de l'industriel chargé de développer le dispositif.

Contenu

A.	Introduction.....	216
B.	Modèle de calcul de dimensionnement.....	216
a.	Dimensionnement de la zone de collecte (suspension aérée).....	216
i.	Principe.....	216
ii.	Résultats.....	218
iii.	Conclusion.....	221
b.	Dimensionnement de la zone de mousse.....	221
i.	Principe.....	221
ii.	Résultats.....	222
c.	Modèle global.....	224
C.	Comparaison des performances de différentes configurations (colonnes seules, en série sans et avec recirculation).....	224
a.	Présentation des configurations.....	224
b.	Résultats des simulations.....	226
D.	Conclusion.....	228
E.	Annexes.....	229
	Annexe 6.1 : Hauteur de mousse H_m en fonction du rendement en eau dans la mousse pour 2 diamètres de colonne différents et 2 concentrations en argile au ratio TTAB/illite de 0,9%.....	229
F.	Bibliographie.....	229

A. Introduction

Le dimensionnement constitue l'une des étapes fondamentales du développement d'un nouveau pilote industriel. Un modèle de calcul permettant de dimensionner les colonnes de flottation va être présenté dans ce chapitre.

Ce calcul se fonde sur le modèle à 2 zones présenté au chapitre 4 qui permettait d'estimer les coefficients de transport de flottation vraie k , de drainage δ et d'entraînement ϕ . Il va permettre d'exploiter les valeurs obtenues de coefficients de transport pour estimer la hauteur de la zone de collecte H_c et de la zone de mousse H_m pour un diamètre de colonne donné D et en fonction des valeurs souhaitées de rendement d'extraction par flottation R_f (égal à \dot{m}_4/\dot{m}_1), de ratio de concentration entre la sortie en pied de colonne c_5 et l'entrée de colonne c_1 (noté c_5 / c_1) et de rendement d'extraction en eau dans la mousse R_l (égal à Q_4/Q_1). Les paramètres propres au profil de drainage de la mousse (L_D , ϵ_{10} et E) et au taux de vide de la suspension aérée ϵ_g seront aussi pris en compte pour les calculs.

Le modèle sera appliqué numériquement sur les essais réalisés au chapitre 5 sur les suspensions d'argile I77 à **50** et **100 g/L** avec un ratio TTAB/illite de **1,2%**. Ce ratio est le plus élevé qui a été testé et qui se rapproche le plus du point de neutralisation de la surface de l'argile. Les dimensions de colonne H_c et H_m ainsi calculées seront ensuite utilisées pour comparer les performances de 4 configurations de colonnes différentes (colonnes seules, en série, avec et sans recirculation).

Ce chapitre conclura sur les avantages et les inconvénients de ces différentes configurations afin d'apporter des éléments pour le futur dimensionnement d'un pilote industriel.

B. Modèle de calcul de dimensionnement

Les deux zones (suspension aérée et mousse) sont considérées de façon indépendante dans un premier temps et des bilans partiels sont réalisés sur les deux systèmes. Les résultats intermédiaires propres au dimensionnement des deux zones sont ensuite compilés dans le modèle de flottation global pour calculer les rendements d'extraction par flottation R_f , de ratio de concentration entre la sortie en pied de colonne c_5 et l'entrée de colonne c_1 (noté c_5 / c_1) et de rendement d'extraction en eau dans la mousse R_l atteignables dans ces conditions.

a. Dimensionnement de la zone de collecte (suspension aérée)

i. Principe

La zone de collecte est modélisée comme une cuve parfaitement agitée de volume V et de concentration c représentée en figure 6. 1.

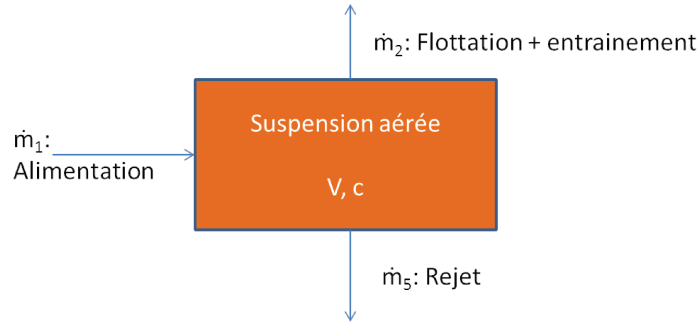


Figure 6. 1 : Bilan partiel sur la suspension aérée

L'influence de la mousse n'est pas prise en compte ($H_m = 0$ cm). On note V_c , le volume utile de la colonne égal au volume de liquide et de gaz qu'elle contient :

$$V = V_c \times (1 - \varepsilon_g) \quad (\text{Equation 6. 1})$$

Le bilan des débits massiques d'argile \dot{m} sur ce système donne :

$$\dot{m}_1 - (\dot{m}_2 + \dot{m}_5) = V \cdot \frac{dc}{dt} = 0$$

On définit R_f comme le rapport de \dot{m}_2/\dot{m}_1 .

$$1 - R_f - \frac{\dot{m}_5}{\dot{m}_1} = 0$$

$$1 - R_f - \frac{Q_1 \cdot c_1 - (k \cdot V_c \times (1 - \varepsilon_g) + \Phi \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{l0})c}{Q_1 \cdot c_1} = 0 \text{ d'après les expressions données au chapitre 4}$$

$$\frac{(k \cdot V_c \times (1 - \varepsilon_g) + \Phi \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{l0})c}{Q_1 \cdot c_1} = R_f$$

$$k \cdot V_c \times (1 - \varepsilon_g) + .c = R_f Q_1 \cdot c_1 - (\Phi \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{l0})c$$

$$V_c = \left(\frac{R_f Q_1 c_1}{k} - \frac{\Phi \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{l0}}{k} \right) \times \frac{1}{(1 - \varepsilon_g)}$$

$$\text{Et avec } Q_g = J_g \times \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2$$

$$V_c = \left(\frac{R_f Q_1 c_1}{k} - \frac{\Phi \cdot J_g \times \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \varepsilon_{l0}}{k} \right) \times \frac{1}{(1 - \varepsilon_g)}$$

c_5 , la concentration en pied de colonne est considérée comme étant égale à c , la concentration dans la colonne à l'équilibre. On obtient donc :

$$V_c = \left(\frac{R_f Q_1 c_1}{k} - \frac{\Phi \cdot J_g \times \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \varepsilon_{l0}}{k} \right) \times \frac{1}{(1 - \varepsilon_g)}$$

(Equation 6. 2)

On peut déduire de ce calcul H_c connaissant D :

$$H_c = \frac{V_c}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}$$

(Equation 6. 3)

et calculer le nombre de dispersion axiale N_d à partir de la corrélation suivante (Mavros and Matis 2013) :

$$N_d = \frac{0,063 \times D \times \left(\frac{J_g}{1,6}\right)^{0,3}}{H_c \times u_L}$$

(Equation 6. 4)

Le calcul du nombre de dispersion axiale N_d permet de vérifier si les conditions de réacteur parfaitement agité sont toujours valables lorsque le facteur de forme de la colonne change. Pour rappel, N_d doit tendre vers l'infini pour que cette condition soit respectée.

ii. Résultats

Les équations présentées au paragraphe précédent ont été employées pour calculer la hauteur de la zone de collecte H_c nécessaire pour atteindre des rendements d'extraction R_f donnés pour des colonnes de diamètres D de **2 m** puis de **4 m**. Une partie des paramètres d'entrée est issue des expériences réalisées sur l'argile 177 (50 et 100 g/L) au ratio TTAB/illite de 1,2% alors qu'une autre partie est fixée ainsi que représenté dans le tableau 6. 1 :

Paramètre	Valeur (à 50 g/L – à 100 g/L)	Nom	Origine
k (1/min)	0,16 -- 0,10	Constante de flottation	Expérimentale
ϕ	1,01 – 0,82	Coefficient d'entraînement	Estimé
ε_{L0} (%)	31 -- 26	Fraction volumique d'eau dans la mousse à h= 0 cm	Expérimentale
J_g (cm/s)	0,35	Vitesse superficielle de gaz	Expérimentale
ε_g (%)	6,7 – 7,7	Taux de vide	Expérimentale
D (m)	2 -- 4	Diamètre de la colonne	Variable
Q_g (m ³ /h)	40 -- 158	Débit volumique de gaz	Calculé
Q_{L1} (m ³ /h)	20 -- 80	Débit volumique d'entrée	Valeur cible
J_L (cm/s)	0,2	Vitesse superficielle du liquide	Calculé
c_1 (kg/L)	0,05 – 0,1	Concentration en particules en entrée	Valeur cible
c_5 (kg/L)	0,005 – 0,01	Concentration en particules en sortie (pied de colonne)	Valeur cible
R_f (%)	90	Rendement d'extraction par	Valeur cible

flottation

Tableau 6. 1 : Données d'entrée pour le calcul de la hauteur de collecte H_c

Le rapport entre les débits volumiques d'entrée Q_{L1} et de gaz Q_g a été maintenu à la même valeur (1 pour 2) que pour les essais sur le pilote. La vitesse superficielle de gaz est maintenue identique dans les 2 colonnes.

- Colonne de diamètre $D = 2$ m

En fixant le diamètre de la colonne à 2 m, on obtient les hauteurs de collecte présentées en figure 6. 2 :

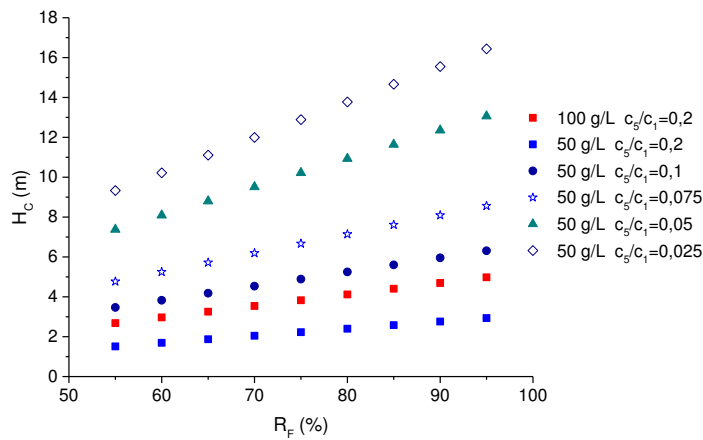


Figure 6. 2 : Hauteur de zone de collecte en fonction du rendement de flottation R_f pour différentes cibles de ratios c_s/c_1 d'une colonne de diamètre de 2 m

La hauteur de collecte H_c tend à augmenter avec le rendement de flottation R_f . De même, plus le ratio c_s/c_1 recherché est faible, plus la hauteur de collecte est élevée. On voit que pour atteindre un rendement d'extraction de 90%, une hauteur de collecte de **5,95 m** est nécessaire pour avoir un ratio c_s / c_1 inférieur à 0,1, synonyme d'un appauvrissement en argile de 90% du flux rejeté au pied de la colonne par rapport à l'entrée. La hausse de la concentration en argile de 50 à 100 g/L a un effet sur la hauteur de la zone de collecte. Il faudra la rehausser d'environ 2 m pour compenser le fait que la constante de flottation k est légèrement plus faible à 100 g/L.

En figure 6. 3 sont présentés les nombres de dispersion axiale correspondant aux géométries de colonnes calculées par le modèle.

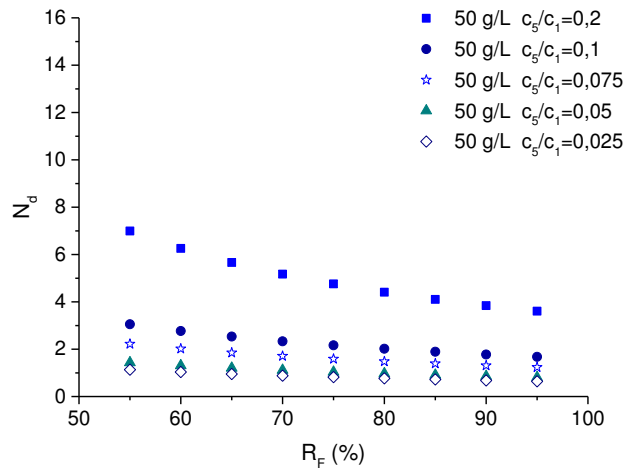


Figure 6.3 : Nombre de dispersion axiale N_D en fonction du rendement de flottation R_F pour différentes cibles de ratios c_5/c_1 d'une colonne de diamètre de 2 m

Les nombres de dispersion axiale obtenus sont bien supérieurs à zéro. Cela signifie donc que l'hypothèse de réacteur parfaitement agité sera toujours valable pour ces géométries. On voit cependant que le nombre de dispersion diminue fortement lorsque l'on passe de la valeur cible de c_5/c_1 de 0,2 à 0,1. A 0,2, les hauteurs de collecte obtenues sont en effet inférieures au diamètre D de la colonne.

- **Colonne de diamètre $D = 4$ m**

En figure 6.4 sont présentés les hauteurs de collecte pour une colonne de 4 m de diamètre.

