

1 EX

وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DE L'ENVIRONNEMENT

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

ETUDE ANALYTIQUE DES  
EAUX USEES DE L'UNITE  
"BATIMETAL" DE ROUIBA

Proposé par :

Dr. Ing. A. KETTAB

Etudié par :

Mr. TEKOUK. M

Dirigé par :

Mr. AMA MRIA

Mr. NAMANE

PROMOTION : JUIN 86

# DEDICACES

A TOUS CEUX QUI SONT  
CHERS A MES YEUX

# REMERCIEMENTS

Au terme de cette étude, je tiens à remercier vivement :

Mes promoteurs :

MONSIEUR A. AMAMRIA pour ses conseils et orientations qui ont été pour moi très instructifs

MONSIEUR A. NAAMANE, chef de Département du génie de l'environnement, pour son aide efficace.

Je tiens à remercier aussi MONSIEUR R. KERBACHI, chez qui j'ai trouvé des informations précieuses.

Que MONSIEUR N. MABROUK trouve-ici l'expression de mes plus vifs remerciements

Je remercie d'une manière générale les professeurs qui ont contribué à ma formation.

Mon respect aux membres du jury qui me feront l'honneur d'apprécier mon travail.

# SOMMAIRE

I	Introduction. ....	1
II	Position du Problème .....	3
III	Presentation de l'unité "BATIMETAL" .....	3
	1°) Procédés de fabrication. ....	3
	a) décapage.	
	b) Inhibiteurs.	
	c) rinçage.	
	d) fluxage.	
	e) Préchauffage.	
	f) galvanisation.	
	2°) Source des eaux résiduaires. ....	6
	3°) Note sur le problème des eaux résiduaires d'ateliers de galvanisation. ....	7
	4°) Toxicité des eaux résiduaires. ....	8
	a) Effet toxique du Fer sur les poissons.	
	b) Effet toxique du Fer sur les végétaux.	
	c) Effet toxique du zinc sur les poissons.	
	d) Effet toxique du zinc sur les végétaux.	
	e) Effet toxique du chrome sur les poissons.	

5°) Conditions générales requises	12
pour les eaux résiduaires à rejeter	
<u>IV</u> But du Projet.	13
1°) Analyse qualitative.	
2°) Analyse quantitative.	
3°) Caractéristiques de l'eau résiduaire.	
4°) Traitement de l'eau résiduaire.	
5°) Analyse quantitative après traitement.	
<u>V</u> Analyse qualitative et quantitative.	15
<u>VI</u> CARACTERISTIQUES de l'eau résiduaire	17
1°) La conductivité	
2°) La température.	
3°) Les matières en suspension.	
4°) Les matières décantables.	
5°) La demande chimique en oxygène	
6°) La demande Biochimique en oxygène.	
<u>VII</u> Traitement de l'eau résiduaire et analyse.	27
<u>VIII</u> Interprétations des résultats et conclusion	33
générale.	
<u>IX</u> Partie expérimentale.	35
<u>X</u> BIBLIOGRAPHIE	43

## I INTRODUCTION

Partout où des hommes vivent dans d'assez grosses agglomérations, on rencontre des volumes importants d'eaux usées renfermant des substances qui rendent l'eau nocive, ou simplement impropre à l'utilisation ultérieure par l'homme. Cependant, il s'agissait surtout autrefois d'impuretés qui, dans la plupart des cas, n'atteignaient pas des valeurs inacceptables, parce que normalement, ni le degré de la pollution des eaux usées, ni leur volume, n'étaient très importants. Par suite, on ne connaissait généralement pas de problème d'eaux usées, quoique dans les grandes villes de l'antiquité, non seulement dans l'ancienne ROME, mais bien auparavant déjà à NINIVE, BABYLONE etc...; on ait déjà pris des dispositions pour évacuer les eaux usées. Le brusque développement des industries au cours du dernier siècle et en particulier dans les dernières décennies a provoqué principalement des pollutions des eaux, pollutions qui, en aucun cas, ne peuvent être éliminées par l'auto-épuration naturelle.

En ce qui concerne la pollution de l'environnement, il faut, dans tous les cas, éviter le rejet d'eaux résiduelles non épurées, même si, par exemple dans un émissaire à très

gros débit. Le déversement de petites quantités d'eaux résiduaires toxiques ne crée pas une menace directe. Même dans de tels cas, les eaux résiduaires doivent, avant rejet, être amenées au plus haut degré de pureté possible, et économiquement justifiable, par les moyens dont on dispose actuellement. Ceci est nécessaire également parce que le déversement ultérieur possible, par d'autres usines, d'eaux similaires peut fort bien entraîner dans l'émissaire un dépassement de la concentration encore acceptable en substances toxiques.

