

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT **Environnement**



PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

**CONTRIBUTION
A L'ELIMINATION DES
CYANURES DE L'EAU
RESIDUAIRE DE LA SNVI**

Proposé par :

Etudié par :

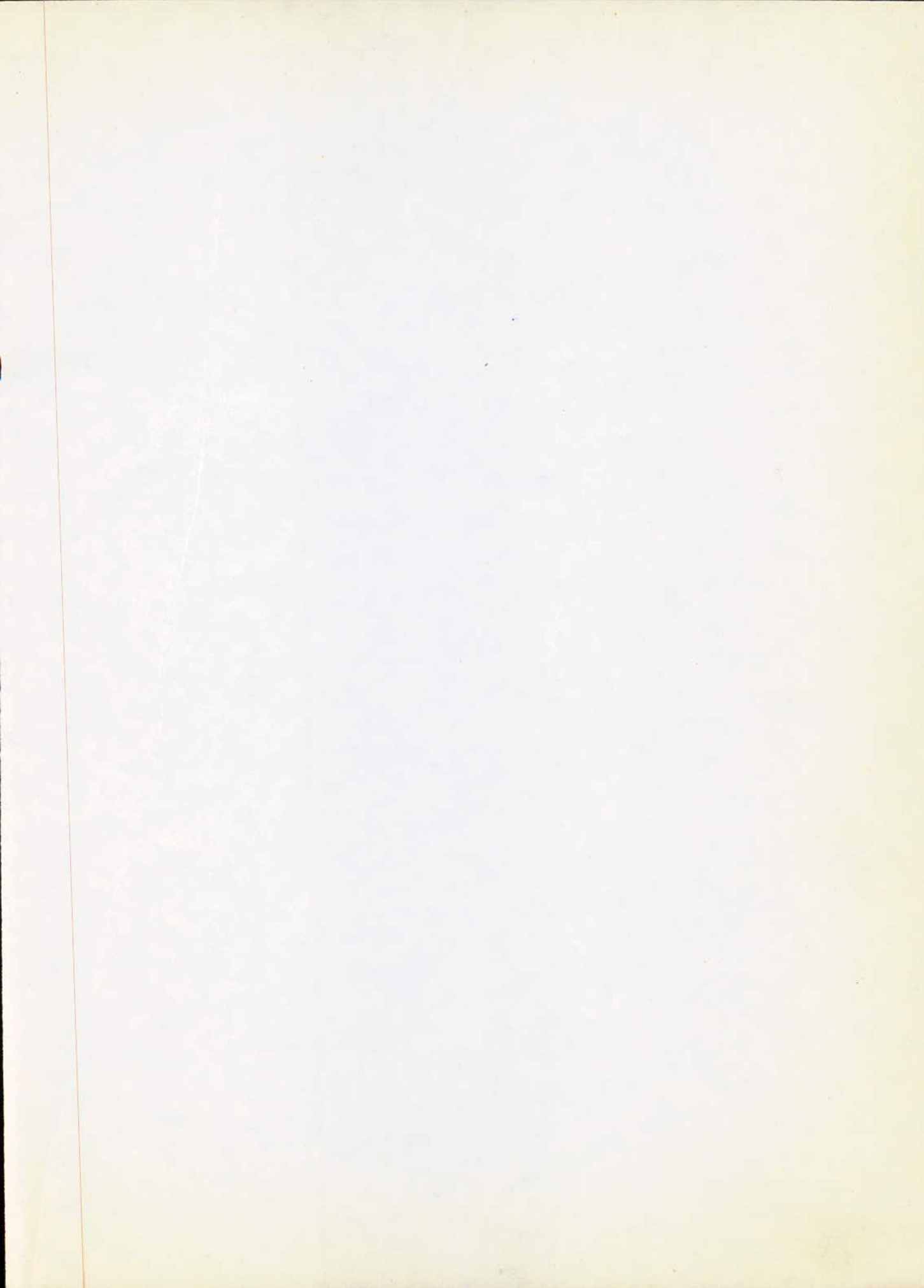
Dirigé par :

a. kettab

dif yousef

r. kerbachi

PROMOTION : **Janvier 1987**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

NOUS PRIONS L'AIMABLE LECTEUR D'ETRE INDULGENT

QUANT AUX FAUTES QU'IL RELEVERAIT

MERCI

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

A MON PERE

A MA MERE

A MA SOEUR

A MON BEAU-FRERE

REMERCIEMENTS

Mes remerciements iront tout d'abord à mon promoteur mr R.KERBACHI de qui j'ai beaucoup appris, pour m'avoir conseillé et assisté pendant tout le temps nécessaire, pour avoir toujours été disponible quand j'avais besoin de lui.

Je remercie également tout ceux qui ont d'une façon ou d'une autre contribué à l'aboutissement de ce modeste travail qui, sans eux, n'aurait jamais vu le jour. Et en particulier:

- l'ensemble du personnel de la SNVI-CVI qui m'a grandement facilité la tâche
 - mr KOUADRIA responsable à la SNVI-CVI
 - mr M.LACHEHEB
 - mr BOUAMOUD du génie chimique
 - mr M.BENRACHEH
 - mr BENIDDIR chef de département au génie chimique
 - mr BELABES du génie chimique
 - mme CHERCHARI du génie chimique
 - mr M.DONGIALLO du génie de l'environnement
 - mme MAHED-ZAID du génie de l'environnement
- sans oublier mon ami M.MOUAR

I INTRODUCTION

I.1 AVANT PROPOS

I.2 BUT DE L'ETUDE

I.3 PRESENTATION DE LA SEVI-CVI

I.3.1 activité industrielle

I.3.2 station de décyanuration

I.3.3 produits chimiques utilisés

I.3.4 consommation en eau

I.3.5 procédé de fabrication au sein de la SEVI-CVI

I.3.5.1 la cyanuration

I.3.5.2 la cimentation

I.3.5.3 la nitruration

I.3.5.4 remarque

2 PARTIE THEORIQUE

2.1 GENERALITES SUR LES CYANURES

2.1.1 composés cyanés minéraux

2.1.2 composés cyanés organiques

2.1.3 cyanures simples et cyanures complexes

2.1.4 cyanures libres et cyanures totaux

2.2 IMPACT DES CYANURES SUR L'ENVIRONNEMENT

2.3 TOXICOLOGIE

2.3.1 action des cyanures sur les poissons

2.3.2 action des cyanures sur les organismes inférieurs

2.3.3 action des cyanures sur l'homme

2.3.4 action des cyanates

2.4 ORIGINE DES EAUX CYANURÉES — TRAITEMENT THERMO-CHEMIQUE

2.4.1 la cyanuration

2.4.2 la cimentation

2.4.3 la nitruration

2.4.4 conclusion

2.5 INTRODUCTION AUX DIFFERENTS TRAITEMENTS

2.5.1 oxydation

2.5.2 acidification

2.5.3 complexation

2.5.4 autres méthodes

- conclusion

2
 3
 5
 7
 7
 9
 9
 10
 10
 10
 10
 10
 10
 12
 13
 13
 13
 13
 15
 16
 16
 17
 17
 20
 20
 20
 21
 22
 22
 22
 22
 23
 23
 23
 24
 25
 25

3 PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 POINTS DE PRELEVEMENT ET MODE DE PRELEVEMENT

3.2 PRESENTATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

3.3 PHASE DE TRAITEMENT

3.3.1 méthode utilisée

3.3.2 résultats

3.3.3 conclusion

CONCLUSION

RECOMMANDATIONS

ANNEXE I

ANNEXE II

BIBLIOGRAPHIE

26

27

28

35

36

38

40

41

42

43

46

50

I. Introduction

I.I AVANT PROPOS :

S'il est vrai que le progrès et l'industrialisation ont servi de support à l'amélioration de la condition sociale de l'homme et ont participé, dans une certaine mesure à l'élaboration de son bonheur ainsi qu'à son épanouissement, il n'en est pas moins vrai que ces mêmes progrès, que cette même industrialisation ont engendré une menace qui ne cesse depuis de croître.

Menace dans le sens où, poussé par une exploitation effrénée des richesses de la terre, par des besoins toujours plus grand, l'homme en est arrivé à détruire et le plus souvent de façon inconsciente son environnement et à se mettre ainsi lui même en danger.

Il faut savoir que la capacité d'auto-épuration du sol, de l'eau et de l'air ne suffit plus dans beaucoup de cas. A continuer à ce rythme, l'avenir de l'homme reste plus qu'incertain.

Les faits sont là: certains composés plus que toxique qui n'existent pas ou peu dans les eaux s'y retrouvent actuellement et à des concentrations alarmantes.

Tel est le cas des chrome, nickel, zinc, cyanures et autres.

D'autres composés d'une toxicité reconnue dans l'air s'y retrouvent et à des proportions alarmantes. Tel est le cas du CO, CO₂, SO₂ ou encore des NO_x.

Tout ces produits qui par synergisme agissent les uns sur les autres et donnent naissance parfois à des phénomènes importants du type SMOG, PLUIES ACIDES et autres.

Les rejets inconsiderés de certains produits dans le sous sol, l'utilisation abusive des engrais n'ont pas toujours eu l'effet escompté et ont contribué dans une large mesure à polluer les eaux.

Il serait temps de mettre un terme à certaines idées préconçues.

Les mers et les océans ne constituent pas les dépositoires de l'humanité mais un héritage que nous nous devons de protéger pour les transmettre un jour à nos enfants.

Quand on pense que certaines industries enfouissent leurs déchets dans le sous sol sans se soucier des retombées que cela pourrait avoir sur la

nappe phréatique et pensent ainsi avoir réglé le problème!
quand on pense que certaines industries polluant l'atmosphère trouvent
que la solution consiste en une émission des gaz et cendres aussi loins
que possible dans l'air et confondent ainsi dilution et élimination; il
y a de quoi être pessimiste quand à l'avenir de l'homme.

Les dégâts causés par un comportement souvent irresponsable sont considérables
certe mais non pas irréparables, d'autant plus que la technique actuelle
est en mesure d'apporter une aide appréciable.

Traitement et revalorisation sont actuellement possibles à condition de le
vouloir.

IL SERAIT PEUT ETRE TEMPS D'Y SONGER !!!

I.2 BUT DE L'ETUDE

Ce projet s'inscrit dans le cadre de la lutte anti-pollution de la zone industrielle de l'axe ROUIBA-REGHAIA élaboré par le MINISTERE DE L'HYDRAULIQUE, DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT ET DES FORETS. Partant du fait que toute eau résiduaire d'origine industrielle ne peut de par la réglementation nationale et internationale en vigueur être évacuée ou après avoir subi un traitement préalable.

Traitement visant à diminuer, voir supprimer la teneur de ces eaux en éléments toxiques pour l'homme et son environnement.

Il s'agira donc de tester l'efficacité de la station de décyanuration de la SNVI-CVI, basé sur des analyses effectuées en amont ainsi qu'en aval de cette dite station, de vérifier la conformité des rejets avec les normes en vigueur et dans le cas contraire de proposer un éventuel traitement pour y remédier.

Une dernière partie sera consacrée à une série d'essais de décyanuration à l'hypochlorite de sodium, dans le but de le substituer au traitement effectué actuellement et qui est basé sur l'utilisation de l'acide peroxomonosulfurique ou encore appelé acide de Caro (H_2SO_5).