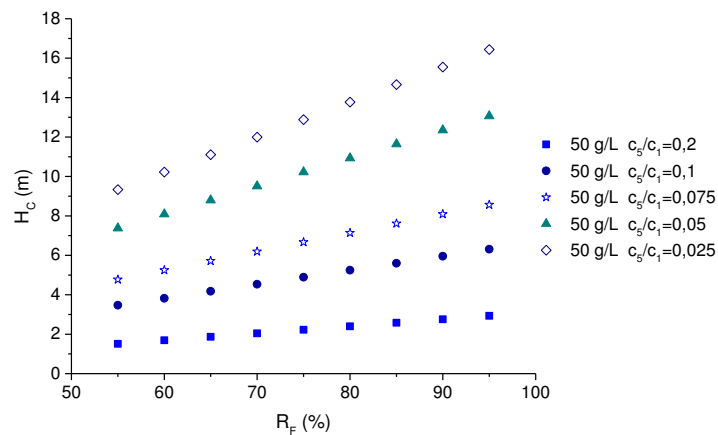


Figure 6.4 : Hauteur de zone de collecte en fonction du rendement de flottation R_F pour différentes cibles de ratios c_5/c_1 d'une colonne de diamètre de 4 m

Pour obtenir un rendement de flottation supérieur à 90% et un rapport des concentrations c_5/c_1 inférieur à 0,1, il faut que la hauteur de collecte soit supérieure à **5,95 m**, soit une valeur identique à celle de la colonne de 2 m. C'est un aspect intéressant au niveau procédé car la colonne de 4 m de diamètre permet donc de traiter des volumes beaucoup plus élevées de suspension (80

m³/h contre 20 m³/h) avec un encombrement vertical identique à la colonne de 2 m pour la zone de collecte.

Les nombres de dispersion axiale correspondants sont présentés en figure 6. 5 :

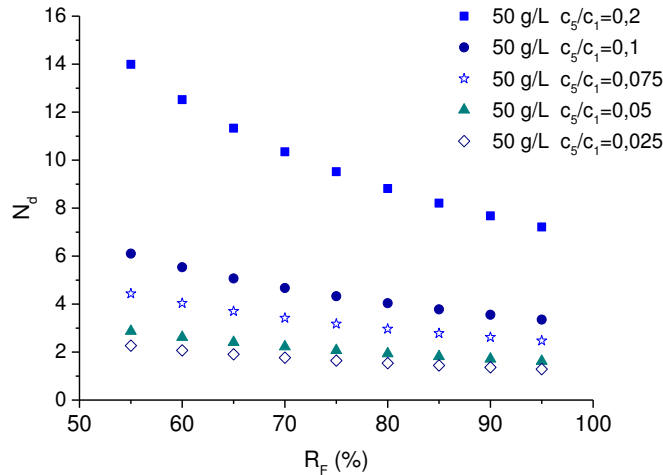


Figure 6. 5 : Nombre de dispersion axiale N_D en fonction du rendement de flottation R_F pour différentes cibles de ratios c_5/c_1 d'une colonne de diamètre de 4 m

L'allure générale et la disposition des points est identique à celle obtenue avec la colonne de 2 m mais les valeurs de nombre de dispersion sont globalement deux fois plus élevées. On est donc plus proche du modèle du réacteur parfaitement agité.

iii. Conclusion

Le modèle de calcul de la **hauteur de collecte H_c** a été présenté et appliqué au cas de 2 colonnes de 2 et 4 m de diamètre respectivement afin de comparer leurs propriétés. Le système sélectionné pour cet exemple est une suspension d'argile I77 à 50 g/L et un ratio TTAB/illite de 1,2% pour lequel des données de coefficients de transports avaient été acquises au chapitre 5. L'augmentation du diamètre permet d'augmenter les débits de traitement de 20 à 80 m³/h tout en évitant une hausse importante de la hauteur de collecte H_c qui reste identique dans les 2 cas à **5,95 m** pour un rendement de flottation visé de 90% et un ratio c_5/c_1 de 0,1.

Une colonne de diamètre de 4 m nécessite cependant des adaptations technologiques, notamment pour l'injection d'air qui doit être effectuée à l'aide de plusieurs injecteurs pour favoriser une dispersion homogène du gaz. Chaque injecteur doit être relié à une pompe de recirculation dont le nombre sera donc multiplié en conséquence.

b. Dimensionnement de la zone de mousse

i. Principe

La hauteur de mousse H_m est le paramètre principal qui va influencer R_l , le rendement d'extraction global d'eau dans la mousse (égal à Q_4/Q_1). R_l reflète l'humidité de la mousse mais diffère de ε_L , la fraction liquide d'eau dans la mousse. Un bilan partiel est effectué en débit

volumique sur la mousse afin d'exprimer H_m en fonction des autres paramètres procédés de la mousse ($R_L, L_d, \varepsilon_{10}, E$) ainsi que représenté en figure 6. 6 :

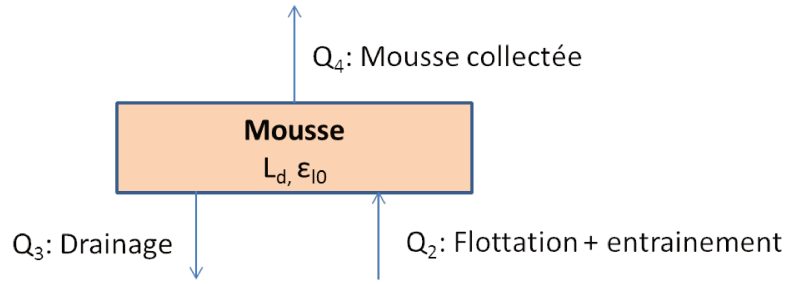


Figure 6. 6 : Bilan partiel en débits volumiques Q sur la mousse

$$Q_2 = Q_3 + Q_4$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_3}{Q_1} + \frac{Q_4}{Q_1}$$

$$\frac{Q_g \varepsilon_{10}}{Q_1} = \frac{Q_3}{Q_1} + R_L \text{ avec l'hypothèse que } Q_2 \approx Q_g \varepsilon_{10} \text{ (voir chapitre 4)}$$

$$Q_3 = Q_g \varepsilon_{10} - R_L Q_1$$

$$Q_g \varepsilon_{10} \left(1 - \left(e^{-L_D t_{\text{résidence}}} + \frac{E}{\varepsilon_{10}} \right) \right) = Q_g \varepsilon_{10} - R_L Q_1$$

$$e^{-L_D t_{\text{résidence}}} = \frac{R_L Q_1}{Q_g \varepsilon_{10}} - \frac{E}{\varepsilon_{10}}$$

$$-L_D \cdot t_{\text{résidence}} = \ln \left(\frac{R_L Q_1}{Q_g \varepsilon_{10}} - \frac{E}{\varepsilon_{10}} \right)$$

$$t_{\text{résidence}} = -\frac{1}{L_D} \ln \left(\frac{R_L Q_1}{Q_g \varepsilon_{10}} - \frac{E}{\varepsilon_{10}} \right)$$

En donc :

$$H_C = -\frac{J_g}{L_D} \ln \left(\frac{R_L Q_1}{Q_g \varepsilon_{10}} - \frac{E}{\varepsilon_{10}} \right)$$

(Equation 6. 5)

Cette expression permet de déterminer la fourchette de hauteur de mousse H_m pour laquelle la valeur cible de rendement d'extraction d'eau R_L est atteinte.

ii. Résultats

Les paramètres d'entrée issus des résultats expérimentaux du chapitre 5 sont présentés dans le tableau 6. 2. Les conditions expérimentales sont identiques à celles du paragraphe précédent. Les suspensions d'argile I77 sont à une concentration de 50 ou 100 g/L et un ratio TTAB/illite de **1,2%**.

Paramètre	Valeur (à 50 g/L – à 100 g/L)	Nom	Origine
L_d (min^{-1})	1,8–6,6	Constante de drainage de l'eau dans la mousse	Expérimentale
ε_{L0} (%)	31 -- 26	Fraction volumique d'eau dans la mousse à $h=0$ cm	Expérimentale
E (%)	2,6 – 16,0	Fraction volumique résiduelle d'eau dans la mousse au temps infini	Expérimentale
J_g (cm/s)	0,35	Vitesse superficielle de gaz	Expérimentale
D (m)	2 -- 4	Diamètre de la colonne	Variable fixée par résultats zone de collecte
Q_g (m^3/h)	40 -- 158	Débit volumique de gaz	Variable fixée par résultats zone de collecte
Q_{L1} (m^3/h)	20 -- 80	Débit volumique d'entrée	Variable fixée par résultats zone de collecte
R_L (%)	10	Rendement d'extraction en eau dans la mousse	Valeur cible

Tableau 6. 2 : Paramètres expérimentaux d'entrée pour le calcul de la hauteur de mousse H_m

La figure 6. 7 présente les hauteurs de mousse H_m calculées en fonction du rendement en eau dans la mousse.

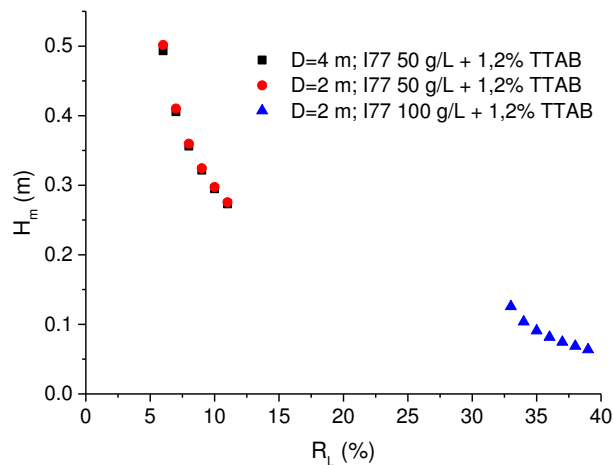


Figure 6. 7 : Hauteur de mousse H_m en fonction du rendement en eau dans la mousse R_L pour 2 diamètres de colonne et 2 concentrations en argile 177

Les valeurs de rendement en eau dans la mousse R_L ne sont définies que sur une plage étroite avec un rendement minimum de 6% pour la mousse à 50 g/L et de 33% pour la mousse à 100 g/L. Ces valeurs élevées de rendement sont liées au fait que les mousses étaient très humides et

drainaient peu sur les hauteurs de mousse testées. La fraction volumique d'eau résiduelle aux temps infinis est très élevée, en particulier pour la mousse réalisée à 100 g/L d'argile I77.

Cependant, dans le cas de la mousse à 50 g/L, on voit qu'une hauteur de mousse de **30 à 50 cm** est suffisante pour avoir un rendement en eau de 5 à 7%. Par ailleurs, le rendement évolue peu lorsque la hauteur de mousse passe de 30 à 50 cm. Nous avons vu expérimentalement que la collecte de mousses avec des rendements en eau de 5 à 7% était possible (seuil minimal de collecte autour de $R_L = 0,5\%$). Le diamètre de colonne n'a pas d'influence sur la hauteur de mousse H_m . La hauteur de mousse pourra être réduite dans le cas des mousses moins humides et moins chargées en particules telles que celles générées à partir de suspensions d'argile au ratio 0,9% ainsi que représenté en annexe 6.1. Pour ces mousses moins chargées et moins humides, une hauteur de **10 cm** permettra d'atteindre un rendement en eau de 5% à 50 g/L d'argile.

c. Modèle global

Le modèle de flottation global présenté au chapitre 4 est ensuite employé pour calculer le rendement d'extraction global par flottation (R_f) et le rendement d'extraction d'eau (R_L) ainsi que tous les débits partiels \dot{m} associés à la nouvelle dimension de la colonne. Pour rappel, il s'exprime par l'équation suivante :

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_3 - (\dot{m}_2 + \dot{m}_5) = V \cdot \frac{dc}{dt} = 0$$

$$Q_1 \cdot c_1 + \delta \cdot \left(\frac{c \cdot k \cdot V}{Q_g \cdot \varepsilon_{10}} + \Phi \cdot c \right) \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{10} (1 - \exp(-L_d \cdot t) - E / \varepsilon_{10}) - ((k \cdot V + \Phi \cdot Q_g \cdot \varepsilon_{10}) c + (Q_1 - Q_g \cdot (\varepsilon_{10} \cdot \exp(-L_d \cdot t) + E) \cdot c) = 0$$

(Equation 6. 6)

En connaissant les débits de massiques de mousse en tête de colonne \dot{m}_4 et en pied de colonne \dot{m}_5 il va ensuite être possible de modéliser l'effet de la mise en série de plusieurs cellules de flottation en réinjectant ces rejets dans une seconde colonne ou en mettant en place des recirculations de certains flux.

C. Comparaison des performances de différentes configurations (colonnes seules, en série sans et avec recirculation)

a. Présentation des configurations

Les performances de flottation, représentées par le rendement global de flottation R_f , le rendement en eau R_L ainsi que par le facteur de concentration c_5 / c_1 vont maintenant être comparées dans le cas des 4 configurations différentes présentées en figure 6. 8.