ZONE INDUSTRIELLE DE ROUBA-REGHAIA

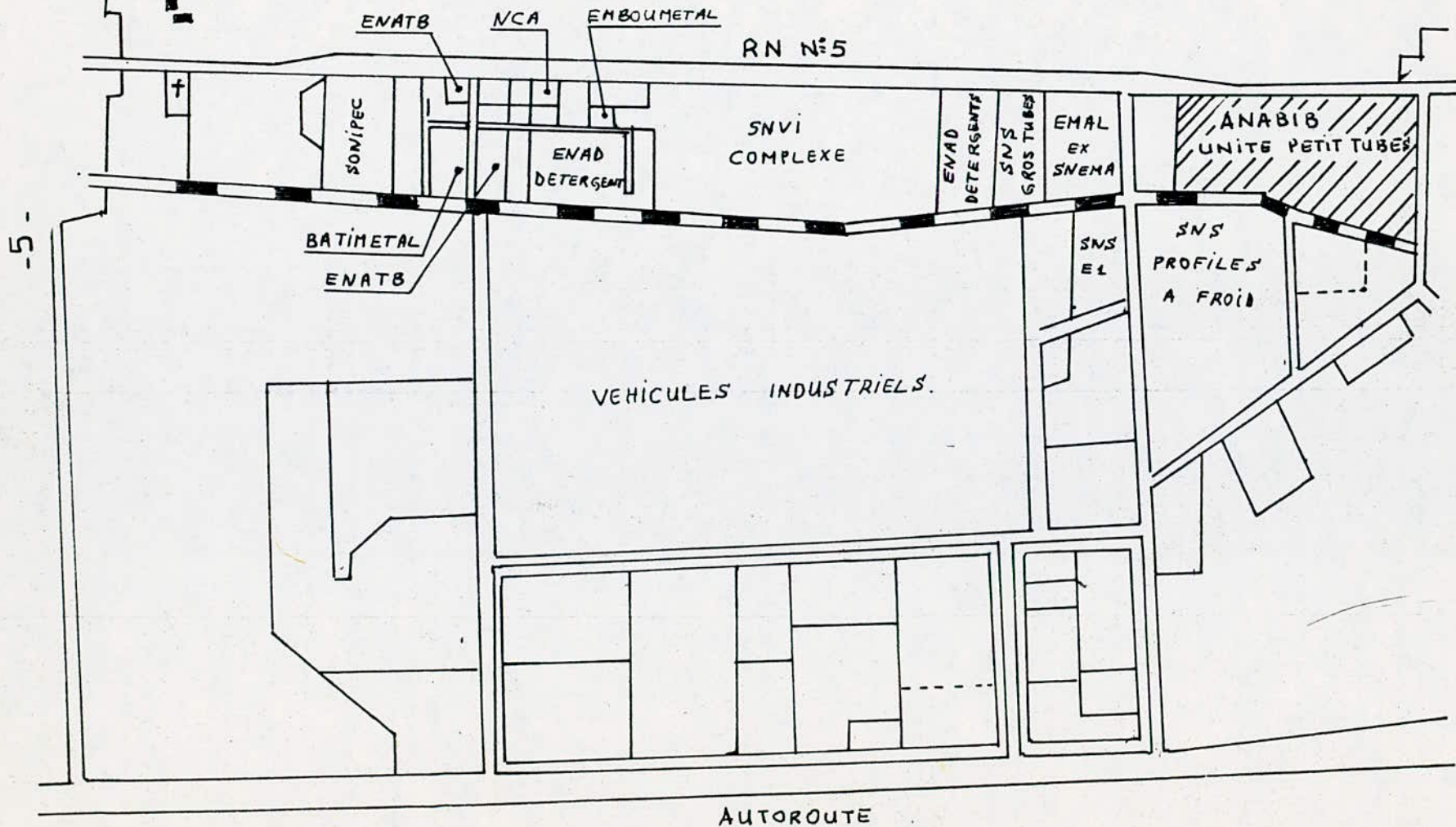
ROUBA

ECHELLE : 1/20.000 (SOURCE AMAT)



Vers le marrais  
↑

REGHAIA





## II Position du Problème.

Cette étude a pour but d'étudier les caractéristiques des eaux résiduaires de l'unité de galvanisation "BATIMETAL" de ROUIBA afin de proposer un procédé d'épuration. Celui-ci évitera l'apport de grandes charges polluantes au Lac de REGHAÏA.

## III Présentation de l'unité "BATIMETAL"

L'unité de galvanisation "BATIMETAL" est située à la zone industrielle de ROUIBA, à une distance de 3 Kilomètres à l'est du chef lieu de la commune de ROUIBA.

Elle s'étend sur une superficie d'environ deux hectares sur lesquels se trouvent:

- les bureaux administratifs.
- l'atelier de galvanisation.
- l'atelier de soudage
- le réfectoire.

Son effectif est de 676 personnes réparties à travers les différentes structures.

1°) Les procédés de fabrication.

L'activité exercée par l'unité "BATIMETAL" est la fabrication et la galvanisation des pylones haute et basse tension. La capacité de production est évaluée à 10.000 tonnes par an.

Les différentes processus technologiques sont:  
- Le décapage - Le ringage - Le Fluxage - Le préchauffage  
et la galvanisation.

#### a) Décapage [1]

Tous les métaux ferreux présentent une couche extérieure faite d'oxyde avec calamine. Cet état de surface doit être modifié par décapage chimique avant de passer aux opérations suivantes: Fluxage et galvanisation.

En galvanisation, il est courant d'utiliser pour le décapage, de l'acide chlorhydrique dilué à 50% à Température ambiante ( $18^{\circ}\text{C}$  à  $22^{\circ}\text{C}$ ).

#### b) Inhibiteurs

Le but de l'opération décapage est d'éliminer la calamine et autres oxydes, mais l'attaque doit être arrêtée au niveau de l'acier sous-jacent. Un excès de décapage tendra à donner des surfaces rugueuses et un revêtement galvanisé non satisfaisant. C'est pourquoi un inhibiteur d'attaque est toujours fait avec d'excellents résultats. La surface obtenue est lisse et donne une prise de zinc très régulière.

#### c) Ringage

Sortant de l'acide chlorhydrique, des chlorures de fer sont entraînés. Ce ringage doit se faire en deux opérations,

c'est à dire dans deux bacs distincts. L'eau courante circulera du deuxième bac vers le premier où seront d'abord immergées les pièces. Ce double rinçage ne consomme pas plus d'eau qu'un seul lavage et est de loin beaucoup plus efficace.

#### d) Fluxage :

Dans ce procédé, la solution fluxante est composée par un couvert de sels, flottant à la surface du bain de zinc. Ce couvert sera composé de sel double : chlorure de zinc et chlorure d'ammonium.

#### e) Préchauffage :

Toute immersion des pièces humides dans le zinc en fusion sous-entend des projections de métal pouvant être dangereuses aux alentours. Ce sont donc toujours des pièces sèches qui doivent être apportées au creuset de galvanisation.

#### f) GALVANISATION :

Après toutes les opérations précitées, on peut considérer que la surface du métal présentera un contact propre et parfait entre le zinc en fusion et l'acier sec et chaud. On procédera à l'opération de galvanisation c'est à dire à l'immersion.

2°) Source des eaux résiduaires.