ZONE INDUSTRIELLE DE ROUIBA-REGHAIA

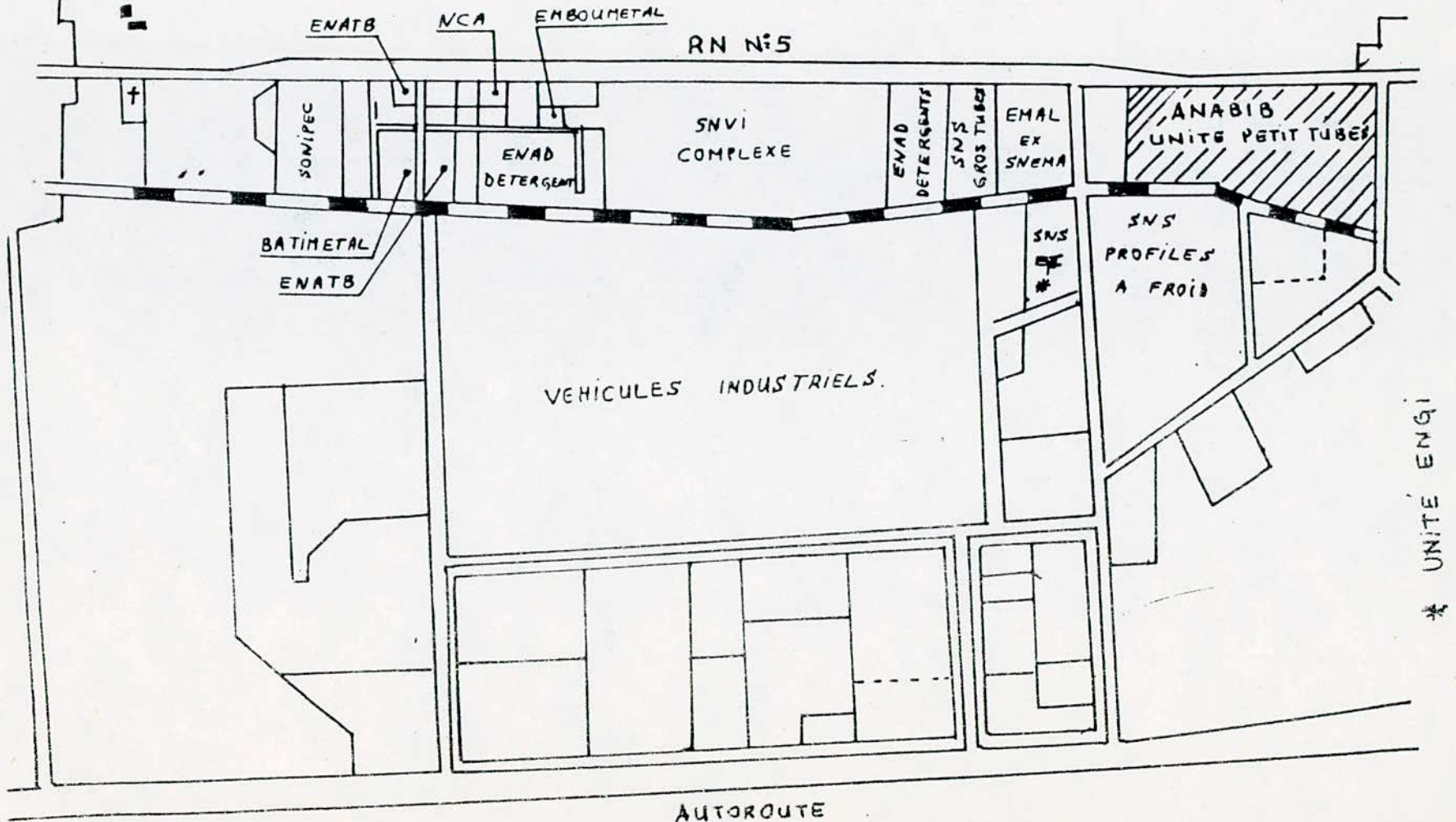
ROUIBA

ECHELLE : 1/20.000 (SOURCE ANAT)



Vers
le marraïis

REGHAIA



I.3 PRESENTATION DE LA SMVI-CVI

Le complexe véhicules industriels situé sur la RN 5 représente la plus grosse activité industrielle de la région.

Le complexe est muni d'une chaîne de montage lui permettant et de façon autonome de monter bus et camions de caractéristiques diverses, versés aussi bien dans le civil que dans le militaire.

Les véhicules sortant du complexe y sont intégralement montés et cela à partir de pièces usinées et travaillées sur place.

I.3.1 ACTIVITE INDUSTRIELLE

Le complexe s'étend sur 400 ha et emploie 1100 personnes réparties entre le bloc administratif et les différents bâtiments qui constituent le complexe: emboutissage, carrosserie, mécanique.

Le complexe qui fonctionne en continu fabrique depuis 1973 bus et camions dont une partie de la production alimente les besoins du territoire, l'autre partie étant destinée à l'exportation.

Le problème des cyanures intervient au niveau de l'atelier mécanique où est effectué un traitement de surface des aciers. Traitement nécessitent l'utilisation des cyanures.

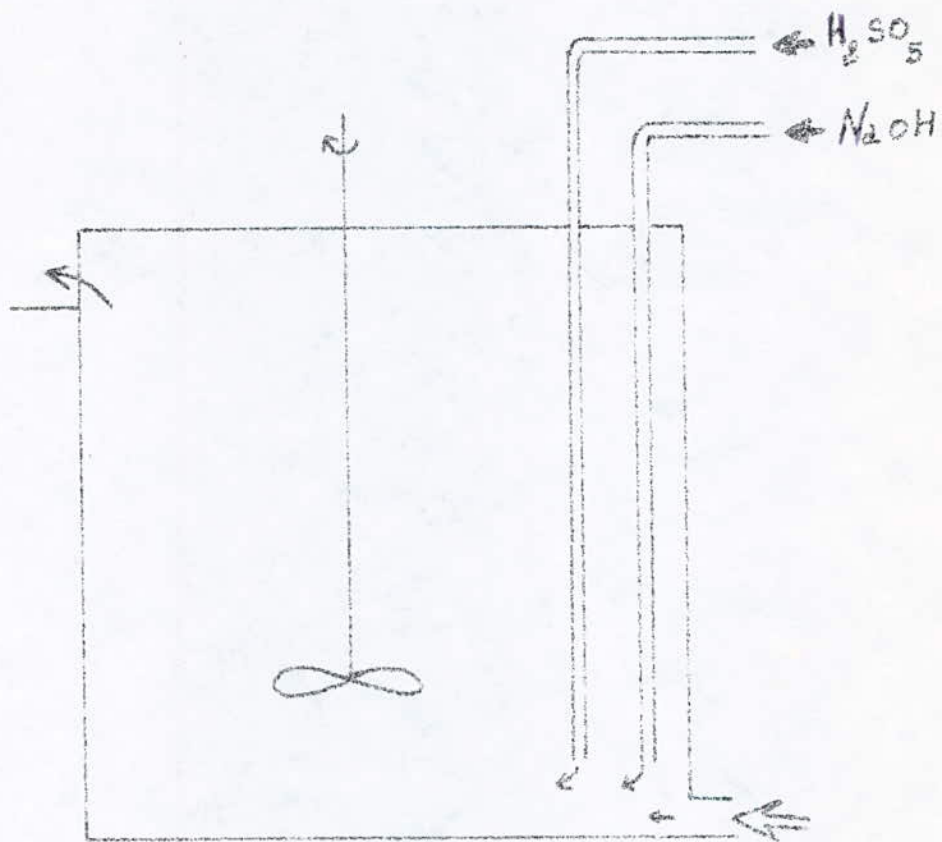
Les eaux de rinçage cyanurées ne sont pas rejetées directement dans l'effluent mais traitées dans une station de decyanuration avant d'aboutir dans une station d'épuration.

I.3.2 STATION DE DECYANURATION

Elle est constituée d'un bac de stockage où se déversent les eaux en attendant d'être traitées.

Elle se poursuit par un bac de réaction où arrive l'eau cyanurée. Une électrode de pH permet de maintenir ce dernier au dessus de dix et cela en actionnant par un système à commande électro-mécanique, une vanne permettant ainsi l'écoulement de la soude dans ce bac de réaction.

Une seconde vanne commande l'arrivée de l'acide peroxomonosulfurique dans la cuve de réaction. Un agitateur à pale permet alors un brassage et les eaux ainsi traitées sont alors évacuées par un déversoir de



Représentation schématique de la
Station de décyanuration.

Schema 1

trop-plein (voir schéma I).

I.3.3 PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Les bains de sel utilisés en traitement thermique sont traditionnellement des mélanges fondus de sel cyanurés additionnés de chlorures ou carbonates alcalins et alcalinoterreux.

- Au niveau du bain de chauffe :

Ce bain nécessaire pour amener les pièces à des températures optimales de l'ordre de huit cent degrés C ; avant le traitement, est constitué d'un sel neutre connu sous la dénomination de sel neutre 980. Il est additionné à cinq pour cent en cyanure de sodium.

-Au niveau de la concentration :

Le bain de sel est additionné à près de vingt pour cent en NaCN et est commercialisé sous la dénomination de perlitex 45.

- Au niveau de la nitruration : (ou sur-sulf)

Le bain est formé de trois constituants:

- un sel de base " CR 4 "
- un sel de régénération "CR 2 "
- le sulfate de potassium.

La teneur maximale en cyanure dans ce bain sur-sulf est de 0,8 %.

+ remarque

À l'équipement des bains il est ajouté et ^{en} proportion variable du cyanure sous forme de NaCN .

I.3.4 CONSOMMATION EN EAU

La quantité d'eau utilisées pour l'ensemble du complexe est énorme. Elle est de l'ordre de 5000 m³/j. Ce qui est en rapport avec les dimensions du complexe.

Lors du traitement thermo-chimique des aciers, il est produit une eau cyanurée due au rinçage des pièces traitées dans une cuve qui est vidangée une fois par semaine . Le volume d'eau de rinçage est de l'ordre de 1-1,1 m³

I.3.5 PROCÉDE DE FABRICATION AU SEIN DE LA SEVI-CVI

I.3.5.1 la cyanuration :

Les pièces sont trempées dans le bain de sel cyanuré, puis en sont retirées pour être rincées par séchage sous courant d'air ascendant ou rinçage à l'eau chaude suivant les cas. Elles sont enfin lavées dans un dernier bain de rinçage dont l'eau est additionnée de potasse (KOH). Cette dernière opération se fait dans une " machine à laver " ;

I.3.5.2 la cémentation :

Les pièces trempées dans le bain de sel cyanuré sont retirées pour être plongées dans un bain d'huile ou d'eau chaude et cela suivant la nuance des aciers et des caractéristiques recherchées. Après quoi, elles sont rincées à l'eau chaude dans la " machine à laver " .

I.3.5.3 la nitruration :

Les pièces trempées dans le bain de sel sont retirées pour être trempées dans de l'eau chaude ou séchées sous courant d'air ascendant et sont ensuite passées à la " machine à laver " ;

I.3.5.4 remarque :