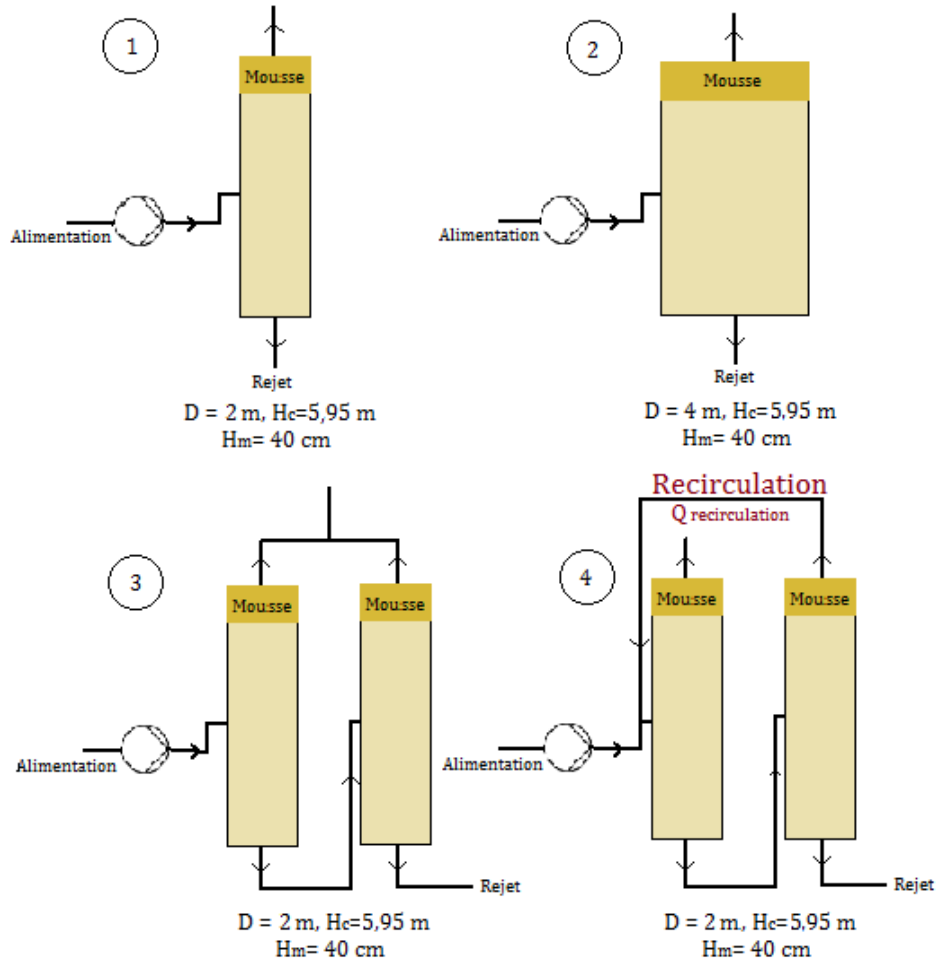


Figure 6. 8 : Configurations des colonnes ($H_c = 4,95\text{m}$; $H_m = 40\text{ cm}$) : 1. Colonne de diamètre $D = 2\text{ m}$ seule ; 2. Colonne de diamètre $D = 4\text{ m}$ seule ; 3. Deux colonnes de diamètre $D = 2\text{ m}$ en série ; 4. Deux colonnes de diamètre $D = 2\text{ m}$ en série avec recirculation de la mousse

La hauteur de collecte H_c ne varie pas avec le diamètre de la colonne et est gardée constante à **5,95 m** pour cette étude. De même, la hauteur de mousse H_m est fixée à **40 cm**. La hauteur de mousse est un paramètre qui dépend beaucoup de la composition initiale de la suspension qui est ici maintenue constante à 50 g/L d'argile et un ratio TTAB/illite de 1,2%. Les débits d'entrée et la vitesse superficielle d'air des colonnes sont fixés de la façon suivante dans le tableau 6. 3 :

Configuration	1 D = 2 m	2 D = 4 m	3 2 x D = 2 m en série	4 2 x D = 2 m en série avec recirculation
J_g (cm/s)	0,35	0,35	0,35	0,35
Q_g (m ³ /h)	40	158	40	40
Q_{L1} (m ³ /h)	20	80	20	20
δ (constante de drainage)	1	1	1	1

Tableau 6. 3 : Vitesse superficielle, débits volumiques de gaz et de liquide en entrée et coefficient de drainage des différentes configurations

Les débits d'alimentation en air et en suspension des 2 configurations en série sont gardés identiques à ceux de de la colonne de 2 m pour pouvoir comparer de façon plus directe les performances.

b. Résultats des simulations

Les rendements globaux de flottation R_f et en eau R_L calculés sont présentés en figure 6. 9 pour les 4 configurations testées.

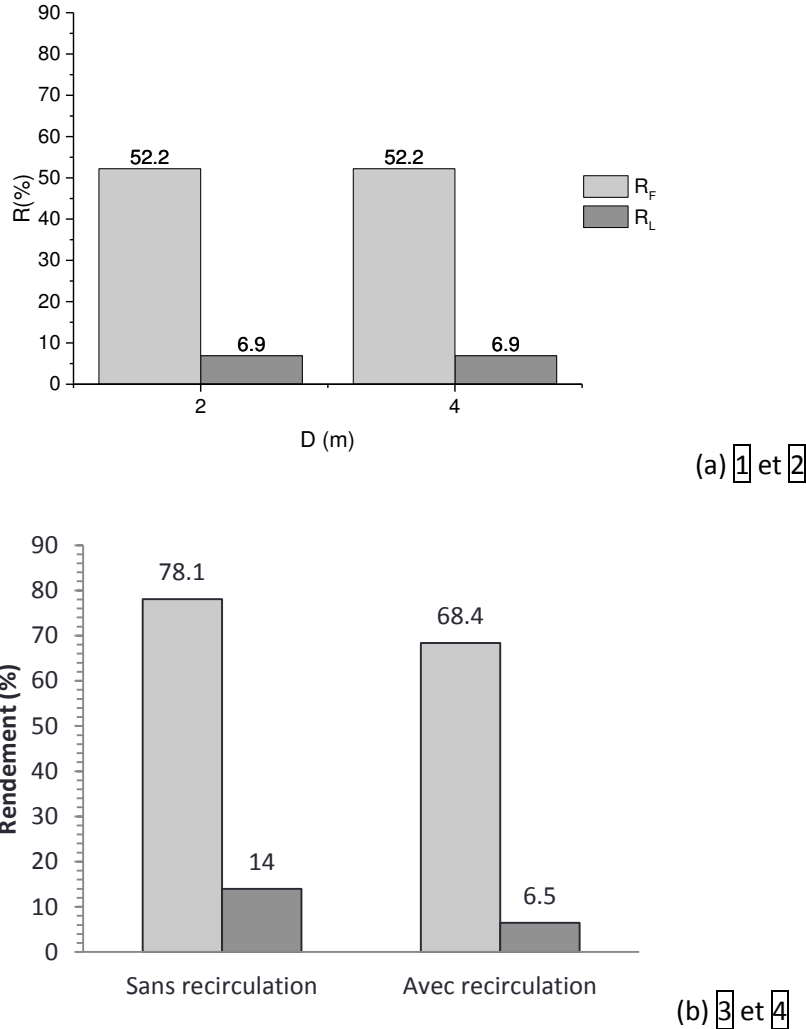


Figure 6. 9 : Rendements de flottation R_f et d'extraction d'eau R_L pour les 4 configurations testées (a) Configurations 1 et 2 : Colonnes de diamètre 2 et 4 m (b) Configurations 3 et 4: Deux colonnes en série de 2 m de diamètre avec et sans recirculation

Dans les configurations 1 et 2, les rendements de flottation obtenus sont globalement plus faibles que la valeur cible de 90% qui correspond à la hauteur de 5,95 m dans la zone de collecte pour un ratio c_5 / c_1 de 0,1. Cette diminution est liée au fait que le modèle global prend en compte la contribution de la mousse qui provoque une diminution du rendement en raison du drainage de l'eau et des particules. Il apparaît que le rendement de flottation global ne varie pas lorsque le diamètre de la colonne augmente de 2 à 4 m. Cela est cohérent car seuls les paramètres de hauteur de collecte et de hauteur sont influents sur le rendement dans le cadre de ce modèle. Les temps de séjour sont identiques. Dans le cas des colonnes réelles, des paramètres hydrodynamiques relatifs à la **distribution des bulles sur la section** de la colonne pourront être influents. Les systèmes de bullage devront être adaptés afin de garantir la distribution la plus homogène possible. Cela peut

être complexe car les systèmes d'injection par Venturi sont par défaut conçus pour l'injection en paroi et les changements de technologies d'injection peuvent impacter la **taille des bulles** comme évoqué dans la littérature. (Chen, Gupta et al. 1998) La multiplication des aérateurs permet de limiter la coalescence des bulles. La **distribution de vitesse superficielle du liquide J_1** est aussi modifiée lorsque le diamètre de la colonne augmente. Elle tend à être moins homogène relativement à la section lorsque le diamètre de colonne est élevé (injection par poreux). (Joshi 2001) Le rendement en eau dans la mousse R_L est constant à 6,9% pour les 2 colonnes de 2 et 4 m. Cette valeur est satisfaisante et correspond à celle donnée sur la figure 6. 7 pour la hauteur de mousse de 40 cm.

Les **configurations en série 3 et 4** donnent des rendements de flottation supérieurs à ceux obtenus sur les colonnes seules et particulièrement dans la configuration 3 sans recirculation avec une valeur de **78,1%**. Le rendement en eau R_L obtenu en configuration 3 est doublé par rapport aux rendements obtenus dans les 2 configurations en colonnes seules. Au contraire, il est plus faible en configuration 4. Cela s'explique par le fait que les mousses issues des 2 colonnes sont collectées contre une colonne seulement avec la recirculation dans la configuration 4. La **configuration en série** est donc très **bénéfique** au niveau du rendement d'extraction mais engendre aussi une hausse du rendement en eau. La **recirculation** de la mousse permet de réduire le rendement en eau mais engendre une légère diminution (ici 10%) du rendement de flottation.

Il est possible de réduire le rendement en eau dans la mousse des configurations 3 et 4 en rehaussant la hauteur de mousse H_m de 40 cm à **50 cm**, une valeur qui correspond potentiellement à des rendements en eau de 6%. Les résultats suivants sont obtenus dans ce cas en figure 6. 11 :

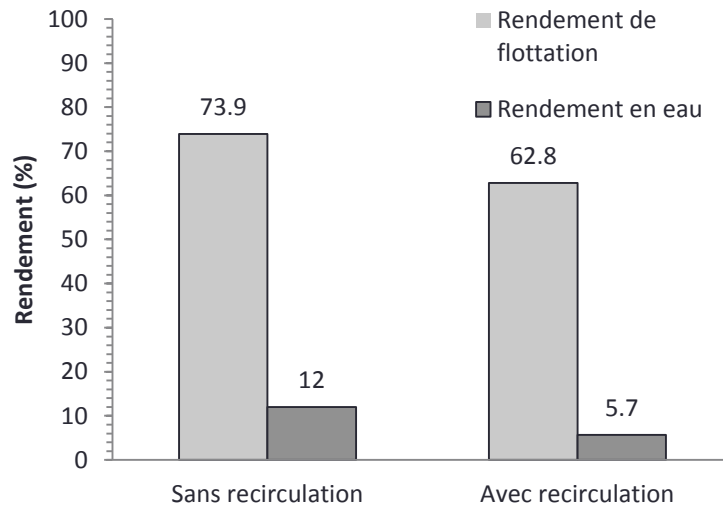


Figure 6. 10 : Rendements de flottation R_f et d'extraction d'eau R_L pour les configurations 3 et 4: Deux colonnes en série de 2 m de diamètre avec et sans recirculation – $H_m = 50$ cm

On voit que les rendements de flottation sont réduits lorsque la hauteur de mousse augmente car de l'eau ainsi que des particules présentes dans la mousse ont drainé. La chute de rendement de flottation est plus importante en configuration 4, avec recirculation, où il passe de 68,4% à 62,8%. L'option la plus souhaitable serait donc de maintenir une hauteur de mousse faible de 40 cm pour

garantir un rendement de flottation élevé et d'installer un système en aval du pilote qui permettrait de faire décanter l'argile de la mousse pour éliminer l'eau.

Les configurations en série apportent une réelle contribution à l'amélioration du rendement de flottation. Le rendement pourrait être amélioré en augmentant la vitesse superficielle dans la colonne sous condition que cela n'engendre pas de coalescence importante.

Les critères de **portabilité** du système et de **consommation électrique** pourront aussi participer au choix de la configuration finale. Ainsi, chaque aérateur nécessite la présence d'une pompe de recirculation associée. Plus le nombre d'aérateurs est élevé, plus le pilote consommera et sera encombrant. Avec un aérateur de type industriel capable de fournir un débit d'air de 178 L/min (Mazzei 2016) pour un débit de recirculation de 392 L/min (soit un rapport de 1 pour 2 entre le débit d'air et de recirculation), il faudrait 3 à 4 aérateurs pour une colonne de 2 m de diamètre et 15 aérateurs pour celle de 4 m. Les colonnes en série nécessitent le double d'aérateurs (6 à 8) par rapport à une colonne de 2 m seule mais ce nombre reste inférieur aux 15 aérateurs nécessaires pour la colonne de 4 m.

Au bilan, la hauteur totale de colonne est d'environ **6,5 m** et reste inchangée pour tous les diamètres de colonnes pour les mousses très humides et chargées formées à partir d'argile I77 à 50 g/L et d'un ratio TTAB/illite de 1,2%.

