

وزارة التعليم و البحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1Ex
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية للتقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT Genie de L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

TRAITEMENT A LA BENTONITE DES EAUX POLLUÉES

PAR LE CHROME — unité S.N.V.I Rouiba

Proposé par :

D^r BENAZOUZ

Etudié par :

I. MAMANE
135A

Dirigé par :

D^r BENAZOUZ

promotion : Janvier 1987

- 000 - DEDICATIONS - 000 -

A LA MEMOIRE DE :

MES PARENTS

MA FEMME AMARE

MON FRERE HAMIDOU

MON AMI ATTA ABDOU

(Ce travail ne pourrait se réaliser sans la compétence distinguée et les conseils précieux du Dr. RAMDANE BENAZOUZ mon Promoteur; qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude. Mes remerciements vont à :

- Docteur KERBACHI Chef du Département Génie de l'Environnement, ENPA
- Mr. NAMANE Ex.Chef du Département Génie de l'Environnement, ENPA
- Dr. DOWGLIANO, Mme MATEVA, Mme BOUCHTAOUI Enseignants au Département, ENPA
- Mr. NOUAR, Melle BOUZIANE LOUIZA, et tout le corps enseignant au Dept. Génie de l'Environnement, E.N.P.A.

Mes remerciements vont également à Mr. KOUADRIA ABDELLAH, Mr. RABIA, Mr. SAADI à la S.N.V.I. ROUIBA.

Je tiens à remercier vivement Mr. BELABBES, Dr. Ing. MAHIOUT et Melle Dr. Ing. HAMDI pour avoir accepté d'être membres du Jury a fin de porter leur jugement sur ce travail.

Enfin, que tous ceux, parents, Amis ou connaissances ayant participé à ma formation trouvent ici le témoignage de toute ma reconnaissance.

SOMMAIRE.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

I. INTRODUCTION

- I.1. Préambule
- I.2. Objectif de l'étude
- I.3. Présentation de l'unité

II. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

- II.1. Les argiles
- II.2. Les argiles montmorillonitiques : bentonite
 - II.2.1. Introduction
 - II.2.2. Origine et formation
 - II.2.3. Formule générale
 - II.2.4. Composition
 - II.2.5. Structure
 - II.2.6. Propriétés physico-chimiques
 - II.2.7. Les cations échangeables
 - II.2.8. Les bentonites en milieu aqueux
 - II.2.9. Les bentonites algériennes
- II.3. Le chrome
 - II.3.1. Introduction
 - II.3.2. Le minerai du chrome : chromite
 - II.3.3. Technologie de production
 - II.3.4. Utilisations
 - II.3.5. Propriétés physico-chimiques du chrome
 - II.3.6. Les effets du chrome et ses dérivés sur l'environnement

II.4. Toxicité des eaux résiduaires industrielles

II.5. Les possibilités actuelles d'élimination du chrome en solution

II.5.1. Méthode chimique

II.5.2. Méthode de surface

II.6. Généralités

II.6.1. Prélèvements

II.6.2. Examens préliminaires

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

III. METHODES EXPERIMENTALES

III.1. Méthode d'analyse du chrome hexavalent, Cr (VI)

III.2. Description de l'appareil

III.3. Préparation de l'échantillonnage et la courbe d'étalonnage

III.4. Méthodologie de travail

III.4.1. Prélèvement

III.4.2. Examens préliminaires

III.4.3. Dispositif d'étude de la bentonite

III.4.3.1. Contact statique

III.4.3.2. Contact dynamique

III.4.4. Préparation des solutions acides

III.4.5. Activation par H_2SO_4 à 20°C pendant 60heures

III.4.6. Aperçu sur la diffusion

IV. INFLUENCE DE LA FORCE D'ACIDITE SUR LE COMPORTEMENT DE LA BENTONITE

IV.1. Contact statique

IV.2. Contact dynamique

V. FIXATION DES IONS Cr^{6+} SUR LA B_4 : TEST A BLANC

VI. APPLICATION AUX EAUX USEES : UNITE DE S.N.V.I

VI.1. Quantification de la pollution des eaux résiduaires de la SONACOME

VI.2. Elimination du chrome hexavalent des eaux usées en fonction du temps de contact : contact statique

VI.3. Elimination du chrome hexavalent des eaux résiduaires en fonction de la masse de la B_4 : contact statique.

VI.4. Elimination du chrome hexavalent des eaux résiduaires : contact dynamique.

VI.5. Détermination de la vitesse d'échange de la B_4

VI.6. Approche économique de l'utilisation de la bentonite pour la purification des eaux polluées.

VII. CONCLUSION ET RECOMMANDATION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

I. INTRODUCTION :

I.1. Préambule :

Comme de coutume, les hommes se sont toujours regroupés près des points d'eau, le long des fleuves et rivières ou, à défaut, au voisinage des puits et sources. Car l'eau, non seulement, elle est une nécessité physiologique, mais aussi sert à de multiples fins : hygiène personnelle, lessive, cuisson, irrigation, auxquelles s'ajoutent les utilisations "in situ" telles que la baignade, la pêche et la navigation.

Cependant, la phase du développement, aujourd'hui atteinte par l'humanité, rend de plus en plus urgent un besoin de planification pour protéger l'environnement. En effet, ce brusque développement, favorisé par les progrès accélérés des techniques industrielles modernes au cours du dernier siècle et en particulier dans les dernières décennies, s'accompagne de pollution de l'atmosphère et des eaux. Est-ce un hasard si dans les pays industrialisés, tous les hommes n'attendent plus que le "week-end" pour se précipiter vers l'espace rural ou les rivages marins ? De l'air, de l'air ! ce cri est devenu celui de notre humanité qui étouffe dans sa prison et qui réclame de l'oxygène. De nos jours, le tourisme se prescrit comme une thérapeutique. Les industries rejettent des eaux résiduaires qui, si elles sont jetées sans traitement dans des émissaires ou égouts peuvent provoquer des dégâts considérables. Dans ces eaux résiduaires, on peut trouver des acides, des alcalins, des cyanures, des chromates, et des métaux tels que le cuivre, le chrome, le cadmium, le nickel, le fer, l'étain, le zinc, etc. Toutes ces substances sont toxiques à tel point qu'elles peuvent détruire les êtres vivants et les végétaux se trouvant dans les lacs et les rivières, les micro-organismes

intervenant dans l'épuration biologique des eaux usées, et supprimer le pouvoir auto-épurateur des cours d'eau. Elles sont également capables de réduire la durée de service des matériaux des installations publiques d'assainissement et mettre en danger le personnel qui travaille dans ces installations. Pour sauvegarder la nature écologique et l'espace humaine, ces eaux doivent impérativement être traitées.

I.2. Objectif de l'étude :

Le souci général d'assurer un déversement des eaux résiduaires dans un état de pureté tel que la faune et la flore du lac de REGHAIA n'en soient affectées d'aucune manière, nous a amenés à lancer une étude sur la lutte contre la pollution des eaux de la SONACOM qui, parmi plusieurs dizaines d'unités industrielles implantées dans la zone de ROUIBA-REGHAIA, occupe une place importante dans le problème de la pollution d'origine industrielle.

Au niveau de cette société, cette étude se portera, plus particulièrement, sur la quantification de la pollution des eaux produites par les ateliers de peintures pièces et peintures cabines (bâtiment Tôlerie-Emboutissage) et l'élimination du chrome hexavalent que ces eaux renferment, par une argile dénommée BENTONITE.

La bentonite présente des propriétés de sorption. Elle permet de fixer des substances. Elle sera donc l'objet d'une étude de fixation ionique.

I.3. Présentation de la SONACOME (1)

La SONACOME est créée en 1967 par ordonnance n° 67.150. Elle a été chargée de promouvoir et de développer le secteur des industries mécaniques et d'exercer le monopole d'importation des produits mécaniques en ALGERIE.

I3.1. Situation de la S.N.V.I. (C.V.I)

Le complexe véhicules industriels est situé sur la zone industrielle de ROUIBA à une trentaine de Km à l'Est d'Alger.

Cette société est spécialisée dans la transformation et la galvanisation des métaux en vue de monter les autobus, les autocars, les semi-cars et camions. Actuellement la production est plus de 7 500 véhicules.

La S.N.V.I fonctionne 24 heures sur 24 et emploie plus de 10.000 personnes.

Le complexe industriel se compose d'un : bâtiment mécanique ; bâtiment forge ; bâtiment Tôlerie-Emboutissage ; bâtiment montage camions ; bâtiment montage auto-bus, auto-cars ; bâtiment formation, bâtiment carrosserie ; bâtiment services généraux ; bâtiment fonderie, (Fig. 1)

Il est doté de 4 stations de traitements des eaux :

- station des décyanuration
- station de traitement des eaux provenant du bâtiment mécanique
- station d'épuration des eaux (bâtiment fonderie)
- station de déchromatation (bâtiment Tôlerie Emboutissage : TE)

I.3.2. Procédés de fabrication et produits chimiques utilisés :

Notre but étant d'étudier la pollution créée par le TE, on y distingue :

- ligne de peinture cabines : les cabines ferrées, complétées des éléments à peindre, sont aspergées de liquide dégraissant après quoi, elles subissent un rinçage abondant avec le liquide rinçant phosphatant. Ensuite, elles sont passées à la chromatisation, puis à l'étuve pour séchage. C'est le traitement de surface.

Pour la préparation de la peinture, les produits utilisés sont le Blancomme et Valentine.

-- ligne de peinture pièces : les pièces subissent d'abord un décapage et désémaillage dans un bac contenant de la soude à 35 % 100°C. Puis on procède au traitement de surface approprié au cours duquel on utilise les produits chimiques tels que l'acide chlorhydrique et paracidine pour le dégraissage, la parcolène pour le décapage, le sel neutralisant à 3g/l, la Bondérite 380 pour la phosphatation et l'acide chromique pour le chromatage.

I.3.3. Origine des eaux résiduaires :

Mises à part les vapeurs acides, le bâtiment TE rejette :

- les eaux de peintures cabines et pièces : $82 \text{ m}^3/\text{semaine}$
- les eaux de traitement de surface constituées des :
 - . eaux chromiques : $4,5 \text{ m}^3/\text{jour}$
 - . eaux de rinçage acides et alcalines : $2,5 \text{ m}^3/\text{jour}$
 - . bains usés acides : $16,5 \text{ m}^3/\text{semaine}$
 - . bains usés alcalins : $12 \text{ m}^3/\text{semaine}$
 - . bains usés hydrocarbures : $21 \text{ m}^3/\text{semaine}$

I.3.4. Procédé de traitement actuellement appliqué :

Le traitement permet d'éliminer le chrome hexavalent, Cr(VI) et les matières en suspension entre 30 à 100mg/l.

Les eaux de rinçage chargées de chromates sont stockées dans une cuve, puis subissent une réduction par le métrasulfite de sodium, et l'acide chlorhydrique (HCl). C'est la détoxiation. Ensuite, elles passent dans une cuve de neutralisation contenant de lait de chaux incorporé en automatique, puis à la décantation.

Les bains usés acides et alcalins sont stockés, enfin de semaine, sont envoyés à débit constant vers la neutralisateur.

Les effluents sont ensuite dirigés par gravités en décantation avec une floculation préalable à l'aide de l'effluol.

Les eaux de surverse sont reprises dans une cuve, pompées et renvoyées à l'égout.

Les boues de fond sont envoyés vers un système de séchage, (Fig. 1.2)