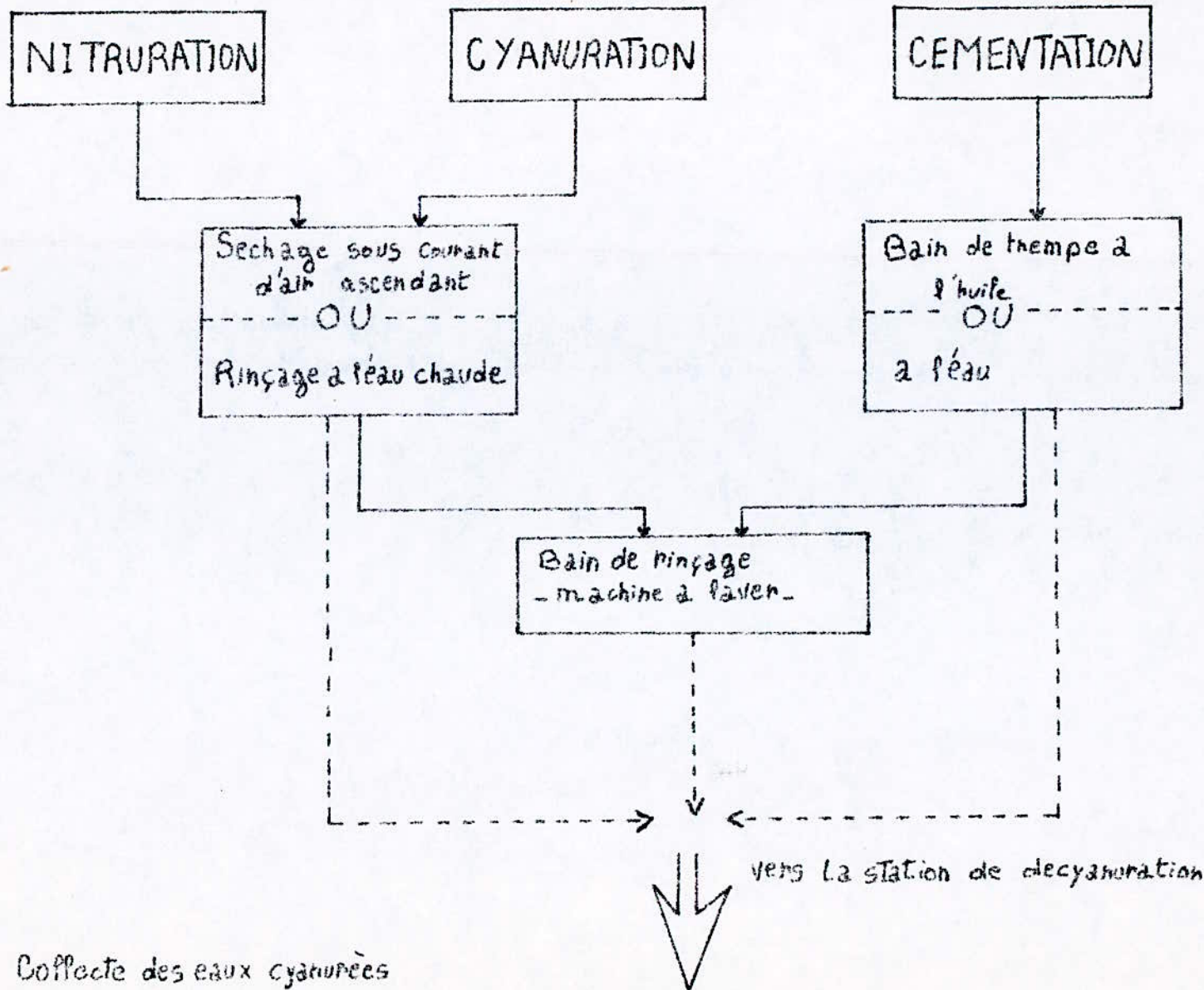
Dans tous les cas les eaux de rinçages sont rassemblées et envoyées vers la station de décyanuration .

Il y a lieu de noter que le bac de trempe pour la cémentation est alimenté en continu alors que dans le cas de la " machine à laver " l'alimentation ne se fait qu'en discontinu. Puisqu'il est utilisé le même eau pendant une semaine .

L'eau passe dans un bassin d'attente y séjourne généralement quarante huit heures avant d'être traitée .

Il doit aussi être précisé que le fonctionnement du traitement thermo-chimique ne se fait pas en continu , mais suivant les Besoins de l'atelier .

Il peut même arriver que le traitement soit interrompu pendant plusieurs semaines ; (voir schéma 2)



----- Collecte des eaux cyanurées

..... Cheminement des pieces lors des différents traitements thermo-chimiques. schema. 2

II. Partie théorique

2.1 GENERALITES SUR LES CYANURES

Les produits cyanés ont pendant longtemps été considérés comme d'amusantes mais dangereuses curiosités de laboratoire *

L'importance prise par les arts galvanotechniques, le fabuleux développement de l'industrie des fibres synthétiques, placent à présent ces produits en première nécessité. Ainsi, la production d'acide cyanhydrique ne cesse de croître de par le monde. En 1970 elle dépassait 250 000 t/an aux USA. (1) La plus grande partie étant réservée aux traitements des métaux; trempe et galvanoplastie. Il s'agit de techniques génératrices de rejets cyanurés, le plus souvent dû aux eaux de rinçage (2).

2.1.1 COMPOSES CYANÉS MINÉRAUX

Dans la série minérale on relèvera en priorité le gaz cyanogène (NC-CN), l'oxalodinitrile, ses halogénures (CNCl, CNBr), l'acide cyanhydrique (HCN), les formonitrites et ses sels alcalins et alcalino-terreux (NaCN, KCN, Ca(CN)₂) Notons également que la pyrolyse de toute matière nitro-carbonée est susceptible d'entraîner le dégagement dangereux de gaz cyanés (2).

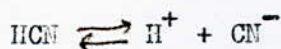
2.1.2 COMPOSES CYANÉS ORGANIQUES

Les nitriles qui se sont imposés avec le développement de l'industrie des fibres synthétiques, les isocyanates organiques que l'on retrouve dans l'industrie des polyuréthanes peuvent également être à l'origine d'une libération de CN⁻ sous certaines conditions. (2)

L'importance de ces produits cyanés dans l'industrie moderne est considérable. Ainsi, nitrile, cyanhydrine, isocyanate sont actuellement les matériaux d'élaboration des monomères essentiels (1 et 2).

2.1.3 CYANURES SIMPLES ET CYANURES COMPLEXES

Il faut faire une distinction entre les cyanures simples notamment de sodium ou de potassium, ainsi que les cyanures alcalino-terreux, et les cyanures complexes des métaux lourds tel que le cuivre, le zinc ou encore le cadmium. Les cyanures simples sont hydrosolubles et dissociables. Ils sont caractérisés par une relative facilité à libérer l'ion CN⁻ créant ainsi dans l'eau un équilibre entre CN⁻ et HCN; équilibre dont la position est fonction du pH

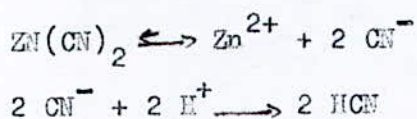


Les cyanures simples peu solubles ne sont pas tout d'abord immédiatement dangereux pour les boues qu'ils occasionnent et cela par suite de leur insolubilité. Toutefois il se peut qu'apparaissent d'autres agents complexants

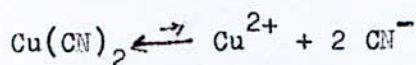
auquel cas il peut se produire un échange grâce auquel le cyanure peut alors être converti en composés facilement solubles, qui sur un terril peuvent être lessivés et donc accéder à la nappe souterraine avec risque d'altération de la qualité des eaux (I et 5).

Les cyanures complexes diffèrent les uns des autres de par leur stabilité. Les cyanures métalliques tels que $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ou $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sont moins solubles dans l'eau et moins dissociables que les cyanures libres et cela car ils sont peu ionisés. (I et 5)

La formation des complexes cyanurés est principalement imputable aux ions CN^- qui présentent un fort pouvoir de complexation et qui peuvent donner avec de nombreux cation métalliques des ions complexes plus ou moins stables. Si ces complexes sont peu stables comme ceux du zinc ou du cadmium, il y a surtout en solution diluée dissociation, formation de CN^- et donc de HCN

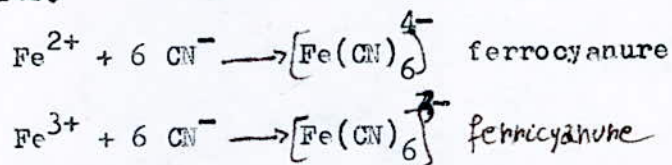


Si ces complexes sont assez stables comme ceux du cuivre ou de l'argent, on a surtout en solution le complexe lui-même non dissocié. (5)



Toutefois certains se solubilisent dans un excès de cation pour former des complexes particulièrement stables. (I, 2, 3)

Enfin certains complexes comme celui du fer sont très stables et très faiblement dissociés.



Alors que le ferrocyanure est très stable, peu soluble ou pratiquement insoluble dans l'eau; le ferricyanure en présence de lumière se décompose avec formation de HCN

Dans tous les cas la stabilité des complexes sera liée au pH.

Ainsi, si les complexes de nickel-cyanogène sont assez stables à des pH supérieur à huit cette stabilité diminue très fortement en présence d'une acidité croissante.

En solution aqueuse, les cyanures complexes subissent une décomposition par hydrolyse. Celle-ci est fonction du pH et va en diminuant dans l'ordre suivant :

cadmium, zinc, cuivre, nickel, fer.

Ainsi donc pour un pH égal à 7,5 les complexes de cadmium et de zinc, en concentration égale à 1 mg CN^-/l sont dissociés de façon pratiquement complète. Alors qu'à une concentration égale à 100 mg CN^-/l le cyanogène du complexe de cadmium n'est dissocié que partiellement en HCN et ce à raison de 33,7 %, celui du complexe de zinc à raison de 29,9 % tandis que celui du cuivre l'est jusqu'à 0,023 %.

Les cyanures de cobalt sont considérés comme très stables puisqu'ils ne sont que faiblement dissociables même à pH voisin de un. (1,2,3)

2.1.4 CYANURES LIBRES ET CYANURES TOTAUX

La notion de cyanures libres n'a pas de définition précise en chimie on peut l'exprimer aussi comme cyanures facilement libérables, ou encore cyanures facilement décomposables. Dans le domaine médical on parlera de cyanures directement toxique.

Selon l'expérience générale, les cyanures libres, facilement libérables et directement toxiques ont comme trait commun la dissociabilité relativement facile de l'acide cyanhydrique dans un milieu faiblement acide.

Entreront donc sous la dénomination de cyanures simples les cyanures alcalins, les cyanures alcalino-terreux, ainsi que les complexes de cyanure du zinc, du cadmium, du cuivre, de l'argent et du nickel mais non pas les complexes du fer bivalent et trivalent, sauf si ceux-ci sont présent en concentration dépassant 1000 mg CN^-/l .

Les cyanures totaux comprennent tous les composés qui, à la différence des composés de cyanure "facilement décomposables", libèrent aussi le cyanure lié d'une manière particulièrement solide (complexe). (6)

2.2 IMPACT DES CYANURES SUR L'ENVIRONNEMENT

Il est connu que les cyanures présents dans les eaux résiduaires exercent une action néfaste sur la faune et la flore s'y développant et y vivant. Cette action dépendra des espèces, de leur résistances vis-à-vis de ce toxique ainsi que de divers paramètres. (2)

La société humaine a donc procédé à l'instauration de norme qu'il faudra pourtant considérer avec une extrême prudence.

Il va sans dire que ces normes n'ont, elles même qu'une valeur limitée par la suite des différences de sensibilité de diverses espèces de poisson vis-à-vis des toxiques et parce qu'en outre des variations de condition d'environnement peuvent produire chez les organismes vivant une vulnérabilité ou une résistance plus ou moins grande et cela suivant les espèces.

Il faut en effet savoir que l'action toxique ne dépend pas toujours de la concentration de ces toxiques mais souvent d'un ensemble de facteurs, dont on ne voit pas toujours le lien avec la toxicité et qui ont donc tendance à être négligés.

Ainsi par exemple si la concentration en cyanogène est importante dans la détermination de cette toxicité, le pH de l'eau n'en est pas moins important. Il en est de même pour la température ou encore pour le mélange de certains composés qui par synergisme, peuvent entraîner un effet bien supérieur à la somme des effets partiels. C'est le cas du mélange cyanure-ammoniacal.

Il faudra donc dans tous les cas que la concentration maximale admissible soit bien au dessous de la concentration létale. (2 et 3)

2.3 TOXICOLOGIE

L'action toxique se manifeste plus fortement dans une eau douce que dans une eau dure. Les sels de calcium atténuent d'ordinaire l'action des substances toxiques parfois même à un degré surprenant.

Dans les eaux contenant des matières humiques, l'influence de certains métaux lourds tel que le cuivre, le plomb ou encore le béryllium ressort plus fortement. (1)

Les matières humiques sont toutefois sans effet sur d'autres métaux lourds notamment le zinc, le nickel ou encore le chrome. (1 et 2)

2.3.1 ACTION DES CYANURES SUR LES POISSONS

Des concentrations en cyanogène dépassant 0,1 mg/l provoquent la destruction des poissons. Dans le cas de la truite arc en ciel, il est prouvé qu'à une teneur de 0,08 mg/l l'action toxique de ces cyanogènes est telle qu'elle s'en trouve fortement menacé.