Les volumes d'eaux résiduaires produits dans les ateliers galvanotechniques sont relativement faibles. Le Débit de rejet se fait par intermittence. Il est estimé à  $12 \text{ m}^3$  par deux semaines.

Les eaux résiduaires proviennent des:

- Bains acides de décapage.
- Eaux de rinçage des Bacs.

3°) Note sur le problème des eaux résiduaires d'ateliers de GALVANISATION. [2]

Les ateliers de galvanisation produisent des eaux résiduaires qui, si elles sont rejetées sans traitement dans des cours d'eau superficielle (émissaires) ou dans des ouvrages publics d'assainissement (égouts), peuvent provoquer des dégâts considérables. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des chromates, des acides, des alcalis, ainsi que des métaux tels le cuivre, le nickel, le zinc, le cadmium, le chrome, le fer, etc. . . . .

Ces substances peuvent détériorer ou détruire les êtres vivants et les végétaux dans les rivières et les lacs, ainsi que les micro-organismes qui interviennent dans l'épuration biologique des eaux résiduaires. Elles sont, de plus, susceptibles d'affecter ou de supprimer le pouvoir auto-épurateur des cours d'eau, ainsi que la digestion des boues dans la station d'épuration. Elles peuvent aussi mettre en danger le personnel travaillant dans les installations publiques d'assainissement, et abréger la durée de service de certaines parties des installations publiques d'assainissement, ou détruire entièrement ces parties.

Ces eaux résiduaires doivent par suite être traitées,

afin de rendre inoffensives ou d'éliminer les substances nocives qu'elles renferment. Une dilution des eaux résiduaires ne constitue pas un traitement, et n'est pas admissible dans ce but.

#### 4°) Toxicité des eaux résiduaires [3]

Dans l'intérêt de la protection de l'environnement, il faut absolument s'efforcer de ne déverser dans l'émissaire que des quantités aussi faibles que possible de substances toxiques, parce que c'est seulement ainsi que l'on pourra espérer une amélioration progressive, ou tout au moins l'absence de toute nouvelle aggravation de l'état de nos cours d'eau. Ceci n'exclut pas qu'il faut déterminer les concentrations ou les quantités de toxiques à ne dépasser en aucun cas.

Le but de la détoxification des eaux résiduaires, à rechercher dans tous les cas, est de déverser les eaux résiduaires dans un état de pureté tel que la faune et la flore, dans les cours d'eau puissent même après réception des eaux résiduaires, servir comme au paravant pour l'usage humain et industriel.

Il n'est pas toujours possible d'atteindre ce but, mais il faut cependant s'en approcher au près que possible.

Pour évaluer les effets toxiques d'eaux résiduaires, il faut tenir compte non seulement de leur comportement, dans

l'émissaire, vis-à-vis des poissons et des animaux dont ceux-ci se nourrissent, mais aussi de leur comportement vis-à-vis des bactéries et autres organismes inférieures, ainsi que vis-à-vis des bactéries et autres organismes inférieures, ainsi que vis-à-vis des végétaux, dans les installations d'épuration et dans l'émissaire.

#### a) Effet toxique du fer sur les poissons. [3]

L'action de fer dissous réside essentiellement dans le fait que ce métal se précipite, à l'état d'hydroxyde, sur le mucus d'alcalin des branchies des poissons, et non seulement colmate mécaniquement les branchies mais aussi les détériore par érosion.

A des valeurs de PH normales de 6,5 à 7,5 la faible quantité de fer dissous de 0,9 mg/l (en Fe) a déjà un effet mortel. Dans des eaux faiblement acides (PH 6,5 à 5,5), par contre, des doses de fer même un peu élevées n'ont pas encore nuisible.

#### b) Effet toxique du fer sur les végétaux [3]

Le sulfate de fer subit, dans l'eau et le sol, une décomposition par hydrolyse et une oxydation. il se forme par conséquent un dépôt d'hydroxyde ferrique dans le sol. Ceci donne lieu à une acidification du sol. Dans l'émissaire, les eaux résiduaires contenant du sulfate de fer provoquent surtout des envasements et des modifications de la composition chimique.

Lorsqu'on irrigue des prairies avec des eaux renfermant du sulfate de fer, on voit disparaître graduellement les diverses espèces de trèfle et les herbes douces, qui sont remplacées par des herbes acides et des mousses.

### c) Effet toxique du zinc sur les poissons. [3]

Dans une étude sur la toxicité des différents composés, il est dit notamment que des homards, dans un bac garni de tôle de zinc, ont péri en l'espace de 9 jours. D'après BORGSMANN une quantité de 10 mg/l s'est montrée mortelle pour des truites après un temps de contact de 30 heures.

### d) Effet toxique du zinc sur les végétaux. [3]

Les sels de zinc provoquent, chez les végétaux, une détérioration de l'appareil chlorophyllien. une dose de 1 mg/l de zinc, sous forme de sel soluble, est inoffensive pour tous les végétaux; une quantité de 2,0 à 3,3 mg/l de zinc influe défavorablement sur la croissance en longueur, et 5,0 mg/l de zinc représentent la limite de toxicité, sans exception.

En dilution plus forte, par contre, les sels de zinc ont une action favorable sur la croissance des plantes. le développement des petits pois, en culture dans l'eau, est favorisé par des additions de 0,03 et 0,015 mg/l de sulfate de zinc.



e) Effet toxique du chrome sur les poissons. [3]  
Après un temps de contact de 6 heures dans l'eau distillée à 21°C, 130 à 160 mg/l de Sulfate de chromate ont une action toxique sur le vairon.

Des doses quotidiennes de 10 mg/l de Cr et plus ont pour conséquence un ralentissement de l'activité de fermentation. Si l'on applique de manière intermittente de fortes doses (50 à 200 mg/l) de sels chromiques, la fermentation est fortement ralentie, ou même complètement ralentie, de façon temporaire. Le chrome, toutefois, précipite au bout d'un temps assez court, et perd ainsi son action toxique. D'après BRINGMANN, les bactéries du genre *Escherichia coli* ne sont pas détériorées par les sels chromiques en concentration de 100 mg/l.

