

Revue des sciences de l'eau

Valorisation chimique du kaolin dans le traitement des eaux : préparation de nouveaux coagulants minéraux

Etienne Rakotomaria, Marie Hanitriniaina Ratsimba and Pierre Rakotomamonjy

Volume 24, Number 4, 2011

URI: id.erudit.org/iderudit/1007629ar
<https://doi.org/10.7202/1007629ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN 0992-7158 (print)
1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Rakotomaria, E., Ratsimba, M. & Rakotomamonjy, P. (2011). Valorisation chimique du kaolin dans le traitement des eaux : préparation de nouveaux coagulants minéraux. *Revue des sciences de l'eau*, 24(4), 437–448. <https://doi.org/10.7202/1007629ar>

Article abstract

The present study emphasizes the mineral raw materials of Madagascar and their uses for the satisfaction of important local needs. As most treatments of water in Madagascar (drinking water, wastewaters) call for aluminium sulphate, which is still imported, the present work offers new products based on alumina and on silica, which allow the water to be treated by coagulation-flocculation. The aim is to control the treatment of kaolin by ammonium sulphate and to promote the use of the products of this reaction in water treatment. The raw materials used include kaolin, which exists copiously in Madagascar, and ammonium sulphate, which is going to become a locally-available industrial by-product as a result of the installation of a large plant for the extraction of nickel and cobalt in the east of Madagascar. The current processes for the preparation of alumina or some aluminium salts from kaolinite consist generally of a high-temperature thermal activation (500 to 800°C) of relatively important duration, followed by an acid attack. In our process, the kaolin is attacked by the ammonium sulphate without need of preliminary activation, at low temperatures between 200 and 350°C, for two hours at most, to obtain products containing some aluminium sulphate and also silica. It is known that silica, added in small quantities, is a flocculation additive to some aluminium sulphate preparations, and the results of our research showed that the whole product resulting from the ammonium sulphate attack allows one, without separation, to treat drinking water as well as urban and industrial wastewater. Various coagulation-flocculation trials with the final products were performed on different types of water and the analyses of the treated waters confirmed that some of these new products can be used to treat waters by coagulation-flocculation.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2011. This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online. [<https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/>]

érudit

This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research. www.erudit.org



VALORISATION CHIMIQUE DU KAOLIN DANS LE TRAITEMENT DES EAUX : PRÉPARATION DE NOUVEAUX COAGULANTS MINÉRAUX

Chemical promotion of the kaolin in water treatment: preparation of new coagulant minerals

ETIENNE RAKOTOMARLA¹, MARIE HANITRINAINA RATSIMBA^{1*} et PIERRE RAKOTOMAMONJY¹

¹ Université d'Antananarivo, École Supérieure Polytechnique, BP 1500, 101 Antananarivo, Madagascar

Reçu le 4 janvier 2010, accepté le 27 janvier 2011

RÉSUMÉ

La présente étude vise la mise en valeur des matières premières minérales de Madagascar et leurs utilisations pour la satisfaction des besoins locaux importants.

Comme la plupart des traitements des eaux à Madagascar font appel au sulfate d'alumine, qui est encore importé, ce travail propose des produits nouveaux à base d'alumine et de silice, permettant de traiter l'eau par coagulation-floculation. L'objectif est de maîtriser le traitement du kaolin par le sulfate d'ammonium et de valoriser les produits obtenus, notamment dans le domaine du traitement des eaux.

Les matières premières utilisées sont le kaolin qui existe en grande quantité à Madagascar et le sulfate d'ammonium qui va devenir localement un sous-produit industriel important d'ici quelques années suite à l'installation d'un grand projet d'extraction du nickel et du cobalt à l'est de Madagascar.

Les procédés actuels de préparation d'alumine ou des sels d'aluminium à partir de la kaolinite consistent en général en une activation thermique à haute température (500 à 800 °C) pendant une durée relativement importante, suivie d'une attaque acide. Dans notre procédé, le kaolin est attaqué par le sulfate d'ammonium sans besoin d'activation préalable,

à des températures faibles comprises entre 200 et 350 °C pendant deux heures au maximum, pour obtenir des produits contenant du sulfate d'alumine et aussi de la silice. Or il est connu que la silice, ajoutée en faible quantité, est un adjuvant de floculation du sulfate d'alumine, et les résultats de nos recherches ont montré que l'ensemble du produit d'attaque permet, sans séparation, de traiter aussi bien l'eau potable que les eaux usées urbaines et industrielles.

Divers essais de coagulation-floculation avec les produits obtenus ont été effectués sur différents types d'eau et les analyses des eaux traitées confirment que certains de ces nouveaux produits peuvent être utilisés pour traiter les eaux par coagulation-floculation.

Mots clés : *coagulation-floculation, traitement eau potable, eaux usées, kaolin, sulfate d'ammonium*

SUMMARY

The present study emphasizes the mineral raw materials of Madagascar and their uses for the satisfaction of important local needs. As most treatments of water in Madagascar (drinking water, wastewaters) call for aluminium sulphate,

*Auteur pour correspondance :
Téléphone: +261331267341
Courriel : ratsimbamarie@yahoo.fr

which is still imported, the present work offers new products based on alumina and on silica, which allow the water to be treated by coagulation-flocculation. The aim is to control the treatment of kaolin by ammonium sulphate and to promote the use of the products of this reaction in water treatment.

The raw materials used include kaolin, which exists copiously in Madagascar, and ammonium sulphate, which is going to become a locally-available industrial by-product as a result of the installation of a large plant for the extraction of nickel and cobalt in the east of Madagascar. The current processes for the preparation of alumina or some aluminium salts from kaolinite consist generally of a high-temperature thermal activation (500 to 800°C) of relatively important duration, followed by an acid attack. In our process, the kaolin is attacked by the ammonium sulphate without need of preliminary activation, at low temperatures between 200 and 350°C, for two hours at most, to obtain products containing some aluminium sulphate and also silica. It is known that silica, added in small quantities, is a flocculation additive to some aluminium sulphate preparations, and the results of our research showed that the whole product resulting from the ammonium sulphate attack allows one, without separation, to treat drinking water as well as urban and industrial wastewater. Various coagulation-flocculation trials with the final products were performed on different types of water and the analyses of the treated waters confirmed that some of these new products can be used to treat waters by coagulation-flocculation.