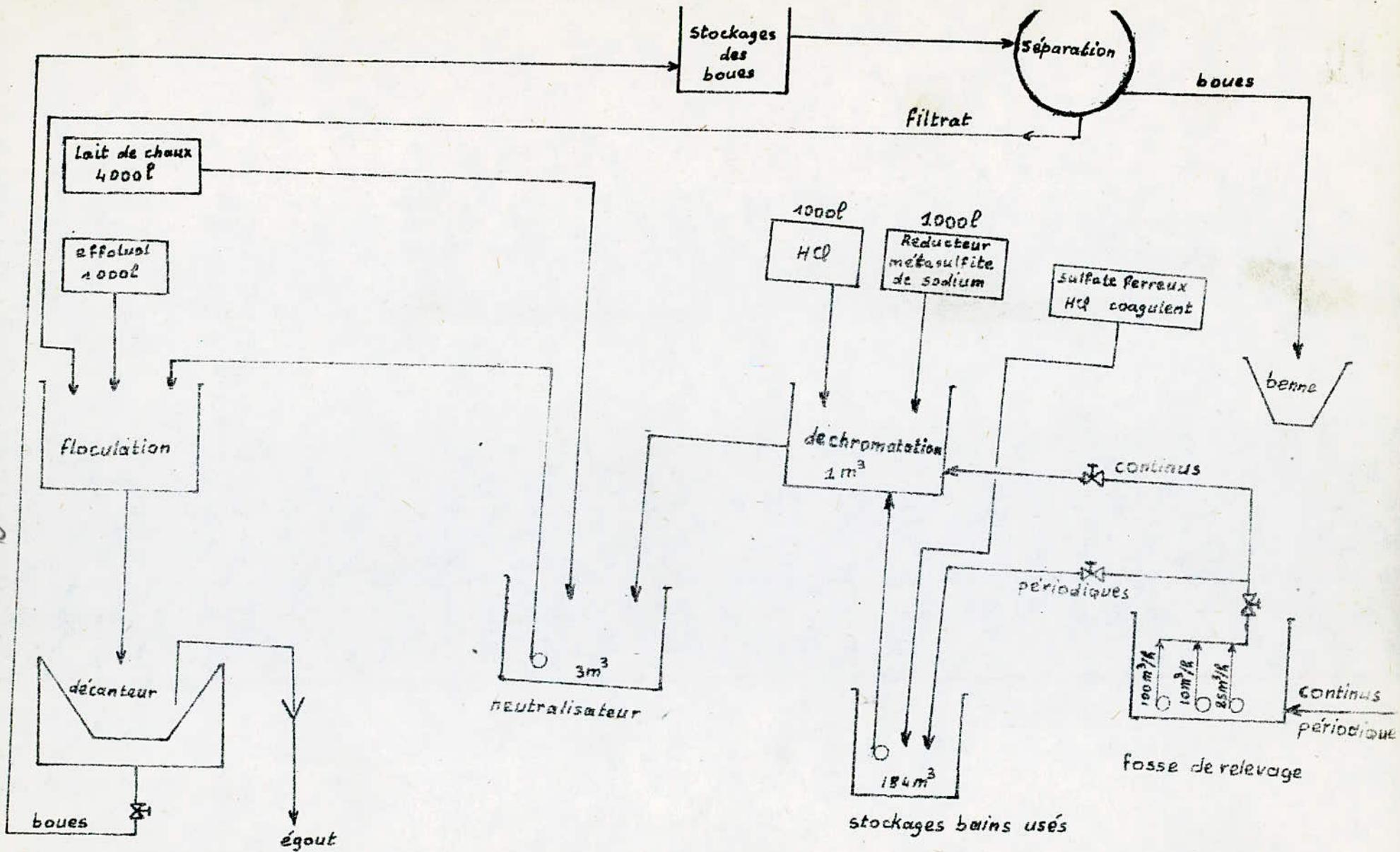


Fig.1.1. SCHEMA DU PRINCIPE STATION EAUX RESIDUAIRES EMBOUTISSAGE

II. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE :

II.1. Les argiles :

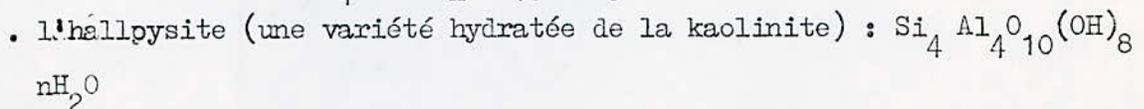
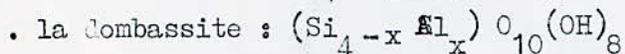
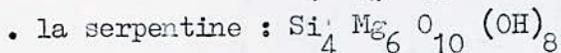
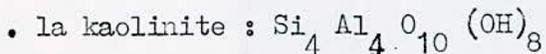
Les argiles présentent comme denombreuses substances (charbon de bois, noir animal, résines, gels colloïdaux,...) des propriétés de sorption. C'est ainsi que dans différents domaines industriels, les sorbants d'origine végétale, animale, synthétique, de prix de revient élevé sont délaissés au profit des sorbants d'origine minérale qui sont moins coûteux, généralement plus efficaces et de technologie plus simple.

Les argiles sont des roches formées de mélanges de minéraux auxquels s'ajoutent des minéraux allogènes (quartz, feldspath, micas, minéraux lourds : oxydes de tungstène, sulfate de Barum...).

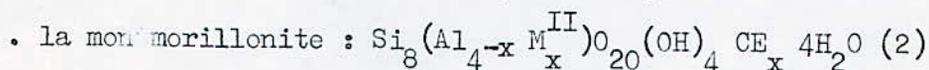
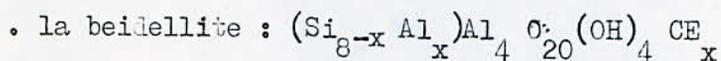
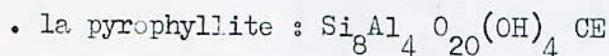
Du point de vue chimique, les argiles sont des silicates d'aluminium contenant en outre des cations alcalins, alcalino-terreux et du fer...

Les critères de classification des minéraux argileux se basent essentiellement sur des notions structurales. On distingue ainsi :

-- la famille des minéraux de 7 Å ou famille de la kaolinite :



-- la famille de minéraux à 10 Å :



CE : cation échangeable

II.2. Les argiles montmorillonitiques : bentonite

II.2.1. Introduction :

La bentonite est l'une des dénominations techniques de la montmorillonite qui est son principal constituant minéralogique. KNIGHT fut le premier à utiliser ce terme qui dérive du nom Fort Benton pour désigner cette variété d'argile découverte en 1888 dans le Wyoming (U.S.A.).

L'Algérie possède deux importants gisements : un à Hamman Boughrara à Maghnia et un autre à Mzila à Mostaganem.

II.2.2. Origine et formation :

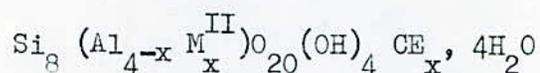
Les conditions de formation de la montmorillonite sont très difficiles à préciser. En effet, les identifications effectués par rayons X ne permettent pas toujours de distinguer les montmorillonite des minéraux voisins, famille de beidellites, illites.

La montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en base de pH légèrement ou nettement alcalin. Certains cendres volcaniques donnent par alteration des montmorillonites, c'est le cas du gisement de Fort Benton (3).

Le gisement de Maghnia résulte de l'altération des rhyolites (4). L'altération hypothermale liée aux gaz résiduels de processus magmatiques peut conduire à la formation de la montmorillonite (5).

II.2.3. Formule générale (2)

La montmorillonite appartient au groupe de minéraux à 10 Å. Celui-ci est caractérisé par un feuillet qui comporte une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. CAILLÈRE et HENIN proposent la formule :



M^{II} : Mg, Fe^{II}

CE : cations échangeables

II.2.4. Composition :

Les bentonites contiennent au moins 75% de montmorillonite. Cependant, autres argiles minérales à savoir l'illite et la kaolinite peuvent également y être présentés. Quoique certaines bentonites soient relativement pures, le contenu en minéraux non argileux est rarement inférieur à 10%. La composition en montmorillonite varie d'une bentonite à une autre. Les différentes analyses de bentonite de diverses origines donnent les compositions considérées par le tableau suivant (3).

Composés	Echantillons : composition en %				
	Wyoming U.S.A	Maharitra Madagascar	Ponza Italie	Mzila Algérie	Maghnia Algérie
Si_2O_2	50,0	50,06	67,42	62,40	51,52
Al_2O_3	20,27	25,10	15,83	19,50	19,03
Fe_2O_3	2,92	0,5	0,88	1,40	1,98
Fe O	0,19	-	-	-	-
Ca O	0,23	4,9	1,29	4,12	3,09
MgO	3,18	7,2	2,64	0,9	0,16
K_2O	0,28	-	-	-	0,36
Na_2O	1,32	-	1,69	-	1,17
TiO_2	0,12	-	-	0,06	-
$\text{H}_2\text{O}(40^\circ\text{C})$	6,85	-	-	-	14,55
$\text{H}_2\text{O}(900^\circ\text{C})$	7,63	11,7	10,83	8,78	8,21
Total	100,48	99,46	99,98	94,96	100,06

Tableau 2.1: Composition de la bentonite (3)

II. 2.5. Structure.

Les cristaux de montmorillonite sont des particules extrêmement petites et ne donnent pas de diffraction aux rayons X lorsqu'ils sont pris individuellement. De nombreux chercheurs ont fait des suppositions pour expliquer la structure de la montmorillonite. Selon HOFMAN, ENDEL et HENDRICKS une unité structurale est constituée de feuillets dont l'arrangement fondamental est le suivant : une couche centrale d'octaédres d'aluminium est disposée entre deux couches de tétraédres vers la couche d'octaédre et les couches d'octaédres dans lesquelles se trouvent des groupes hydroxyles (OH). Il existe des atomes d'oxygène qui sont communs aux couches de tétraédres et d'octaédres. Ces ^{atomes} occupent une partie des places hydroxyles. Ces couches ou feuillets sont continus dans la direction a et b et superposés dans la direction c. Il existe des couches composées uniquement d'atomes d'oxygène, ce qui explique la présence dans un plan de liaisons fortes, et dans l'autre, de liaisons faibles.

Cette particularité importante de la structure de la montmorillonite explique la possibilité pour certaines molécules (eau, molécules organiques polaires) de pénétrer entre les couches et de les écarter. Il faut également noter que les dimensions du réseau de la montmorillonite, dans la direction c, ne sont pas fixées et peuvent ainsi varier de 9,6 Å à l'absence des molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète de ces derniers dans d'autres cas (environ 20 Å).

Conformément à toutes ces hypothèses, ces auteurs proposent divers schémas pour la structure de la bentonite, (figure 2.1, Figure 2.3. et figure 2.4). EDELMAN et FAVEJEE ont quant à eux proposé un autre schéma structural où les tétraédres de silicium dans les deux couches sont dirigés dans des directions opposées. Dans certains tétraédres de silicium nous avons des groupes OH à la place des atomes d'oxygène.

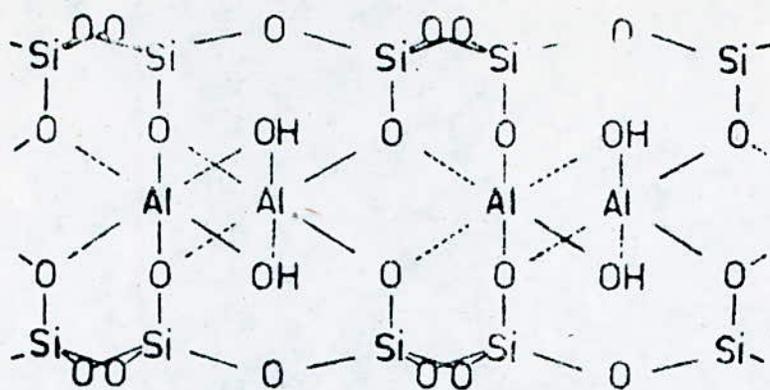


fig.2.1.

Schéma structural de la montmorillonite, d'après Hofmann et Hendricks.

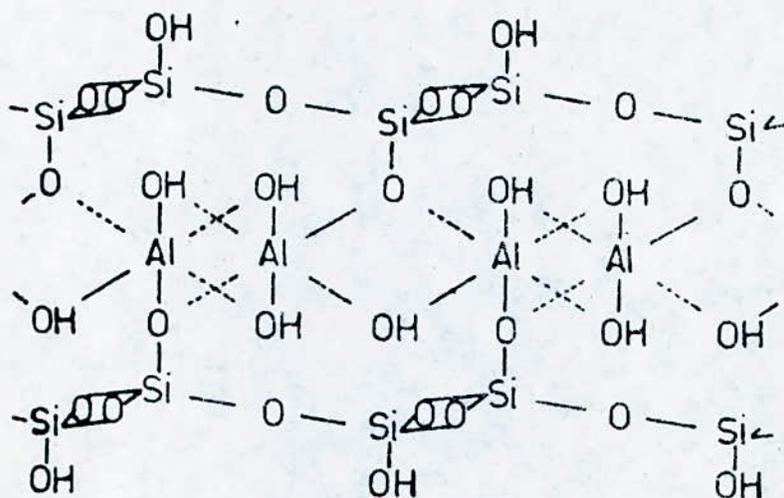


fig.2.2 Schéma d'Edelman et Favejée.

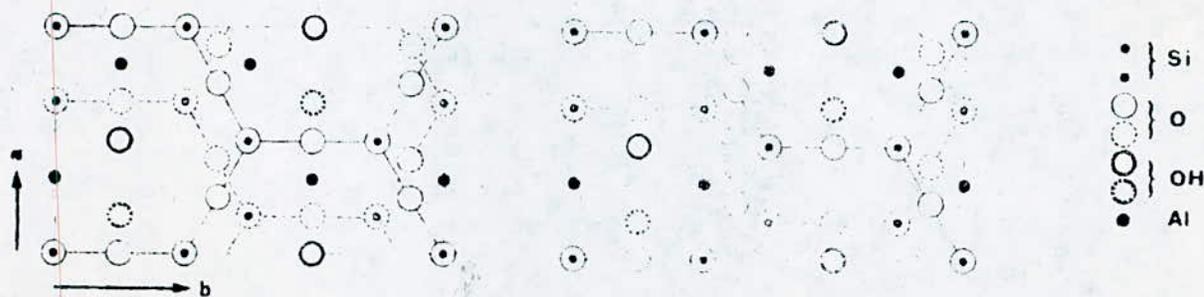
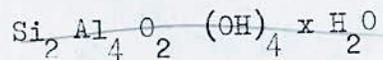


fig.2.3. Projection sur le plan a, b des atomes de la maille : groupe de symétrie C 2 (à gauche) et C 2/m (à droite).

En réalité, la montmorillonite possède toujours des substitutions dans son réseau. La figure 2.2. représente la structure de la montmorillonite sans aucune substitution dans le réseau. Ce type de structure correspond à la forme .



Le magnésium, le zinc, le nickel, le fer et le lithium peuvent se substituer à l'aluminium dans les octaédres (2,3,4).

II.2.6. Les propriétés physico-chimiques.