5°) Conditions générales requises pour les [2] eaux résiduaires à rejeter.

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs déterminantes pour le déversement d'eaux résiduaires d'ateliers de galvanoplastie.

Substances	Valeurs.
Matières décantables*	0,3 ml/l
Valeur de PH	6,5 - 9,0
Métaux dissous et non dissous :	
chrome total (Cr)	2 mg/l
chromates (Cr <sup>+6</sup> )	0,5 mg/l
cuiivre (Cu)	1 mg/l
Nickel (Ni)	3 mg/l
Zinc (Zn)	3 mg/l
Cadmium (Cd)	3 mg/l
Fer (Fe)	2 mg/l

\* Durée de décantation 2 heures.

#### IV BUT du projet.

Le but de ce projet consiste dans un premier temps, à analyser qualitativement et quantitativement l'eau rejetée par l'unité afin d'identifier les différents métaux lourds véhiculés par cette eau, d'évaluer leur concentration et dans un second temps de trouver un procédé de détoxification et d'épuration dans le but d'amener les rejets vers le lac de REGHAÏA aux normes internationales et ainsi de réduire la pollution.

##### 1°) Analyse qualitative.

Elle n'emploie que des réactions qui s'accompagnent d'un effet extérieur. C'est à dire des transformations faciles à distinguer et par lesquelles on peut juger que la réaction correspondante se déroule effectivement. Ces effets extérieurs sont d'habitudes :

- a) Le changement de couleur de la solution.
- b) Le dépôt d'un précipité
- c) Le dégagement de gaz.

##### 2°) Analyse quantitative.

Les analyses quantitatives nous permet d'évaluer les teneurs des métaux lourds contenus dans l'eau résiduaire.

Pour cela on a procédé à des différents dosages:

- dosage de fer par manganimétrie et par torche à plasma.
- dosage de zinc par gravimétrie et par torche à plasma.
- dosage de chrome par torche à plasma.

3°) Caractéristiques de l'eau résiduaire.

a) Le PH

b) La Conductivité.

c) La Température.

d) Les matières en suspension.

e) Les matières décantables.

f) La Demande Chimique en oxygène (D.C.O)

g) La Demande Biologique en oxygène (D.B.O)

4°) Traitement de l'eau résiduaire.

Le traitement que nous envisageons est:

Neutralisation - Précipitation.

5°) Analyse quantitative après traitement.

Il s'agit ensuite d'analyser l'eau traitée par les méthodes citées ci-dessus et de tirer des conclusions.

## V Analyse qualitative et quantitative.

1°) Analyse qualitative du fer, chrome et zinc

a) Identification des ions  $Fe^{3+}$  [4]

1ml d'eau à analyser est traité avec environ 1ml d'une solution de thiocyanate de potassium 0,1N

Les ions  $Fe^{3+}$  donnent une coloration rouge-orange à rouge-brune due à la formation de thiocyanate de fer (III)



b) Identification des ions  $Fe^{2+}$  [4]

1ml d'eau à analyser est traité avec 1ml d'une solution de ferricyanure de Potassium à 1%. En fonction de la concentration les ions fer(II) donnent un précipité bleu foncé ou bleu noir dû à la formation de bleu de PRUSSE.



c) Identification du chrome.

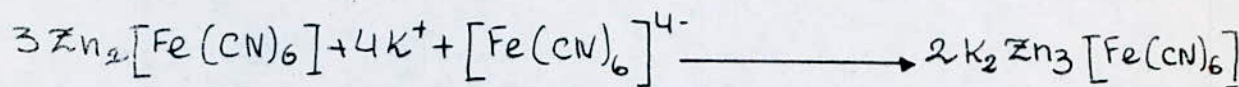
A quelques gouttes de notre échantillon, on ajoute 2 à 3 gouttes de Diphenylcarbazid saturé dans l'alcool. Il y a apparition d'une couleur rouge-violet qui indique la présence du chrome.

### Identification du $Zn^{2+}$ [5]

Le ferrocyanure de potassium précipite le ferrocyanure de Zinc blanc si la solution de  $ZnCl_2$  est en excès.



Or le ferrocyanure zincopotassique blanc si la solution de  $ZnCl_2$  est en défaut.



### 2°) Analyse quantitative.

Les métaux lourds contenus dans l'éaurésiduaire sont analysés par:

- dosage de Fer par torche à plasma et par manganimétrie.
- dosage de Zinc par torche à plasma et par gravimétrie.
- dosage de chrome par torche à plasma.

Les concentrations du Fer, Zinc et chrome sont données dans le chapitre suivant (chap VI)

## VI CARACTERISTIQUES de l'eau résiduaire.

### 1) La conductivité.

Les déversements d'eaux usées se traduisent généralement par une élévation de la conductivité. La conductivité d'une solution se mesure donc facilement, rapidement et donne de nombreux renseignements sur cette solution. En effet, la valeur de la conductivité est influencée par la force de l'électrolyte, la nature des ions libérés et leur concentration dans la solution.

### 2°) La Température.

La Température des eaux usées influe sur la solubilité de l'oxygène et l'activité des micro-organismes qui interviennent lors des processus de biodégradation de la matière organique. Une température supérieure à 15°C favorise le développement des micro-organismes dans les canalisations en même temps qu'elle intensifie les odeurs et les ~~saveurs~~ saveurs.

### 3°) Les matières en suspension.

Les particules en suspension sont visibles soit à l'œil nu, soit au microscope ordinaire; elles sont quelquefois suffisamment grosses pour être facilement éliminables par sédimentation (ou flottation) et filtration. Elles contribuent à la turbidité ou à l'opacité de l'eau [6]

4) Les matières décantables.

Aussi bien pour les eaux naturelles que pour les eaux usées, les matières séparables par simple décantation peuvent s'exprimer soit en volume (ml/l) soit en masse (mg/l).