Key words : *coagulation-flocculation, drinking water treatment, wastewaters, kaolin, ammonium sulphate*

1. INTRODUCTION

La difficulté d'élimination de la fraction colloïdale dans l'eau et des particules les plus fines en suspension dans l'eau provient du fait que ces particules se trouvent dans l'eau à l'état de particules chargées électriquement, précisément de charges négatives. La répulsion mutuelle entre elles empêche ces particules de s'agglutiner sous l'effet des forces de Van der Waals et d'acquies ainsi une dimension suffisante pour devenir décantables (MOUCHET, 2000). La dispersion instantanée d'un ou de plusieurs produits chimiques (souvent un sel métallique trivalent comme Al^{3+} ou Fe^{3+}) dans l'eau permet de déstabiliser ces particules et d'obtenir des précipités décantables. On parle de la « coagulation-flocculation ». C'est un procédé classique employé dans les usines de production d'eau potable et aussi en épuration primaire des eaux usées, destiné surtout à l'élimination de la fraction colloïdale et des particules les plus

fines en suspension dans l'eau (BARLES, 2005; CRITES et al., 2006; MEMOTEC, 2006).

La coagulation-flocculation se fait en deux étapes (LECHEVALLIER *et al.*, 2004; MONTYGOMERY, 1985; RUSSELL, 2006; VAN BENSCHOTEN et EZNALD, 1990). La première étape, la coagulation, consiste à déstabiliser les particules, par action des réactifs chimiques « coagulants » qui annulent les forces répulsives ou agissent sur l'hydrophilie des particules colloïdales. La seconde étape correspond à la flocculation qui a pour but d'agglomérer les colloïdes « déchargées » en précipités décantables appelés « floccs » par suite de contacts, entre les particules, favorisés par un processus mécanique (agitation, brassage) (BRATBY, 2007; DESJARDINS, 1997). Cette flocculation peut être améliorée par ajout d'un autre réactif appelé « adjuvant de flocculation » qui permet le grossissement plus rapide des floccs (BERNE et CORDONIER, 1991; ELLIS *et al.*, 2004). Les performances de ce procédé dépendent de plusieurs facteurs comme l'ordre d'ajout des réactifs chimiques, la dose du coagulant, la concentration des particules colloïdales, la température, le pH ainsi que les équipements en place, le temps et la vitesse de brassage (CRITES *et al.*, 2006; ELSAMRANI, 2003; GODART, 2000).

On distingue les coagulants minéraux, les coagulants organiques et les flocculants organiques de synthèse (CHAMBRE SYNDICALE DE LA RECHERCHE ET DE LA PRODUCTION DU PÉTROLE ET DU GAZ NATUREL, COMITÉ DES TECHNICIENS, 1993; RUSSELL, 2006). Les coagulants minéraux sont en général des sels de cations trivalents, principalement des sels d'aluminium ou de fer (CACHAU-HERREILLAT, 2005; CHAMBRE DE COMMERCE ET D'INDUSTRIE CCI DE TROYES, 2002). Les sels d'aluminium les plus utilisés sont le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ et l'aluminate de sodium $NaAlO_2$. Pour les sels de fer, il y a le chlorure ferrique $FeCl_3$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$ et le sulfate ferreux $FeSO_4$ (GREGORIO et BADOT, 2007). On cite des cas, peu fréquents, d'emploi des sels de cuivre et de zinc. Le précipité formé est l'hydroxyde du métal correspondant. L'emploi des sels de fer et d'aluminium date des dernières années du XIX^e siècle.

Les coagulants organiques de synthèse sont à caractère cationique et ils ont de faibles poids moléculaires. Ils se classent en trois familles :

- les mélamines formaldéhydes
- les épichlorhydrines diméthylamines (EPIDMA)
- les polychlorures de dialyldiméthylammonium (POLYDADMAC).

Les polyélectrolytes complètent l'action des agents minéraux. Leur action ne consiste pas seulement à abaisser les barrières de potentiel entre particules, mais provoque également la formation de ponts interparticulaires favorisant la coagulation entre les particules en suspension.

Il faut rappeler aussi qu'à part ces coagulants et flocculants, il existe des produits qui améliorent la floculation : les adjuvants de floculation. Le plus ancien est la silice activée qui est un adjuvant de haute classe doué d'une remarquable aptitude à la floculation (ELLIS *et al.*, 2004; WIDED BEN TAGHEROUIT, 2004).

La présente étude propose un procédé qui permet de préparer de nouveaux produits à base d'alumine et de silice. Les matières premières utilisées au cours de cette étude pour préparer les nouveaux coagulants sont le kaolin, qui existe en grande quantité à Madagascar (KOGEL *et al.*, 2006; RAFARAHARIVONY, 1981; RAKOTONANAHARY, 1980; RAZAFIMANDIMBY *et al.*, 1982; RAZAFIMANDIMBY, 1987), et le sulfate d'ammonium qui va devenir un sous-produit important du projet de production de Nickel et de cobalt par la société Sherrit International à Moramanga dans l'est de Madagascar (SHERRIT INTERNATIONAL CORPORATION, 2008).

Le kaolin est de l'argile blanche, friable et réfractaire. Toutefois, des impuretés peuvent lui donner des couleurs et teintes variées : jaune, rouge, gris, brun. Il a une structure en feuillets. Il est classé dans le groupe des minéraux 7 Å. Le principal constituant du kaolin est la kaolinite qui est un ensemble moléculaire théorique de formule « $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ » provenant de l'altération des roches à feldspaths et des granits (KOGEL *et al.*, 2006). Son principal constituant, la kaolinite, est formé de l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques. Il résiste jusqu'à une température aux environs de 1 750 °C sans se ramollir ni se déformer; il est classé dans le groupe des matériaux réfractaires. Le kaolin n'est pas attaqué par les acides et bases dilués, mais il se décompose sous l'action de l'acide sulfurique concentré.

Notre objectif est d'étudier le traitement thermique du kaolin par le sulfate d'ammonium et de valoriser les produits obtenus, notamment dans le domaine du traitement des eaux. Nous avons cherché dans notre travail un nouveau procédé qui ne nécessite pas la séparation du sulfate d'alumine et de la silice pour l'application en traitement des eaux du fait que la silice aide à la floculation. Pour mesurer l'efficacité des nouveaux produits obtenus de ce nouveau procédé, des essais de coagulation-floculation ont été effectués sur différents types d'eau : eaux superficielles, eaux usées urbaines et eaux usées industrielles. Ces essais ont montré qu'à certaines conditions de températures et de durées d'attaque thermique, ces nouveaux produits ont les mêmes effets et sont même plus efficaces que le sulfate d'aluminium habituel.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Matières premières

Les matières premières utilisées pour préparer ces nouveaux produits sont le kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) et le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Le kaolin que nous avons utilisé au cours de cette étude provient du gîte d'Analabe situé dans la région Ibity au centre-est de Madagascar. Le tableau 1 donne sa composition chimique.