La bentonite est un minéral onctueux qui se présente généralement en masses compactes et dont la couleur varie du blanc gris au blanc verdâtre, allant parfois jusqu'au rose plus ou moins clair ou légèrement teinté de jaune. Les bentonites de sodium fondent vers 100°C. La densité varie de 2 à 3. Les indices de refraction de la bentonite sont variables selon la teneur en eau (n = 1,530 à 1,600). Son éclat est mat. Cette argile est douée d'un pouvoir de gonflement considérable de 5 à 30 fois par rapport à son volume initial dans l'eau. Les propriétés colloïdales expliquent son application dans l'industrie pétrochimique pour faire l'émulsion d'asphalte. La bentonite possède une affinité adsorptionnelle au liquide polaire. Suivant les différentes affinités on distingue (figure 2.5):

- l'eau liée chimiquement sous forme d'ions hydroxyles
- l'eau d'adsorption concernant en principe seulement la couche monomoléculaire.
- l'eau de la capillarité adsorbé par suite d'une condensation capillaire.

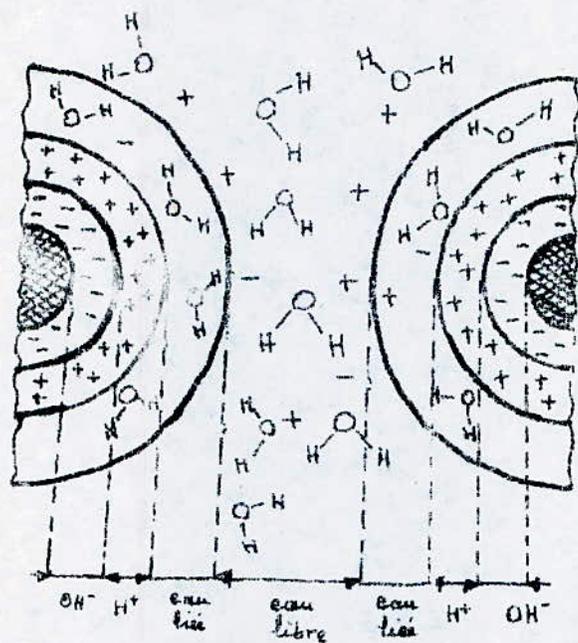


fig. 3.5: Représentation schématique de la micelle assimilée à un macro-anion solvaté

- l'eau libre

La bentonite présente trois effets endothermiques :

- le premier, très intense de 100 à 200°C correspond au départ de l'eau d'hydratation et de l'eau zéolithique
- le deuxième moins intense 200 et 700°C c'est le rapport avec le départ de l'eau de constitution
- enfin le troisième, entre 800 et 900°C correspond à la destruction du réseau cristallin (2, 3, 4).

II.2.7. Les cations échangeables :

La bentonite présente des propriétés d'échange. Elle peut fixer tous les cations. Mais, il existe un certain ordre d'affinité lié à la fois à la taille et à la charge des ions.

La bentonite est un échangeur caractérisé par deux grandeurs essentielles :

- la capacité d'échange totale : c'est la quantité maximale de cations que peut fixer l'échangeur. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g de produit.
- la teneur en cations échangeables : c'est la quantité totale des cations effectivement retenus. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g de produit.

Il existe de bentonites naturelles calcique et sturée de sodium. Généralement le calcium et le sodium demeurent les cations prépondérants échangeables (cas des bentonites de Mostaganem). Par activation, on peut les remplacer par l'hydrogène et fabriquer une bentonite - H^+ (2).

II.2.8. La bentonite en milieu aqueux :

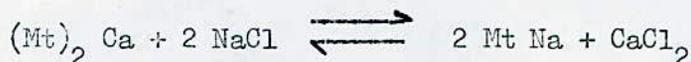
La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont fonction des caractéristiques suivantes :

- hydratation : elle permet les réactions entre les ions situés dans les intervalles de feuillets et les ions présents dans le milieu dispersif. La nature des cations compensateurs détermine le processus de gonflement. Dans une humidité relative de 80%, il se forme un hydrate à deux couches aussi bien dans le cas de bentonite saturée de sodium (bentonite $-Na^+$) que dans la bentonite calcique (bentonite $-Ca^{++}$).
- ionisation : de nombreux auteurs comparent le feuillet de montmorillonite au cristal d'un sel ionisé dont la dissolution dans l'eau provoque la séparation en un certain nombre de cations, d'anions et leur hydratation. Le cation est ici constitué par le cation échangeable fixé à l'argile. L'anion est constitué par le radical silico-alumineux, et reste solide. Ces micelles sont assimilées à des micro-anions solvatés.
- granulométrie : parmi les ions échangeables provenant des substitutions on peut distinguer les cations interfeuillets des cations qui sont à la surface des particules. Le diamètre de ces particules est de l'ordre de 300 Å et leur épaisseur ne dépasse pas 100 Å. La granulométrie a une grande influence sur les résultats d'étude d'une suspension de Montmorillonite.
- adsorption : la fixation d'ions peut être due aux déficiences électriques provoquées par les substitutions ou les cassures des feuillets mais aussi au phénomène d'adsorption moléculaire. La fixation d'eau inter-feuillet provoque un gonflement d'environ deux fois son volume au maximum. O_2 la montmorillonite peut fixer 15 fois son volume d'eau.

- échanges chimiques : lorsqu'on fait agir une solution de NaCl sur une montmorillonite calcique, on constate que la solution s'enrichit en calcium.

En réalisant un grand nombre de lavages de la montmorillonite par des solutions de NaCl, on arrive à déplacer tout le calcium de la montmorillonite et à le remplacer par du sodium.

On représente cet échange en écrivant la réaction :



L'équilibre est ainsi défini par la loi de GULDBERG et WAAGE en écrivant :

$$K = \frac{(MtNa)^2 (Ca^{++})}{(Mt)_2 Ca (Na^+)^2}$$

La montmorillonite est susceptible aussi de remplacer les cations minéraux échangeables par des cations organiques et ce, pour former des cations organo-argileux. Les travaux de GIESEKING sont très représentatifs à cet égard puisque les cations de la pipéridine, pyridine, aniline, brucine ont été fixés en position échangeables sur les argiles (2).

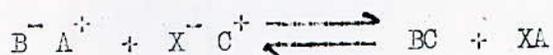
II.2.9. Applications :

L'intérêt porté à la montmorillonite s'explique par les propriétés suivantes :

- une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau, lui permettant de fixer dix à quinze fois son volume d'eau.

-- une capacité de fixation de cations comparables à celle de tous les échangeurs d'ions naturels.

On symbolise la réaction d'échange par l'équation :



où A^+ et C^+ deux cations,

X un anion, B un échangeur.

Le tableau suivant 2.2 indique les capacités approximatives de fixation de cations de quelques échangeurs d'ions minéraux ou synthétiques (2).

Tableau 2.2.

Capacité d'échange de cations en meq/100g de produit	
Permutite synthétique	400 - 500
Permutite potassique	250
Micas macrocristallins	0
Micas en particules très fines	6 - 10
Argiles micacées : illite	10-35
Vermiculite	120-180
Mixtes : Mica-Montmorillonite	20-50
Montmorillonite	65-120
Kaolin	0-5
Talc, Pyrophyllite	0

On peut citer quelques domaines dans lesquels les bentonites sont couramment employées :

- chromatographie, papeterie, sucrerie
- Terres adsorbantes et décolorantes
- ~~œ~~nologie
traitement des vins, vinaigre et bières
- Fabrication des boues de forage
- Fonderie
mélange avec les sables
- Travaux publics
aménagement des barrages, routes, canaux
- Peintures et vernis
émulsionnants.

II.2.10. Les bentonites algériennes :

En Algérie on trouve deux gisements importants :

- l'un à MAGENIA
- l'autre à M'ZILA à MOSTAGANEM

Le gisement de M'ZILA à MOSTAGANEM est formé de 14 couches superposées sur une profondeur d'environ 25m. Toutes ces couches sont étiquetées car à chacune d'elles correspond un type d'argile montmorillonitique. On peut s'intéresser par exemple à la couche 4. lieu de prélèvement de l'échantillon 4 symbolisé par B₄(4).

II.2.10.1. Propriétés physico-chimiques de l'échantillon "B₄" :

Dans sa forme brute, la B₄ est un minéral onctueux, se présentant en masse compacte, de couleur grise teintée de vert. Le tableau 2.3. illustre ses propriétés physico-chimiques.

Le pH 8,89 montre sa forte basicité qui serait due aux sels solubles basiques notamment des carbonates, bicarbonates ou silicates de di-ou polyvalentes.

II.2.10.2. Composition chimique de l'échantillon "B₄" :

La composition chimique de la B₄ a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates. Elle consiste à déceler les éléments chimiques suivants : Si , Ca , Mg , Al , Ti , Na , K.

Les résultats obtenus sont consignés au tableau 2.4.

La valeur du rapport $\frac{Si\ O}{Al\ O_3}$, 5,3 explique la forte teneur en silice libre.

Certains auteurs présentent le rapport $\frac{Si\ O}{Al\ O_3}$ comme étant caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5.

II.2.10.3. Composition structurale.

Elle a été déterminée par la méthode de diffraction X, (tableau 2.5) ci-dessous.

Minéraux argileux		Minéraux non argileux		
Montmorillonite	Illite	Quartz %	Dolomite %	Calcite
72,75	2,25	15	-	10

Tableau 2.5 : Composition structurale de la B₄

Il a été démontré que les cations prépondérants échangeables de la B₄ sont le Ca⁺⁺ et Na⁺.

Il est à signaler que Mr BENDJAMA (4) a travaillé sur la décoloration des huiles à l'aide de la B₄. Il avait fait subir à la B₄ une activation thermique et chimique. Les résultats obtenus sont remarquables.

Quant à Mme MOHELBI (2), elle a étudié la fixation des cations C₄²⁺ et Z_H²⁺ par l'échantillon " B₃ " du même gisement de M'ZILIA. Les résultats issus de ses travaux sont aussi représentatifs.

Critères	B ₄
Couleur (après séchage)	grise
Granulométrie	0,13 à 38,20 mm
Surface spécifique	56,3 $\frac{m^2}{g}$
Indice d'absorption	91 mg/g
PE	8,89
Poids spécifique	2,72 $\frac{g}{cm^3}$
Teneur en sable	7 %

Tableau 2.3.: Propriétés physico-chimiques de la B₄.

Elements	% d'éléments
SiO_2	55,83
Al_2O_3	12,22
Fe_2O_3	3,44
Ca O	4,97
Mg O	2,45
TiO_2	0,48
Na_2O	1,76
K_2O	1,76
P.A.F.	6,89

Tableau 2.5. Composition chimique de la B.₄

III.3. LE CHROME :

III.3.1. INTRODUCTION :

Le chrome, introuvable à l'état natif, fut inconnu dans l'antiquité et le reste jusqu'à la fin du XVIII^e siècle. C'est en 1797, qu'il fut découvert dans le minerai de crancoïte ou plomb rouge par le français VAUQUELIN (6).

Le terme chrome dérive du mot grec "chroma" qui signifie couleur.

Le chrome est un élément qui peut être abondant ^{dans} certaines météorites, dans les roches ultrabasiques (dunites) et les gabros sous forme de chromite $FeCr_2O_4$ ou de picotite $(Mg, Fe)(Al, Fe, Cr)_2O_4$. Il est également fréquent comme oligo-élément ou comme élément principal dans certains silicates des roches acides.

Cependant, parmi tous ces minerais, l'unique minerai exploité pour le chrome est la chromite (7).

III.3.2. LA CHROMITE :

De formule $(Fe, Mg)Cr_2O_4$, la chromite a une composition qui varie de façon continue depuis le pôle ferreux jusqu'au pôle magnésien, tandis que le Cr peut être remplacé partiellement par Al (jusqu'à 23% de Al_2O_3) ou par Fe^{3+} (25% de Fe_2O_3) (7).

D'après Brun et Patterson, cités par (15), la chromite appartient à l'espèce minéralogique des spinelles et forme des octaèdres bruns de densité 4,5 et de dureté de l'ordre de 5,5 sur l'échelle de Mohr. Elle fond à des températures variables, échelonnées entre 1545 et 1850°C.

La chromite pure ou chromite de fer, FeCr_2O_4 renferme 46,46% de chrome et 67,90% d'oxyde de Cr_2O_3 (6).

Les productions et réserves mondiales de chromite (chiffres en 10^6 tonnes) de 1970 à 1972 sont représentées au tableau 2.6. 85% de ces productions sont assurées par U.R.S.S., Turquie, Zimbabwe, Afrique du Sud, Philippines (8).

Pays producteurs	1970	1971	1972	reserves estimées
U.R.S.S.	2,2	2,0	2,6	50
Afrique du Sud	1,57	1,7	1,7	2000
Turquie	0,5	0,53	0,65	10
Zimbabwe	0,4	0,4	0,4	600
Philippines	0,55	0,56	0,4	7,5
Autres pays (Madagascar, Inde)	0,7	0,9	1	24
Totaux	5,92	6,09	6,75	2700

Tableau 2.6. Productions et réserves mondiales de chromite.

III.3.3. La technologie de production :

En pratique, le fer chromé constitue l'unique matière pour l'extraction du métal. C'est lui qui, mélangé au minerai de fer, permet d'obtenir, au haut fourneau, des fontes chromées et des ferrochromes.