5) La demande chimique en oxygène (D.C.O)

La D.C.O est une mesure de toutes les matières organiques contenues dans les eaux naturelles ou usées, qu'elles soient ou non biodégradables. L'oxydation est effectuée ici dans des conditions énergiques, par voie chimique. Elle se fait sous l'action d'un oxydant puissant (bichromate de Potassium), en milieu acide fort ( $H_2SO_4$ ) et au reflux pendant 2 heures. Dans ces conditions, la plupart des matières organiques sont oxydées en  $CO_2$  et  $H_2O$  à 90 ou 100%. [7]

La D.C.O constitue donc un paramètre important. C'est un test rapide très utile pour la surveillance des eaux usées et des rejets industriels (surtout ceux à caractère toxiques qui se prêtent mal aux mesures de la D.B.O)

La valeur de la D.C.O, exprimée, elle aussi en mg/l d'oxygène diffère de celle de la D.B.O. Elle est généralement supérieure, surtout pour les eaux usées domestiques, mais il y a souvent un rapport à peu près constant entre les deux (de l'ordre 1,5 à 2). Quand une eau ne contient que des composés



biodégradables, la D.C.O peut être assimilée à la D.B.O<sub>5</sub>.

6) La Demande Biochimique en oxygène (D.B.O) [7]

La demande biochimique représente une quantité d'oxygène consommé. Elle est exprimée en unités de concentration (mg d'oxygène par litre d'échantillon);

On la détermine en faisant incuber pendant 5 jours à 20°C, un échantillon d'eau conservé à l'abri de l'air et de

la lumière. La D.B.O<sub>5</sub> (20°C) est égale à la différence entre la quantité d'oxygène dissous initialement et la quantité

d'oxygène dissous résiduel à la fin de la période d'incubation.

TABLEAU N°1 CARACTÉRISTIQUES physiques et résultats  
des analyses de l'eau résiduaire.

Prélèvement du: 13/04/1986.

	PH	T (°C)	M.E.S. (mg/l)	Matières décantables (ml/l)	conducté- métrie (ms/cm)	teneur en Fer (mg/l)	teneur en Zinc (mg/l)	teneur en chrome (mg/l)
Eau de Bain de décapage.	1,3	17	654	5,2	150	31750	9220	540
Eau de la Fosse de Neutralisation.	4,8	17	982	16,3	143,7	23680	12150	534.

TABLEAU N°2 : CARACTERISTIQUES physiques et  
résultats des analyses de l'eau résiduaire.

Prélèvement du 20/04/86.

	PH	T (°C)	M.E.S (mg/l)	Matières décantables (ml/l)	Conducti- vité (ms/cm)	teneur en Fer (mg/l)	teneur en zinc (mg/l)	teneur en chrome (mg/l)
Eau de bain de décapage	1,3	18	675	6,7	135	29850	5344	562
Eau de la Fosse de Neutralisation	3,4	18	950	21,5	129	27831	11364	554

TABLEAU N° 3: CARACTERISTIQUES physiques et résultats  
des analyses de l'eau résiduaire.

Prélèvement le 22/04/86

	PH	T (°C)	M.E.S (mg/l)	Matières décantables (ml/l)	Conducti- vité (ms/cm)	teneur en Fer (mg/l)	teneur en Zinc (mg/l)	teneur en chrome (mg/l)
Eau de Bain de décapage	1	19	675	8,2	143	34500	5284	565
Eau de la Fosse de Neutralisation	4,7	19	985	20,4	135	25950	11424	540.

Dans ce prélèvement, on a pu déterminer les valeurs de  
la D.B.O et de la D.C.O de l'eau de la fosse de neutralisation.

D.B.O = 633 mg/l.

D.C.O = 1202 mg/l

TABLEAU N°4 CARACTERISTIQUES physiques et résultats  
des analyses de l'eau résiduaire.

Prélèvement du 03/05/86.

	PH	T (°C)	M.E.S. (mg/l)	matières écartables (ml/l)	Conducti- vité (ms/cm)	teneur en Fer (mg/l)	teneur en Zinc (mg/l)	teneur en chrome (mg/l)
Eau de bain de décapage	0,8	22	670	6,3	142	-	-	-
Eau de la Fosse de la neutralisation	4,7	22	879	20,1	136	26341 <sup>**</sup>	8360 <sup>***</sup>	-

\*\* Pour ce Prélèvement, le dosage du fer a été fait par  
manganimétrie.

\*\*\* Le dosage du zinc a été fait par gravimétrie.

## Interprétations des résultats d'analyse.

### 1°) PH.

Le PH du bain de décapage est fortement acide. Ceci est dû à la quantité considérable de l'acide chlorhydrique (55%) utilisé dans les bains pour enlever les impuretés et pour dissoudre les couches d'oxydes et les calamines. Les rejets des eaux de décapage et des eaux de rinçage engendrent une élévation du PH.

### 2°) La Température.

Le décapage à l'acide chlorhydrique se fait généralement à une température relativement basse entre (18°C et 22°C). Elle favorise la solubilité de l'oxygène mais n'empêche pas le développement de l'activité des micro-organismes dans les canalisations en même temps qu'elle peut intensifier les odeurs.

### 3°) Les matières en suspension.

Ces matières qui sont relativement importantes proviennent des boues d'hydroxydes qui, même après une durée de décantation quelconque, ne se déposent pas entièrement, mais restent en suspension dans une proportion très importante.

#### 4°) La Conductivité.

Les différentes analyses nous révèlent une conductivité trop élevée aussi bien dans le bain de décapage que dans la fosse de neutralisation. Cela s'explique par la quantité notable des sels dissous dans l'eau. La légère baisse de conductivité dans la fosse de neutralisation est expliquée par la dilution de celle-ci par les eaux de rinçage.

#### 5°) Teneur en fer.

On note une teneur en fer nettement inférieure au sein de la fosse de neutralisation par rapport au bain de décapage; ceci s'explique par l'insufflation d'air au niveau de la fosse et la neutralisation de l'eau résiduaire par la soude caustique qui font que les hydroxydes de fer formés passent de l'état bivalent à la forme trivalente qui précipite mieux.