Le sulfate d'ammonium utilisé est de type commercial. Il a pour formule chimique $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Son poids moléculaire est $132,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. À 20 °C, pour une solution à 5 %, son pH est de 5 à 6. Sa densité par rapport à l'eau est 1,769. Il est soluble dans l'eau.

Étant donné que la base de notre procédé de fabrication des nouveaux produits est le traitement thermique de ces matières premières, leurs comportements thermiques ont été étudiés.

Tableau 1. Composition chimique du kaolin d'Analabe.
Table 1. Chemical composition of Analabe kaolin.

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Perte au Feu
Taux (%)	45,38	36,95	1,94	trace	0,25	0,32	0,21	0,65	13,7

L'analyse thermique différentielle du kaolin a été effectuée au Laboratoire de Pédologie de la FOFIFA à Madagascar sur un micro-analyseur thermique différentiel B.D.L. avec enregistreur asservi GRAPHISPOT type GRSVAT n° 90, SEFRAM – PARIS.

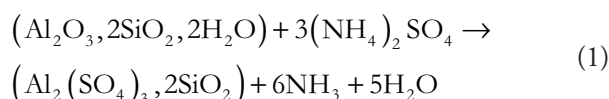
Les conditions d'enregistrement sont les suivantes :

- poids de l'échantillon : environ 20 mg;
- vitesse de chauffe : 3 à 8 C°•min⁻¹;
- atmosphère : air.

La décomposition thermique du sulfate d'ammonium a aussi été étudiée. Les résultats de ces études thermiques sont donnés dans le paragraphe des résultats et discussion.

2.2 Méthode de préparation des nouveaux produits

Les procédés de préparation de l'alumine ou des sels d'aluminium consistent en général à activer thermiquement le kaolin, puis à l'attaquer par un acide. Partant de différentes méthodes (BARETT *et al.*, 1973; GITIS *et al.*, 1985; RAKOTOMARIA *et al.*, 1996; RAKOTOMARIA et RATSIMBA, 2009), nous avons mélangé le kaolin et le sulfate d'ammonium en respectant le rapport stoechiométrique correspondant à la réaction d'attaque chimique :



Le rapport stoechiométrique correspondant à cette réaction est :

$$\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{(\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{3}{1} \quad (2)$$

Nous avons ainsi le rapport massique :

$$\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{(\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{3 \times 132}{1 \times 258} = \frac{396}{258} = 1,5 \quad (3)$$

Remarque : Masses molaires

- Kaolin d'Analabe (Al₂O₃, 2SiO₂, 2H₂O) : 258 g•mol⁻¹.
- Sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ : 132 g•mol⁻¹.

Après avoir pesé le kaolin et le sulfate d'ammonium en respectant un rapport massique, sulfate d'ammonium/kaolin

de 1,5, on brasse le mélange pour qu'il soit parfaitement homogène.

Le mélange doit être ensuite broyé pour avoir des poudres aussi fines que possible. Une granulométrie moyenne de 100 µm est préférée afin de favoriser le contact et la réaction entre le kaolin et le sulfate d'ammonium. Ce mélange broyé est ensuite porté à la température variant de 200 à 350 °C. Quatre valeurs de températures ont été choisies : 200 °C, 250 °C, 300 °C et 350 °C.

La température de 200 °C est prise comme valeur minimale car cette température est favorable au dégagement du gaz ammoniac contenu dans le sulfate d'ammonium. Il est préférable de ne pas dépasser la température de 350 °C car, d'après les résultats antérieurs de nos collègues (RAKOTOMAMONJY, 2005), à cette température :

- le gaz ammoniac contenu dans le sulfate d'ammonium est totalement dégagé;
- l'eau de constitution (humidité) du kaolin s'évade à cette température;
- au-delà de cette température, le taux de dégagement de SO₃ devient trop important et s'accroît très vite, ce qui détruit en partie le sulfate d'aluminium formé.

La durée de maintien de température de cuisson préférée est de 5 à 120 min. Ces délais correspondent aux délais minimum et maximum des dégagements gazeux déterminés dans nos essais préliminaires, en accord avec les résultats antérieurs de nos collègues RAKOTOMAMONJY (2005). Nous avons choisi les valeurs 5, 30, 60, 90 et 120 min.

En plus de l'obtention du nouveau produit, ce processus permet, selon la réaction (1), d'obtenir également le gaz ammoniac NH₃ et par la suite des solutions ammoniacales NH₄OH par absorption dans l'eau.

2.3 Types d'eaux traitées

Pour tester l'effet de coagulation-floculation des nouveaux produits, cinq types d'eau ont été utilisés au cours de l'étude :

- type 1 : eau du lac de Mandrozeza (Madagascar) qui constitue la ressource en eau potable du centre-ville d'Antananarivo, capitale de Madagascar;
- type 2 : eau de rejets urbains prélevée dans le canal d'évacuation d'eaux usées, à ciel ouvert, canal Andriantany traversant la ville d'Antananarivo;

- type 3 : eaux usées de délavage de jeans : effluent industriel d'une unité textile;
- type 4 : eaux usées d'une teinturerie : effluent industriel d'une unité textile;
- type 5 : eaux usées d'une industrie agro-alimentaire.

Le tableau 2 donne les caractéristiques physico-chimiques de ces différents types d'eau.

2.4 Essais de coagulation-floculation

Pour tester l'effet de coagulation-floculation, des essais en laboratoire ont été réalisés avec un floculateur de marque ORCHIDIS muni de six béchers ronds d'une capacité de 1 000 mL chacun. Cette opération appelée « jar-test » consiste à verser un litre de l'eau à traiter dans chacun des six récipients et à y introduire des quantités croissantes de coagulant.

Nous avons effectué des séries d'essais de coagulation-floculation : tout d'abord avec le kaolin seul, puis avec les nouveaux produits à tester, et enfin avec le sulfate d'alumine habituel pour pouvoir faire une comparaison entre ce dernier et les nouveaux produits.

D'après les littératures, la zone de pH optimal de coagulation se situe entre 5,8 et 7,4 pour les hydroxydes d'aluminium (BERNARD et DIVET, 1974). Ainsi, avant de lancer la coagulation-floculation, nous avons tout d'abord neutralisé chaque eau à traiter.