Dans l'industrie, le traitement comprend principalement deux phases dont l'une correspond à la transformation du minerai en oxyde vert et l'autre à la réduction de l'oxyde en métal (6).

III.3.4. Utilisations :

La plus grande partie de la production du chrome est employée pour les alliages (surtout aciers inoxydables) utilisés dans de très nombreux secteurs industriels : constructions métalliques, industries automobiles et navales, chemins de fer, etc. Il est employé pour chromer les métaux, pour la fabrication des pigments pour peintures (jaune et orange), pour le tannage des peaux, pour les instruments chirurgicaux, etc. La chromite est employée comme réfractaire pour des revêtements de fours et de moules en fonderie. (7).

Dans les industries, la plupart des dérivés du chrome utilisés ont pour origine le bichromate de sodium lui-même formé à partir de chromate de sodium. Le tableau 2.7. donne quelques utilisations des dérivés du chrome à partir des bichromates. (8)

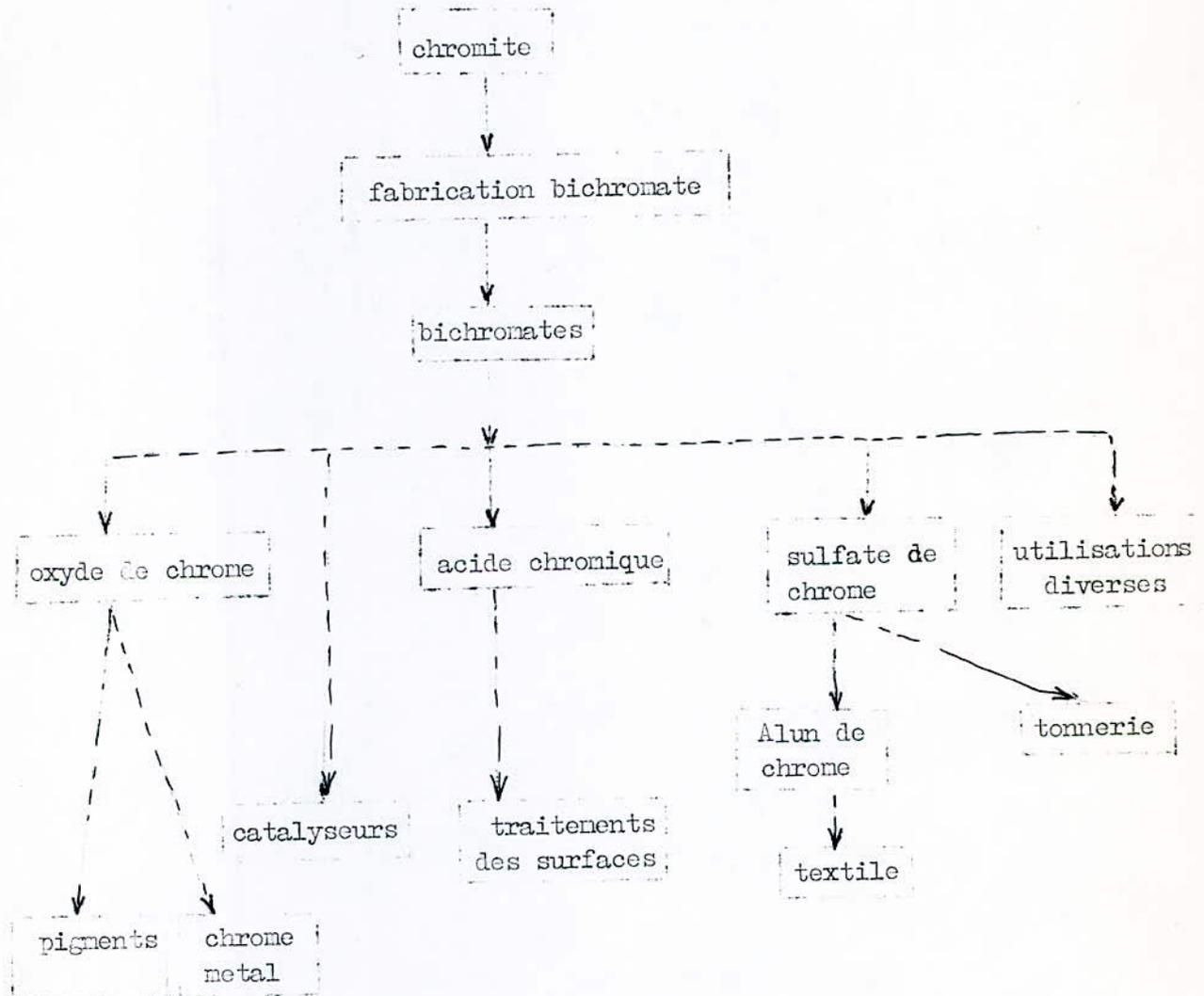
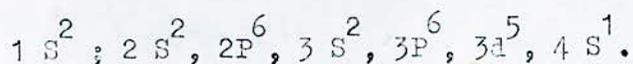


Tableau 2.8. : Utilisations des dérivés du chrome à partir des bichromates.

II.3.5. Les propriétés physico-chimiques du chrome : Cr

Le chrome, est un métal blanc grisâtre, dur, susceptible de polissage. Dans sa structure, le système cristallin est reconnu cubique par la spectrographie aux rayons X. La maille élémentaire est un cube à corps centré, d'arête 2,87 Å et le rayon atomique 1,25 Å. La densité du chrome est toujours voisine de 7,19 à 20°C. Pour des raies jaunes 5890 Å, l'indice de refraction du chrome est 2,97, son indice d'absorption 4,85, son pouvoir reflecteur 69,7%. La structure électronique et niveau énergétique de l'atome normal :



Le chrome est paramagnétique et sa susceptibilité est égale à $3,7 \cdot 10^{-6} \sqrt{6}$.

Le chrome forme deux séries de sels stables : les sels dérivés de l'oxyde de chrome, CrO_3 , et les sels de l'acide chromique (et dichromique). Dans les solutions des sels de l'oxyde chromique, le chrome se trouve à l'état de cations trivalent Cr^{3+} . L'action des oxydants conduit à la transformation du chrome trivalent en chrome hexavalent, en donnant des anions chromiques (ions chromates) CrO_4^{2-} ou dichromiques (ions dichromates) $Cr_2O_7^{2-}$. Les solutions des sels de chrome trivalent sont vertes ou violettes ; celles des chromates, jaunes et celles des dichromates oranges (9).

L'anhydre chromeux, CrO_3 est un oxyde acide auquel correspond l'acide chromiques H_2CrO_4 et l'acide dichromique $H_2Cr_2O_7$.

II.3.6. Les effets du chrome sur l'environnement (6) :

Le chrome lui même n'est pas toxique, par contre ses dérivés, les sels de chromes trivalent et surtout l'acide chromique et ses sels, sont des poisons pour les êtres vivants.

II.3.6.1. Effets sur l'homme et les animaux :

Il y a longtemps, on sait que les cations Cr^{3+} sont toxiques. Les travaux de Gray et Sterling par lesquels ils ont utilisé l'isotope 51 du chrome qui est un radiocactif, ont mis en lumière la fixation de cet élément par les différents organes. L'ion Cr^{3+} est alors lié à l'hémoglobine ; il se combine avec les protéines du plasma, ce qui provoque la leucémie.

L'acide chromique et ses sels, solubles dans le suc gastrique, sont toxiques pour l'homme et les animaux. Pour l'homme, la dose mortelle la plus faible de bichromate de potassium est 0,25mg à 0,3mg ; 0,05mg provoque déjà de troubles gastriques et de l'entérite. Les chromates sont des poisons méthémoglobinisants. On observe des accidents respiratoires et hémorragiques chez l'homme et les animaux ; les reins sont altérés et le taux d'urée sanguine augmente, des lésions hépatiques provoquent l'ictère.

L'intoxication chromique a été observée chez les ouvriers travaillant dans des fabriques de chromates et de bichromates ou dans les usines de chromages électrolytique et également chez des malades soumis au traitement de Guntsh qui combattait la syphilis par de petites doses journalières de bichromates de potassium. Dans ce dernier cas, les troubles commencent à partir de 0,03mg/jour. Dans le chromisme chronique, la diminution du nombre des hématies peut atteindre 40% ; en quatre mois le nombre de leucocytes peut passer de 6000 à 17500. Il en résulte une profonde anémie.

Dans l'organisme, le chrome hexavalent est réduit par une réaction enzymatique avant d'être fixé sous forme de chrome trivalent par l'hémoglobine.

Le développement de chromage électrolytique a augmenté le nombre de cas de cette maladie professionnelle. Les yeux y sont corrodés en même temps que la muqueuse nasale. De plus on a décrit de cas très nombreux de catarrhes chroniques, de laryngites chroniques, de branchites chroniques, de tuberculoses pulmonaires chez les ouvriers qui manipulent l'acide chromique ou sels.

Pour prévenir les lésions, on a préconisé le port de tabliers et de gants en caoutchouc. Le B.A.L. c'est à dire le dimercapto-2-3 propanol est un excellent antidote pour combattre les intoxications aiguës par les dérivés du chrome.

II.3.6.2. Effets sur la faune et flore aquatique :

Les sels chromiques sont toxiques pour les algues du genre Scenedesmus à partir de 4mg/l. Les chromates ont un effet plus intense qui se manifeste pour une concentration d'environ 0,7mg/l.

Le chrome trivalent est toxique pour les carpes à partir d'une concentration de 180 à 200mg/l. Des concentrations en chromates supérieures à 50mg/l sont toxiques pour les poissons. Les sels chromiques, à des concentrations supérieures à 42mg/l sont toxiques pour les crustacés du genre Daphnia. Pour Daphnia magna (petit crustacé consommé par le poisson) la concentration toxique est limitée est de 0,32mg/l en chromate de sodium et de 0,7mg/l en bibchromate de potassium.

II.3.6.3. Effets sur les végétaux :

Les sels de chrome trivalent favorisent la croissance des végétaux. La dose toxique pour les plantes dépend du pH du sol. La toxicité de ces sels se traduit par la destruction progressive de l'appareil chlorophyllien, l'inhibition du développement des racines et des parties aériennes. Une dose à partir de 100mg de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ affecte la croissance de l'avoine, du seigle et du blé. Une concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ supérieure à 1mg/l est toxique pour les cultures de maïs tandis qu'une concentration inférieure à 100mg/l affecte l'orge et le petit pois. Une concentration de 0,1mg/l de chromate de sodium altère considérablement le blé, le seigle, l'orge et le petit pois.

II.3.6.4. Effets sur les organismes inférieurs :

Les ions Cr^{3+} ont des propriétés bactericides. Des expériences ont été effectuées sur quelques diastases. Il en ressort que jusqu'à certaines concentrations limites, on note au contraire un rôle favorable d'activation; c'est le cas pour le système déhydrogénase-cytochrome succinique, pour la phosphoglucamutase.

Les chromates jouissent également de propriétés bactéricides. Ils inhibent des organismes nitrifiants. Ils paralysent l'action de l'uréase, de l'enzyme de foie qui catalyse l'oxydation de la cysteine et de l'acide thioglycolique

Le fonctionnement des stations d'épuration des eaux usées peut être perturbé par la présence des sels chromiques. Ceux-ci sont capables de modifier négativement les processus d'épuration biologique en ralentissant, voire supprimant l'activité des enzymes secrétées par les bactéries pour la biodégra-

dation des matières organiques, ce qui prive les bactéries d'éléments nutritifs indispensables à leur croissance et entraîne par là la suppression de leur pouvoir épurateur.

Les processus de fermentation anaérobie sont aussi inhibés par la présence du chrome, ce qui pose des problèmes pour la digestion ou la stabilisation des matières organiques lors des traitements des boues résiduaires.

Ainsi, des doses quotidiennes de 10mg/l de chromates altèrent la décomposition anaérobie de l'acide acétique en ralentissant l'activité de fermentation des bactéries méthanifères et des doses intermittentes de 50 à 200mg/l des sels chromiques ralentissent considérablement et peuvent même supprimer pour une certaine durée, cette activité.

II.4. TOXICITE DES EAUX RESIDUAIRES :

La notion de toxicité est très générale, elle dépend du sujet considéré (microorganisme, poisson, homme, âge de l'individu, etc), elle peut être aiguë ou à terme, directe ou indirecte (à travers la chaîne alimentaire). On appelle toxique tout produit susceptible de déclencher une modification délétère sur l'organisme ou la cellule (10).

Plusieurs substances, éléments ou composés, considérés comme toxiques, peuvent se trouver dans les eaux polluées à la suite de déversement d'eaux résiduaires industrielles. L'un des problèmes les plus difficiles est celui de la concentration maximale de ces divers toxiques, pouvant être admises dans les eaux.

Cependant, dans le cadre 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 ces toxiques. C'est par ce moyen seulement que l'on peut s'assurer qu'il y a une amélioration progressive, ou tout au moins l'absence de toute nouvelle aggravation de l'état de nos cours d'eau.

On peut déterminer jusqu'à un certain point, par des essais et par l'expérience pratique, les concentrations des toxiques exerçant une action néfaste pour certains organismes végétaux ou animaux dans l'émissaire. Le tableau 2.9. indique par exemple, les concentrations de toxiques qui détruisent la faune piscicole d'un cours d'eau.