D. Conclusion

Une méthode de calcul de dimensionnement dérivée du modèle à 4 zones présenté au chapitre 4 a été proposée et utilisée. Elle permet d'estimer la hauteur de collecte H_c ainsi que la hauteur de mousse H_m nécessaires, pour un diamètre de colonne fixé, à l'atteinte d'un rendement de flottation R_f et d'un rendement en eau dans la mousse R_l donnés. Les coefficients de transport calculés au chapitre 5 à partir des bilans matière mais aussi les données expérimentales de drainage des mousses et de taux de vide sont employés pour ce calcul.

Les résultats des essais réalisés sur le pilote à partir de suspensions d'argile I77 à 50 et 100 g/L et un ratio TTAB/illite de 1,2% ont été utilisés pour l'application numérique du calcul de dimensionnement. Nous avons montré qu'une hauteur de collecte de **5,95 m** permettait d'atteindre un rendement de flottation de 90% et d'une hauteur de mousse de **40 cm** était suffisante pour avoir un rendement en eau de 7% dans la mousse.

Ces dimensions ont ensuite servi de base pour la comparaison des performances de 4 configurations différentes de colonnes. Deux colonnes isolées de 2 et 4 m de diamètre ont été comparées à deux configurations en série de 2 colonnes de 2 m de diamètre avec et sans recirculation de la mousse formée de la 2^{ème} colonne en entrée de la première colonne. Afin de faciliter la comparaison, le débit volumique d'entrée de suspension a été fixé à 20 m³/h pour les 2 configurations en série, soit le même débit que pour la colonne de 2 m seule.

La configuration **en série sans recirculation** a donné un rendement de flottation élevé de **78,1%** qui est bien supérieur à ceux obtenus sur les colonnes seules de 2 et 4 m ($R_f = 52,0\%$) et de la configuration en série avec recirculation (68,4%). Le rendement en eau est cependant doublé dans cette configuration et une étape de séparation de l'eau et de l'argile serait nécessaire en aval du séchage. L'augmentation de la hauteur de mousse n'est pas une solution intéressante car le

rendement de flottation chute lorsqu'elle augmente. Le **recirculation** de la mousse est une option efficace pour réduire le rendement en eau mais le rendement de flottation est alors légèrement plus faible.

Ce modèle de calcul permet donc de tester à façon différentes configurations. Cependant, le dimensionnement demeure très sensible aux valeurs de coefficients de transport et les valeurs de hauteurs de collecte pourront être réduites si la granulométrie de l'argile diminue (ex : avec 15 à 50 g/L et un ratio TTAB/illite de 1,2%, $H_c = 2,77$ m) ou si le ratio TTAB/illite augmente.

E. Annexes

Annexe 6.1 : Hauteur de mousse H_m en fonction du rendement en eau dans la mousse pour 2 diamètres de colonne différents et 2 concentrations en argile au ratio TTAB/illite de 0,9%

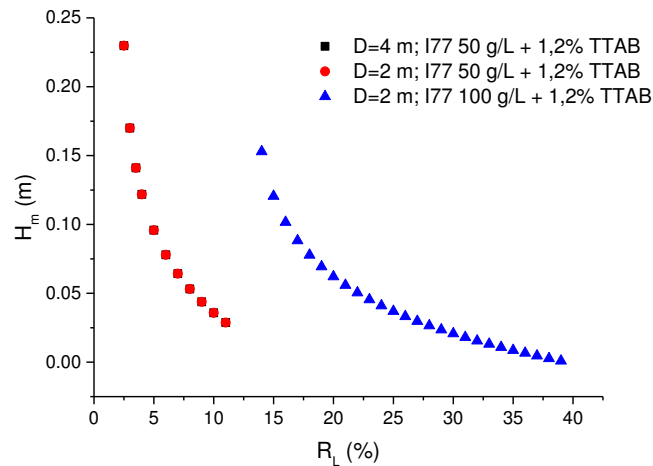


Figure 6. 11 : Hauteur de mousse H_m en fonction du rendement en eau dans la mousse pour 2 diamètres de colonne différents et 2 concentrations en argile au ratio TTAB/illite de 0,9%

F. Bibliographie

- Chen, J., P. Gupta, et al. (1998). "Gas holdup distributions in large-diameter bubble columns measured by computed tomography." Flow Measurement and Instrumentation **9**(2): 91-101.
- Joshi, J. B. (2001). "Computational flow modelling and design of bubble column reactors." Chemical Engineering Science **56**(21–22): 5893-5933.
- Mavros, P. and K. A. Matis (2013). Innovations in Flotation Technology.
- Mazzei. (2016). "Injector performance table." Retrieved 07/09/2016, from <http://mazzei.net/injector-performance/>.

- Chen, J., P. Gupta, et al. (1998). Gas holdup distributions in large-diameter bubble columns measured by computed tomography. *Flow Measurement and Instrumentation*, 9(2), 91-101.
- Joshi, J. B. (2001). Computational flow modelling and design of bubble column reactors. *Chemical Engineering Science*, 56(21–22), 5893-5933.
- Mavros, P. and K. A. Matis (2013). *Innovations in Flotation Technology*.
- Mazzei. (2016). "Injector performance table." Retrieved 07/09/2016, from <http://mazzei.net/injector-performance/>.

Conclusion

A. Bilan

Les travaux de thèse ont consisté à étudier l'utilisation du procédé de flottation pour l'extraction de fines particules d'argile et se sont concentrés sur l'étude d'un **système modèle** contenant de l'argile de type illite (I5 et I77), du TTAB ainsi que du chlorure de calcium afin de simuler la dureté de l'eau qui sera employée pour les essais à grande échelle. Afin de permettre une compréhension de l'ensemble du procédé, nous avons employé une approche combinant la physicochimie et le génie des procédés.

Les propriétés des **suspensions** d'argile en présence ou non de TTAB ou de sels ont été déterminées sous différents aspects en utilisant plusieurs techniques analytiques. Il a été notamment montré que le tensioactif TTAB s'adsorbait sur l'argile par des mécanismes connus de la littérature et que cette adsorption s'accompagnait d'une neutralisation de la charge de surface au ratio massique TTAB/illite de 3,5%. L'étude de l'agrégation et de la désagrégation lors de l'ajout de sels ou de tensioactif par neutralisation/écrantage des charges surfaciques s'est révélée complexe car elle est très dépendante de la concentration en particules. Les instruments tels que le granulomètre laser ou l'analyse d'image (FPIA) sont par exemple adaptés seulement aux milieux dilués. Les résultats obtenus en milieu dilué ont montré qu'il y a formation d'agrégats de 70-80 μm à partir des particules de 10-20 μm lorsque le ratio TTAB/illite approche du point de neutralisation. Ces agrégats ont une forme sphérique et se redispersent au-delà du point de neutralisation. Compte tenu des concentrations élevées utilisées dans le procédé de flottation et de l'indisponibilité d'une technique permettant des mesures fiables sur des suspensions d'argile concentrée, les tendances observées en milieu dilué ont été extrapolées aux conditions utilisées dans le procédé.

L'étude des **mousses** d'illite et de TTAB à l'échelle laboratoire sur une colonne utilisant un fritté pour l'injection des bulles d'air (Foamskan) a permis de mettre en avant le potentiel stabilisant ou déstabilisant des particules d'argile traitées par du TTAB selon de le ratio massique employé. Les résultats expérimentaux ont montré qu'il faudra travailler à un ratio légèrement inférieur à 3,5% ou légèrement supérieur à 3,5% afin d'éviter le phénomène de déstabilisation de la mousse observé lorsque l'hydrophobicité des particules est trop importante pour une suspension à 50 g/L d'I77. Nous avons vu que la plage de ratio TTAB/illite qui permettait d'avoir une moussabilité et une stabilité optimale était très dépendante de la concentration en argile dans la suspension. Plus la concentration en argile est élevée, plus le ratio TTAB/illite nécessaire pour avoir une mousse stable est faible. Le point correspondant à la déstabilisation de la mousse est alors lui aussi décalé. Ce phénomène serait lié à l'augmentation de la probabilité de collision et de capture aux fortes concentrations en argile qui provoque un enrichissement de la mousse en particules. La mousse s'enrichit fortement en particules pour les suspensions entre 25 et 100 g/L par rapport à la suspension à 5 g/L mais la concentration en particules dans la suspension contenue dans la mousse demeure du même ordre de grandeur pour ces 3 concentrations d'argile. Cela pourrait donc signifier que le transport par entrainement reste minoritaire par rapport à l'attachement car l'entrainement est proportionnel à la concentration en particules en suspension. Ces essais à l'échelle laboratoire ont permis la compréhension de différents phénomènes propres aux mousses d'argile mais demeurent difficilement exploitables en vue d'une extrapolation à grande échelle. Le système de

bullage par poreux est en effet bien différent de celui des pilotes industriels et fourni des bulles beaucoup plus fines. De plus, malgré l'adaptation du protocole, le mode batch demeure assez peu représentatif de la réalité des pilotes industriels qui fonctionnent en mode continu. Le passage à une échelle supérieure était donc nécessaire.

Un **pilote** de flottation a donc été développé dans le cadre de cette étude en collaboration avec le LGP2 de Grenoble. Ce pilote fonctionne en continu et à une échelle intermédiaire entre le laboratoire et l'échelle semi-industrielle. Il dispose de divers instruments permettant de mesurer le taux de vide, la taille des bulles et de contrôler le niveau de suspension pendant les essais. La modélisation du procédé de flottation demeure un enjeu de recherche important en raison de la complexité du système (3 phases solide, liquide et gaz, turbulence, 2 zones triphasiques) et de la diversité des connaissances scientifiques impliquées. L'approche choisie pour l'étude est de type semi-empirique et a permis de dissocier les contributions de 2 phénomènes de transport principaux ayant lieu en flottation : la flottation vraie et le drainage. La contribution du phénomène d'entraînement a quant à elle été déduite de données de la littérature qui ont été corrigées pour se rapprocher au plus près des conditions d'humidité observées dans les mousses d'argiles. Ce modèle est utile à l'interprétation des données expérimentales et permettra d'alimenter l'étude de dimensionnement.

Le système illite/TTAB a été **étudié sur le pilote** en réalisant des essais sur une durée d'une heure de fonctionnement en continu. Le pilote s'est révélé bien adapté pour la flottation des argiles finement divisées mais devra être modifié dans la suite pour travailler sur des terres réelles (une pompe péristaltique pilotée par le capteur de niveau devra remplacer l'électrovanne de régulation du flux liquide à la sortie de la colonne pour éviter les bouchages). L'influence de 4 paramètres procédés différents sur les performances d'extraction a été étudiée : la concentration en argile, le ratio TTAB/illite, la granulométrie de l'argile et la vitesse superficielle d'air. L'étude parallèle des contributions des phénomènes de transport déduites du modèle à 2 zones et des données fournies par l'instrumentation de la colonne a permis d'émettre des hypothèses sur le degré de contamination des bulles (au sens de l'adsorption) par des particules ou du tensioactif libre. Les plages de ratios de TTAB/illite qui avaient été employées à l'échelle laboratoire se sont cependant révélées trop élevées pour les essais sur le pilote. Les bulles étaient alors très fines et stagnaient dans la colonne. La plage testée a dû être réduite à 0,5-1,2% où des évolutions importantes de la qualité de la mousse et des rendements ont tout de même été observées. Une augmentation du rendement global d'extraction de la mousse en particules a été observée lorsque nous avons comparé les séries à 50 et 100 g/L. Cependant, la constante de flottation vraie demeure très similaire pour les 2 séries. La mousse à 100 g/L est beaucoup plus humide et draine un flux de concentration élevée en argile donc pauvre en eau au ratio TTAB/illite de 1,2%. Elle est plus stable que la mousse formée à 50 g/L au même ratio TTAB/illite et la concentration en particules dans la phase liquide de la mousse est finalement proche pour les 2 concentrations en argile. Cet effet avait aussi été observé sur le Foamsan. Par ailleurs, les essais ont permis de démontrer que la vitesse superficielle d'air la plus adaptée pour le bullage était de 20 cm/min avec une taille de bulles autour de 1 à 1,2 mm. Au-delà, la taille des bulles augmente jusqu'à 2,5 mm et la constante de flottation vraie stagne car l'aire spécifique interfaciale gaz/liquide n'augmente plus. Enfin, ces essais ont montré que les fines particules de l'ordre de 3-5 μm étaient mieux flottées que les particules plus grossières. Elles sont cependant plus sensibles aux variations de taille de bulle. Leur constante de flottation vraie diminue si la taille des bulles augmente alors que celle des particules à 10-12 μm n'est pas impactée.

Dans une dernière partie, une méthode de calcul permettant de **dimensionner** de futures colonnes industrielles à partir des coefficients de transports de flottation vraie, drainage et entrainement issus du modèle à 2 zones ainsi que des données expérimentales caractéristiques du drainage des mousses et du taux de vide a été présentée. La hauteur de collecte (ou hauteur de suspension aérée) et la hauteur de mousse nécessaires à l'atteinte d'un rendement de flottation et d'un rendement en eau cibles sont estimées pour différents diamètres de colonnes. Les performances de différentes configurations industrielles (colonnes seules, en série, avec et sans recirculation) sont ensuite comparées afin de donner des éléments de choix pour un futur développement industriel. La mise en série de deux colonnes de 2 m de diamètre est une option intéressante qui permet d'atteindre des rendements d'extraction élevés. Elle a néanmoins le désavantage de conduire à la formation de mousses plus humides (rendement en eau dans la mousse plus élevé). La quantité d'eau dans la mousse peut être réduite en augmentant la hauteur de mousse ou en mettant en place une recirculation de la mousse de la 2^{nde} colonne vers l'alimentation de la 1^{ère} colonne. Les rendements d'extraction sont cependant plus faibles dans ces deux cas.