Pour chaque essai de Jar-test, une agitation rapide de 100 tr•min⁻¹ est effectuée pendant 2 min puis la vitesse d'agitation est réduite à 40 tr•min⁻¹ pendant une vingtaine de minutes pour laisser floculer les particules. L'agitation étant arrêtée, on fait une décantation de 20 min et on siphonne 0,5 L du surnageant de chacun des six essais pour effectuer différentes analyses.

2.5 Caractéristiques physico-chimiques

Au cours de cette étude, les paramètres physico-chimiques permettant d'évaluer l'efficacité de la coagulation-floculation ont été mesurés pour chaque type d'eau après les essais de Jar-test.

La turbidité a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre HACH 2100P, le pH avec un pH-mètre SCHOTT G840, la conductivité électrique et la minéralisation globale avec le conductimètre LF538 WTW.

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques des différents types d'eau étudiés.
Table 2. Physico-chemical characteristics of the different types of water used.

Caractéristiques	Type 1 : eau brute pour eau potable	Type 2 : eau de rejets urbains	Type 3 : eaux usées de délavage de jeans	Type 4 : eaux usées d'une teinturerie	Type 5 : eaux usées d'une industrie agro-alimentaire
Aspect	eau trouble et jaunâtre	eau trouble jaunâtre avec beaucoup de matières en suspension	eau bleue avec beaucoup de matières en suspension	eau de couleur violet foncé à noir, et de mauvaise odeur	eau trouble avec des matières en suspension
pH	7,4	6,81	5,32	11,34	5,9
Turbidité (NTU)	12	21	66	8	24
Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	38,7	301	589	6880	1804
Minéralisation ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	36	282	546	6371	1670
Matières en suspension ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	20	90	230	160	25
Matières organiques ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,74	14,6	51	72	52

Outre ces paramètres, les matières organiques, les matières en suspension, l'ammonium, les nitrites et les nitrates ont été aussi mesurés.

La quantité des matières organiques a été mesurée par la méthode de l'oxydabilité au permanganate de potassium. La méthode par filtration a été utilisée pour déterminer les matières en suspension. Le dosage des nitrites a été fait à l'aide d'un spectrophotomètre S7501 de marque SECOMAM en appliquant la méthode au réactif de Zambelli. De même, le dosage des nitrates a aussi été effectué avec ce spectrophotomètre avec la méthode au salicylate de sodium. L'azote ammoniacal a été déterminé par la méthode de Nessler à l'aide de ce même spectrophotomètre.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Étude du comportement thermique des matières premières

Des études sur le kaolin d'Analabe nous ont permis de voir son comportement thermique grâce à la courbe d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) fournie par la figure 1.

Cette courbe suit l'allure générale des courbes d'ATD des kaolins :

- le pic endothermique vers 650 °C correspond à la déshydroxylation de la kaolinite et à la formation du métakaolin;
- le pic exothermique vers 950 °C indique la recristallisation du métakaolin.

Le sulfate d'ammonium se décompose sous l'action de la chaleur :

- le gaz ammoniac NH_3 se dégage entre 100 et 350 °C;
- le gaz anhydride sulfurique SO_3 se dégage surtout à partir de 350 °C, jusqu'à 800 °C.

La durée de maintien des températures de dégagement de ces gaz est comprise entre 15 minutes et 3 heures (RAKOTOMAMONJY, 2005).

La figure 2 montre la variation du dégagement du gaz anhydride sulfurique SO_3 par le kaolin en fonction de la température. Cette étude du comportement thermique de ces matières premières nous a permis de déterminer les meilleures conditions d'attaque à appliquer pour le procédé de fabrication des nouveaux produits.

3.2 Produits obtenus

En faisant varier la température et la durée de traitement thermique du kaolin par le sulfate d'ammonium, nous

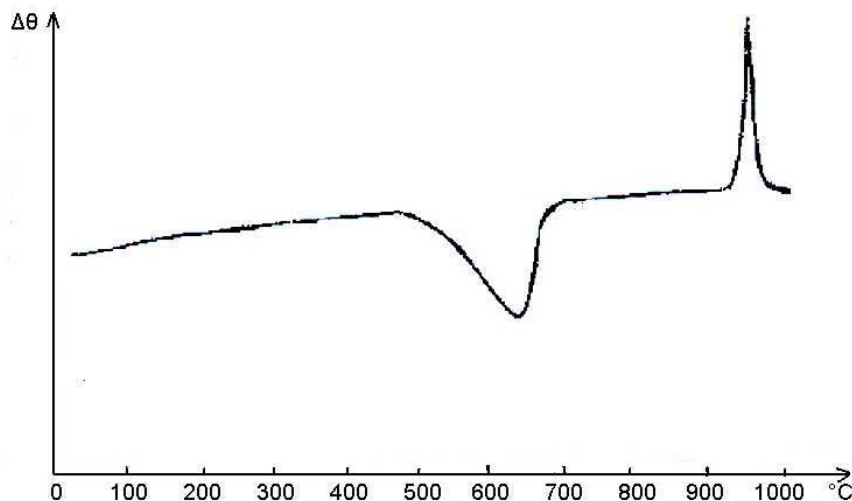


Figure1. RAKOTOMARIA - Courbe d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) du kaolin d'Analabe.
Differential Thermal Analysis (DTA) of Analabe kaolin.

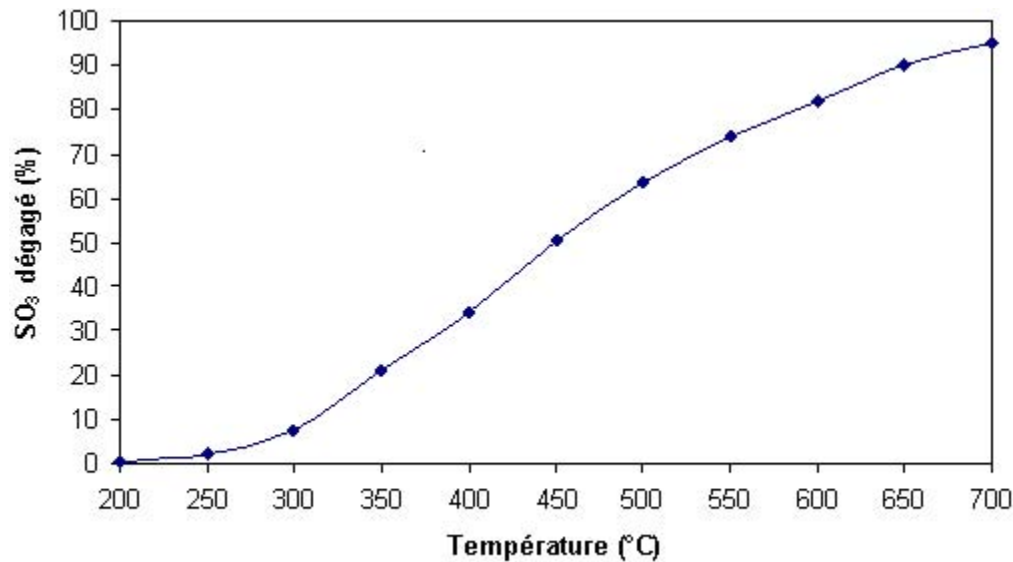


Figure 2. RAKOTOMARIA - Dégagement du gaz SO₃ en fonction de la température.
Formation of SO₃ gas as a function of temperature.