Le tableau 2.10., montre l'extrême variété des effets nocifs de substances qu'on rencontre dans les eaux résiduaires, vis-à-vis des différents organismes aquatiques. On y voit dans chaque cas l'action toxique des diverses

substances pour les poissons, les daphnies et la bactérie Escherichia Coli, comparée à celle du cyanure de potassium fixé à 1. On constate que la toxicité de certains ions, pour une espèce d'organisme, peut être 1000 fois plus élevée que pour une autre espèce (11).

Toxiques	Concentration en mg/l
Mercure	0,29
Cuivre	3,3
Zinc	8,4
Fer (II)	14
Cadmium	17
Nickel	128
Potassium	100
Cobalt	125
Manganèse	300
Magnésium	1500
Calcium	2400
Sodium	24,170
Cyanogène	0,1
Acide chromique	1,0
Hypochlorite	0,15
Chlore libre	0,1
Chlore de chaux	0,5
Ammoniac	1,0

tableau 2.9. : concentrations toxiques détruisant la faune piscicole d'un cours d'eau. (11)

Toxiques	Exprimé en	Poissons	Daphnies	Eschérichia coli
KCN	CN ⁻	1,0	1,0	1,0
KCNO	CN ⁻	0,0013	0,14	1,6
K ₃ Cu(CN) ₄	CN ⁻	0,1	0,25	0,2
K ₂ Ni(CN) ₄	CN ⁻	0,3	0,37	0,8
K ₂ Zn(CN) ₄	CN ⁻	0,003	0,7	0,1
K ₂ Cd(CN) ₄	CN ⁻	0,15	10,0	2,0
Cu SO ₄	Cu ²⁺	0,7	125,0	2,0
Zn SO ₄	Zn ²⁺	0,007	0,42	2,5
Ni SO ₄	Ni ²⁺	0,002	0,91	2,5
Cd SO ₄	Cd ²⁺	0,004	10,0	1,0
KCr(SO ₄) ₂	Cr ³⁺	0,001	0,125	5,0
K ₂ CrO ₄	Cr ⁶⁺	0,0003	2,0	2

tableau 2.10. Rapport de toxicité des divers toxiques ioniques d'eaux résiduelles, rapportées à K CN = 1. (11)

Le tableau 2.11. indique les concentrations maximales des toxiques dans les émissaires et égouts.

Substance polluante	Valeur limite pour rejet	
	en émissaire	en réseau d'égouts
Matières décantables	0,3ml après 2h	-
pH	6,5 - 8,5	6,5 - 9,0
Aluminium	10mg/l	
Baryum	10mg/l	
Plomb	1,0mg/l	1,0mg/l
Cadmium	1,0mg/l	1,0mg/l
Chrome (III)	2,0mg/l	2,0mg/l
Chrome (VI)	0,1mg/l	0,1mg/l
Fer	1,0mg/l	
Cuivre	1,0mg/l	1,0mg/l
Zinc	2,0mg/l	2,0mg/l
Nickel	2,0mg/l	2,0mg/l

Tableau 2.11. : Directives suisses concernant la qualité des eaux résiduaires à rejeter. (11)

II.5. LES POSSIBILITES ACTUELLES DELIMITATION DU CHROME EN SOLUTION :

L'eau est utilisée en grandes quantités pour entraîner toutes les souillures et tous les déchets tant domestiques qu'industriels résultant de l'activité humaine. Etant donné qu'elle prend un aspect désagréables, qu'elle dégage de mauvaises odeurs souvent et qu'elle véhicule des métaux lourds toxiques, il faut s'en débarrasser. C'est le problème de l'épuration des eaux résiduaires.

Dans les eaux résiduaires, le chrome est l'un des métaux lourds les plus dangereux. On peut le trouver soit dans l'état réduit (III), soit dans l'état d'oxydation (VI). Généralement c'est sous la dernière forme qu'on le trouve dans ces eaux. Il y a alors formation de l'acide chromique (H_2CrO_4) reconnu très toxique (11).

L'élimination du chrome de ces eaux résiduaires peut se faire suivant deux types de méthodes :

- la méthode chimique, utilisation des réactifs chimiques
- la méthode de surface : applications des échangeurs d'ions.

II.5.1. Les méthodes chimiques :

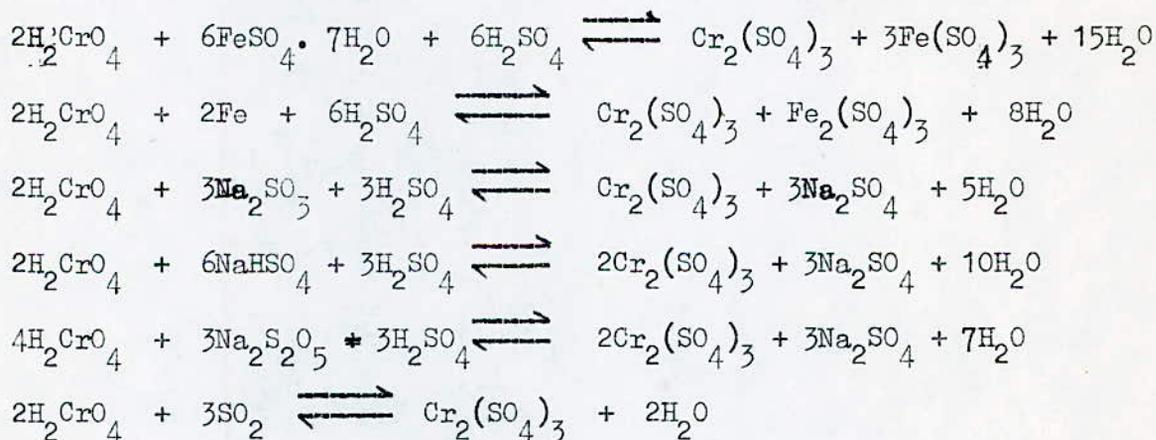
. On peut faire précipiter l'acide chromique à l'état de chromate de baryum en utilisant des composés de baryum. Comme composés de baryum, on utilise le carbonate de baryum ($BaCO_3$), hydroxyde baryum $Ba(OH)_2$ ou eau de baryte et la solution de chlorure de baryum. Les deux premiers de ces réactifs accomplissent en même temps une neutralisation qui, dans le cas des eaux résiduaires très faiblement acides, peut souvent suffire pour établir l'alcalinité nécessaire. Le chromate de baryum se dépose très rapidement.

• Le procédé de détoxication actuellement le plus employé, pour les eaux résiduaires contenant l'acide chromique, consiste à réduire l'acide chromique, en milieu acide, en chrome trivalent que l'on précipite à l'état d'hydroxyde lors de la neutralisation. Comme réducteur, on emploie l'acide sulfureux gazeux acheté sous forme de gaz liquéfié en bouteilles d'acier. La méthode la plus simple consiste à injecter le gaz dans l'eau résiduaire à l'aide d'une tête distributrice.

Comme autres reducteurs, on emploie le sulfite de sodium (Na_2SO_3), le bisulfite de sodium (NaHSO_3) ou le pyrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) en solution aqueuse, le sulfate ou le chlorure de fer((divalent).

Nous

Nous reproduisons ci-dessous les équations des réactions pour les processus de réduction les plus utilisés :



La fig. 2.6. donne les courbes de réduction du chrome hexavalent par SO_2 en fonction du pH et du temps.

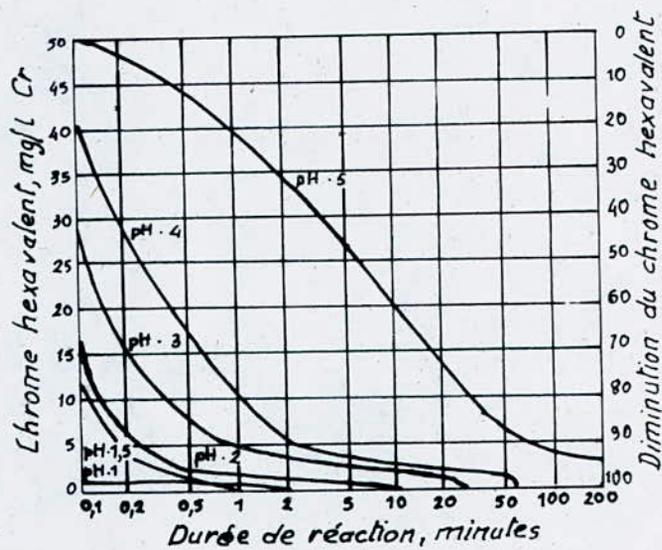


Fig. 2.6. Réduction du chrome hexavalent par SO_2 en fonction du pH et du temps (11)

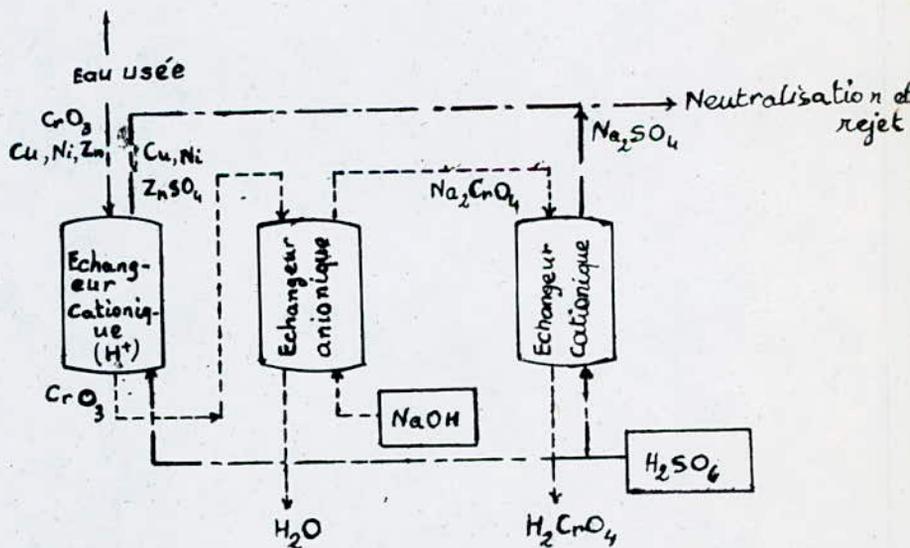
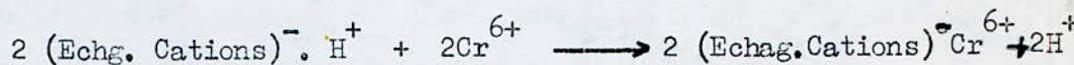


Fig. 2.7. Traitement des eaux chargées en chromates

II.5.2. La méthode de surface :

L'échange d'ions permet de récupérer l'acide chromique à partir d'eaux de rinçage diluées. Il est possible d'éliminer les cations polluants de solutions d'acide chromique, au moyen d'échangeurs de cations. Le schéma du principe d'un tel procédé est présenté à la fig.2.7.

La technique repose sur l'échange d'ions s'effectuant entre des ions en solution et ceux liés à certaines fonctions chimiques qui contiennent l'échangeur (résine). Cette technique est utilisée pour éliminer ou remplacer certains contenus dans l'eau tels que les ions Ca^{++} , Mg^{++} , Cr^{6+} , Zn^{++} , etc. D'une façon générale la réaction d'échange peut être représentée par l'équation :

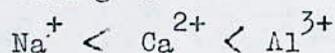


Pour traiter les eaux résiduaires on utilise très souvent des échangeurs cationiques fortement acides permettant d'éliminer tous les cations échangeables. Les échangeurs fortement ou faiblement basiques y sont aussi utilisés.

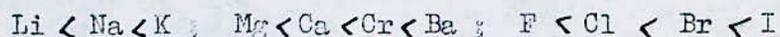
II.5.2.1. Sélectivité d'échange d'ions :

Dans les deux groupes d'échangeurs cationiques et d'échangeurs anioniques, il existe des échangeurs à action sélective, qui échangent préférentiellement certains ions, ou n'en échangent pas du tout (11). D'une façon générale, voici quelques règles empiriques pouvant servir de guide pour comprendre les types de sélectivité relative (15).

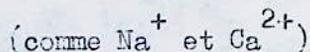
1.- A de concentrations aqueuses faibles et à des températures ordinaires, l'étendue d'échange ou le potentiel d'échange croît avec la valence de l'ion qui va être échangé :



2.- A des concentrations aqueuses faibles, à des températures ordinaires et à valence constante, le potentiel d'échange augmente avec le nombre atomique :



3.- A des concentrations fortes, les différences de potentiel d'échange d'ions de valence diverse diminuent et, dans certains cas, l'ion de valence plus basse a un potentiel d'échange plus haut :



4.- Les potentiels d'échange de divers ions peuvent être calculés d'une façon approximative d'après leur coefficient d'activité ; le potentiel est d'autant plus grand que le coefficient d'activité est plus élevé.

5.- Le potentiel d'échange de l'ion hydrogène ou de l'ion hydroxyle dépend de la force de l'acide ou de la base formés entre le groupement fonctionnel et l'ion hydrogène ou hydroxyle. Le potentiel est d'autant plus bas que l'acide ou la base est forte.

6.- Quand le degré d'entrecroisement ou la concentration d'ions fixés de n'importe quel échangeur d'ions est diminué, l'équilibre de l'échangeur ou le coefficient de sélectivité approchent de l'unité.