Si la teneur en cyanogène influe sur le degré de toxicité, il en est de même pour la durée d'exposition, ainsi que de la nature du produit cyanurés. (3)

Dans le cas du cyanure de sodium par exemple, une exposition à une teneur de 0,05 mg/l pendant cinq jours est mortelle pour la truite, alors que pour une exposition à une concentration de 1 mg/l le résultat est identique au bout de quelques heures. (2)

Avec le complexe nickel-cyanure, à un pH égal à 6,5 on obtient et pour une concentration de 10 mg/l et sur certains poissons; le même effet toxique qu'à pH 8 avec une teneur de 1000 mg/l.

Si on double l'acidité en passant de pH 7,8 à pH 7,5 l'action toxique est quand à elle multipliée par dix. (1 et 2)

2.3.2 ACTION DU CYANURE SUR LES ORGANISMES INFÉRIEURS

Si une concentration dépassant 0,1 mg/l provoque la mort des poissons, les protozoaires eux, périssent beaucoup plutôt de sorte qu'il se produit un développement massif des bactéries mais surtout du genre pathogène, qui autrement sont détruit par les protozoaires. L'équilibre naturel de l'eau s'en trouve ainsi totalement perturbé.

Les bactéries par contre sont en soit moins sensible vis-à-vis des cyanures et peuvent même s'y accoutumer jusqu'à une certaine mesure (voir tableau 1 et 2)

Les microorganismes sont affectés différemment par les complexes cyanurés et cela selon la spécialisation de leur métabolisme.

Ainsi si la fermentation méthanique de l'acétate de calcium est interrompue presque totalement par le KCN à une concentration de 33 mg/l et provoque la mort au bout d'un temps de contact d'une demi-heure.

Il est tout de même possible, selon des recherches du WATER POLLUTION RESEARCH (1) qu'une petite quantité de cyanure puisse être décomposées dans des installations de boues activées.

TAB: 1

Rapport des toxicités de divers toxique

(rapportées à KCN=1 et exprimées en CN^-)

Source : 1

TOXIQUE	POISSON	DAPHNIA	ESCHERICHIAE COLI
KCN	1,0	1,0	1,0
KCNO	0,0013	0,14	1,6
$\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$	0,1	6,25	0,2
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	0,3	0,37	0,8
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	0,003	0,7	< 0,1
$\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	0,15	10,0	2,0

Tab : 2

Seuil de toxicite de differentes especes

(exprime en CN^- -mg/l)

Toxique	Bactéries nitifiantes	Bactéries putréfiques	Escherichia coli	Daphnies
$ (\text{CN})_4\text{Zn} ^{2-}$	1,8	10	625	13,5
$ (\text{CN})_4\text{Co} ^{2-}$		5	250	0,5
$ (\text{CN})_4\text{Ni} ^{2-}$	3,5	5	5000	75
$ (\text{CN})_4\text{Cu} ^{3-}$	0,5	10	2500	0,8

Source 1.

57

2.3.3 ACTION DU CYANURE SUR L'HOMME

L'introduction du cyanure dans l'organisme peut se faire par voie cutanée ou par ingestion. Les concentrations léthales sont:

- par voie orale ou cutanée 1 mg/ kg de poids corporel
- par voie respiratoire 120 - 150 mg/ m³ d'air.

La valeur limite tolérée (TLV) est de 11 mg/m³ pour une exposition de 8 heures par jour de travail.

L'intoxication aiguë débute presque toujours par des troubles nerveux, bref mais dramatique, accompagnés d'incoordination, de chute et de convulsions. Les téguments prennent une teinte cyanoblique et présentent une odeur caractéristique d'amande amère.

L'acide cyanhydrique est pour l'homme l'un des poisons les plus fulgurants. L'action toxique portant sur le blocage de la respiration cellulaire ce qui explique la coloration rutilante du sang veineux et les phénomènes d'asphyxies.

2.3.4 EFFETS DES CYANATES

Les cyanates (CN^o), issus de l'oxydation des cyanures, s'ils présentent une toxicité bien loin de celle due aux cyanures, cela n'empêche pas pour autant qu'ils soient toxiques. (1 et 2)

Ainsi les poissons présentent déjà à une concentration de 75 mg/l CN^o des signes d'intoxications aiguës. La daphnie est quant à elle sensible à une concentration de 35 mg/l (CN^o); et si l'on sait qu'elle est à la base de la nourriture des poissons, on devinera aisément l'effet que pourrait entraîner l'intoxication de la daphnie pour les poissons.

Pour les organismes inférieurs le seuil de toxicité est franchi avec une concentration de 300 mg/l (CN^o). Cependant dans le cas de l'Escherichia coli les processus de décomposition sont déjà affectés avec des teneurs de 0,5 mg/l.

2.4 ORIGINE DES EAUX CYANURÉES - TRAITEMENT THERMO-CHEMIQUE

Au sein de la SNVI-CVI les eaux cyanurées proviennent exclusivement de l'atelier mécanique où est effectué le traitement thermo-chimique des pièces. Un traitement thermo-chimique est une saturation de l'acier par un élément

qui peut se trouver être du carbone, de l'azote, du chrome ou autre. La pièce est préalablement chauffée dans un milieu solide, liquide, ou gazeux qui dégage facilement l'élément de diffusion à l'état atomique. Il est ensuite procédé à un refroidissement et ainsi suivant la nature de l'élément saturateur on parlera de :

- cyanuration par le carbone et l'azote

- cémentation par le carbone seul

- nitruration par l'azote seul

ou encore de métallisation lorsque l'élément saturant se trouve être du bore, du chrome ou autre. (8)

2.4.1 LA CYANURATION

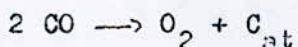
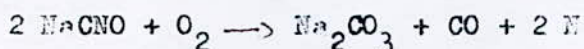
Il s'agit d'une saturation simultanée de la surface de l'acier en carbone et en azote. Ce traitement prévoit surtout l'augmentation de la dureté ainsi que la résistance à l'usure des pièces traitées.

Si le carbone et l'azote proviennent des cyanures on parlera de cyanuration sinon il sera question de la carbonitruration.

Il existe deux techniques de cyanuration et ce suivant l'épaisseur de la surface traitée désirée.

1)- pour une épaisseur comprise entre 0,15 et 0,35 mm; on utilise et à une température de 820 - 860° C un mélange de NaCN, NaCl et de Na₂CO₃.

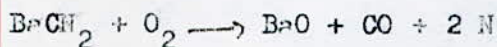
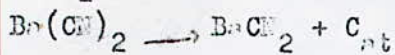
Pendant l'opération le cyanure de sodium est oxydé par l'air et les sels sont le siège des réactions suivantes :



Le carbone atomique et l'azote dégagés diffusent alors à l'intérieur de l'acier.

2)- pour une épaisseur désirée comprise entre 0,5 et 2 mm; l'opération se fait à une température de 930 - 960° C et met en jeu le chlorure de baryum en présence de NaCN et de NaCl.

Les réactions régissant ce procédé sont alors:



Le principal avantage de ce procédé est une meilleure tenue à l'usure et à la corrosion. (8)

2.4.2 LA CÉMENTATION

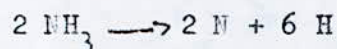
Il s'agit d'une saturation en carbone de la surface de l'acier sur une faible épaisseur.

Le bain de sel, riche en cyanure qui fournira le carbone atomique est introduit dans un creuset à une température variant entre 820 et 880° C. La cémentation est toujours suivie d'une trempe à l'eau ou à l'huile et cela suivant la dureté recherchée pour l'acier.

2.4.3 LA NITRURATION

Il s'agit d'un traitement qui consiste à saturer en azote la surface de l'acier dans le milieu ammoniacal. Il s'agit du procédé TENIFER. (8)

La nitruration s'effectue dans une atmosphère d'ammoniacque qui se dissocie au chauffage suivant le mécanisme



L'azote ainsi libéré, ainsi que celui libéré par les cyanures diffusent alors dans la surface de l'acier.

Ce procédé est couramment employé dans le traitement des pièces d'automobiles vilebrequin, pignon, moule et autres.

L'avantage d'un tel traitement réside dans l'absence de gauchissement ainsi qu'une limite de fatigue des aciers sensiblement augmentée.

2.4.4 CONCLUSION

La cyanuration entraîne non seulement la production d'eaux de rinçage cyanurées mais aussi des fusions salines devenues inutilisables.

D'autre part, il est largement fait appel aux nitrites et aux nitrates.

Les nitrites sont des toxiques très puissants qu'il convient de détruire

Quand aux nitrates aux concentrations employées; ils ne présentent apparemment

pas d'effets toxiques.

Les traitements thermo-chimiques peuvent dans certains cas être à l'origine d'une concentration (en CN^-) dans les eaux de rinçage de l'ordre de 760 mg/l. (I)

2.5 INTRODUCTION AUX DIFFERENTS TRAITEMENTS

Il est impératif de procéder à la neutralisation des cyanures vu leur toxicité reconnue. Pour ce faire, plusieurs méthodes s'offrent à nous chacune présentant des avantages et des inconvénients qu'il faudra prendre en compte lors du choix de la méthode.

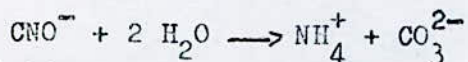
1)- OXYDATION

C'est peut être la méthode la plus simple, qui consiste à oxyder les cyanures en cyanates; de toxicité beaucoup plus faible.

Certains auteurs parmi lesquels DEGREMONT et R. WEINER pensent qu'il suffit d'arrêter le traitement avec la formation des cyanates.

Notons toutefois qu'il est possible de poursuivre l'oxydation jusqu'à la disparition de la liaison carbone-azote et donc de libérer de l'azote libre. Ceci est d'ailleurs préconisé par l'OCDE qui dès 1966 insistait "il ne suffit pas malgré qu'on l'ait souvent affirmé que les cyanures soient oxydés en cyanates par des agents oxydants car les cyanates ont une action néfaste analogue".

D'autre part il ne faut pas négliger le fait qu'en milieu acide notamment il est possible que les cyanates s'hydrolysent avec formation d'ammonium et d'acide carbonique selon la réaction :



L'oxydation peut utiliser le chlore, l'hypochlorite, ou encore l'acide peroxomonosulfurique (H_2SO_5) ou l'ozone.

Les oxydants sont nombreux et l'efficacité du traitement fonction de l'oxydant choisi.

2)- ACIDIFICATION

Cette méthode est surtout utilisée lorsqu'il ne s'agit que de faibles quantités

de cyanure à traiter et consiste en une libération de l'ion CN^- sous forme de HCN que l'on évacue ensuite dans une tour de lavage.

Il ne s'agit peut être pas d'une simple opération, mais elle reste néanmoins intéressante dans la mesure où il est possible de procéder à une valorisation de certains composés.

Elle présente donc un certain intérêt économique puisqu'elle permet par exemple la synthèse de l'urée à partir des cyanogènes des eaux résiduaires produit qui joue un rôle important dans la chimie moderne. (1, 2 et 3)

3) - COMPLEXATION

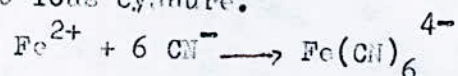
Cette méthode consiste à faire passer l'ion CN^- sous une forme beaucoup plus stable. Elle permet d'atteindre des rendements allant jusqu'à 86 %.

Cependant s'il ne subsiste pas de doute pour les CN^- libres, il semblerait que les cyanures métalliques ne soient pas concernés lors de ce traitement. (1)

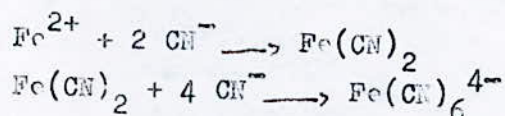
Une chose doit pourtant réester présente à l'esprit. Dans le cas où le cyanure se trouve combiné à un métal lourd lors de la décyanuration, il sera nécessaire et indispensable de prévoir des installations pour la détoxication et l'élimination des métaux lourds; car s'il est vrai que les cyanures sont des toxiques reconnus il n'en est pas moins vrai que les métaux lourds aussi sont toxiques.