obtenons diverses variantes. Nous avons nommé : « Pxxx-yy » chaque nouveau produit d'attaque obtenu, où xxx désigne la température de cuisson et yy indique la durée de cuisson. En général, quand la température et le temps de cuisson augmentent, le produit devient de plus en plus acide. Ceci est dû au dégagement du gaz ammoniac qui avance au fur et à mesure que la température augmente. Les courbes des figures 3 et 4 montrent les variations du pH en fonction de la température et de la durée d'attaque. Ces pH sont mesurés à partir de 10 g de produit Pxxx-yy dans un litre d'eau.

3.3 Essais de coagulation-floculation

On peut classer nos essais préliminaires en trois grandes séries : essais avec le kaolin seul, essais avec les différents nouveaux produits et essais avec le sulfate d'alumine habituel.

Pour le kaolin, nous avons tout d'abord traité ce dernier à 350 °C pendant deux heures : conditions qui ont donné les meilleurs résultats avec les nouveaux produits. Pour tous les types d'eau, les essais ont montré que le kaolin ne peut pas être utilisé seul pour la coagulation-floculation. Aucun floc n'est apparu avec les eaux type 1 (eau brute pour eau potable), type 2 (eaux usées urbaines) et type 5 (eaux usées agroalimentaires) tandis que de très petits flocs de très faible quantité se sont formés dans les eaux type 3 (eaux usées de délavage de jeans) et type 4 (eaux usées de teinturerie). En outre, on a remarqué que les eaux traitées avec le kaolin deviennent troubles. La turbidité de l'eau traitée a presque quadruplé sauf pour les eaux usées

de délavage de jeans qui a déjà une turbidité très élevée pour l'eau brute. Les valeurs de ces turbidités sont données dans le tableau 3.

Pour chaque type d'eau étudié, nous avons fait des essais de Jar-test avec les différentes variantes de nos nouveaux produits.

Pour l'eau type 1 (eau brute pour production d'eau potable), nous avons directement fait la coagulation-floculation sans avoir fait une neutralisation au préalable car le pH de l'eau brute est 7,4. C'est la variante P350-120 qui a donné la bonne floculation pour ce type d'eau. Le tableau 4 montre les caractéristiques physico-chimiques obtenues après la coagulation-floculation avec 200 mg•L⁻¹ de P350-120 : c'est la concentration qui a donné les meilleurs résultats. À part le pH qui est acide, les principaux paramètres d'analyse de l'eau traitée sont dans les normes. Ce pH peut être corrigé dans les étapes ultérieures de traitement par addition de chaux, ce que la station de traitement actuelle appelle « chaux de neutralisation » ou « chaux en aval de traitement ». Il est à remarquer que dans le traitement actuel, il y a systématiquement une neutralisation avec de la chaux « chaux en amont » avant l'étape de coagulation-floculation, mais le pH est toujours acide.

Pour l'eau type 2 (eaux usées urbaines), nous avons tout d'abord remonté le pH avec la chaux pour avoir un pH neutre. Les essais ont montré que les produits P350-90 et P350-120 peuvent être utilisés comme coagulants minéraux de ce type de rejets. Les principaux paramètres d'analyse sont dans les normes (Tableau 5).

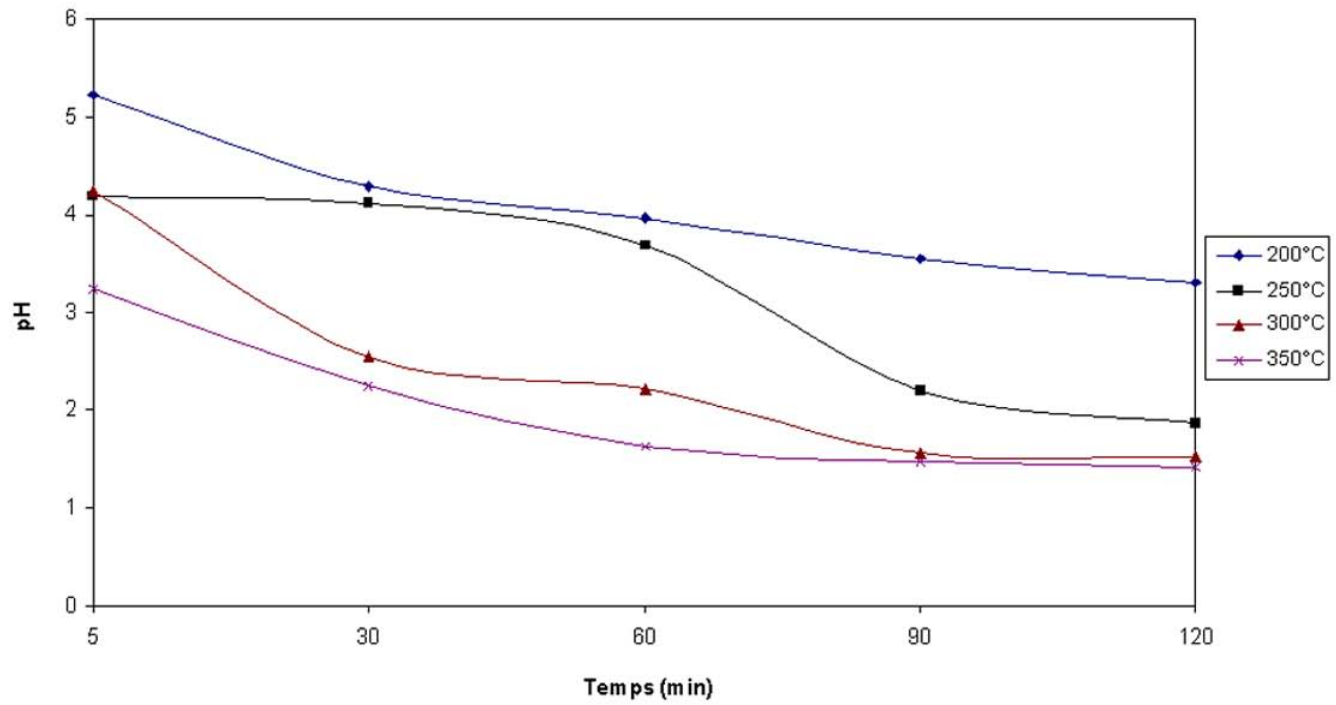


Figure 3. RAKOTOMARIA - Variation des pH des nouveaux produits en fonction de la durée d'attaque.
Variation of the pH of the new products as a function of the attack duration.