II.6. GENERALITES :

II.6.1. Prélèvement :

Le prélèvement d'un échantillon d'une eau usée est une opération délicate à laquelle le plus grand soin doit être apporté. Il conditionne les résultats analytiques et l'interprétation qui en sera donnée. Le matériel de prélèvement doit faire l'objet d'une attention particulière. L'emploi de flacons neufs en verre borosilicaté de préférence bouchés à l'éméri ou le cas échéant avec des bouchons en polyéthylène ou en téflon maintenus pendant 1 heure dans l'eau distillée puis séchés, est recommandé, surtout s'il s'agit de doser des éléments volatils comme le mercure, les sulfures, les cyanures

Les flacons destinés au prélèvement pour l'analyse des éléments minéraux seront traités pendant 24h à l'acide nitrique dilué au 1/10, égouttés puis rincés à l'eau distillée. Un deuxième lavage sera pratiqué avec de l'acide nitrique au 1/3, il sera suivi d'un rinçage à l'eau distillée jusqu'à cessation de toute acidité au papier tournesol. Pour les lavages il convient d'éviter les détergents capables d'introduire des phosphates. (12)

II.6.2. Examens préliminaires :

Pour la quantification de la pollution dans une eau usée, il est conseillé de procéder à l'analyse des paramètres suivants :

- la température
- le pH
- la conductivité
- la dureté
- les matières en suspension (MES)

- la demande chimique en oxygène (DCO)
- la demande biochimique en oxygène (DBO₅)
- les minéraux.

II.5.2.1. La température :

Pour un prélèvement donné, il est important de connaître la température de l'eau à traiter avec une bonne précision. En effet, elle joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz (oxygène). Donc elle joue aussi un rôle sur la conductivité électrique, la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels (12).

Les variations importantes de températures affectent tous les processus biologiques où la température optimale pour l'activité est comprise entre 25 et 30°C, (13).

La pollution thermique est une nuisance par réchauffement dont il faut distinguer les effets physiques, physico-chimiques et biologiques. L'élévation de température s'accompagne d'une modification de la densité qui décroît lorsque la température croît, d'une réduction de la viscosité, d'une augmentation de la tension de vapeur saturante à la surface (évaporation), d'une diminution de la solubilité des gaz (oxygène). (12)

II.5.2.2. Le pH :

Le pH d'une eau représente son acidité ou son alcalinité. Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés, il varie habituellement entre 7,2 et 7,6.

Les eaux très calcaires ont un pH élevé et celles provenant des terrains pauvres en calcaires ou silicieux ont un pH voisin de 7 et quelque fois un peu inférieur (environ 6).

Le pH des eaux résiduaires industrielles est très variable et dépend surtout des produits chimiques utilisés.

En fait, le pH est un éléments important pour définir le caractère agressif ou incrustant d'une eau.

Le pH joue un rôle primordial à la fois :

- dans les processus biologiques (détermination de la limite d'auto-épuration biologique)
- dans l'efficacité de certains traitements (coagulation, adoucissement, contrôle de la corrosion, chloration).

Un pH inférieur à 7 peut conduire à la corrosion du ciment ou des métaux des canalisations avec entraînement de plomb par exemple.

Un pH élevé peut conduire à des dépôts incrustants dans les circuits de distribution (12).

II.6.2.3. La conductivité :

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1cm^2 de surface et séparées l'une de l'autre de 1cm. Elle est l'inverse de la resistivité électrique et s'exprime en micro-siemens par centimetre ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

La mesure de la conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau et d'en suivre l'évolution (12).

II.6.2.4. Matières en suspension, MES :

Les matières en suspension représentent les particules solides dispersées dans la phase liquide. On peut les déterminer soit par filtration, soit par centrifugation. D'une façon générale, les matières grossières en suspension doivent être préalablement éliminées par passage sur un tamis (module REFNOIR 38). Il convient d'effectuer la détermination le plus rapidement possible après le prélèvement et de préférence sur la totalité de l'échantillon.

En fait, la teneur et la composition minérale et organique des matières en suspension dans les eaux sont très variables selon les cours d'eau ; elles sont fonction de la nature des terrains traversés, de la saison, de la pluviométrie, des travaux, des rejets, etc (12).

II.6.2.5. Demande chimique en oxygène, DCO :

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant dans l'eau et oxydables. La mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer-ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures). Ce test est utile pour l'appréciation du fonctionnement des stations de traitement, surtout dans le cas des rejets industriels à caractère toxique qui se prêtent mal aux mesures de DBO.

La valeur de la DCO exprimée en mg/l d'oxygène (12).

II.6.2.6. La demande biochimique en oxygène (DBO) :

La DBO_5 représente la quantité d'oxygène consommée, pendant 5 jours, pour l'oxydation partielle des matières organiques biodégradables sous l'action des microorganismes.

Lorsque l'eau contient des réducteurs énergiques, comme les sels ferreux, les sulfures ou sulfites, leur oxydation se fait par voie chimique, rapidement (elle est terminée en 15mn). Une telle eau se prête mal à la mesure de la DBO_5 .

La DBO_5 est un test universellement reconnu trop peu précise pour qualifier les eaux naturelles, mais très utilisée pour les eaux usées domestiques et pour surveiller l'efficacité des stations d'épuration.

II.6.2.7. Les minéraux :

Leur analyse se fait généralement par des méthodes analytiques qualitatives et quantitatives.

- . Analyse qualitative permet l'identification du minéral présent dans l'eau à traiter. Pour chaque minéral, il existe un indicateur chimique approprié (par exemple la diphénylcarbazide permet d'identifier la chrome hexavalent).
- . Analyse quantitative : c'est la méthode de détermination de la composition quantitative de l'élément polluant. (14)

III. METHODES EXPERIMENTALES

III.1. Méthode d'analyse du chrome hexavalent [C_r]

La Méthode d'analyse du chrome (VI) choisie est la spectrophotométrie par absorption de la lumière ou colorimétrie (12).

C'est une méthode optique dont le principe est le suivant :

- lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée traverse une solution colorée, une fraction de la lumière incidente est absorbée en fonction de la concentration du composé coloré.
- A partir de cette fraction de la lumière incidente absorbée, on déduit la concentration de la substance absorbante.

La méthode est appelée absorptiométrie ou spectrophotométrie ou spectrométrie ou colorimétrie.

A l'origine de la spectrométrie, on trouve deux lois fondamentales : loi de LAMBERT-BEER et loi d'additivité.

- Loi de LAMBERT-BEER

Elle s'exprime par la relation

$$\text{Log. } \frac{I_0}{I} = k.l.C$$

I_0 = intensité du faisceau lumineux monochromatique incident

I = intensité du faisceau lumineux émergent

l = épaisseur de la solution (cm)

C = concentration du corps absorbant dans la solution (g/l)

k = coefficient d'extinction moléculaire. La valeur est fonction de la température, de la nature du colorant, de la longueur d'onde de la lumière incidente.

On définit la " densité optique " DO comme le logarithme du rapport $\frac{I_0}{I}$

$$DO = \text{Log } \frac{I_0}{I}$$

Les exceptions à la loi peuvent être liées soit à la nature du système chimique étudié, soit aux performances de l'appareil de mesure. L'absorption peut être influencée par des substances incolores et une modification de la température.

- Loi d'additivité des densités optiques

Si un faisceau de lumière monochromatique traverse successivement deux cuves de même épaisseur contenant deux solutions de substances différentes, la densité optique DO de l'ensemble est égale à la somme des densités

optiques $DO_{(1)}$ et $DO_{(2)}$ de chaque solution. Cette loi n'est vérifiée qu'en présence de la lumière monochromatique.

II.2. Description de l'appareil de mesure.

L'Appareil que nous avons utilisé est du type autoanalyseur TECHNICON. Il réalise automatiquement toutes les opérations et les mesures colorimétriques. Il se compose essentiellement de cinq modules :

- 1- Un échantillonneur comportant la solution étalon et les échantillons à analyses.
- 2 - Une pompe proportionnante qui permet d'aspirer les divers réactifs ainsi que les échantillons à analyser à l'aide d'une bobine et autres accessoires en verre.
- 3- Un colorimètre où s'effectue la mesure de l'étalon et des échantillons.
- 4- Un enregistreur : fournit les résultats qui seront comparés à l'étalon.

III.3. Préparation de l'échantillonnage et la courbe d'étalonnage.

Le Dosage du chrome $[VI]$ se fait par la solution acide de diphénylcarbazine. Cette solution est préparée en dissolvant 0,2 g de diphénylcarbazine dans un flacon en verre coloré contenant 100 ml d'alcool éthylique à 95° et 400 ml d'une solution d'acide sulfurique au 1/10.

Dans une fiole jaugée bouchée éméri, nous introduisons 50 ml d'eau à analyser dont 2,5 ml de la solution acide de diphénylcarbazine. Après avoir agité et laissé au repos pendant 10 mn, il se forme un complexe chrome-diphénylcarbazine de coloration rouge violette.

Avec un témoin préparé dans les mêmes conditions avec 50 ml de l'eau bidistillée, nous effectuons les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 540 nm. En nous reportant à la courbe d'étalonnage ci-après, nous obtenons la concentration du chrome $[VI]$ en mg/l.

. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles de 50 ml bouchées éméri et numérotées, nous introduisons successivement, en agitant après chaque addition :

Numéros de fioles	T	I	II	III	IV	V	IV	VII	VIII
Solution étalon de chrome à 5mg/l / <u>ml</u>	0	0,5	1	2	3	4	10	20	25
Eau distillée / <u>ml</u>	50	49,5	49	48	47	45	40	30	25
Correspondance en Cr ⁶⁺ / <u>mg/l</u>	0	0,013	0,027	0,053	0,080	0,134	0,268	0,536	0,67
DO	0,000	0,005	0,014	0,037	0,042	0,072	0,142	0,281	0,325

Tableau 3.1. Courbe d'étalonnage

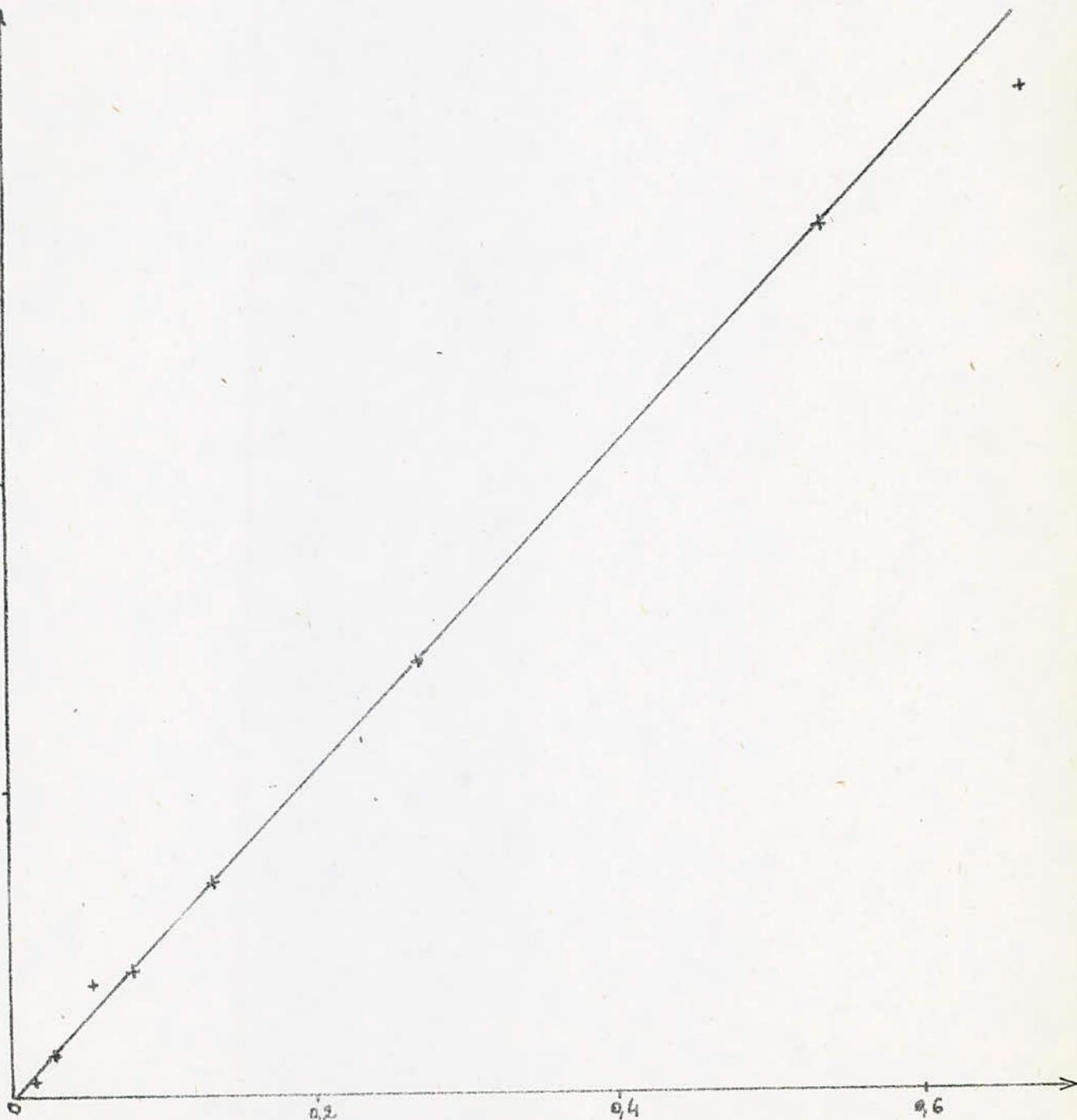
Une représentation graphique est donnée par la fig. 3.1.