- En plus, On doit souligner le fait de dilution des eaux de décapage par les affluents de rinçage et fluxage.

### 6°) Teneur en zinc.

On constate qu'au niveau de la fosse de neutralisation, il y a une forte concentration de zinc qui dépasse les normes de rejet. Ceci est tout à fait normal vu le pH acide de ces eaux (l'hydroxyde de zinc ne précipite qu'à partir de  $\text{pH} = 7$ ). D'autre part la fosse de neutralisation reçoit les bains de fluxage qui véhiculent une solution fluxante contenant des ions de zinc.

### 7°) Teneur en chrome.

La teneur en chrome au niveau de bain de décapage et à la fosse de neutralisation est restée constante car la précipitation du chrome ne commence qu'à partir d'un pH de 5,5 alors que dans la fosse de neutralisation cette valeur ne dépasse pas 4,8.



## VII. Traitement de l'eau résiduaire et analyse.

Le traitement des eaux charriant les métaux lourds à pour but l'élimination plus ou moins poussée des éléments étrangers contenus dans cette eau par un éventail de méthodes chimiques : A savoir, la neutralisation et précipitation des métaux lourds.

### Principes.

Vu la toxicité par les eaux acides sur tous les organismes vivants, il est impératif de neutraliser les eaux résiduaires à un PH d'environ 7,5 à 8,5 avant de les rejeter dans l'émissaire.

La neutralisation d'eaux résiduaires contenant des métaux lourds provoque toujours aussi la précipitation de ces derniers sous forme d'hydroxydes.

On sait que si le PH présente des gros écarts par rapport à la neutralité, tous les êtres vivants se trouvant dans l'eau, aussi bien végétaux qu'animaux, subissent des lésions ou sont tués, ce qui peut entraîner l'arrêt total des processus biologiques extrêmement important dans l'auto-épuración.

La neutralisation des eaux résiduaires répond à deux buts : d'une part elle doit amener les eaux résiduaires à un PH ne présentant pas de danger pour les processus biologiques, et d'autre part, la neutralisation doit convertir les métaux lourds

toxiques dissous en hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques, ce qui permet de les éliminer des eaux résiduaires, avant leur rejet.

### Réalisation de la neutralisation. [2]

La neutralisation des eaux résiduaires acides se fait au moyen d'alcalis. Dans le cas de la neutralisation d'acides ne contenant pas de métaux, ou ne renfermant que de faibles quantités de métaux inoffensifs, les eaux résiduaires peuvent être rejetées immédiatement après contrôle de PH. Si la neutralisation provoque ~~la formation de précipités~~ en quantités notables, il faut veiller à laisser un temps suffisant pour que la réaction et la floculation aient lieu. La formation des flocons peut être favorisée par une agitation modérée.

Dans le cas de traitement d'eaux industrielles, on fait appel à des réactifs tels que: la soude, la chaux et le carbonate de sodium. Dans la pratique, les métaux lourds sont précipités par des réactions de précipitation, sous forme d'hydroxydes.

Un point important, dans tous les cas, est le mélange intime de l'alcalis avec l'eau résiduaire. Ce mélangeur peut se faire dans une goulotte où coulent aussi bien l'eau résiduaire que de

la chaux ou de la soude, ou encore dans des bacs mélangeurs spéciaux munis d'agitateur ou d'une injection d'air.

Le brassage intime par agitation est très important surtout en présence du fer, afin de passer celui-ci, présent le plus souvent à l'état divalent, en la forme trivalente qui précipite mieux.

L'hydroxyde ferrique est non seulement plus lourd que l'hydroxyde ferreux, mais il présente en outre la propriété très désirable de précipiter simultanément d'autres hydroxydes métalliques.

la chaux ou de la soude, ou encore dans des bacs mélangeurs spéciaux munis d'agitateur ou d'une injection d'air.

Le brassage intime par agitation est très important surtout en présence du fer, afin de passer celui-ci, présent le plus souvent à l'état divalent, en la forme trivalente qui précipite mieux.

L'hydroxyde ferrique est non seulement plus lourd que l'hydroxyde ferreux, mais il présente en outre la propriété très désirable de précipiter simultanément d'autres hydroxydes métalliques.

L'efficacité du traitement est présentée dans le tableau suivant:

teneur en fer %	teneur en zinc %	teneur en chrome %
86,8	99,7	97,5

2°) Neutralisation par la chaux 6 g/l

Volume de l'échantillon traité: 1000ml

température: 20°.

Volume de la chaux ajoutée: 150ml

les résultats de l'analyse de l'eau traitée par la chaux:

PH	conductivité (ms/cm)	teneur en fer (mg/l)	teneur en zinc (mg/l)	teneur en chrome (mg/l)
7,5	45,5	3865	80,3	21

L'efficacité de traitement.

teneur en fer %	teneur en zinc %	teneur en chrome %
83,7	99,3	96,06

3°) Neutralisation par le carbonate de sodium 4 g/l

Volume de l'échantillon traité: 1000 ml.

Température: 20°c.

Volume de carbonate de sodium ajouté: 180 ml.

PH	Conductivité (ms/cm)	teneur en fer (mg/l)	teneur en zinc (mg/l)	teneur en chrome. (mg/l.)
7,5	62,2	4500	93,8	13,3

L'efficacité du traitement.

teneur en fer %	teneur en zinc %	teneur en chrome %
80,9	99,1	97,5

## VIII Interprétations des résultats et Conclusion générale.

- Nous pouvons affirmer, d'après les résultats trouvés que les eaux résiduaires de l'unité "BATIMÉTAL", malgré leur faible débit de rejet, sont très néfastes pour les organismes végétaux et animaux présents dans le milieu récepteur.

Les analyses analytiques nous révèlent que ces rejets sont fortement acides. Ils peuvent engendrer une très forte toxicité sur tous les organismes vivants.

- Il faut signaler que ces effluents renferment une teneur trop élevée en métaux lourds en l'occurrence : le fer, le zinc et le chrome.

Les concentrations de ces métaux lourds, détectées par la torche à plasma, dépassent largement les normes internationales de rejet.