Les complexes les plus stables que l'on connaisse sont ceux du cobalt ainsi que ceux du fer bivalent et trivalent.

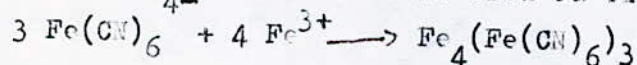
Ces complexes se forment dès que des ions de métaux lourds se trouvent en présence d'ions cyanure.



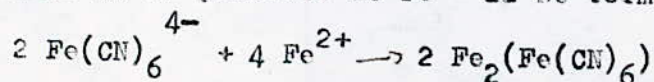
Il se forme tout d'abord un cyanure insoluble $\text{Fe}(\text{CN})_2$ qui en présence d'un excès de CN^- se redissout selon le mécanisme



La dissociation d'un tel complexe étant très faible, en présence de fer trivalent on obtient la formation du bleu de prusse qui est insoluble



Alors qu'en présence de Fe^{2+} il se forme du blanc de Berlin



Toutefois cette méthode n'est possible que pour détoxiquer les eaux à forte teneur en cyanure et n'est donc pas applicable aux eaux de rinçage trop diluées, car les réactions sont trop lentes ou ne s'effectuent pas complètement. Il faut donc s'attendre à la présence de petites quantités de cyanure même après traitement.

4 AUTRES METHODES

D'autres méthodes de traitement peuvent être envisagées tel que l'élimination des cyanogènes par échangeur d'ion ou encore par électrolyse, évaporation ou précipitation par le sulfate de fer. (1) Cette dernière méthode présente toutefois l'inconvénient de donner une grosse quantité de boue qu'il faut alors éliminer. Par contre l'utilisation d'échangeurs d'ions paraît très intéressante puisqu'elle permet la revalorisation des produits tout en rejetant une eau pure qui pourrait être utilisée en circuit fermé. (1 et 2)

Revalorisation et récupération ne sont cependant intéressantes que si la teneur en éléments importants tel que le cuivre, le nickel, ou encore le cobalt; est relativement importante.

CONCLUSION

Les méthodes de traitement envisageables sont aussi nombreuses que variées, peut-être plus intéressantes les unes que les autres. Chaque méthode présente un certain avantage mais les résultats n'étant pas tout à fait identiques, cela étant principalement dû aux complexes cyanurés présents dans les eaux et qui ne réagissent pas forcément de la même manière lors des différents traitements. La méthode doit être choisie en fonction de la concentration en cyanure que l'on ne désire pas dépasser dans les eaux rejetées après traitement. Nous disons cela car il faut savoir que les cyanures ne peuvent être détruits en totalité par un traitement approprié.

Le traitement le plus efficace serait sans conteste l'oxydation par l'ozone qui présente l'avantage de détruire également et dans une grande mesure, le cyanogène en combinaison complexe avec les métaux lourds; mais le traitement reviendrait beaucoup trop cher. (Il n'est d'ailleurs pas utilisé)

Il s'agira donc de proposer un traitement qui sera d'une bonne efficacité d'une part et qui d'autre part présentera un attrait certain du point de vue économique pour l'industriel.

III. Partie expérimentale

Pour l'étude expérimentale, il nous a été nécessaire de définir les paramètres qui nous sont apparus importants pour mener à bien cette étude.

Notre choix s'est principalement porté sur la teneur en cyanures libres, en cyanures totaux ainsi que sur les cyanates.

Nous avons également étudié les nitrites car ils entrent dans la composition des bains de sel. Les autres facteurs étudiés: le pH, la température, la DCO et les MES sont les facteurs classiques.

3.1 POINTS DE PRELEVEMENT ET MODE DE PRELEVEMENT

Les prélèvements ont été effectués dans des récipients en matière plastique de capacité variant entre 1 et 3 litres et transportés dans une glacière à une température de 4° C .

Nous avons pensé pour ce qui est du choix des points de prélèvements qu'il serait judicieux de choisir deux points principaux l'un en amont de la station de décyanuration (PT A), l'autre en aval de cette dite station (PT B). Un troisième point (PT C) lui, facultatif a été choisi à l'entrée de la station d'épuration de l'atelier.

Facultatif dans le sens où seul quelques paramètres y ont été étudiés et cela lorsque les données enregistrées en amont et en aval de la station de décyanuration ne suffisaient pas. (voir schéma 3)

3.2 PRESENTATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Le pH :

En amont de la station de décyanuration, le pH est égal à 8,3.

Les eaux rejetées par la "machine à laver" ou encore appelée dernier bain de rinçage, renferment et en faible quantité de la potasse; ce qui explique bien le fait que le pH y soit légèrement alcalin.

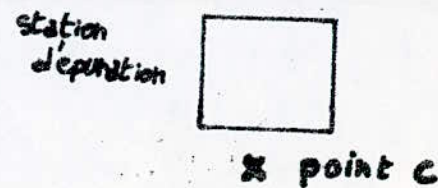
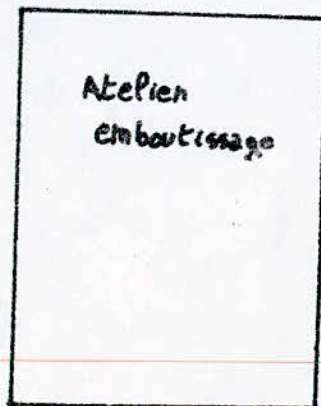
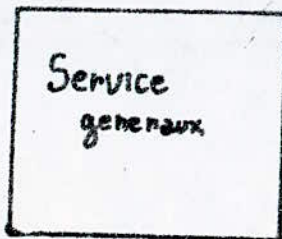
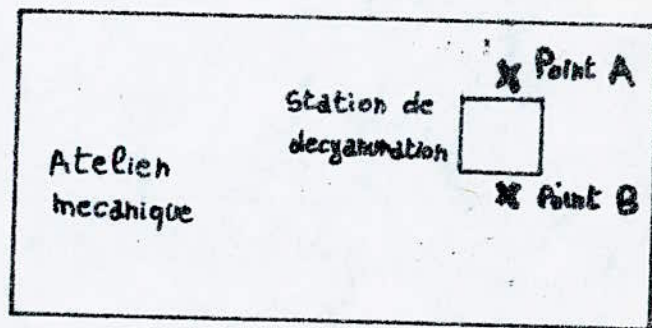
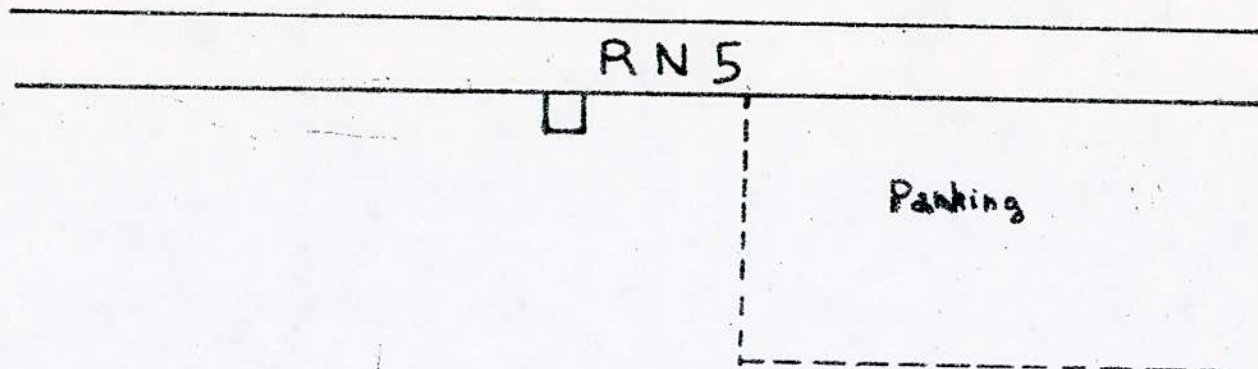
A l'aval de la station (PT B) le pH croît pour atteindre 13,5 chose due à l'oxydation des cyanures qui ne s'effectue qu'en milieu fortement alcalin lors des traitements de décyanuration.

La température :

L'eau de la "machine à laver" étant chauffée pour le lavage des pièces à près de 70 °C, il est normal que la température relevée à l'amont de la station soit élevée. Par contre la température à l'aval de la station passe à 20 °C; cette différence de température s'explique par le mélange avec des eaux traitées lors d'une précédente utilisation du traitement thermo-chimique; car il ne faut pas perdre de vue que l'évacuation

position des points de prelevement

schéma : 3



- 28 -

des eaux traitées se fait par un déversoir de trop plein.

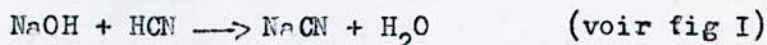
Les MES :

La teneur en MES à l'amont de la station de décyanuration est de 20 mg/l et passe à l'aval de la station à 10,6 mg/l.

Cette diminution s'explique très bien par la sédimentation qui se produit d'abord dans le bac de stockage et qui se poursuit dans le bac de réaction

Les cyanures :

Dans le cas des cyanures totaux il a d'abord été procédé à une distillation en milieu fortement acide (pH 1) et à haute température et cela dans le but de détruire tous les cyanures présents dans l'échantillon sous forme simple ou complexe. L'HCN alors libéré est poussé par un courant d'air porteur délivré par un compresseur dont il a fallu ajuster non sans mal, le débit à une valeur comprise entre 20 et 60 l/h et cela afin d'optimiser le processus. Le HCN ainsi libéré est alors absorbé dans deux barboteurs renfermant une solution de soude (1 N) et reliés en série. L'HCN est alors converti en NaCN suivant la réaction:



Dans le cas des cyanures libres il a été procédé à la même distillation avec le même matériel à cela près que la distillation a été réalisée à température ambiante et à pH faiblement acide (pH 4) et cela dans le but de ne détruire que les cyanures libres ou faiblement non destructibles tout en conservant les cyanures complexes et stables intact et de les empêcher ainsi d'entrer dans l'analyse.

L'analyse de l'échantillon prélevé au sein de la SNVI-CVI indique une teneur en cyanures libres de 0,7 mg/l en CN^- . A l'aval de la dite station la teneur passe à 0,04 mg/l. Il y a donc eu oxydation de 0,66 mg/l en CN^- ce qui correspond à une efficacité de 94 %.

Les cyanures totaux qui étaient à l'amont de la station à une teneur de 0,8 mg/l passent à l'aval de la station à 0,16 mg/l en CN^- soit une oxydation de 0,64 mg/l ce qui correspond à une efficacité de 80 %.