DOA

0,3

0,2

0,1



Concentration en C_6H_6
[mg/l]

fig. 3.1 - Courbe d'étalonnage

III.4. METHODOLOGIE DE TRAVAIL

III.4.1. Prélèvement.

Compte tenu de la diversité de la nature des eaux résiduaires ainsi que des systèmes de transfert et de dilution, il est difficile de définir une technique de prélèvement satisfaisante en toutes circonstances. Le but à atteindre consiste essentiellement à obtenir des prélèvements représentatifs du rejet. C'est pourquoi nous avons jugé nécessaire d'effectuer un échantillonnage intégré, c'est à dire, pour chaque point de prélèvement, nous mélangeons les échantillons périodiquement pris (chaque 1 heure) pour former un échantillon moyen, homogène.

Plusieurs prélèvements séparés ont été faits au niveau du bac de chromatage (peintures pièces), au niveau de peintures cabines et au niveau du collecteur principal. Les points de prélèvements correspondants sont représentés à la fig. 3.2.

La procédure de prélèvement est manuelle et les eaux résiduaires ont été recueillies dans des récipients neufs en PVC après rinçage répétés. La conservation des échantillons est faite dans une glacière durant le trajet et au réfrigérateur à 4°C au laboratoire.

Avant d'être utilisées, les eaux résiduaires sont filtrées d'abord. Lorsque les filtrats sont clairs, nous procédons à l'analyse. S'ils sont colloïdaux, nous les chauffons au bain-marie de 100 à 150°C pour éliminer les matières colloïdales. La durée du chauffage peut varier de 1 à 2 heures ou plus.

III.4.2. Examens préliminaires

Après chaque prélèvement, les paramètres que nous mesurons immédiatement sont : la température, le pH, la conductivité, les MES, l'identification et la teneur en chrome [VI].

- La température et le pH sont mesurés sur place à la station d'épuration avec, respectivement, un thermomètre de type EUROJAUGE A 450 et un pH-mètre électronique de marque CORNING-EE M 109.
- Les autres mesures s'effectuent au laboratoire de Génie de l'Environnement.

La Conductivité se mesure au moyen d'un conductimètre de marque TACUSSEL type CD 810. Les valeurs sont exprimées en $\mu\text{S/cm}$.

Les MES sont déterminées en utilisant la méthode de filtration sur fibre de verre (cône (mhoff) : se reporter à l'annexe I.

Pour l'analyse du chrome [VI], nous détectons sa présence dans l'échantillon en prélevant 50 ml d'eau résiduaire auxquels nous ajoutons 2,5 ml

Peintures
Cabines
BLACOMME - VALENTINE

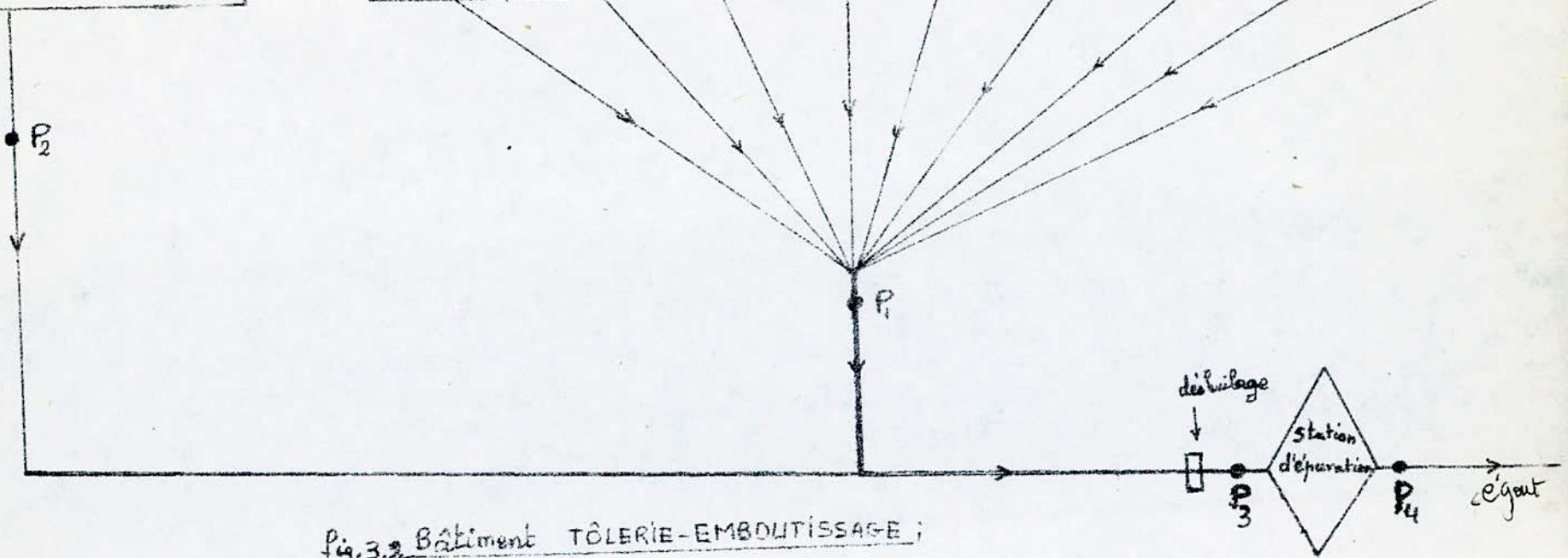
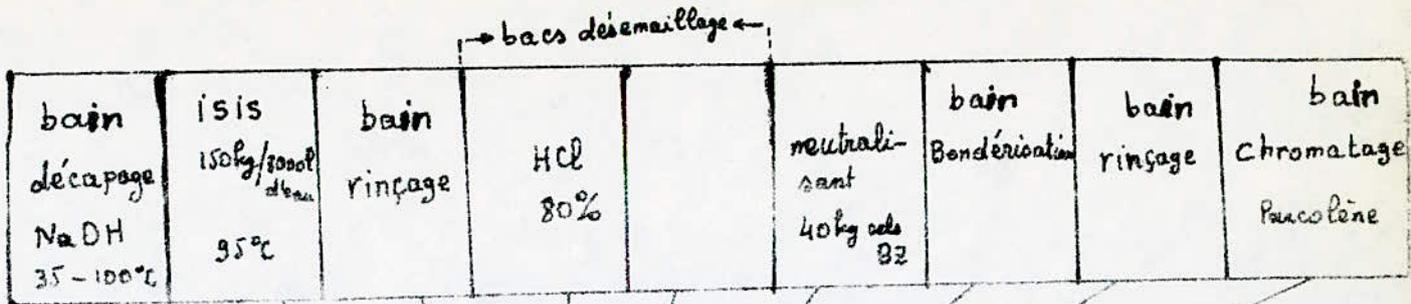


fig.3.2 Bâtiment Tôlerie-Emboutissage ;
Points des Prélèvements

de solution acide de diphénylcarbazine. L'apparition d'une coloration rouge-violette nous l'indique avec assurance. Pour la détermination de sa teneur (voir III.3).

Nous signalons que la mesure de la DCO a été faite une seule fois, au cours du prélèvement du 1.12.86, (voir annexe III pour mode opératoire). Quant à la DBO₅, nous n'avons pas eu à la mesurer vu que le milieu est incompatible avec le développement suffisant des micro-organismes par les fortes acidité et température, et par la présence des sels ferreux, des sulfates et sulfures qui s'oxydent chimiquement en 15 minutes. Donc c'est la demande immédiate en oxygène (DIO) qu'on devrait déterminer au lieu de la DBO₅, dont la vraie valeur se trouverait trop influencée.

III.4.3. Dispositifs d'étude de la bentonité

L'Argile que nous avons utilisées au cours de toutes nos expériences est est la bentonite de M'ZILA à MOSTAGANEM désignée par le symbole B₄.

Nous signalons que la B₄, avant d'être utilisée pour chaque expérience, est séchée d'abord à l'étuve à 100°C pendant 2 heures, et ce pour éliminer l'eau d'hydratation.

Pour les manipulations, nous avons statué notre travail sur deux types de contacts B₄ - solution à traiter :

- Contact statique
- Contact dynamique

III.4.3.1. Contact statique

Le Contact statique consiste à introduire une masse donnée de la B₄ dans un bêcher déposé sur une plaque magnétique et contenant la solution à traiter. L'agitation est énergique et maintenue constante. Le schéma d'un procédé est représenté à la fig. 3.3a.

III.4.3.2. Contact dynamique

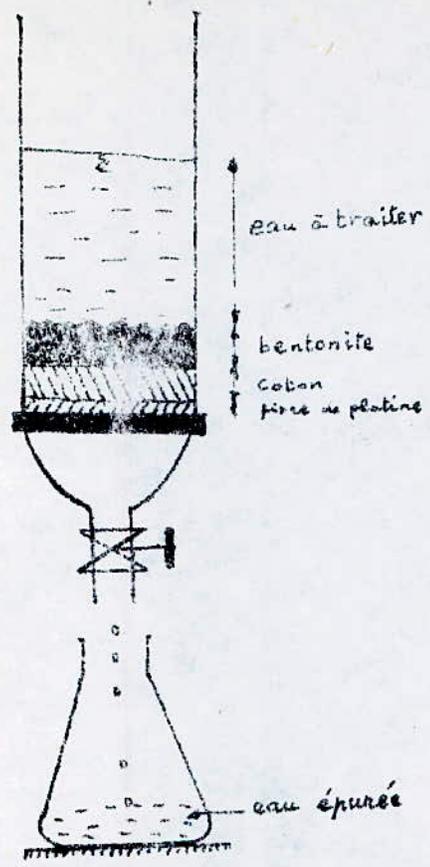
Il s'agit d'introduire dans une colonne cylindrique, maintenue verticale et munie d'un flitre, sur lequel repose la B₄, un volume de la solution à traiter. Cette solution percole à travers la masse de la bentonite et le filtrat est analysé par la suite.

La Fig. 3.3b. représente le schéma de ce type de contact.

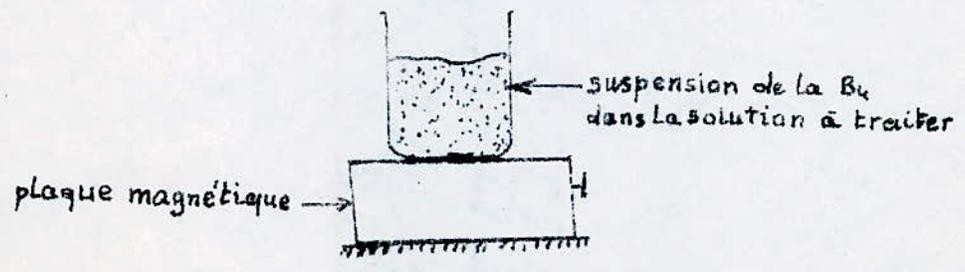
III.4.4. Préparation des solutions acides

Les Acides que nous avons utilisés pour les essais sont :

- acide chlorhydrique : HCl à 35 % et densité d = 1,18
- acide sulfurique : H₂SO₄ à 95 % et densité d = 1,84



b) contact dynamique



a) contact statique

Fig. 3.3. Schemas du dispositif d'élimination des ions Cr^{6+} par la bentonite

- acide phosphorique : H_3PO_4 à 85 % et densité $d = 1,71$
- acide acétique : CH_3COOH à 100% et densité $d = 1,05$

La solution de chaque acide a été préparée à la concentration normale, $[1\ N]$.

. Exemple de préparation de H_2SO_4 $[1\ N]$

H_2SO_4 à 95 % et $d = 1,84$ c'est à dire que 1 litre pèse 1840 g d'où on tire la masse de H_2SO_4 :

$$m = \frac{1840 \times 95}{100} = 1748\ g$$

La Masse molaire de H_2SO_4 étant 98 g.

Le nombre de moles de H_2SO_4 est :

$$\frac{1748}{98} = 17,84\ \text{moles/l}$$

1 mole de H_2SO_4 correspond à 2 équivalents

La normalité est :

$$2 \times 17,84 = 35,68\ N$$

Par la relation

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

On tire le volume de H_2SO_4 à 95 % nécessaire à diluer dans 1 l d'eau distillée

$$V_1 = \frac{V_2 N_2}{N_1}$$

$$V_1 = \frac{1000 \cdot 1}{35,68} = 28\ \text{ml}$$

La méthode est valable pour la préparation des solutions de tous les autres acides, sauf qu'il faut tenir compte du nombre d'équivalents de ces derniers. Il est de 1 pour HCl , 3 pour H_3PO_4 et 1 pour CH_3COOH .

III.4.5. Activation par H_2SO_4 à $20^\circ C$ pendant 60 heures

Nous avons choisi H_2SO_4 comme activateur en remarquant que dans les essais précédents la B_4 présentait de propriétés de gonflement beaucoup plus importantes en contact avec H_2SO_4 $[1\ N]$.

Le volume, en effet, a augmenté de plus 10 fois en 12 heures.