Le traitement effectué à savoir la neutralisation des eaux usées par la soude, la chaux et le carbonate de sodium a révélé que la neutralisation par la soude est la plus adéquate bien que la teneur des métaux lourds persiste toujours. Il est souhaitable d'amener le PH jusqu'à une valeur comprise entre 8,5 et 9.

Les boues produites dans les installations de neutralisation se composent essentiellement d'hydroxydes métalliques.

Il est impératif d'éliminer ces boues qui risquent de se redissoudre et repoluer l'eau. Il est donc nécessaire de les séparer et de les traiter par des méthodes appropriées telles que :

- Épaississement.
- Déshydratation.
- Séchage.



## IX PARTIE EXPERIMENTALE :

### 1°) Prélèvements et échantillonnages :

Une analyse n'a de sens que si le prélèvement a été entouré de soins suffisants pour que l'eau analysée représente bien celle que l'on désire connaître.

Il est à noter que le prélèvement est effectué manuellement dans un récipient en plastique, après rinçage répété.

Les échantillons ont été réfrigérés dans une glacière à 4°C

Notons qu'avant chaque prélèvement nous procédons à une vive agitation afin d'assurer l'homogénéité de nos échantillons.

### 2°) Paramètres analysés :

#### a) Le PH

Le PH se mesure par la méthode électrométrique (PH-mètre à électrode de verre)

#### b) La Température

La température a été mesurée sur le site à l'aide d'un thermomètre

#### c) La conductivité

La conductivité électrique de l'eau est la conductance d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1cm<sup>2</sup> de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm. Il existe une

relation entre la teneur en sels dissous d'une eau et sa conductivité, la mesure de conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau. La mesure de la conductivité a été faite à l'aide d'un conductimètre

#### d) Les matières en suspension (MES) [8]

- Principe :

L'eau est filtrée et le poids de matières retenues par le filtre est déterminée par pesée différentielle.

- Matériel utilisé :

Papier filtre

balance analytique

Étuve réglée à  $105^{\circ}\text{C}$

déssiccateur

Appareil de filtration ; buchner relié à un dispositif d'aspiration.

- Mode opératoire :

Laver au préalable le papier filtre à l'eau distillée, le sécher à l'étuve ( $105^{\circ}\text{C}$ ) et le peser après avoir été refroidi dans le déssiccateur. Insérer le papier filtre dans le système de filtration. Verser 100 ml de l'échantillon et les 10 ml d'eau distillée ayant servi au rinçage de la fiole, sur le papier filtre. Laisser sécher le filtre à l'étuve. Après refroidissement dans le déssiccateur, le

peser jusqu'à poids constant.

- Expression des résultats =

La teneur de l'eau en matières en suspension (mg/l) est donnée par l'expression

$$\frac{M_1 - M_0}{100} \times 1000$$

$M_0$ : Masse du papier filtre avant utilisation

$M_1$ : Masse du papier filtre après utilisation.

e) Matières décantables: [7]

On prélève 1 l d'échantillon homogène que l'on place dans un cône IMMHOFF. Après 2 heures de décantation, on frotte légèrement les parois à l'aide d'une tige de verre et on laisse décanter 15 minutes supplémentaires. On lit alors le volume des matières décantées (sans tenir compte des matières flottantes). Les matières décantables sont exprimées en ml/l.

f) La détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) [8]

- Réactifs =

- Eau distillée
- Sulfate de mercure cristallisé ( $HgSO_4$ )
- Sulfate d'argent ( $Ag_2SO_4$ )
- Sel de MOHR
- bichromate de potassium.
- solution de ferroïne

- Mode opératoire :

Introduire 50 ml d'eau à analyser dans un ballon de 500 ml, ou éventuellement, une même quantité de dilution. Ajouter 1g de sulfate de mercure cristallisé, 5 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent, 25 ml de solution de dichromate de Potassium 0,25 N et 70 ml d'une solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter l'ensemble à ébullition pendant 2 heures sous réfrigérant à reflux adapté au ballon. Laisser refroidir; Diluer à 350 ml avec de l'eau distillée, ajouter quelques gouttes de ferroïne. Déterminer la quantité nécessaire de sulfate de fer et d'ammonium pour observer un virage au rouge violacé; Procéder aux mêmes opérations sur un échantillon d'eau distillée pris comme référence.

- Expression des résultats :

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en mg/l d'oxygène est :

$$\frac{8000 (V_0 - V_1)}{V} T$$

où  $V_0$  : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml)

$V_1$  : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml)

T : Titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium.

V : Volume de la prise d'essai

f) Détermination de la demande biochimique d'oxygène (DBO)

- Principe :

La demande biochimique en oxygène est déterminée dans un appareil appelé respiromètre. Les flacons sont mis en incubation pendant 5 jours à une température de 20°C. Au fur et à mesure que l'oxygène est consommé par les germes "aérobies", la pression en oxygène dans la phase gazeuse diminue. Cette diminution est enregistrée par un tube gradué. La différence de pression lue au bout de 5 jours est directement proportionnelle à la DBO

- Expression des résultats :

La DBO<sub>5</sub> est exprimée en mg/l d'oxygène

$$DBO_5 = Hg \cdot x \cdot F$$

Hg : étant la hauteur du mercure lue sur le tube gradué.

F : Facteur de dilution qui correspond au volume d'échantillon analysé.

g) Métaux lourds :

1) Dosage du fer par MANGANIMÉTRIE [9]

La manganimétrie utilise la grande puissance d'oxydation de l'ion permanganate.

Cette réaction d'oxydo-réduction dépend de la nature du milieu :

En milieu acide où la plupart des réactions auront lieu, on a :



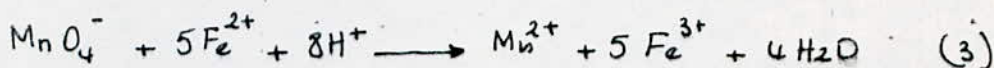
En milieu basique la réduction s'arrête au Mn(IV)



Dans les 2 cas, les électrons sont fournis par le réducteur.