B. Perspectives

Afin d'améliorer la précision de la modélisation, il serait intéressant de développer une adaptation du dispositif décrit dans la littérature (Zheng, 2005) qui permet de faire des **prélèvements de suspension** en dessous de l'interface entre la mousse et la suspension aérée afin de calculer une fonction de classification CF_i propre aux argiles. Le coefficient d'entrainement ϕ serait ainsi plus représentatif et l'on pourrait aussi prendre en compte l'éventuelle influence de la concentration en argile dans la suspension ou du ratio TTAB/illite sur sa valeur.

L'étape suivante du sujet va consister à étudier la flottation sur des terres réelles et va se poser alors la question de la sélectivité de la flottation pour l'argile en présence d'autres espèces minérales ou organiques qui pourraient éventuellement être aussi flottables.

La *review* d'Ishiguro fait la synthèse des composants les plus fréquents dans les sols et de leurs interactions avec des tensioactifs. (Ishiguro and Koopal 2016) Le tableau suivant présente les principaux résultats à pH 7:

Familles	Espèces	Etat	Propriétés de surface	Charge surfacique à pH 7
Espèces organiques	Acides humiques	Solubilisé mais précipitation possible en présence de tensioactif	Hydrophile	-
	Acides fulviques	Solubilisé mais précipitation possible en présence de tensioactif	Hydrophile	-
	Humines	Solide	Hydrophobe	Non déterminée
Silice et hydroxydes	SiO_2	Solide	Hydrophobe (siloxane) et	-

				Hydrophile (silanol)	
métalliques	Oxydes de fer		Solide	Hydrophile	+ (hématite)
	Oxydes d'aluminium		Solide	Hydrophile	+ (gibbsite)
Argiles	Argiles (Montmorillonite, illite)	2 :1	Solide	Hydrophile	-
	Argiles (Kaolinite)	1 :1	Solide	Hydrophile mais un peu moins que les argiles 2 :1 sur surface basales/ charge -	-

Tableau 1 : Bilan des espèces présentes dans les sols de de leur propriétés surfaciques (Ishiguro and Koopal 2016) En rouge : Espèces concurrentes à l'argile, en vert : espèces non concurrentes à l'argile

La famille des **espèces organiques** contient 3 types de molécules principales. Les acides humiques et fulviques sont solubles mais peuvent former des précipités en présence de tensioactif cationique. Ils sont donc potentiellement flottables. Les humines sont beaucoup moins bien décrites dans la littérature mais leur hydrophobicité naturelle pourrait rendre possible leur attachement aux bulles. Ces espèces organiques ont des structures très complexes et variables. Elles forment des assemblages de molécules de plus ou moins haut poids moléculaires reliées par des interactions non covalentes (liaisons hydrogène ou interactions hydrophobes). La **silice** est un composant très présent dans les sols et est une espèce qui risque aussi d'autre flottée en même temps que l'argile. Son point isoélectrique est autour de 1 à 2. Les **oxydes** de fer et d'aluminium ne seront pour leur part pas flottés car ils sont hydrophiles et chargés positivement (points isoélectriques à 9 et 10 respectivement pour l'hématite et la gibbsite). Les espèces telles le **carbonate** de calcium ne devraient pas non plus être flottées car leur charge surfacique est positive à pH neutre (point isoélectrique à pH 8,5). (Sukhorukov, Volodkin et al. 2004)

Une future campagne d'essais pourrait consister à préparer des **terres reconstituées** contenant de l'argile et des espèces organiques purifiées que l'on trouve dans le commerce et à les tester à petite échelle sur Foamscan puis sur le pilote. La quantité d'espèces organiques dans les mousses pourra être mesurée par analyse thermogravimétrique ou COT. Ces essais ne traduiront pas cependant les interactions qui se produisent dans les terres réelles entre l'argile et les espèces organiques. Une stratégie similaire pourrait être employée pour tester la flottabilité de la silice. On pourrait ensuite retrouver la quantité d'argile flottée en regardant l'évolution du rapport des raies en fluorescence X du silicium sur l'aluminium dans les mousses ou des bandes ICP après dissolution. L'aluminium est en effet présent uniquement dans l'argile. Il serait aussi possible de marquer l'argile en la mettant en contact pendant plusieurs heures avec du césium et en dosant ensuite cet ion dans la mousse. Cependant cela est difficile à mettre en œuvre à grande échelle sur le pilote.

Des essais sur plusieurs dizaines de kg de **terres réelles** contaminées au Japon sont envisagés par le CEA, AREVA et VEOLIA en 2017 sur un pilote intégré en cours de fabrication d'un diamètre de 20 cm. Ils sont ensuite indispensables en vue de l'application du procédé à plus grande échelle (plusieurs tonnes). Il faudra développer un protocole analytique permettant de doser les argiles et la matière

organique dans les mousses en s'inspirant de celui utilisé sur les terres reconstituées. Un suivi granulométrique combinant des étapes de tamisage en voie humide et de granulométrie laser pour la fraction micrométrique constituerait aussi un bon complément d'informations. La validité du procédé sur des terres réelles pourra être confirmée par ces essais. Un protocole expérimental simple et réalisable sur le terrain basé sur l'électrophorèse (Mütek) et des mesures de vitesses de sédimentation devra ensuite être établi afin d'adapter la concentration en collecteur à chaque terre traitée.

La flottation particulière est un procédé à fort potentiel pour la décontamination radioactive des sols. Cette technique permet d'exploiter les propriétés adsorbantes naturelles de l'argile en l'utilisant comme vecteur pour concentrer la contamination dans un volume réduit de boues. Elle éviterait ainsi les traitements acides ou thermiques lourds évoqués dans la littérature (JAEA 2012) qui visent à extraire le césium des feuillets d'argile en les désintégrant. Les sols traités sont potentiellement réintégrables pour l'usage agricole car l'unique agent chimique employé pour la flottation se concentre dans la phase de mousse avec la contamination. Il faudra cependant procéder à des études complémentaires afin de vérifier si l'appauvrissement en argile n'est pas gênant pour la croissance des plantes. Les premiers essais réalisés par une équipe de biologistes du CEA dans le cadre du projet DEMETERRES semblent confirmer une croissance correcte des plantes et la persistance de la faune microbologique des sols après traitement.

Le sujet de la décontamination des terres par flottation des argiles est récent et de nombreuses questions sont encore à résoudre.

Ishiguro, M. and L. K. Koopal (2016). Surfactant adsorption to soil components and solis. *Adv Colloid Interface Sci.*

JAEA (2012). Report of results of the decontamination technology demonstration test project.

Sukhorukov, G. B., D. V. Volodkin, et al. (2004). Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds. *J. Mater. Chem.*, 14(14), 2073-2081.

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1. 1: Structure des minéraux argileux (Beauchamp 2005)	12
Figure 1. 3 : Schéma des sites d'adsorption de type « frayed edge site »	15
Figure 1. 4 : Adsorption du césium sur une Na-illite représenté par $\log K_d$ (coefficient de distribution de césium entre argile et phase liquide) en fonction de la concentration en césium (0,1 M NaClO_4 , pH 7) (Poinsot, Baeyens et al. 1999)	16
Figure 1. 5 : Corrélation entre la surface spécifique des différentes fractions et la concentration en Cs et Pb (He and Walling 1996).....	18
Figure 1. 6 : Concentration en Cs137 dans les différentes fractions du sol (Tsukada, Takeda et al. 2008).....	19
Figure 1. 7 : Schéma de principe de la flottation des argiles après modification de la surface par adsorption de tensioactifs cationiques	21
Figure 1. 8 : Schéma du rotor d'une cellule de type Outokumpu qui permet l'injection d'air et des différentes zones et flux générés dans la cuve (Bouchard 2001)	22
Figure 1. 9 : Schéma d'une colonne de flottation (Blazy and Jdid 2000)	22
Figure 1. 10 : Evolution du nombre de Peclet avec le rapport H_c/D_c pour différents laboratoires et colonnes industrielles (Mankosa, Luttrell et al. 1992)	24
Figure 1. 11 : Nombre de Peclet en fonction du nombre adimensionnel prenant en compte les paramètres de géométrie de la colonne et de flux.....	24
Figure 1. 12 : Schéma de principe d'un mélangeur statique (Yoon, Adel et al. 1992)	25
Figure 1. 13 : Schéma de principe d'un mélangeur à tube poreux (Yoon, Adel et al. 1992).....	25
Figure 1. 14 : Les régimes d'écoulement de bulles d'air dans l'eau en co-courant ascendant lorsque le débit d'air augmente. De gauche à droite : écoulement à bulles dispersées, bulles agglomérées, à poches et pulsatiles (Ravelet 2014).....	26
Figure 1. 15 : Evolution qualitative du taux de vide ϵ_g en fonction de la vitesse superficielle de gaz J_g et des régimes d'écoulement (Forret, Schweitzer et al. 2006)	27
Figure 1. 16 : Schéma de principe de l'effet Marangoni	30
Figure 1. 17 : Evolution de C_d , coefficient de traînée en fonction de Re , le nombre de Reynold pour une bulle propre et une bulle contaminée (sphère rigide) seule dans l'eau. Comparaison des corrélations de Moore et Clift avec une étude numérique récente (Ramírez-Muñoz, Galicia-Nequiz et al. 2012).....	32
Figure 1. 18 : Représentation graphique du principe du modèle drift flux dans le cas d'un courant ascendant de gaz et descendant de liquide (Caltech).....	33
Figure 1. 19 : Lignes de courant de l'eau autour d'une bulle rigide sphérique en flux potentiel (à gauche) et de Stokes (à droite) (Modsim).....	35
Figure 1. 20 : Efficacité de collision théorique en fonction du nombre de Stokes et pour différentes valeurs de constante adimensionnelle de sédimentation G (Flint and Howarth 1971)	36
Figure 1. 21 : Représentation des 2 modes d'attachement des particules aux bulles : collision et glissement (Binks and Horozov 2006)	37

Figure 1. 22 : Représentation schématique des 3 étapes d’attachement d’une particule sur une bulle (i) Amincissement du film jusqu’à une épaisseur critique (ii) Rupture du film et formation d’une interface triple (iii) Extension de l’interface triple et stabilisation (Binks and Horozov 2006)	38
Figure 1. 23 : Influence du degré d’hydrophobie des particules sur la stabilité du film liquide lorsque l’épaisseur du film approche du diamètre des particules (a) Particules très hydrophobes avec rupture du film au niveau des flèches (b) Particules moins hydrophobes avec film d’eau retenu au niveau de la triple interface	39
Figure 1. 24 : Probabilité d’attachement par glissement P_{asi} en fonction de R_p , le rayon des particules, v_b , la vitesse des bulles et h_{crit} , l’épaisseur critique de rupture du film triple pour une bulle de 0,5 mm, une tension de surface de 70 mN/m, une densité de 2,5 g/cm ³ et un nombre de Reynolds de 100 (Schulze 1993)	40
Figure 1. 25 : Efficacité de stabilité de l’agrégat bulle-particule en fonction du rayon de la particule, de l’énergie dissipée dans la cellule de flottation et de l’angle de contact θ . $R_b = 0,5$ mm, $\sigma = 70$ mN/m et $\rho_p = 2,5$ g/cm ³ (Bloom and Heindel 1997)	41
Figure 1. 26 : Evolution de l’efficacité de capture avec le diamètre des bulles pour : O (Huang, Legendre et al. 2011) et ● (Dai, Dukhin et al. 1998): points expérimentaux avec bulles non contaminées et particules de 5 à 56 μ m et 31 μ m ; x (Yoon and Luttrell 1989)et *(Nguyen-Van 1994) : bulles contaminées.....	42
Figure 1. 27 : Lignes de courant de l’écoulement stationnaire autour d’une bulle complètement contaminée (Huang 2009).....	42
Figure 1. 28 : Structure d’une mousse polyédrique (Arnould 2015).....	44
Figure 1. 29 : Relation entre le ratio d’enrichissement et la hauteur d’écume pour la kaolinite (k) par rapport à au quartz (q) et au mica (m) (Hanumanth and Williams 1990).....	46
Figure 1. 30 : Rendement d’extraction expérimental dans la mousse en fonction du temps de rétention (Gorain, Harris et al. 1998).....	47
Figure 1. 31 : Modèle d’adsorption en 2 étapes pour une silice (a) Isotherme d’adsorption (b) Schéma des sous-étapes (Gao, Du et al. 1987).....	49
Figure 1. 32 : Modèle à 4 régions (Fan, Somasundaran et al. 1997).....	50
Figure 1. 33 : Structure moléculaire des tensioactifs SLS et CTAB.....	51
Figure 1. 34 : N-(3-aminopropyl)-dodecanamide.....	51
Figure 1. 35 : Dodecyl Trimethyl ammonium chloride (Zhong, Liu et al. 2008).....	51
Figure 1. 36 : Dodecyl guanidine sulfate (Guan, Zhong et al. 2009).....	52
Figure 1. 37 : Tensioactif Gemini type sel d’ammonium quaternaire avec 2 chaînes dodécane (Xia, Zhong et al. 2009).....	52