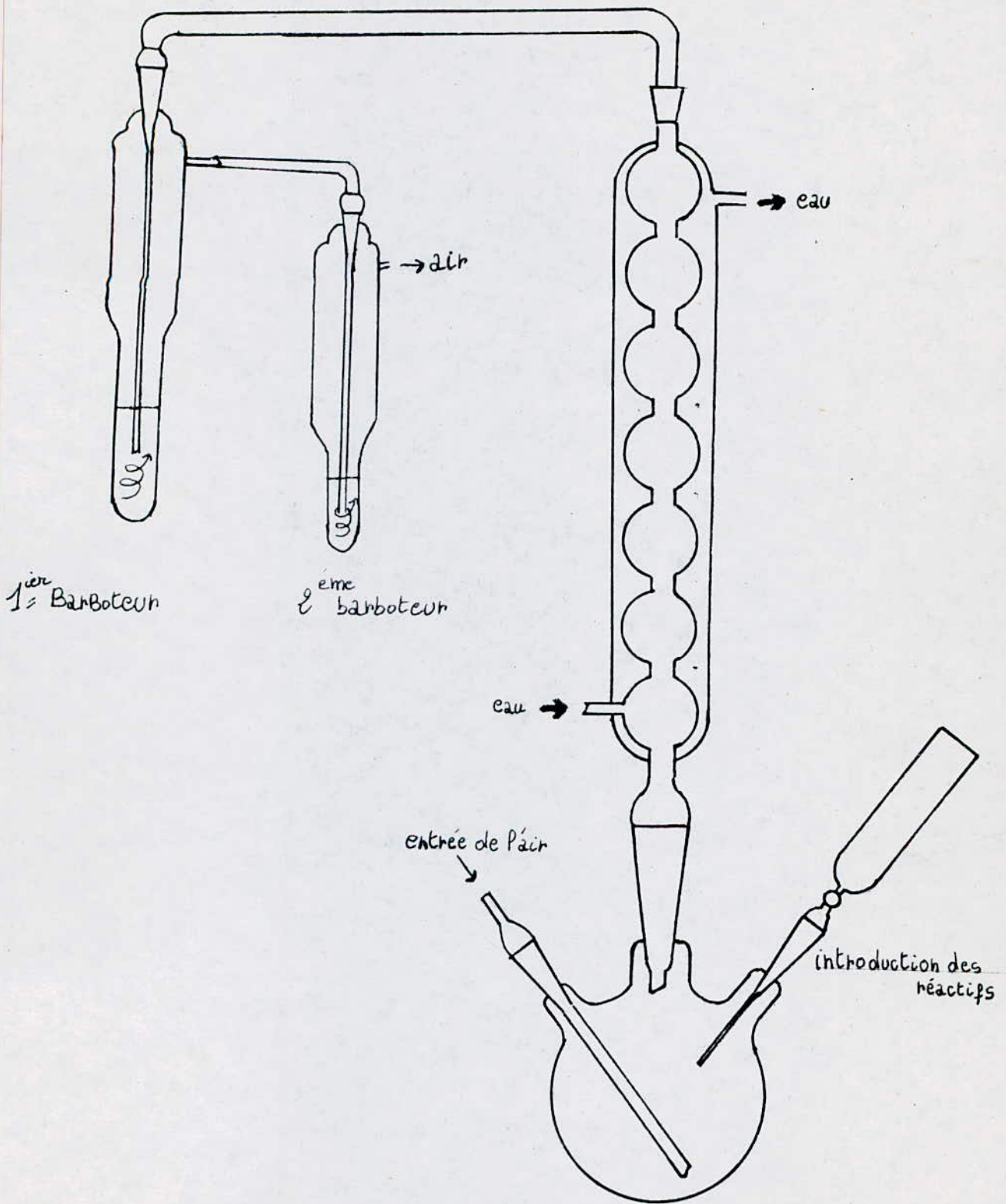
L'efficacité est calculée à partir de la relation suivante :

$$100 (X_e - X_s) / X_e$$

X_e = teneur en CN^- à l'amont de la station

X_s = teneur en CN^- à l'aval de la station .

Remarquons qu'il est possible de déduire la teneur en cyanures complexes très stables, qui n'a donc pas réagi au traitement. Il s'agit très



montage expérimental pour la distillation des cyanures
fig 1

probablement du ferricyanure dans notre cas ; et cela en faisant la différence des cyanures totaux et des cyanures libres.

A l'amont de la station de décyanuration la teneur en cyanures complexes très stables est de 0,1 mg/l en CN^- . A l'aval de la station la teneur est de 0,12 mg/l en CN^- .

Ces résultats s'expliquent très bien par le fait que les cyanures complexes très stables ne sont pas attaqués lors de l'oxydation à l'acide peroxy-monosulfurique (H_2SO_5) et se retrouvent donc à teneur équivalente aussi bien à l'amont qu'à l'aval de la station de décyanuration.

La teneur en cyanures déterminée à l'aval de la station de décyanuration dépassant les normes Algérienne et internationale, nous avons donc procédé à une analyse au niveau du troisième point (PT C).

La teneur que nous y avons enregistré indiquait 0,008 mg/l en CN^- . Ce qui s'explique bien par le fait qu'il y ait une forte dilution qui s'y produit avec les eaux issues des activités annexes de l'atelier.

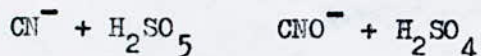
Ces eaux sont dirigées sur la station d'épuration avant d'être rejetées sur le collecteur principal.

La teneur trouvée à ce niveau reste inférieure à la norme Algérienne qui est de 0,01 mg/l ainsi qu'à la norme internationale qui est de 0,1 mg/l

Les cyanates :

Le dosage des cyanates à l'amont de la station de décyanuration s'est révélé négatif. Ce résultat est normal puisque l'oxydation des cyanures en cyanates n'est pas possible vu les conditions de pH et de ~~température~~ l'absence d'oxydants.

Lors du traitement l'introduction d'un oxydant puissant en milieu nettement alcalin permet l'oxydation des cyanures en cyanates et cela suivant le mécanisme :



La teneur à l'aval de la station de décyanuration est de 1,7 mg/l en CNO^- cette teneur correspondrait à l'oxydation de 0,64 mg/l de CN^-

Il est possible de vérifier par un calcul théorique la validité de ces résultats.

Si l'on suppose que tous les cyanures oxydés le sont en cyanates alors

1 mole de CN^-	1 mole de CNO^-
26 mg	42 mg

Puisqu'il disparaît 0,64 mg de CN^- il devrait apparaître 1,03 mg de CNO^-

pour $é\text{-mg}$ de CN^- il faut 42 mg de CNO^- et donc pour 0,64 mg de CN^- il faudra $(0,64 \cdot 42)/26$ soit 1,03 mg de CNO^-

Expérimentalement nous avons obtenu une teneur de 1,7 mg/l en CNO^- ; quoique assez différent les résultats sont du même ordre de grandeur. Il nous a malheureusement été impossible de procéder à plusieurs mesures sur différents échantillons afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Les nitrites :

Les nitrites étant largement utilisés pour les traitements de surface, il nous a paru important de procéder à leur dosage.

Avant la décyanuration la teneur en NO_2 était de 0,73 mg/l. Lors de la décyanuration, l'oxydant introduit oxyde non seulement les cyanures en cyanates mais également les nitrites en nitrates. Ce qui explique la diminution de la teneur en aval de la station jusqu'à une teneur de 0,1 mg. La norme Algérienne fixe la teneur limite à 1 mg/l, il ne nous a pas paru nécessaire de rechercher la teneur en nitrite au niveau de la station d'éducation d'autant plus que la teneur que l'on y aurait relevé aurait fait intervenir des nitrites issus des activités annexes de l'atelier.

Le baryum :

Le baryum pouvant être quelquefois utilisé dans le traitement des surfaces nous avons pensé qu'il était utile de procéder à la détermination de la teneur en baryum de l'eau résiduaire.

L'analyse, qui a été effectuée au SPECTRO-PHOTOMETRE DE FLAMME a donné une teneur en Ba^{2+} de 0,005 mg/l et cela au niveau de la station de décyanuration.

A une telle concentration le baryum ne présente pas de danger.

La teneur relevée est loin de la norme Algérienne fixée à 5 ppm et celle internationale qui varie entre 0,5 et 1 ppm cela suivant les pays.

Il est même probable que la quantité de baryum présente dans l'échantillon ne provienne pas du bain de sel mais plutôt de l'eau utilisée pour le rinçage

La DCO :

Elle a été effectuée au cinquième jour de prélèvement.

La détermination a donné les résultats suivants: 729 mg d' O_2 /l à l'amont de la station de décyanuration et 130 mg d' O_2 /l à l'aval de la station. La mesure n'a été effectuée que sur un seul échantillon et cela à cause

de l'indisponibilité de sulfate de mercure.

L'eau utilisée pour le rinçage étant captée à partir d'un puit dont nous ne connaissons la qualité de son eau, il nous est donc difficile de nous prononcer quant à la validité des résultats cités plus haut.

Nous savons que l'eau provenant de ce puit n'est pas utilisée pour la consommation au sein du complexe; que cette eau n'est pas traitée avant son utilisation à des fins industrielles.

Seul la richesse en matière organique de cette eau peut expliquer une aussi grande demande en oxygène.

La diminution de cette DCO s'explique par contre très bien par la présence d'un oxydant puissant dans l'eau lors de la détoxication.

Les ferricyanures :

Il aurait été intéressant ne serait ce qu'à titre indicatif de procéder au dosage des ferricyanures qui ont été mis en évidence dans les eaux de rinçage mais par manque de temps et de moyens cette étude n'a pu être effectuées.

conclusion :

Nous tenons à souligner qu'à l'exception de la DCO nous nous attendions à des teneurs relativement faibles dans ces eaux de rinçage: le traitement thermo-chimique n'ayant été utilisé que faiblement durant la période où a été effectué le prélèvement. Car il n'a été effectué qu'un seul prélèvement pour cette étude; et cela le 6/12/86 : le complexe ayant arrêté le traitement thermo-chimique dès fin octobre.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3

Présentation des résultats d'analyse.

	PT A	PT B	PT C
PH	8,3	13,5	/
Temperature	65 °C	80 °C	/
ASPECT	turbide odeur de graisse chaude	turbide (moins trouble)	/
Dosage des cyanures Totaux	0,8 mg CN ⁻ /P	0,16 mg CN ⁻ /P	0,008 mg CN ⁻ /P
Dosage des cyanures libres	0,7 mg CN ⁻ /P	0,04 mg CN ⁻ /P	/
Dosage des cyanates	0	1,7 mg CNO ⁻ /P	0,25 mg CNO ⁻ /P
Dosage des nitrites.	0,73 mg NO ₂ ⁻ /P	0,15 mg NO ₂ ⁻ /P	/
Dosage du baryum	0,005 mg/P	/	/
D.C.O	729 mg d'O ₂ /P	130 mg d'O ₂ /P	/

tab: 3

3.3 PHASE DE TRAITEMENT

Les résultats d'analyses obtenus étant en accord avec la législation en vigueur, il n'est donc pas nécessaire de proposer un traitement complémentaire qui serait d'ailleurs inutile.

Toutefois le traitement existant actuellement fait appel à l'acide peroxomonosulfurique qui est exclusivement importé, il nous a paru intéressant de procéder à une série d'essais à l'hypochlorite et cela dans le but d'un éventuel remplacement de l'acide peroxomonosulfurique par l'hypochlorite.

Pour ce faire, nous avons travaillé sur une eau synthétique composée de cyanures libres et de ferricyanure de potassium.

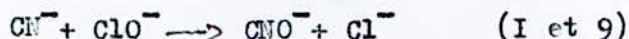
Le cyanure libre représenté par le cyanure de potassium (KCN) et le ferricyanure de potassium pour représenter les cyanures complexes et stables.

Notre choix a été guidé par le fait que l'analyse qualitative du ferricyanure s'est révélée positive d'une part, d'autre part le cyanure simple a lui aussi été mis en évidence.

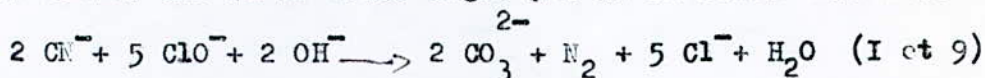
L'oxydation à l'hypochlorite peut être partielle ou totale.

Dans le cas de l'oxydation partielle il se formera des cyanates alors que dans le cas de l'oxydation totale il y a dégagement d'azote libre.

L'oxydation partielle est régit par la réaction:



L'oxydation totale est quand à elle régit par la réaction suivante:



L'oxydation des cyanures nécessite théoriquement et dans les deux cas les quantités suivantes: (I)

degré du NaClO	oxydation totale	oxydation en cyanates
14 °	5000 gr	1650 gr
100 °	715 gr	285 gr

Ces résultats sont valable pour 100 gr en CN^- (ref I)

Nous avons dans notre étude opté pour l'oxydation en cyanates puisqu'ils ne sont pas dangereux et que leur toxicité est très faible cela d'une part, d'autre part vu les teneurs obtenues lors de l'étude expérimentale. Ils ne présentent aucun danger pour le milieu récepteur.

3.3.1 METHODE UTILISEE

L'oxydation des cyanures est réalisée en milieu basique.

En tenant compte de l'évolution de la décomposition du chlorure de cyanoène qui se forme en premier lieu et à n'importe quel pH, en fonction du temps de réaction et pour différents pH (fig 2), il a été choisi de suivre l'évolution du traitement à pH égal à 12,5 qui représente le pH optimum de l'opération.