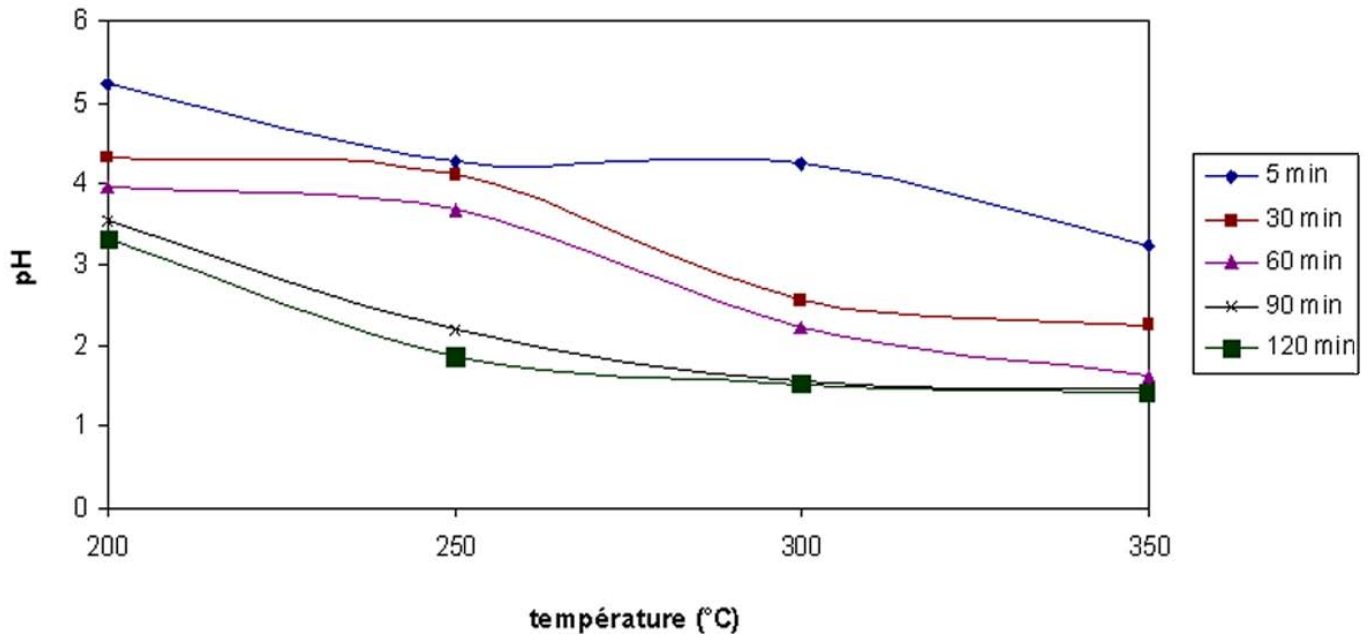


Figure 4. RAKOTOMARIA - Variation des pH des nouveaux produits en fonction de la température d'attaque.
Variation of the pH of the new products as a function of the attack temperature.

Tableau 3. Qualité de la coagulation-floculation avec le kaolin seul.
Table 3. Quality of the coagulation-flocculation obtained with kaolin only.

Paramètres	Type 1 : eau brute pour eau potable	Type 2 : eau de rejets urbains	Type 3 : eaux usées de délavage de jeans	Type 4 : eaux usées d'une teinturerie	Type 5 : eaux usées d'une industrie agro-alimentaire
Quantité et taille des floccs	Pas de floccs	Pas de floccs	Peu de très petits floccs	Peu de très petits floccs	Pas de floccs
Turbidité (NTU)	42	85	89	35	80

Tableau 4. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau type 1 après jar-test.
Table 4. Physico-chemical characteristics of water type 1 after a jar-test.

Caractéristiques	Valeurs après jar-test avec P350-120	Normes malgaches
Aspect	incolore	incolore
pH	4,92	6 à 9
Turbidité (NTU)	3	5
Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	226	3 000
Minéralisation ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	209	-
Matières en suspension ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	-
Matières organiques ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,5	2
Fer ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,01	0,5
Ammonium NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,2	0,5
Nitrites NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,0	0,1
Nitrates NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,0	50

Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques des eaux types 2, 3, 4 et 5 après jar-test.
Table 5. Physico-chemical characteristics of water types 2, 3, 4 and 5 after a jar-test.

Caractéristiques	Type 2 : eau de rejets urbains	Type 2 : eau de rejets urbains	Type 3 : eaux usées de délavage de jeans	Type 3 : eaux usées de délavage de jeans	Type 4 : eaux usées d'une teinturerie	Type 5 : eaux usées d'une industrie agro-alimentaire	Normes malgaches
Coagulant	P350-90	P350-120	P350-90	P350-120	P350-120	P350-120	
Dose utilisée ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	300	300	200	300	1500	200	
Aspect	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore
pH	6,92	6,5	6,92	6,71	6,4	6,5	6 à 9
Turbidité (NTU)	11	3	6	20	1	2	25
Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	558	466	903	891	6970	3550	-
Minéralisation ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	517	432	837	827	6454	3287	-
Matières en suspension ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	24	40	12	24	30	1	60
Matières organiques ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6,08	3,6	2,8	3,7	3	7,4	-
Ammonium NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,554	1,458	0,765	0,465	0,321	1,247	15
Nitrites NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,011	0,005	0,001	0,014	0,165	0,000	0,2
Nitrates NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,000	0,000	0,547	0,535	1,923	0,020	20

De même ces deux variantes P350-90 et P350-120 sont aussi retenues comme coagulants pour l'eau type 3 (eaux usées de délavage de jeans). Le tableau 5 donne les caractéristiques physico-chimiques de l'eau traitée. Signalons que pour ce type d'eau qui est très acide, nous avons fait une neutralisation avec la chaux avant d'effectuer la coagulation-floculation.