Chapitre 2

Figure 2. 1 : analyse par diffraction des rayons X de l’argile illite – En rouge : raies de l’illite, en violet : de l’halloysite et en bleu : de la kaolinite.....	62
Figure 2. 2 : Analyse par microscopie électronique à balayage de l’argile illite I77.....	63
Figure 2. 3 : Formule développée du TTAB	64
Figure 2. 4 : Schéma de principe de la mesure de tension de surface par anneau Du Noüy (Quiron 2014).....	65

Figure 2. 5 : Etalonnage de la tension de surface en fonction de la quantité de TTAB libre dans l'eau Milli Q à 270 mg/L de CaCl ₂ – Carrés : points expérimentaux ; Droite : Modélisation de Langmuir-Szyszkowski ; CMC (Concentration Micellaire Critique)=1,4 .e ⁻⁷ mol/L équivalent à 1,25x10 ⁻³ mol/L– Les barres d'erreur sont confondues avec les points (voir annexe 2.2)	67
Figure 2. 6 : Isotherme d'adsorption du TTAB sur l'argile illite I77 dans l'eau Milli Q et 250 mg/L de CaCl ₂ –(a) En fonction du ratio massique TTAB/illite (b) En fonction de la concentration en TTAB libre en solution – Points : Expérience, Ligne pointillée : Modèle de Langmuir	69
Figure 2. 7 : Mécanisme d'adsorption des tensioactifs cationiques sur les particules d'argile négatives	70
Figure 2. 8 : Isotherme d'adsorption du TTAB sur les argiles illite I77 et I5 dans l'eau MilliQ contenant 250 mg/L de CaCl ₂	71
Figure 2. 9 : Isotherme BET de l'azote des argiles I5 et I77.....	71
Figure 2. 10 : Evolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule selon le modèle de la double couche électrique- Cas d'une particule chargée négativement.....	74
Figure 2. 11 : Schémas de principe du zétamètre Mutek (issus du site web http://www.spectris.com.cn).....	77
Figure 2. 12 : Mesures de potentiel zêta sur illite I77 par électrophorèse (Nano ZS) et potentiel de courant (Mutek) dans l'eau MilliQ avec 250 mg/L et à pH 8	77
Figure 2. 13 : Influence du pH sur le potentiel zêta d'I77 par électrophorèse à 5x10 ⁻³ M de KCl	78
Figure 2. 14 : Influence de la concentration en sels KCl et CaCl ₂ sur le potentiel zêta et la sédimentation des colloïdes par électrophorèse.....	79
Figure 2. 15 : (a) Influence de la durée des ultrasons sur la D50 de l'argile I77 dans l'eau MilliQ + 250 mg/L CaCl ₂ (b) Distribution granulométrique après 0 et 4 min d'ultrasons.....	83
Figure 2. 16 : Distributions granulométriques obtenues pour I77 dans l'eau MilliQ et des concentrations variables de CaCl ₂	83
Figure 2. 17 : Influence d'ajouts dosés de CaCl ₂ sans ultrasons sur la granulométrie d'I77 dans l'eau MilliQ (a) D50 en fonction de la concentration en CaCl ₂ (b) Exemple de distributions de taille pour 3 concentrations.....	84
Figure 2. 18 : Etude de l'influence du ratio TTAB/illite sur l'agrégation de l'illite I77 dans l'eau Milli Q contenant 250 mg/l de CaCl ₂ – En haut : Données brutes, en bas : données déconvoluées.....	86
Figure 2. 19 : Etude de l'influence du ratio TTAB/illite sur l'agrégation de l'illite I5 dans l'eau Milli Q contenant 250 mg/l de CaCl ₂	87
Figure 2. 20 : D50 et circularité des particules d'I77 en fonction du ratio TTAB/illite dans l'eau MilliQ + 250 mg/L de CaCl ₂ –(a) lentille LPF (b) lentille HPF	89
Figure 2. 21 : Suivi photographique de la sédimentation de suspensions d'argile I77 à 50 g/L dans l'eau milliQ à 250 mg/L de CaCl ₂ contenant des quantités croissantes de TTAB.....	90
Figure 2. 22 : Schéma de principe du Turbiscan Lab (Formulation) (Bongono 2010)	91
Figure 2. 23 : Analyse par Turbiscan de la sédimentation d'une suspension à 5 g/L d'argile I77 dans l'eau Milli Q + 250 mg/L de CaCl ₂	92
Figure 2. 24 : Analyse par Turbiscan de la sédimentation d'une suspension à 100 g/L d'argile I77 dans l'eau Milli Q + 250 mg/L de CaCl ₂	93
Figure 2. 25 : (a) Signal rétrodiffusé en fonction du temps à 40 mm de suspensions à 25 g/L d'argile dans l'eau Milli Q + 250 mg/L de CaCl ₂ (b) Zoom sur le signal rétrodiffusé à t=0 en fonction du ratio TTAB/illite.....	94
Figure 2. 26 : Schéma de principe de la mesure de la sédimentation par pression différentielle.....	95

Figure 2. 27 : Evolution de la masse volumique de la suspension ρ_{SL} en fonction du temps pour 4 fractions massiques d'argile dans l'eau potable	96
Figure 2. 28 : Schéma d'un rhéomètre rotatif cône-plan (Kolh 2005)	98
Figure 2. 29 : Contrainte de cisaillement τ (a) et viscosité η (b) en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour une suspension d'argile à 5 g/L et à 100 g/L.....	99
Figure 2. 30 : Viscosité en fonction de la concentration en argile I77 et I5	100
Figure 2. 31 : Influence du ratio TTAB/illite sur la viscosité pour des suspensions à 50 g/L d'argile I77	101
Figure 2. 32 : Influence de l'ajout de PVA sur la viscosité plastique et la contrainte seuil (Heath and Tadros 1983).....	101
Figure 2. 33 : (a) Evolution de la viscosité au cours du temps et (b) Distribution granulométrique à différents temps pour une suspension de silice en processus d'agrégation dans un réacteur agité turbulent (Anne-Archard, d'Olce et al. 2013).....	102

Chapitre 3

Figure 3. 1 : Les différentes terminologies désignant la structure de la mousse en fonction de la fraction liquide ϵ_l . En noir : terminologie de Bikerman, en bleu : terminologie actuelle (Micheau 2013)	113
Figure 3. 2 : Schéma de l'analyseur de mousse Foamsan (Teclis)	115
Figure 3. 3 : Exemple d'image de mousse obtenue avec le Foamsan	115
Figure 3. 4 : Photographie de la configuration d'étude des mousses avec 30 mL de mousse formés à partir d'une solution moussante de 40 mL – Ici mousse de TTAB seul.....	117
Figure 3. 5 : (a) Evolution du volume de mousse avec le temps pendant le bullage pour les suspensions à 0 g/L d'illite I77 (b) Evolution du volume de mousse avec le temps pendant le bullage pour les suspensions à 5 g/L d'illite I77. En (a) et (b), la ligne noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse que tout le gaz est capturé	120
Figure 3. 6 : (a) Evolution de la fraction liquide ϵ pendant l'étape de drainage pour les suspensions à 0 g/L d'illite I77 (b) Evolution de la fraction liquide ϵ pendant l'étape de drainage pour les suspensions à 5 g/L d'illite I77	121
Figure 3. 7 : Influence de la présence de l'argile sur la fraction liquide à l'instant $t = 0$ (début du drainage) ϵ_{l0} et la constante de drainage de la mousse L_D	122
Figure 3. 8 : Evolution du volume de mousse en fonction du temps lors de l'étape de moussage pour les suspensions d'argile illite à respectivement 25, 50 et 100 g/L et différents ratios TTAB/illite - La droite noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz est capturé.....	124
Figure 3. 9 : Evolution de la fraction liquide ϵ_l lors de l'étape de drainage pour les suspensions d'argile illite à respectivement 25, 50 et 100 g/L et différents ratios TTAB/illite	125
Figure 3. 10 : Evolution du diamètre moyen de bulle en surface en fonction du ratio TTAB/illite pour la série à 50 g/L d'argile I77 – Photos prises 10 secondes après l'arrêt du bullage à 1,5 cm du sommet de la mousse d'un volume total de 30 mL	126
Figure 3. 11 : Evolution de la fraction liquide ϵ_{l0} à $t = 0$ (début de drainage) en fonction du ratio TTAB/illite à différentes concentrations d'argile (b) Évolution de la constante de drainage L_D en fonction du ratio TTAB/illite à différentes concentrations d'argile	127

Figure 3. 12 : Concentration en illite I77 dans la mousse en fonction de la concentration en illite I77 dans la suspension de départ et du ratio TTAB/illite	129
Figure 3. 13 : Analyse granulométrique de la suspension de départ et des mousses à 5 g/L (TTAB/illite = 16%), 25 g/L (TTAB/illite = 5,6%), 50 g/L (TTAB/illite = 4,0%) et 100 g/L (TTAB/illite = 2,9%) dans l'eau distillée avec 3 min d'ultrasons	130
Figure 3. 14 : (a) Schéma d'une coupe de bord de Plateau avec le diamètre limite d_{lim} (b) Schéma en 3 dimensions su bord de Plateau avec v_l , la vitesse du liquide drainant, v_p , la vitesse de déplacement de la particule et v_c , la vitesse de contre-courant de recirculation (Rouyer, Louvet et al. 2011)	131
Figure 3. 15 : Evolution du volume de mousse en fonction du temps lors de l'étape de moussage pour les suspensions d'argile illite I5 à 50 g/L et différents ratios TTAB/illite - La droite noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz est capturé	133
Figure 3. 16 : Evolution de la fraction liquide ϵ_{l0} à $t = 0$ (début de drainage) en fonction du ratio TTAB/illite et (b) Évolution de la constante de drainage L_D en fonction du ratio TTAB/illite pour les granulométries d'argile I5 et I77 à 50 g/L	134
Figure 3. 17 : Evolution du volume de mousse en fonction du temps lors de l'étape de moussage pour les solutions de TTACl et de TTAB à différentes concentrations molaires dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de $CaCl_2$ - La droite noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz est capturé.....	135
Figure 3. 18 : Effet du contre ion sur l'arrangement moléculaire du dodecyl sulfate à l'interface eau/air. L'aire par molécule est notée A_m (Pandey, Bagwe et al. 2003)	136
Figure 3. 19 : Evolution de la fraction liquide ϵ_l lors de l'étape de drainage pour les solutions de TTACl et de TTAB à différentes concentrations molaires dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de $CaCl_2$	137
Figure 3. 20 : Evolution du volume de mousse en fonction du temps lors de l'étape de moussage pour les suspensions d'argile à 50 g/L et différentes concentrations molaires de TTACl et de TTAB dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de $CaCl_2$ - La droite noire continue représente l'évolution du volume de mousse dans l'hypothèse où tout le gaz est capturé	137
Figure 3. 21 : Evolution de la fraction liquide ϵ_l lors de l'étape de drainage pour les suspensions d'argile à 50 g/L et différentes concentrations molaires de TTACl et de TTAB dans l'eau MilliQ à 250 mg/L de $CaCl_2$	138
Figure 3. 22 : Distribution en nombre des tailles de bulle mesurées en paroi sur le Foamscan pour une suspension d'argile I77 à 50 g/L et des ratios de TTAB/illite de 3 et 4,4% à $t= 10$ s	140

Chapitre 4

Figure 4. 1 : Application du modèle de Neethling et Cilliers sur le cas de l'argile I77 à 50 g/L pour deux ratios TTAB/illite.....	150
Figure 4. 2 : Technique expérimentale de détermination de k_C par changement de hauteur de mousse (Vera, Franzidis et al. 1999).....	151
Figure 4. 3 : Représentation schématique des débits massiques en jeu dans le modèle de flottation à 2 zones.....	153
Figure 4. 4 : Méthode d'échantillonnage de la suspension aérée en dessous de l'interface suspension aérée / mousse (Zheng, Franzidis et al. 2005)	155
Figure 4. 5 : Schéma procédé simplifié du pilote de flottation en continu de Marcoule.....	158
Figure 4. 6 : Schéma de principe du Venturi (Beneventi, Rousset et al. 2006).....	159