La méthode consiste à introduire pour une même prise d'essais différents volumes de NaClO . La réaction étant pratiquement instantanée, temps de réaction de quelques minutes, il est alors possible de procéder à la distillation des cyanures et de procéder au dosage par le réactif d'acide barbiturique-pyridine.

Les résultats sont consignés au tableau 4. (voir tab 4 et fig 3)

La solution mère a été préparée à 1 gr de KCN soit 0,4 gr en CN^- et deux gr de ferricyanure de potassium soit 0,95 gr en CN^- et donc une teneur globale en CN^- de 1,35 gr/l.

Pour procéder au traitement nous avons effectué une prise de 100 ml de la solution mère que nous avons complétée 300 ml avec de l'eau distillée et cela dans le but d'avoir un volume suffisant pour permettre au capillaire véhiculant l'air porteur de plonger dans l'eau à d'assurer une meilleure insufflation d'air.

Le traitement a donc été effectué avec 0,135 gr en CN^- ; le rapport teneur en cyanure libre / teneur en cyanure complexe a été conservé identique à celui obtenu dans les eaux de la SIVI-CVI, soit un rapport de l'ordre de 20 % et cela dans le but d'obtenir une eau synthétique qui soit la plus proche possible des prélèvements effectués sur site.

Nous avons choisi de travailler à une teneur de 0,135 gr dans le but de généraliser le traitement et de tester l'efficacité de ce traitement sur les fortes teneurs en cyanures.

Le choix de l'hypochlorite nous est apparu essentiel pour principalement deux raisons.

La première étant que les eaux de rinçage étant peu chargées en cyanure,

Decomposition du chlorure de cyanogène en fonction du pH et du temps

Source : 1

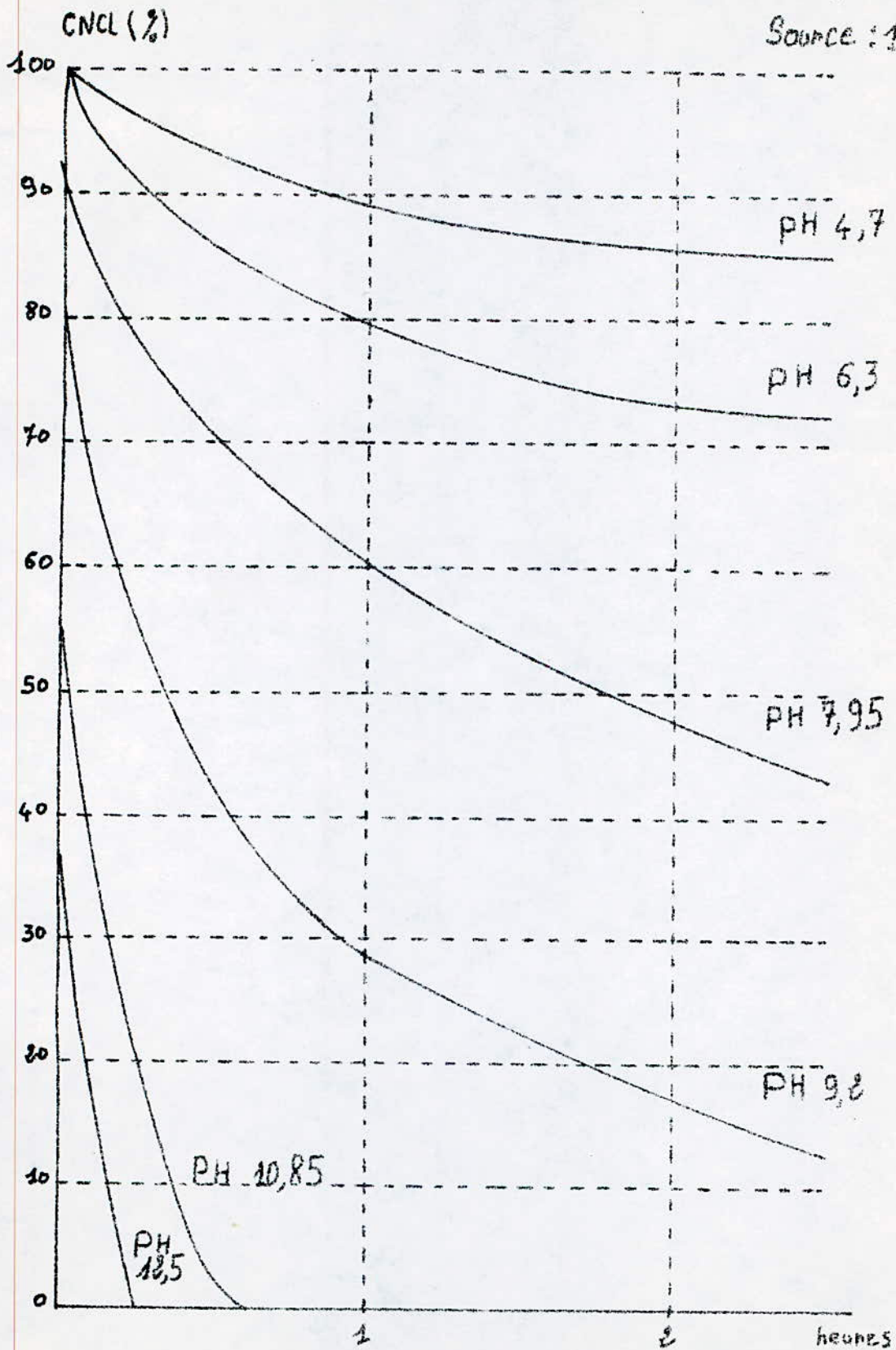
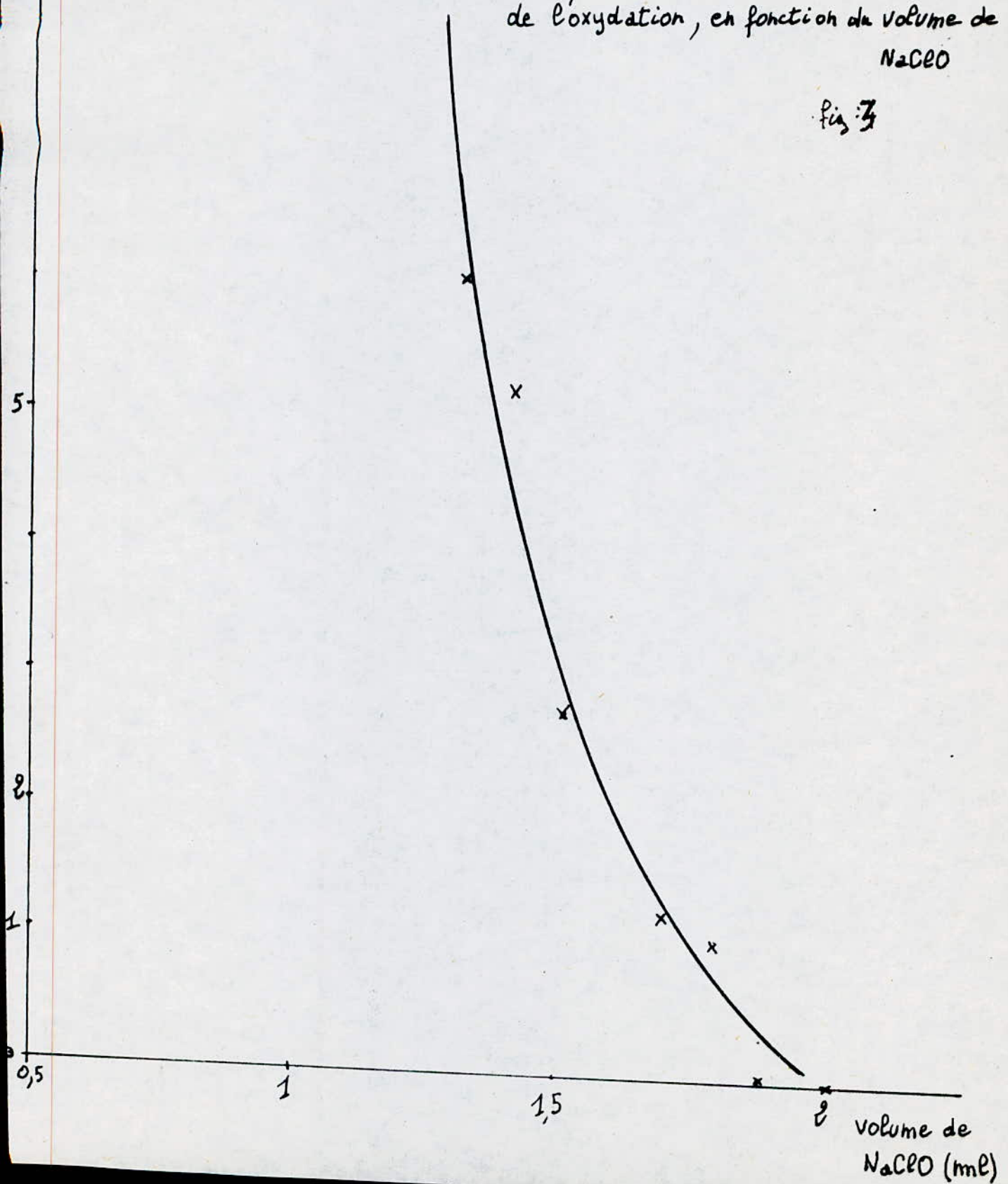


fig: 8

masse de
cyanure récupérée
 $10^3 \text{ mg (CN}^-)$

Evolution de la teneur en cyanure n'ayant pas réagit lors
de l'oxydation, en fonction du volume de
 NaClO

Fig. 3



3.3.2 Résultats obtenus lors de l'oxydation à l'hypochlorite (3%) de 40mg (ca²⁺)

Volume de NaClO 3% (ml)	1	1,3	1,4	1,5	1,7	1,8	1,9	2
Teneur n'ayant pas réagi à l'oxydation mg(ca ²⁺) / 10 ³ on	2317,9	6,1	5,23	2,8	1,3	1,1	0	0
pH de l'échantillon	12,6	12,5	12,7	12,7	12,7	12,4	12,5	12,6

tab: 4

L'action et surtout l'efficacité de l'hypochlorite doit être identique à celles de l'acide peroxomonosulfurique; la seconde raison étant d'ordre purement économique.

L'acide peroxomonosulfurique revient à plus de 7 FF le kg à la SNVI-CVI alors que l'hypochlorite est beaucoup moins cher d'une part, d'autre part sa disponibilité sur le marché étant assurée d'une manière permanente, il n'y a pas risque de se trouver en manque de produits.

3.3.3 CONCLUSION :

D'après l'étude de la courbe donnant l'évolution de la teneur résiduelle en cyanures en fonction du volume d'hypochlorite utilisé, nous constatons que tout le cyanure libre a été oxydé et cela pour un volume d'hypochlorite de deux ml.

Deux ml de NaClO à 32° ont donc suffi pour oxyder 0,135 gr de cyanure en CN^- . L'opération est également intéressante en utilisant un volume de NaClO de un ml puisque plus de 98% des cyanures libres sont oxydés ce qui représente un bon rendement.

Nous préférons quand à nous choisir l'oxydation totale et donc l'utilisation de deux ml de NaClO / 0,135 gr en CN^- .

D'autant plus que le volume d'eau résiduaire cyanurée n'était pas important au niveau de la SNVI-CVI, d'autre part vu que la teneur de ces eaux en cyanures est relativement faible (de l'ordre du mg/l), il n'y a pas une grande différence dans le volume d'hypochlorite à utiliser pour l'élimination des cyanures à 98 % ou 100 %.

Du point de vue économique les deux traitements sont envisageable et reviendraient pratiquement au même prix.

CONCLUSION

A la lumière des résultats obtenus, il semble que le problème de la pollution des eaux de rinçage par les cyanures ne se pose pas au niveau de la SÉVI-CVI et cela grâce à l'installation de la station de décyanuration.