Enfin, pour les eaux types 4 et 5, les analyses des eaux traitées avec P350-120 ont montré que ce dernier peut être retenu comme coagulant minéral de ces types d'eaux (Tableau 5). Mais comme l'eau type 4 (eaux usées de teinturerie) était très basique, nous avons dû abaisser le pH avec l'acide sulfurique jusqu'à la neutralisation avant de faire la coagulation-floculation. Et au contraire, nous avons dû remonter le pH des eaux usées agroalimentaires avec la chaux avant de faire les essais.

Du point de vue pH, nous pouvons conclure que ces nouveaux coagulants P350-90 et P350-120 diminuent toujours le pH de l'eau traitée, quel que soit le type d'eau traitée. Cette diminution de pH s'explique aussi par la consommation des hydrogencarbonates contenus dans l'eau au cours de la coagulation-floculation.

Quant à la dose de ces nouveaux coagulants, il faut appliquer en moyenne une dose de 200 à 300 mg•L⁻¹ sauf pour les eaux usées de teinturerie où elle atteint les 1 500 mg•L⁻¹. Dans le tableau 5, pour chaque type d'eau, nous avons montré les valeurs des caractéristiques physico-chimiques correspondantes à la dose de coagulant qui a donné la meilleure floculation.

Après ces séries de jar-test avec les nouveaux produits, des essais de coagulation-floculation avec le sulfate d'alumine habituel ont été aussi effectués dans le but de faire une étude comparative avec nos nouveaux produits, précisément le produit P350-120. Ces derniers essais ont montré que ce nouveau coagulant présente certains avantages par rapport au sulfate d'alumine du fait qu'il contient de la silice qui aide à la floculation. Le tableau 6 résume l'étude comparative des effets du sulfate d'alumine et du P350-120 sur les différents paramètres physico-chimiques étudiés.

Ces ressemblances et différences sont sans doute en relation avec la composition chimique de ces deux produits.

Tableau 6. Etude comparative du sulfate d'alumine habituel et du nouveau coagulant P350-120.
Table 6. Comparative study of the aluminium sulphate usually used and the new coagulant P350-120.

Types d'eau traitée	Type 1 : eau brute pour eau potable	Type 2 : eau de rejets urbains	Type 3 : eaux usées de délavage de jeans	Type 4 : eaux usées d'une teinturerie	Type 5 : eaux usées d'une industrie agro-alimentaire
Dose de réactif de traitement	P350-120>SA	P350-120<SA	P350-120>SA	P350-120>SA	P350-120<SA
Aspect eau traitée	=	=	=	=	=
pH	=	=	P350-120>SA	P350-120<SA	P350-120<SA
Turbidité	=	=	=	P350-120<SA	P350-120<SA
Conductivité et minéralisation	P350-120>SA	P350-120>SA	P350-120<SA	=	P350-120>SA
Matières en suspension		=	=	P350-120<SA	P350-120<SA
Matières organiques	=	=	=	P350-120>SA	P350-120<SA
Nitrites		P350-120>SA	=	P350-120>SA	P350-120<SA
Nitrates		=	=	P350-120<SA	P350-120>SA
Azote ammoniacal		P350-120>SA	P350-120>SA	P350-120>SA	P350-120>SA
Aspect flocuneux	=	=	=	=	Meilleur avec P350-120

= : le coagulant P350-120 a même effet que le sulfate d'alumine habituel

P350-120>SA : la concentration de P350-120 à utiliser est supérieure à celle du sulfate d'alumine ou la valeur du paramètre après traitement avec le coagulant P350-120 est supérieure à celle obtenue avec le sulfate d'alumine habituel.

P350-120<SA : la concentration de P350-120 à utiliser est inférieure à celle du sulfate d'alumine ou la valeur du paramètre après traitement avec le coagulant P350-120 est inférieure à celle obtenue avec le sulfate d'alumine habituel.

Les analyses ont montré que le sulfate d'alumine habituel et le produit P350-120 ont les mêmes basicités : de 2 à 3 % mais il y a un écart entre leur titre en alumine. Il varie de 17 à 18 % pour le sulfate d'aluminium alors qu'il est aux environs de 6 à 8 % pour le nouveau coagulant P350-120. En solution, le titre en alumine du produit P350-120 est faible par rapport à celui du sulfate d'alumine habituel. Mais ce produit P350-120 présente un avantage du fait qu'il contient de la silice qui aide à la coagulation-floculation.

4. CONCLUSION

Madagascar possède plusieurs gisements de kaolin et le projet minier SHERRIT produira une grande quantité de sulfate d'ammonium comme sous-produit industriel.

Inspiré par ces faits, cette étude présente un nouveau procédé d'attaque du kaolin par le sulfate d'ammonium. Le kaolin est mélangé avec du sulfate d'ammonium en proportions convenables et une attaque thermique allant de 200 à 350 °C a été effectuée en variant en même temps la durée d'attaque de cinq minutes à deux heures.

Par ce procédé, on obtient une poudre terreuse contenant de l'alumine, ayant des caractéristiques voisines du sulfate d'alumine habituel mais contenant en même temps de la silice.

Après divers essais de traitement sur différents types d'eau : eaux naturelles, eaux usées urbaines et industrielles, on peut conclure que sous certaines conditions ces nouveaux produits peuvent être utilisés comme coagulants en traitement des eaux. La variante la plus intéressante est celle obtenue à 350 °C après deux heures de cuisson du mélange au four.

À part son procédé de préparation qui est très facile, la présence de silice dans ce nouveau coagulant lui confère beaucoup d'avantages par rapport au sulfate d'alumine habituel. Par exemple, il a le même effet et est souvent plus efficace que le sulfate d'alumine habituel pour l'élimination des matières en suspension. Il est plus efficace dans la réduction des matières organiques de certains types d'eaux, comme les eaux usées agroalimentaires.

Outre cette utilisation en traitement des eaux, on peut aussi préparer du sulfate d'alumine pur à partir de ce procédé sans avoir besoin d'activer le kaolin en métakaolin, comme dans les procédés connus. Pour cela, on prépare une solution concentrée par lixiviation du produit d'attaque par l'eau ou une solution

acide et on effectue une filtration ou une cristallisation. Le filtrat évaporé donne par cristallisation le sulfate d'alumine.