Figure 4. 7 : Rotor (vis excentrée) de la pompe de recirculation Mono	159
Figure 4. 8 : Photographie de la couronne d'électrodes du tomographe par résistance électrique ..	160
Figure 4. 9 : Mesures de tomographies par résistance électrique représentées en fonction du taux de vide ε_g pour des débits d'air Q_g de (a) 1 L/min et (b) 2 L/min.....	161
Figure 4. 10 : Pourcentage d'ouverture de la vanne de rejet en fonction du débit d'alimentation pour différentes hauteur de colonne d'eau	163
Figure 4. 11 : Interface graphique du système de contrôle commande de la colonne	163
Figure 4. 12 : Schéma de principe du capteur de pression différentielle	165
Figure 4. 13 : Schéma du système de régulation du niveau par mesure de pression différentielle ($mbar0$) et action sur la vanne de rejet (% ouverture $V01$) (Ishiguro and Koopal 2016).....	166
Figure 4. 14 : Calcul de I , l'intégration de l'erreur entre $t-1$ et t (ici T_e et $2T_e$) par approximation trapézoïdale (Ishiguro and Koopal 2016)	166
Figure 4. 15 : Représentation graphique du facteur de correction intégral T_i (Ishiguro and Koopal 2016).....	167
Figure 4. 16 : Schéma de principe de la mesure de taux de vide	167
Figure 4. 17 : Prévisions des mesures de pression différentielle en fonction de la fraction massique M_s d'argile dans la suspension et du taux de vide ε_g	168
Figure 4. 18 : Résultats des mesures de taux de vide en fonction du débit d'air et de la vitesse superficielle de l'air J_g dans l'eau du robinet.....	169
Figure 4. 19 : Rapport signal sur bruit en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour un espacement des piquages de 10 cm (valeurs expérimentales) et de 20 cm (valeurs calculées).....	169
Figure 4. 20 : Schéma de principe du système d'analyse de taille de bulles	171
Figure 4. 21 : Image brute enregistrée par la caméra.....	171
Figure 4. 22 : Image après seuillage automatique	172
Figure 4. 23 : Image après comblement des « trous » dus aux reflets	172
Figure 4. 24 : Image après élimination des objets de périmètre compris entre 50 et 800 pixels.....	172
Figure 4. 25 : Evolution du temps d'équilibrage du taux de vide en début d'expérience en fonction du (a) ratio TTAB/illite et du (b) débit d'air ou vitesse superficielle J_g	174
Figure 4. 26 : Schéma procédé complet du pilote de flottation	177
Figure 4. 27 : Schéma de principe du piège de protection du débitmètre volumique	178
Figure 4. 28 : Calibration en eau de la pompe de recirculation	179
Figure 4. 29 : Calibration en eau de la pompe d'alimentation.....	180
Figure 4. 30 : (a) Evolution des fractions liquides à la hauteur de 0 cm théoriques ε_{l0theo} et expérimentales ε_{l0exp} en fonction de la vitesse superficielle de l'air. (b) Evolution de CF_i , de ϕ et du facteur de correction en fonction de la vitesse superficielle.....	181

Chapitre 5

Figure 5. 1 : Distribution granulométrique des mousses à des temps de résidence différents et de la suspension de départ à 50 g L ⁻¹ et un ratio TTAB/illite de 0,7%.....	188
Figure 5. 2 : Rendement d'extraction en argile par classe granulométrique à différents temps de résidence de la mousse pour une suspension à 50 g L ⁻¹ et un ratio TTAB/illite de 0,7%	189

Figure 5. 3 : Rendement d'extraction en argile par classe granulométrique au temps de résidence de la mousse de 30 secondes pour une suspension à 50 g L ⁻¹ (a) et 100 g L ⁻¹ (b) et des ratios variables de TTAB/illite	190
Figure 5. 4 : Evolution de la fraction liquide ε_{lt} en fonction du temps de résidence à différents ratios TTAB/illite pour l'argile I77 à 50 g L ⁻¹ (a) et 100 g L ⁻¹ (b) et $J_g = 20 \text{ cm min}^{-1}$	192
Figure 5. 5 : Constante de flottation k coefficient de drainage des particules δ donnés par le modèle à 2 zones à différents ratios TTAB/illite pour deux concentrations en illite I77 en alimentation: 50 g L ⁻¹ and 100 g L ⁻¹	193
Figure 5. 6 : Résultat du calcul de $k.c$ (grammes d'argile collectée dans la mousse par litre et par minute) tracé en fonction de c à 100 g L ⁻¹ d'argile	194
Figure 5. 7 : Diamètre de Sauter pour les deux concentrations en illite I77: 50 g L ⁻¹ and 100 g L ⁻¹	195
Figure 5. 8 : Distribution en nombre des tailles de bulles aux concentrations en argile de 100 et 50 g L ⁻¹ et aux ratios TTAB/illite de 0,6 et 1,2%	195
Figure 5. 9 : Constante de flottation k donnée par le modèle à 2 zones et coefficient d'entraînement Φ à différents ratios TTAB/illite pour I77 à 50 g L ⁻¹ et une vitesse superficielle de 20 cm min ⁻¹ – Représentation en bilans partiels sur les classes 3-5 μm et 10-12 μm	196
Figure 5. 10 : Rendement d'extraction global en argile au temps de vie de 30 secondes en fonction du diamètre des particules pour différentes vitesses superficielles d'air – Suspensions à 50 g L ⁻¹ d'argile I77 à un ratio TTAB/illite de 0,9%	198
Figure 5. 11 : Evolution de la fraction liquide ε_{lt} avec le temps de résidence à différentes vitesses superficielles d'air J_g pour l'argile I77 à 50g L ⁻¹ et un ratio TTAB/illite de 0,9%	199
Figure 5. 12 : Constante de flottation k et coefficient de drainage des particules δ donné par le modèle à 2 zones en fonction des vitesses superficielles pour l'argile I77 à 50 g L ⁻¹ et un ratio TTAB/illite de 0,9%	199
Figure 5. 13 : Diamètre de Sauter et coefficient de trainée en fonction de la vitesse superficielle pour l'argile I77 à 50 g L ⁻¹ et un ratio TTAB/illite de 0,9%	200
Figure 5. 14 : (a) Schéma et (b) photographie des grappes de particules à l'arrière d'un bulle (Huang, Legendre et al. 2011)	201
Figure 5. 15 : Evolution du taux de vide avec la vitesse superficielle pour l'argile I77 à 50 g/L et un ratio TTAB/illite de 0,9%	202
Figure 5. 16 : Constante de flottation k et coefficient d'entraînement Φ donné par le modèle à deux zones en fonction des vitesses superficielles pour l'argile I77 à 50 g L ⁻¹ et un ratio TTAB/illite de 0,9% - Représentation en bilans partiels par classe de particules à 3-5 μm et 10-12 μm	203
Figure 5. 17 : Rendement d'extraction global de l'argile au temps de vie de 30 s en fonction du diamètre des particules pour des suspensions à 50 g L ⁻¹ d'argile I5 à différents ratios TTAB/illite...	204
Figure 5. 18 : Evolution de la fraction liquide ε_{lt} en fonction du temps de résidence à différents ratios TTAB/illite pour l'argile I5 à 50 g L ⁻¹ et $J_g = 20 \text{ cm min}^{-1}$	205
Figure 5. 19 : (a) Constante de flottation k coefficient de drainage des particules δ donnés par le modèle à 2 zones à différents ratios TTAB/illite pour l'illite I5 à 50 g L ⁻¹ et l'illite I77 à 50 g L ⁻¹	206
Figure 5. 20 : Diamètre de Sauter et coefficient de trainée	206
Figure 5. 21 : Distribution en nombre des tailles de bulles pour I5 et I77 à 50 g L ⁻¹ et aux ratios TTAB/illite de 0,7 et 1,2%	207
Figure 5. 22 : Taux de vide en fonction du ratio TTAB/illite pour les argiles I5 et I77 à 50 g L ⁻¹ et une vitesse superficielle de 20 cm min ⁻¹	208

Figure 5. 23 : Coefficient d'entraînement ϕ calculé pour les suspensions à 50 et 100 g L⁻¹ d'argile I77 en fonction du ratio TTAB/illite 210

Figure 5. 24 : Distributions en nombre des bulles pour la série sur l'influence de la vitesse superficielle 211

Figure 5. 25 : Coefficient d'entraînement global calculé pour les séries à 50 g/L d'argile I77 et I5 et des ratios TTAB/illite variables..... 212

Chapitre 6

Figure 6. 1 : Bilan partiel sur la suspension aérée 217

Figure 6. 2 : Hauteur de zone de collecte en fonction du rendement de flottation R_f pour différentes cibles de ratios c_5/c_1 d'une colonne de diamètre de 2 m..... 219

Figure 6. 3 : Nombre de dispersion axiale N_D en fonction du rendement de flottation R_f pour différentes cibles de ratios c_5/c_1 d'une colonne de diamètre de 2 m 220

Figure 6. 4 : Hauteur de zone de collecte en fonction du rendement de flottation R_f pour différentes cibles de ratios c_5/c_1 d'une colonne de diamètre de 4 m 220

Figure 6. 5 : Nombre de dispersion axiale N_D en fonction du rendement de flottation R_f pour différentes cibles de ratios c_5/c_1 d'une colonne de diamètre de 4 m 221

Figure 6. 6 : Bilan partiel en débits volumiques Q sur la mousse 222

Figure 6. 7 : Hauteur de mousse H_m en fonction du rendement en eau dans la mousse R_l pour 2 diamètres de colonne et 2 concentrations en argile I77..... 223

Figure 6. 8 : Configurations des colonnes ($H_c = 4,95\text{m}$; $H_M = 40\text{ cm}$) : 1. Colonne de diamètre $D = 2\text{ m}$ seule ; 2. Colonne de diamètre $D = 4\text{ m}$ seule ; 3. Deux colonnes de diamètre $D = 2\text{ m}$ en série ; 4. Deux colonnes de diamètre $D = 2\text{ m}$ en série avec recirculation de la mousse 225

Figure 6. 9 : Rendements de flottation R_f et d'extraction d'eau R_l pour les 4 configurations testées (a) Configurations **1** et **2** : Colonnes de diamètre 2 et 4 m (b) Configurations **3** et **4** : Deux colonnes en série de 2 m de diamètre avec et sans recirculation..... 226

Figure 6. 10 : Rendements de flottation R_f et d'extraction d'eau R_l pour les configurations **3** et **4** : Deux colonnes en série de 2 m de diamètre avec et sans recirculation – $H_m = 50\text{ cm}$ 227

Figure 6. 11 : Hauteur de mousse H_m en fonction du rendement en eau dans la mousse pour 2 diamètres de colonne différents et 2 concentrations en argile au ratio TTAB/illite de 0,9%..... 229

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1. 1 : Résumé des différences entre les argiles et les minéraux argileux (Bergaya 2013).....	11
Tableau 1. 2 : Sorption du césium par les argiles dans des solutions à 6 M de NaNO ₃ (Tamura and Jacobs 1960)	14
Tableau 1. 3 : Tableau représentant la proportion de chaque type de sites pour une illite (Bradbury and Baeyens 2000)	16
Tableau 1. 4 : Tableau décrivant les 2 types d'interactions d'adsorption. Extrait de Bostick et al (Bostick, Vairavamurthy et al. 2002)	17

Chapitre 2

Tableau 2. 1 : Données de composition de l'argile utilisée pour l'étude fournie par le fabricant Argile Du Velay.....	61
Tableau 2. 2 : Analyse élémentaire par ICP des éléments présents dans le surnageant d'une suspension d'argile 177 à 50 g/L dans l'eau Milli Q	63
Tableau 2. 3 : Résultats des calculs des surfaces spécifiques correspondant aux mésopores, micropores et surface externe par les méthodes BJH et t.....	72
Tableau 2. 4 : Paramètres employés pour l'analyse de tension de surface sur le tensiomètre Krüss K11	104
Tableau 2. 5 : Paramètres expérimentaux employés pour l'analyse du potentiel zêta sur le Nano ZS de Malvern	106
Tableau 2. 6 : Paramètres expérimentaux utilisés pour l'analyse rhéologique sur MCR 302 d'Anton Paar.....	107

Chapitre 3

Tableau 3. 1 : Ratios TTAB/illite testés pour les essais de collecte de mousse par débordement et valeurs correspondantes de constante de drainage L _D et de fraction liquide à t=0 ε ₁₀	128
Tableau 3. 2 : Conditions expérimentales détaillées des essais sur Foamscan	139

Chapitre 4

Tableau 4. 1 : Bilan des contributions du LGP2 et du doctorant pour le développement du pilote de flottation.....	146
Tableau 4. 2 : Données d'entrée pour le calcul du degré d'entraînement Ent par le modèle de Neethling et Cilliers	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 4. 3 : Valeurs références de CF _i issues de Zheng et al (Zheng, Franzidis et al. 2005) utilisées pour estimer Φ le ratio de concentration lié à l'entraînement dans la suspension aérée	180

Chapitre 5

Tableau 5. 1 : Bilan des paramètres expérimentaux testés	187
Tableau 5. 2 : Rapport des pourcentages d'extraction à 5 et 20 μm pour les essais à 50 et 100 g L^{-1} d'argile I77 à différents ratios TTAB/illite	191

Chapitre 6

Tableau 6. 1 : Données d'entrée pour le calcul de la hauteur de collecte H_c	219
Tableau 6. 2 : Paramètres expérimentaux d'entrée pour le calcul de la hauteur de mousse H_m	223
Tableau 6. 3 : Vitesse superficielle, débits volumiques de gaz et de liquide en entrée et coefficient de drainage des différentes configurations	225