Le rendement de cette dite station est de l'ordre de 80 % .

Il est toutefois nécessaire de souligner que le teneur en cyanures libres à l'aval de la station reste tout de même supérieur à la norme Algérienne et même à la norme internationale. Il est important de souligner que même si à la sortie de la station d'épuration de l'atelier mécanique, la teneur descend au dessous de la norme c'est grâce à la dilution qui se produit à ce niveau.

Bien qu'il soit improbable qu'un jour la dilution ne suffise pas pour diminuer la teneur en cyanure dans les eaux et cela par exemple à la suite d'un arrêt des activités annexes, il serait souhaitable d'entreprendre la construction d'un bac d'attente dans lequel serait déversée l'eau traitée ce qui permettrait ainsi de réguler le débit dans la station d'épuration. Un bac d'une capacité de 1,5 à 2 m³ devrait suffire puisque l'eau issue de la "machine à laver" et évaluée à un m³ n'est changée qu'une fois par semaine.

Ce bac permettrait alors l'évacuation du volume d'eau traitée non pas en quelques heures mais en une semaine, ce qui aurait pour effet d'abaisser la teneur en cyanure au niveau de la station d'épuration.

RECOMMANDATIONS

Nos recommandations seront de nature diverse touchant aussi bien le côté sanitaire que l'aspect économique.

La priorité étant donnée à la santé du travailleur, nous recommandons le stockage du cyanure de sodium dans un endroit sec et au besoin, de construire au sein de l'atelier mécanique une aire réservée à ce stockage à l'abri de l'humidité afin d'éviter le dégagement de HCN.

Un autre aspect également important, la prise de conscience par l'ensemble des travailleurs du danger que représente la manipulation sans précaution aucune des cyanures et cela par le biais de réunions, d'affichages, de distribution de brochures et autres.

Le port des masques pour les travailleurs au niveau des fours devrait être obligatoire.

D'autre part une meilleure coordination entre l'atelier mécanique utilisant les cyanures et les services généraux qui gèrent la station de décyanuration ne peut être que bénéfique pour le bien de tous.

D'autre part nous savons qu'il a été procédé à des essais sur un carbo-sel dans le but de le substituer au cyanure; il semble que ces essais soient positifs et que rien donc ne s'oppose à son utilisation.

En définitif, en ce qui concerne la station de décyanuration, il serait possible d'envisager un traitement à l'hypochlorite de sodium d'une part et d'autre part de procéder à l'installation d'un bac d'attente comme il a été expliqué plus haut et cela si le projet d'utilisation du carbo-sel était abandonné.

Il serait souhaitable que des analyses soient effectuées au niveau des postes de travail du traitement thermo-chimique car il est très probable que des dégagements de cyanure aient lieu et cela sous forme de HCN, au niveau du four.

Nous pensons que c'est là qu'est le véritable problème du complexe SNVI-CVI.

Annexe I

A) - ANALYSE QUALITATIVE DES CYANURES :

Une première identification à la benzidine a été tentée, elle s'est révélée négative. Ceci étant dû à la faible sensibilité de la méthode (cinq ppm).

Une seconde identification utilisant un réactif d'acide barbiturique-pyridine et de meilleure sensibilité que le précédent (0,05 ppm) s'est révélée positive .

- méthode :

Quelques millilitres de l'échantillon auquel on ajoute successivement quelques gouttes de solution tampon (pH 5,4), d' HCl (1 N), de chloramine T et de réactif d'acide barbiturique-pyridine.

Il se développe alors une coloration violacée. (6)

B) - ANALYSE QUALITATIVE DES CYANATES :

Il n'a pas été possible de trouver une méthode d'analyse qualitative malgré la documentation consultée .

C) - ANALYSE QUALITATIVE DES NITRITES :

Un essai au permanganate de potassium s'est révélé négatif, ce qui est dû à la faible sensibilité de la méthode. Un second essai au réactif de zambelli s'est révélé positif .

-méthode :

Quelques millilitres de l'échantillon auquel on ajoute quelques gouttes du réactif de zambelli ainsi que quelques gouttes d'ammoniacale.

Il se développe alors une coloration jaune. (12)

D) - ANALYSE QUALITATIVE DU BARYUM :

Plusieurs essais ont été tentés. D'abord une acidification à l'acide sulfurique puis un second au dichromate de potassium .

Les deux essais se sont révélés négatifs.

L'analyse au spectrophotomètre de flamme a permis finalement de mettre en évidence la présence de baryum dans l'échantillon.

E) - ANALYSE QUALITATIVE DU FERROCYANURE :

Les deux essais tentés, le premier aux sels ferriques $(FeCl)_3$ en milieu faiblement acide, le second aux sels de cuivre (II) en milieu acétique, se sont révélés négatifs tous les deux.

F) - ANALYSE QUALITATIVE DU FERROCYANURE (I2)

Deux essais ont été tentés :

Le premier aux sels ferreux en milieu acide qui s'est révélé négatif,

le second aux sels ferrique $Fe(Cl)_3$ et qui s'est révélé quand à lui positif.

Ce qui s'explique par une plus grande sensibilité de la méthode .

Annexe II

A)-DETERMINATION QUANTITATIVE DES CYANURES TOTAUX:

Une distillation préalable durant 45 mn, à température élevée dans un chauffe ballon est nécessaire pour libérer tout le cyanure présent dans l'échantillon à l'exception des cyanates.

Cette libération se fait sous forme d'acide cyanhydrique ou'on fait barbotter, à l'aide d'un courant d'air porteur-assuré par un compresseur- dans dix ml de soude (I N).

L'acide cyanhydrique étant absorbé par la soude avec formation de NaCN , il est alors possible de procéder à la détermination par photométrie-spectrale et de se référer à la courbe d'étalonnage .

-détermination par photométrie spectrale :

Les dix millilitres de soude où barbotait le gaz sont alors transférés dans un ballon jaugé de 25 ml. Le récipient d'absorption est rincé et l'eau de rinçage est transférée dans le ballon jaugé que l'on complète alors jusqu'à la marque avec de l'eau distillée. (6,10 et II)

On prélève alors dix ml de ce ballon que l'on introduit dans un second ballon jaugé de 25 ml. On y ajoute exactement deux ml d'une solution tampon (pH égal 5,4), quatre ml d'acide chlorhydrique à un N, un ml d'une solution de chloramine T. On attend une à cinq mn et on y ajoute trois ml du réactif d'acide barbiturique-pyridine. On complète à la marque avec de l'eau distillée, on attend une vingtaine de mn et on procède à la lecture à 578 nm.(6)

Ce procédé peut être utilisé lorsque la teneur en cyanures varie entre 0,005 et 0,05 mg de CN^- . Sinon il est nécessaire de procéder à une dilution de l'échantillon à analyser. (6)

Toute les substances perturbatrices: les composés d'azote-oxygène, d'hydrogène sulfuré, l'anhydride sulfureux ou les sulfures sont éliminés avec la distillation

-détermination de la courbe d'étalonnage :

On introduit dans des ballons de 250 ml des volumes de la solution mère de KCN (obtenue à dix mg de CN^- /l de soude à 0,4 N), respectivement 2-5-10-15-25 ml que l'on complète à 250 ml avec de la soude 0,4 N.

On prélève alors de chaque ballon dix ml que l'on introduit dans un ballon jaugé de 25 ml. On y ajoute les réactifs de solution tampon, acide chlorhydrique chloramine T, et d'acide barbiturique-pyridine. On complète avec de l'eau distillée jusqu'à la marque et on effectue la lecture vingt mn après à 578 nm.

B) -DETERMINATION QUANTITATIVE DES CYANURES LIBRES :

Une distillation préalable de quatre heures à température ambiante est nécessaire pour libérer les cyanures "facilement libérables" c'est à dire les cyanures se libérant dans une plage faiblement acide pH égal 4-5 . Le dispositif est identique à celui utilisé pour les cyanures totaux.

Toutefois avant l'introduction de l'échantillon il est nécessaire d'introduire 50 ml de solution tampon pH 4 pour se libérer que le CN^- libre

10 ml de solution de sulfate de zinc/sulfate de cadmium et cela pour empêcher le cyanure de fer d'entrer dans l'analyse.

10 ml de solution EDTA agent complexant pour éviter l'effet catalytique des ions de métaux lourds en particulier du cuivre.

Enfin 100 ml de l'échantillon peuvent alors être introduit dans le ballon.

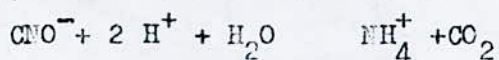
Le pH ayant été ajusté à $3,9 \pm 0,1$ avec de la soude ou de l'HCl et cela suivant les cas, on ajoute enfin 0,3 gr de poudre de zinc pour accélérer la destruction du complexe de cuivre (II).

La détermination par photométrie spectrale est identique à celle utilisée pour les cyanures totaux. (6)

C) -DETERMINATION QUANTITATIVE DES CYANATES :

Elle est basée sur l'hydrolyse des cyanates en ammonium qu'il est alors possible de doser par différentes méthodes.

L'hydrolyse des cyanates se fait suivant le mécanisme:



Dans un premier temps l'ion ammonium présent dans l'échantillon est éliminé par distillation alcaline.

-procédure :

Chaque échantillon est acidifié par l'acide sulfurique et porté à ébullition pendant 30 mn. On y ajoute ensuite 5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium saturée en acide sulfureux et cela pour un échantillon de 100 ml, on porte ensuite à ébullition pendant 30 mn en veillant à ce que le volume de cet échantillon reste entre 75 et 100 ml et cela par ajout d'eau distillée si cela est nécessaire. Après avoir refroidit la solution, elle est neutralisée par de l'acide sulfurique et est acidifiée par un léger excès.

On porte alors le tout à ébullition pendant 30 mn en veillant toujours à ce que le volume de l'échantillon reste au dessus de 75 ml.

A ce stade, tout les cyanates sont hydrolysés et sont donc présents sous forme d'ions ammonium ce'il est alors possible de doser.

Parmi toute les méthodes envisageables, nous avons choisi la méthode volumétrique qui se trouve être l'une des méthodes des plus simples et qui ne nécessite pas beaucoup de réactifs.

Elle est toutefois précédée par une distillation nécessaire pour déplacer et entraîner l'ammoniacque par la vapeur d'eau en milieu alcalin.

- procédure :

Dans un ballon de distillation sont introduits le carbonate de sodium, l'échantillon et éventuellement un agent anti moussant (que nous n'avons d'ailleurs pas eu à utiliser).

La distillation est poursuivie pendant au moins 20 mn et le distillat est ensuite dosé par une solution d'acide sulfurique à N/50 .

Le dosage permet ainsi d'obtenir la teneur de l'échantillon en ammonium en mg/l .

Sachant qu'une solution à 0,21 mg/l correspond à une teneur de 0,5 mg/l d'ion cyanate CNO^- , il est alors possible de déterminer la teneur de l'échantillon en cyanates. (10)

D)- DETERMINATION QUANTITATIVE DES NITRITES :

La méthode fait appel au réactif de ZAMBELLI.

-Procédure :

à 50 ml de l'échantillon on ajoute deux ml du réactif de zambelli. On agite, on laisse ensuite reposer pendant dix mn et on ajoute enfin deux ml d'ammoniacque pure de densité égale à 0,92.

-obtention de la courbe d'étalonnage:

Dans des ballons jaugés de 50 ml on introduit 0,1,5,10,15,20 ml d'une solution étalon à 0,023 gr de NO_2^- /l. On complète alors à chaque fois à 50 ml, on ajoute ensuite deux ml de réactif ainsi que les deux ml d'ammoniacque pure. On peut alors procéder à la lecture à 435 nm.

E)-DETERMINATION QUANTITATIVE DU BARYUM :

Elle a été effectuée au spectrophotomètre de flamme.

F)-DETERMINATION QUANTITATIVE DU FERRICYANURE :

Il n'a pas été possible de procéder à cette analyse car malgré la documentation consultée, il ne nous a pas été possible de trouver une méthode d'analyse.