Enfin, ce nouveau procédé permet aussi de recueillir le gaz ammoniac qui se dégage au cours de l'attaque du kaolin par le sulfate d'ammonium.

La silice résiduaire obtenue après séparation de l'alumine est également une silice active valorisable. Tout ceci pourra être une suite intéressante de ce travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARLES S. (2005). *L'invention des déchets urbains : France 1790-1970*. Ed. Champ Vallon, 297 p.
- BARRETT P.J., P.W. JOHNSON et F.A. PETERS (1973). *Methods for producing alumina from clay. An evaluation of a sulphurous acid - sulfuric acid process*. Washington U.S. Bureau des Mines. Rapport d'investigation N° 7758.
- BERNARD J. et L. DIVET (1974). Les techniques d'épuration d'eaux usées en France. *Téch. Sci. Mun.*, 6, 183 p.
- BERNE F. et J. CORDONIER (1991). *Traitement des eaux*. École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs. Éditions TECHNIP, Paris, France, 306 p.
- BRATBY J. (2007). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. *IWA Publishing*, 2^e édition, 407 p.
- CACHAU-HERREILLAT D. (2005). *Des expériences de la famille acide-base : Comment réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie*. DE BOECK Université (Éditeur), 376 p.
- CHAMBRE DE COMMERCE ET D'INDUSTRIE CCI DE TROYES (2002). *Eaux usées et assainissement. Les traitements adaptés*. http://www.troyes.cci.fr/fr/pdf/jae/jae2_courtin.pdf (consultation en 2004).
- CHAMBRE SYNDICALE DE LA RECHERCHE ET DE LA PRODUCTION DU PÉTROLE ET DU GAZ NATUREL, Comité des techniciens (1993). *Circuits eau de mer: traitements et matériaux*. Éditions TECHNIP, 393 p.
- CRITES R.W., E.J. MIDDLEBROOKS et C. REED (2006). *Natural wastewater treatment systems*. CRC Press, 552 p.

- DESJARDINS R. (1997). *Le traitement des eaux*. Presses Internationales Polytechnique, Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, Canada. Deuxième édition revue et enrichie, 304 p.
- ELLIS J. B., B. CHOCAT, S. FUJITA, J. MARSALEK et W. RAUCH (2004). *Urban drainage: A multilingual glossary*. IWA Publishing, 528 p.
- ELSAMRANI A. (2003). *Traitement des eaux pluviales par coagulation-floculation*. LES-NANCY (Éditeur), Nancy, France, 273 p.
- GITIS EH.B., V.F.I. STRIGUNO et L.F. VASIL'eva (1985). Aluminium sulfate production from kaolin. *Himiceskaâ promyslennost'*, Himiâ, Moskva, 5, 288-289.
- GODART H. (2000). *Eaux de distribution. Clarification*. Techniques de l'Ingénieur, traité Construction, Paris, France, N° C5199.
- GREGORIO C. et P.M. BADOT (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, Besançon, France, 356 p.
- KOGEL J.E., N.C. TRIVEDI, J.M. BARKER et S.T. KRUKOWSKI (2006). *Industrial minerals and rocks: Commodities, markets, and uses*. SME (Éditeur) (Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (U.S.)), 7^e édition, 1 548 p.
- LECHEVALLIER M.W. et A. KWOK-KEUNG (2004). *Water treatment and pathogen control*. IWA Publishing, 112 p.
- MEMOTEC (2006). *Contrôle de l'aluminium dissous dans les filières de production d'eau potable*, 38. GLS (Éditeur), revue N°38, Paris, France, pp.1-2.
- MONTYGOMERY J. (1985). *Precipitation, coagulation and flocculation in wastewater treatment principle and design*. WILEY (Éditeur), New-York, NY, États-Unis.
- MOUCHET P. (2000). *Traitement des eaux avant utilisation. Matières particulaires*. Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, Paris, France, N° G1170.
- RAFARAHARIVONY A. (1981). *Le gisement kaolinique d'Analabe Ibity*. Mémoire de fin d'études Ingénieur, Univ. Antananarivo, École Supérieure Polytechnique, Madagascar, 152 p.
- RAKOTOMAMONJY P. (2005). *Procédé pour la préparation ou le recyclage de l'acide sulfurique à partir de sulfates naturels ou artificiels*. Thèse de Doctorat, Univ. Antananarivo, École Supérieure Polytechnique, Madagascar, 115 p.
- RAKOTOMARIA E., J. RAMAROSON et H. RASOLOMANANA H. (1996). *Procédé de valorisation chimique du kaolin et des argiles kaoliniques*. Centre National des Recherches Industrielles et Technologiques (CNRIT), Brevet d'invention OMAPI Madagascar, N° 00030.
- RAKOTOMARIA E. et M.H. RATSIMBA (2009). *Procédé de valorisation chimique des alumino-silicates*. Univ. Antananarivo, École Supérieure Polytechnique, Brevet d'invention OMAPI Madagascar, N° 00038.
- RAKOTONANAHARY J. (1980). *Étude des gisements de kaolin dans les massifs de quartzites d'Analabe et de Mandrailanitra*. Documentation Service Géologique Madagascar.
- RAZAFIMANDIMBY A., E. RAKOTOMARIA, M. RAUTUREAU et S. CAILLIERE (1982). Étude de la kaolinite du Mont Ibity Madagascar. Dans : *107^e Congrès National des Sociétés Savantes, Brest, France, Sciences, Fasc. III*, pp. 387-398.
- RAZAFIMANDIMBY A. (1987). *Études physiques et physicochimiques de gisements d'argiles malgaches d'intérêt économique*. Thèse de Doctorat, Univ. Antananarivo, Madagascar, Faculté des Sciences, 220 p.
- RUSSELL D.L. (2006). *Practical wastewater treatment*. JOHN WILEY and SONS (Éditeurs), 271 p.
- SHERRIT INTERNATIONAL CORPORATION (2008). *Le projet Ambatovy*. <http://www.ambatovy.mg> (consultation le 17 novembre 2008).
- VAN BENSCHOTTEN J.E. et J.K. EZWALD (1990). Chemical aspects of coagulation using aluminium salts. II – Coagulation of fluvic acid using alum and polyaluminium chloride. *Water Res.*, 24, 1527-1535.
- WIDED BEN TAGHEROUIT (2004). *Étude et comparaison de la coagulation-floculation des eaux avec le chitosane et le moringa oleifera*. Thèse de doctorat, Univ. Sherbrooke Québec, Canada, 226 p.