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Signification
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
CCC	Concentration Critique de Coagulation
CCD	<i>Charge Coupled Device (récepteurs à Transfert de charges)</i>
CEC	Capacité d'Echange Cationique
CFD	Computational Fluid Dynamics (dynamique des fluides computationnelle)
CMC	Concentration Micellaire Critique
COT	Carbone Organique Total
CTAB	Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (chaîne C16)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
DSC	<u>Differential Scanning Calorimetry</u> (Calorimétrie Différentielle à Balayage)
FES	Frayed Edge Sites (Sites des bords érodés)
FPIA	Flow Particle Image Analyzer (Analyse d'image d'un flux de particules)
HMC	Concentration Hémi-Micellaire Critique
HPF	High Power Field (Champ de forte puissance)
IAEA	<u>International Atomic Energy Agency</u>
IRSN	Institut de Radioprotection Sûreté Nucléaire
I5	Argile Illite de granulométrie très fine (< 5 µm)
I77	Argile Illite de granulométrie fine (< 77 µm)
ICP	Inductively Coupled plasma (Plasma à Couplage Inductif)

Liste des abréviations

IS	Inner Sphere (en dehors de la sphère)
LGP2	Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers
LPF	Low Power Field (Champ de faible puissance)
OS	Outer Sphere (dans la sphère)
PID	Proportionnel Intégral Dérivé
PVC	Polychlorure de Vinyle
SDS	Sodium Dodecyl Sulphate
SLS	Sodium Lauryl Sulphate
TGA	Thermo Gravimetric Analysis (Analyse Thermo Gravimétrique)
TTAB	Tetra Decyl Trimethyl Ammonium Bromide (chaîne C14)
TTACl	Tetra Decyl Trimethyl Ammonium Chloride (chaîne C14)
IUPAC	<u>International Union of Pure and Applied Chemistry</u>

GRANDEURS PHYSIQUES UTILISEES

Caractères usuels minuscules

Symbole	Dénomination	Unité usuelle
a_L	Concentration en tensioactif en solution correspondant à la moitié de Q_∞	mol L^{-1}
α	Angle entre le cône et le plan	rad
c_E	Concentration en tensioactif en solution à l'équilibre	mol L^{-1}
c_f	Concentration en particules dans la trainée des bulles	g L^{-1}
c_n	Concentration en particules dans le flux n	g L^{-1}
c_p ou c	Concentration en particules dans la suspension aérée	g L^{-1}
d	Distance à la surface de la particule	μm
d_B	Diamètre de bulle	mm
d_p	Diamètre de particule	μm
d_{32}	Diamètre de Sauter	μm
d_{fv}	Dérive de flux	m s^{-1}
δ_s	Paramètre de drainage du modèle de Savassi	Sans unité
e	Erreur entre mbar_0 à t et refmbar_0 enregistré à t-1	mbar
ζ	Potentiel zêta	mV
ε_g	Taux de vide	Sans unité ou %
ε_l	Fraction liquide dans la mousse	Sans unité ou %
ε_m	Fraction d'air dans la mousse	Sans unité ou %
γ	Tension de surface	mN m^{-1}
$f(k\alpha)$	Fonction de Henry	A s m^{-2}
γ_0	Tension de surface en l'absence de tensioactif	mN m^{-1}
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	s^{-1}
φ	Potentiel	mV
φ_0	Potentiel de surface	mV
φ_T	Angle critique d'approche de la particule	Sans unité
φ_V	Fraction volumique en particules	Sans unité ou %
h	Hauteur	cm
ρ_G	Masse volumique du gaz	kg m^{-3}
ρ_{GSL}	Masse volumique du mélange gaz/solide/liquide	kg m^{-3}
ρ_L ou ρ	Masse volumique du liquide	kg m^{-3}
ρ_m	Masse volumique de la mousse	kg m^{-3}
ρ_{SL}	Masse volumique du mélange solide/liquide	kg m^{-3}

Grandeurs physiques utilisées

ρ_P, ρ_S ou ρ_{argile}	Masse volumique de la particule ou de l'argile	kg m^{-3}
k ou k_c	Constante de flottation vraie ou de collecte dans la suspension	s^{-1}
k_G	Constante de flottation globale	s^{-1}
λ	Longueur d'onde	nm
λ_c	Facteur de confinement	Sans unité
\dot{m}_n	Débit massique d'argile du flux n	g s^{-1}
μ	Viscosité	Pa s
μ_L	Viscosité du liquide	Pa s
κ	Inverse de la longueur de Debye	\AA^{-1}
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
m	Masse	g
ω	Paramètre d'entraînement du modèle de Savassi	Sans unité
pH	Potentiel hydrogène	Sans unité
pK_a	Cologarithme de la constante d'acidité	Sans unité
Ratio TTAB/illite	Ratio TTAB/illite	Sans unité ou %
r	Rayon de courbure des bords de Plateau	mm
r_B	Rayon de la bulle	mm
r_P	Rayon de la particule	μm
σ	Conductivité	mS cm^{-1}
t	Temps	s
t_{HJ}	Épaisseur de la couche multimoléculaire adsorbée à partir de l'équation de Harkins et Jura	\AA
$t_{résidence}$	Temps de résidence de la mousse	S
θ	Angle de contact bulle/particule/liquide	Sans unité
θ_{cont}	Angle de contamination de la bulle	Sans unité
u	Signal commande (% ouverture de la vanne de rejet)	%
u_L	Vitesse du liquide interstitiel	m s^{-1}
v_B	Vitesse de la bulle	m s^{-1}
v_{sed}	Vitesse de sédimentation des particules	m s^{-1}

Caractères usuels majuscules

Symbole	Dénomination	Unité usuelle
A	Aire spécifique interfaciale gaz liquide	m^{-1}

C	Concentration	mBq g^{-1}
C_D	Coefficient de trainée	Sans unité
CF_i	Fonction de classification pour la classe granulométrique i	Sans unité
D	Diamètre de la colonne de flottation	m
D50	Valeur de diamètre de particule médiane qui distribue la distribution en 2 groupes de volumes équivalents	μm
D_S	Coefficient de diffusion du tensioactif à la surface des bulles	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ΔP	Différence de pression différentielle	mbar
E	Fraction liquide résiduelle des mousses à t infini	Sans unité ou %
E_a	Efficacité d'attachement	Sans unité
E_c	Coefficient de dispersion axiale du liquide	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_{capt}	Efficacité de capture	Sans unité
E_{Gibbs}	Elasticité de Gibbs	mN m^{-1}
E_l	Efficacité de collision	Sans unité
E_k	Energie cinétique de collision	J
E_p	Coefficient de dispersion axiale des particules	$\text{m}^2 \text{s}^{-1,5}$
E_{stab}	Efficacité de stabilité de l'agrégat bulle/particule	Sans unité
E_1	Barrière d'énergie pour l'adhésion d'une particule sur la bulle	J
EF	Facteur d'entraînement relatif à la gangue et à l'eau du modèle de Yianatos	Sans unité
Ent	Degré d'entraînement	Sans unité
F_i	Force ionique	mol L^{-1}
ϕ	Coefficient d'entraînement	Sans unité
G	Constante adimensionnelle de sédimentation	Sans unité
Ω	Vitesse de rotation résultante	rad s^{-1}
H_C	Hauteur de la zone de collecte	m
H_m	Hauteur de la mousse	m
I	Intégrale de l'erreur sur le temps	mbar s
J_g	Vitesse superficielle du gaz	m s^{-1}
J_f	Vitesse superficielle de liquide dans la mousse	m s^{-1}
J_l	Vitesse superficielle du liquide dans la suspension aérée	m s^{-1}
K	Facteur de proportionnalité entre le signal commande et l'erreur	Sans unité

Grandeurs physiques utilisées

L	Indicé d'énergie d'adsorption	$L \text{ mol}^{-1}$
L_D	Constante de drainage	s^{-1}
L_{nn}	Longueur inter-nœuds	mm
M	Facteur correctif développé par Langevin	Sans unité
M_X	Fraction massique de l'élément X	Sans unité ou %
N	Nombre de particules	Sans unité
N_d	Nombre de dispersion axial	Sans unité
P	Poids	N
P_{asl}	Probabilité d'adhésion par glissement	Sans unité
Pe	Nombre de Peclet	Sans unité
Q_{argile}	Débit volumique d'argile	$m^3 s^{-1}$
Q_e	Quantité de tensioactif adsorbé	$mol g^{-1}$
Q_g	Débit volumique de gaz	$m^3 s^{-1}$
Q_l	Débit volumique de liquide	$m^3 s^{-1}$
Q_{max}	Quantité maximale de tensioactif adsorbable par le solide	$mol g^{-1}$
Q_n	Débit volumique du flux n	$m^3 s^{-1}$
Q_{∞}	Excès de surface à la saturation de l'interface	$mol m^{-2}$
$R_{argile,i}$	Rendement d'extraction global en argile de la classe granulométrique i	Sans unité
Re	Nombre de Reynolds de la phase liquide	Sans unité
Re_b	Nombre de Reynolds de la bulle	Sans unité
R_f	Rendement de flottation (égal à \dot{m}_4/\dot{m}_1 ou \dot{m}_2/\dot{m}_1)	Sans unité ou %
R_{lt}	Rendement en eau dans la mousse au temps de résidence t (égal à $Q_{4,t}/Q_1$)	Sans unité ou %
R_{air}	Rendement en air dans la mousse	Sans unité
S_b	Aire superficielle interfaciale des bulles	s^{-1}
S_{sp}	Surface spécifique	$m^2 g^{-1}$
St	Nombre de Stokes	Sans unité
T	Température	K
T	Couple de rotation	N m
U_B	Vitesse de la bulle	$m s^{-1}$
U_{gl}	Vitesse relative des phases liquides et gazeuses	$m s^{-1}$
U_e	Vitesse de déplacement des particules en électrophorèse	$m s^{-1}$
V	Volume	m^3
V_c	Volume utile de la colonne	m^3
Z	Valence	Sans unité

Constantes

Symbole	Dénomination	Valeur
ε_r	Permittivité relative de l'eau	80
ε_0	Permittivité du vide	$8,85 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$
e	Charge de l'électron	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
g	Constante d'accélération	$9,80665 \text{ m s}^{-2}$
N_A	Constante d'Avogadro	$6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
R	Constante universelle des gaz parfaits	$8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Après un accident nucléaire tel que Fukushima en 2011, le césium 137 radioactif est transporté de l'atmosphère vers le sol par l'eau de pluie. Les argiles sont des espèces minérales finement divisées (1-100 μm) naturellement présentes dans les sols qui sont connues pour leurs propriétés adsorbantes sélectives et irréversibles vis-à-vis des ions Cs. L'objectif de la thèse est d'explorer la faisabilité d'un procédé, appelé flottation, pour l'extraction sélective des fines particules d'argile contaminée afin de réduire le volume de terres à stocker. La flottation consiste à séparer les espèces en fonction de leurs propriétés de surface. Les particules les plus hydrophobes sont collectées par les bulles d'air et transportées dans la mousse tandis que les particules hydrophiles restent en suspension. Des tensioactifs cationiques sont employés pour s'adsorber de façon sélective à la surface des argiles et augmenter leur degré d'hydrophobie. L'argile illite et le tensioactif TTAB de type bromure d'ammonium ont été sélectionnés pour l'étude. Les propriétés des suspensions d'illite/TTAB ont été déterminées (granulométrie, potentiel zêta...). Les mousses ont ensuite été étudiées à l'échelle laboratoire. Nous avons montré que les particules d'argile avaient bien un effet stabilisant sur la mousse. Par ailleurs, une sélectivité pour les fines particules (3 μm) est observée dans les mousses. La 2nde partie du travail a consisté à contribuer au développement d'une colonne de flottation fonctionnant en continu et à réaliser des essais sur le système illite/TTAB. L'influence des paramètres de concentration et de granulométrie de l'argile, de concentration en TTAB et de débit d'air sur les rendements d'extraction et les propriétés drainantes de la mousse a été étudiée. Grâce à cette étude, deux paramètres de transport ont été dissociés et extraits : la constante de flottation vraie et le coefficient de drainage qui sont ensuite employés pour une étude de dimensionnement de colonne de flottation industrielle.

Mots clés : Flottation, argiles, césium 137, mousses

After a nuclear accident like Fukushima, the radioactive cesium 137 is transported from the atmosphere to the soil by rain water. Clays are mineral species which are naturally present in soils. These micrometric minerals (1- 100 μm) are very efficient and selective adsorbents for Cs ions. The objective of this PhD thesis is to look at the feasibility of a process called flotation to selectively extract these contaminated clay particles and to reduce the volume of soil to store. Flotation consists in separating minerals according to their surface properties. The most hydrophobic particles are collected by air bubbles and are transported up to the froth whereas the hydrophilic particles remain in the suspension. Cationic surfactants are employed to selectively adsorb on clays surface and increase its hydrophobicity. It was chosen to focus on systems containing illite clay and an ammonium bromide cationic surfactant called TTAB. The properties of illite and TTAB suspensions were determined (particle size, zeta potential, adsorption isotherm of TTAB, turbidity, rheology). Then, foaming ability, stability and drainage properties of these suspensions were looked at by using a lab scale instrumented column. It was shown that clay particles have a stabilizing effect on the froth. Moreover, selectivity for the smallest clay particle size fraction (3 μm) in foams was observed. The 2nd part of the work consisted in performing flotation experiments on illite clay and TTAB suspension with a new "mini" pilot flotation column in continuous mode. The influence of TTAB concentration, air flow and illite clay concentration and granulometry on foam drainage properties and extraction yields was determined. From this study, two transport parameters were dissociated and extracted: the true flotation rate constant and the drainage coefficient. Finally, they were used to perform a scale-up study of an industrial flotation unit.

Key words: Flotation, clays, cesium 137, froths