Aussi peut-on doser les solutions de  $\text{Fe}^{2+}$  d'après la réaction

globale :



Cette réaction a lieu dans un milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

D'après cette réaction on voit que  $\text{Fe}^{2+}$  sera oxydé au  $\text{Fe}^{3+}$

#### a. Dosage de $\text{Fe}^{2+}$

A 10 ml d'eau résiduaire, ajouter 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré qu'on diluera 4 fois) et porter le tout sur un volume de 200 ml. On chauffe un peu la solution et on entame la titration avec  $\text{KMnO}_4$  (0,1 N). La fin de la titration est donnée lorsque une goutte de  $\text{KMnO}_4$  ajoutée donne à la solution une couleur orange qui persistera pendant une minute.

La couleur orangée résulte du jaune de  $\text{Fe}^{3+}$  et du violet de  $\text{KMnO}_4$  en excès. Le calcul de la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  présent dans la solution est suivant :

$$1\text{ ml de } \text{KMnO}_4 (0,1\text{ N}) \hat{=} 5,585\text{ mg de } \text{Fe}^{2+}$$

#### b. Dosage de $\text{Fe}^{3+}$

Procéder de la même manière que précédemment. Prendre 10 ml d'eau résiduaire qu'on lui ajoute 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué.

Avant de commencer la titration, il faut réduire les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . La réduction se fait par  $\text{SnCl}_2$ . Ainsi la solution ne contiendra

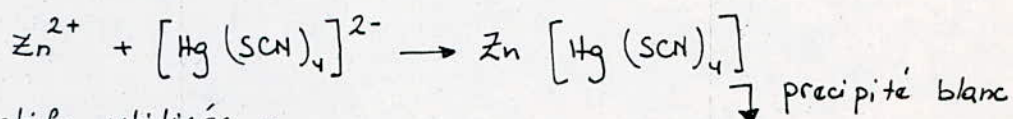
que  $\text{Fe}^{2+}$  qui seront dosés comme décrit ci-haut.

Le calcul de la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  est identique que précédemment

$$\text{Quantité de } \text{Fe}^{3+} = \text{Valeur de dosage } \textcircled{2} - \text{Valeur du dosage } \textcircled{1}$$

2) Dosage de zinc par gravimétrie avec  $\text{Hg}(\text{SCN})_4$  [10]

- Principe =



- Réactifs utilisés =

- 3,9 g de  $\text{KSCN}$  dilué dans 20 ml d'eau distillée
- 2,7 g de  $\text{HgCl}_2$
- $\text{HNO}_3$  2N

Porter le tout dans 100 ml d'eau distillée.

- Mode opératoire :

Prélever une prise d'essai de 20-25 ml de l'échantillon neutre contenant pas plus de 300 mg de  $\text{Zn}^{2+}$ . Ajouter 1 ml de  $\text{HNO}_3$  2N. Diluer à 100 ml avec de l'eau distillée. Verser goutte à goutte le réactif dans le becher à réaction en agitant constamment. Le volume du réactif versé ne doit pas dépasser les 5 ml. Lorsque la turbidité est éliminée, on laisse décanter durant une heure pour une précipitation complète. Filtrer sur filtre de verre prépesé, laver les restes de précipités avec un peu d'eau distillée. Sécher à  $105^\circ\text{C}$  -  $110^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant durant 1h-2h.

Poids du précipité  $\times 0,1312 =$  poids de  $\text{Zn}$  dans la prise d'essai.

30) Spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de Plasma.

Les éléments introduits dans le plasma passent à l'état d'atome ou d'ions, sont excités et émettent un rayonnement qui en permet l'analyse. On entend par plasma un mélange gazeux à haute température, de particules neutres (atomes, molécules) et de particules chargées (électrons, ions), ces dernières apportant au plasma ses propriétés. Le gaz utilisé est l'argon



Le plasma est engendré par transfert d'énergie électromagnétique du générateur d'ondes à haute fréquence aux gaz plasmagènes qu'il ionise en partie; Le plasma ainsi créé cède à son tour de l'énergie aux éléments introduits. Il semblerait que ce transfert d'énergie soit essentiellement collisionnel et dû aux atomes d'argon métastables. En effet certains atomes d'argon excités ne repassent pas à l'état fondamentale par désexcitation radiative mais passent dans un état métastable de grande durée de vie ( $\approx 1s$ ). Leur désexcitation radiative étant impossible, seule une désexcitation collisionnelle interviendra. Les longueurs d'ondes des éléments analysés sont =

- Zinc  $\lambda = 2138,56 \text{ \AA}$

- Fer  $\lambda = 3745,56 \text{ \AA}$

- Chrome  $\lambda = 2843,25 \text{ \AA}$



# BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. PUECH, Technique de l'ingénieur, Métallurgie - Dosages-Revêtements, 1975.
- [2] R. WEINER, EPURATION des eaux résiduaires dans la transformation et la Galvanisation des métaux, Editions Eyrolles, PARIS, 1975.
- [3] F. MEINCK, M. STOFFET H. KOHLSCHUTER, Les eaux résiduaires industrielles, Masson, 1980.
- [4] A. DESSART-J. JODOGNE et J. Paul, CHIMIE ANALYTIQUE, Editions de Boeck, Bruxelles, 1973.
- [5] V. ALEXEEV, ANALYSE QUALITATIVE, Editions MIR, 1980
- [6] S. JANKOVIC, MANUEL de CHIMIE de l'environnement, O.M.S, 1974
- [7] M. TARDAT-HENRY et J. P. BEAUDRY, CHIMIE DE SEAUX, LE GRIFFON D'ARGILE, INC, 1984.
- [8] J. RODIER, L'ANALYSE de l'eau, DUNOD, 1978.
- [9] V. ALEXEEV, ANALYSE QUANTITATIVE, Edition MIR, 1980
- [10] G. Jander et E. Blasius, Einführung in das anorganisch chemische Praktikum, Leipzig, 1968.