Le but de l'activation est d'améliorer la capacité d'adsorption de la B_4 . Cette amélioration serait due essentiellement à la formation de la " bentonite - H^+ " qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium, Fig. 3.4.

L'enlèvement de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire, avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par un ion H^+ situé dans l'espace inter-planétaire, qui confrère le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend le pouvoir sorptionnel.

Il a été vérifié que l'activation a froid conduit à l'enlèvement de Na, Ca et K (4).

. Mode d'activation

Dans une fiole de 1000 ml nous introduisons 10 g de la B_4 et 500 ml de la solution de H_2SO_4 / 1 N 7. La fiole est bouchée émeri et introduite dans une étuve isolée réglée à 20°C et maintenue fermée pendant 60 heures. Ensuite le mélange est filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat ne présente aucun précipité blanc sous l'action de chlorure de baryum, $Ba Cl_2$. Le produit est séché à l'étuve à 105°C jusqu'à ce que la masse devient constante, broyé et tamisé.

III.4.6. Aperçu sur la diffusion

Avant d'aborder l'étude de la fixation des ions Cr^{6+} , nous avons jugé nécessaire de présenter brièvement le chemin parcouru par Cr^{6+} pour atteindre les sites d'échange de la B_4 .

Dans les réactions d'échange ionique hétérogène, les réactifs se trouvant dans la phase liquide doivent diffuser du milieu liquide à la zone de réaction dans l'échangeur ou il y'aura apparition du ou des produits d'échange qui diffuseront à leur tour, de la zone de réaction vers le milieu liquide. Les différentes étapes rencontrées sont :

- diffusion des ions de la phase liquide dans la pellicule de liquide entourant la particule échangeuse (c'est la diffusion externe).
- diffusion des ions à l'intérieur de la particule échangeuse (c'est la diffusion interne).
- réaction d'échange dans le grain de l'échangeur.
- diffusion du produit d'échange de la zone de réaction vers l'extérieur.
- diffusion du produit d'échange dans la pellicule de liquide entourant la particule échangeuse.

En fait, la vitesse de diffusion est fonction, de l'épaisseur du film liquide qui entoure le grain échangeur, du coefficient de diffusion du réactif et de la différence des concentrations qui se trouvent des deux côtés du film (2).

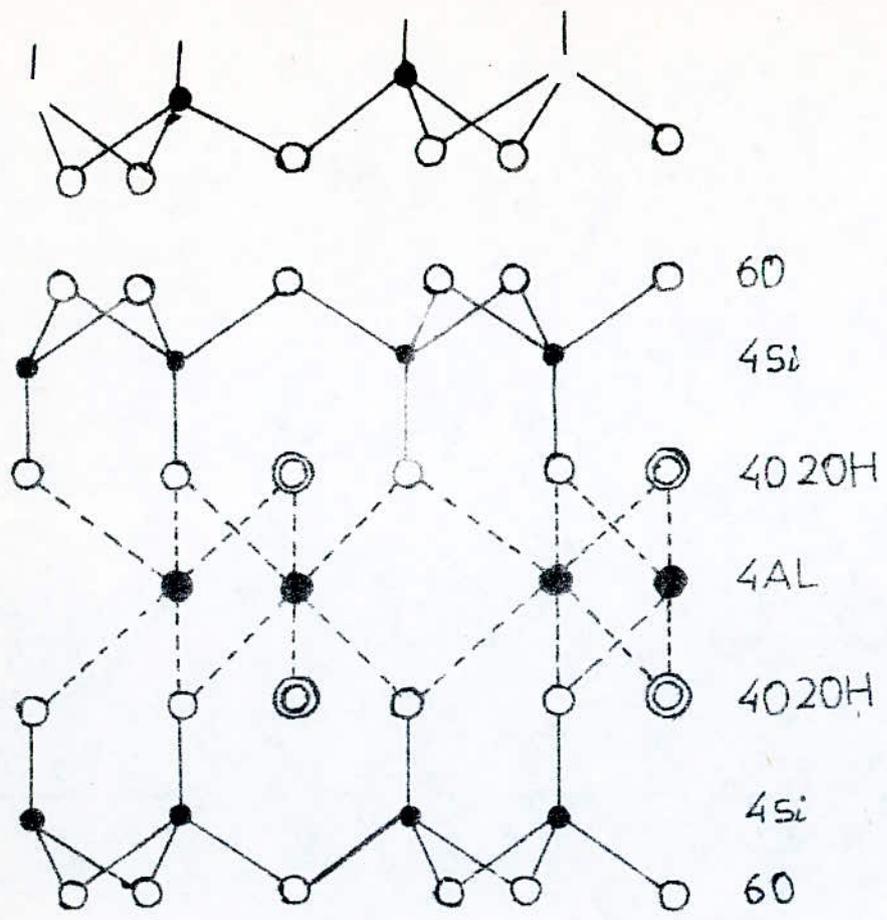
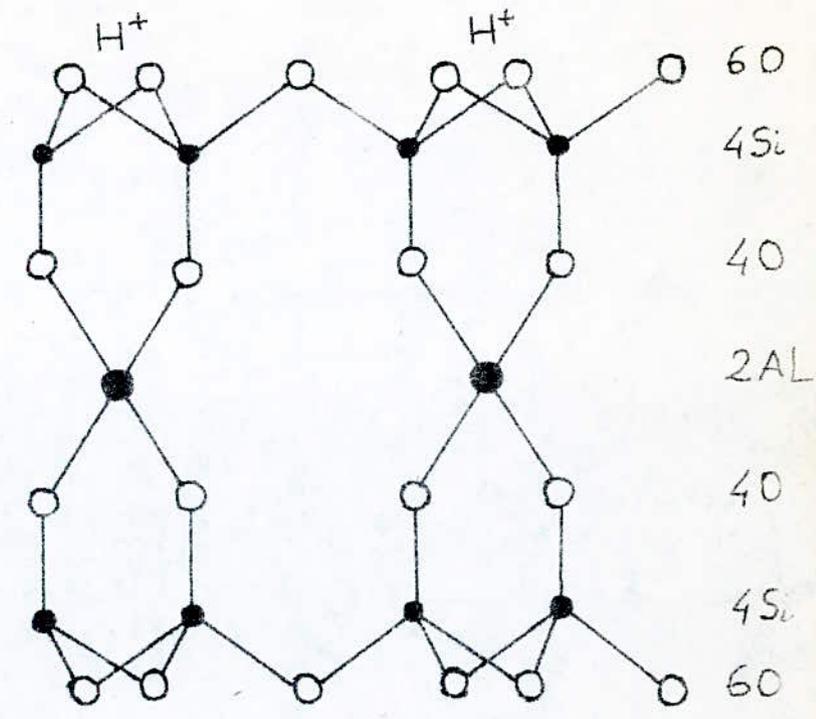


Fig. 3.4 a) - schéma structural
proposé par HOFFMAN, ENDELL et WILM



b) - schéma structural d'une
cellule élémentaire de montmorillonite
après activation acide.

56

IV. INFLUENCE DE LA FORCE D'ACIDITE SUR LE COMPORTEMENT DE LA BENTONITE

Nous avons songé à étudier différents acides, en solution aqueuse, sur le mode de fixation sur la bentonite. Cette dernière possède un phénomène de décoloration des solutions et ainsi les protons peuvent probablement nous apporter une explication sur la nature de fixation.

D'autre part, la fixation de certains métaux lourds (Zn^{2+} , Cu^{2+}) a été étudiée par Mme MOHELBI (2) dans des solutions de laboratoire.

Les solutions acides de CH_3COOH , H_2SO_4 , H_3PO_4 et HCl à 1 N sont les solutions de base de notre étude.

IV.1. Contact statique

* Nous introduisons successivement 2 g de B_4 dans cinq béchers de 700 ml étiquetés contenant respectivement 500 ml d'eau distillée, de solution de HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 et CH_3COOH à 1 N. L'agitation des suspensions a été énergique et la température de $25^\circ C$. Le temps de contact varie de 5 à 120 mn.

* Nous considérons quatre béchers de 700 ml dans lesquels nous mettons respectivement 500 ml de solution de HCl , H_2SO_4 et CH_3COOH à 1 N. Puis dans chaque bécher pris isolément, nous faisons varier la masse de la B_4 de 0,5 à 6 g. La température est la même que précédemment.

* Cette fois-ci le solvant est l'eau courante du robinet. Nous introduisons dans deux béchers 500 ml de solution de HCl et CH_3COOH à 1 N et nous ajoutons 2 g de la B_4 . L'agitation est énergique et la température $25^\circ C$. La fixation des protons H^+ est étudiée en fonction du temps.

Tous les résultats obtenus sont mentionnés dans les tableaux 4.1. à 4.2.

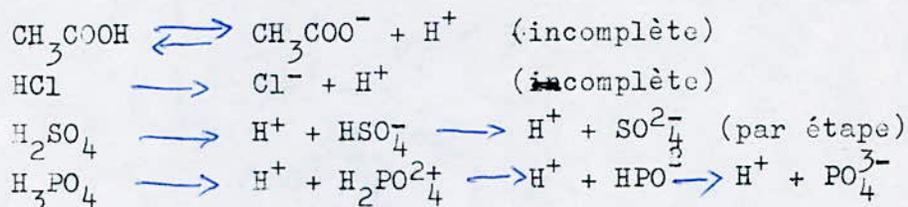
Ce mode de contact permet de nous donner des informations sur le comportement de cette argile vis-à-vis de ces protons qui sont en contact direct et dont nous pouvons suivre leur mobilité de la solution vers le substrat pour un temps de contact variable. Les acides considérés sont des acides faibles et forts, mono et polyacides. La différence de leur force d'acidité peut présenter différents mécanismes de fixation. Comme nous le savons bien un acide peut se dissocier complètement ou d'une manière incomplète selon sa force acide soit par exemple :

Temps de contact (min)	pH eau distillée	pH HCl (1N)	pH H ₂ SO ₄ (1N)	pH H ₃ PO ₄ (1N)	pH CH ₃ COOH (1N)
0	7,5	0,7	0,9	1,5	2,6
5	10	1,05	1,3	1,7	2,7
10	10,3	1,15	1,6	1,78	2,9
15	10,1	0,9	1,4	1,4	2,65
30	9,9	1,2	1,65	1,45	2,75
60	10,1	1,15	1,5	1,55	2,9
48 heures	11	1,4	2	2,12	3,2

Tableau 4.1: Influence de la force d'acidité sur la α_4 en fonction du temps de contact.
 [V_{eau distillée} = 500ml ; V_{acide} = 500ml ; m_{B₄} = 2g ; T = 25°C]

Temps de contact (min)	masse de B ₄ (g)	pH HCl (1N)	pH H ₂ SO ₄ (1N)	pH H ₃ PO ₄ (1N)	pH CH ₃ COOH (1N)
0	0	0,7	0,9	1,5	2,6
10	0,5	1,9	2,1	1,7	2,68
20	1	0,95	1,9	1,7	2,9
40	2	0,95	1,6	1,7	3,2
60	3	0,75	1,4	1,8	3,4
80	4	0,7	1,2	1,8	3,6
100	5	0,65	1,1	1,9	3,7

Tableau 4.2: Evolution du pH en fonction de la masse de B₄ en milieux acides.
 [V_{acide} = 500ml ; T = 25°C]



Commentaire

L'étude montre pour un temps de contact de 15 mn, la quantité de protons fixés est quasiment libérée.

La saturation correspond à un temps de contact de 10 mn.

La fixation et le refoulement sont exprimés par le pH de la solution, autrement dit par la concentration des protons résiduels dans la solution.

L'augmentation de pH correspond à une diminution de la concentration des protons en solution. Les protons perdus par la solution sont pris par la bentonite. Au bout de 15 mn tous les protons captés sont relâchés dans le cas de l'acide acétique. Les solutions d'acide chlorhydrique et sulfurique présentent un déficit en protons. En revanche, la solution d'acide phosphorique est enrichie au dépend de la bentonite. Entre 15 et 60 mn, la bentonite présente un état de compétition entre gain et perte de protons, elle présente un certain état d'équilibre provoqué par la diffusion vers la bentonite et migration de la bentonite. Au delà d'une heure de contact, la diffusion vers le substrat l'emporte.

Dans cette étude une analogie s'observe entre CH_3COOH et H_3PO_4 d'une part et HCl avec H_2SO_4 d'autre part. Dans le premier couple d'acides (CH_3COOH , H_3PO_4), l'acide acétique est quand même plus régulier.

Dans le domaine 0 - 15 mn la quantité de protons fixée est pratiquement égale à celle libérée par la bentonite. Puis de nouveau une fixation; dans ce cas nous pensons que la fixation se fait en surface. Quant à l'acide phosphorique, lui est tout de même irrégulier. Il présente une allure peut différente de celle de CH_3COOH . Cette différence se situe dans les premiers instants de contact.

Quant au deuxième couple d'acides (H_2SO_4 , HCl), une meilleure analogie est observée. La bentonite s'enrichit en protons dont la saturation est toujours à 10 mn. Puis elle ne relâche qu'une partie de protons accumulés. Ceci pourra nous suggérer qu'il s'agit d'un phénomène de volume où les protons ont réussi à s'infiltrer entre les feuillets de la bentonite. Le même état de compétition a lieu après 15 mn de contact. L'absorption ne prendra un effet accentué qu'au delà de 1 heure de contact, (Fig. 4.1).

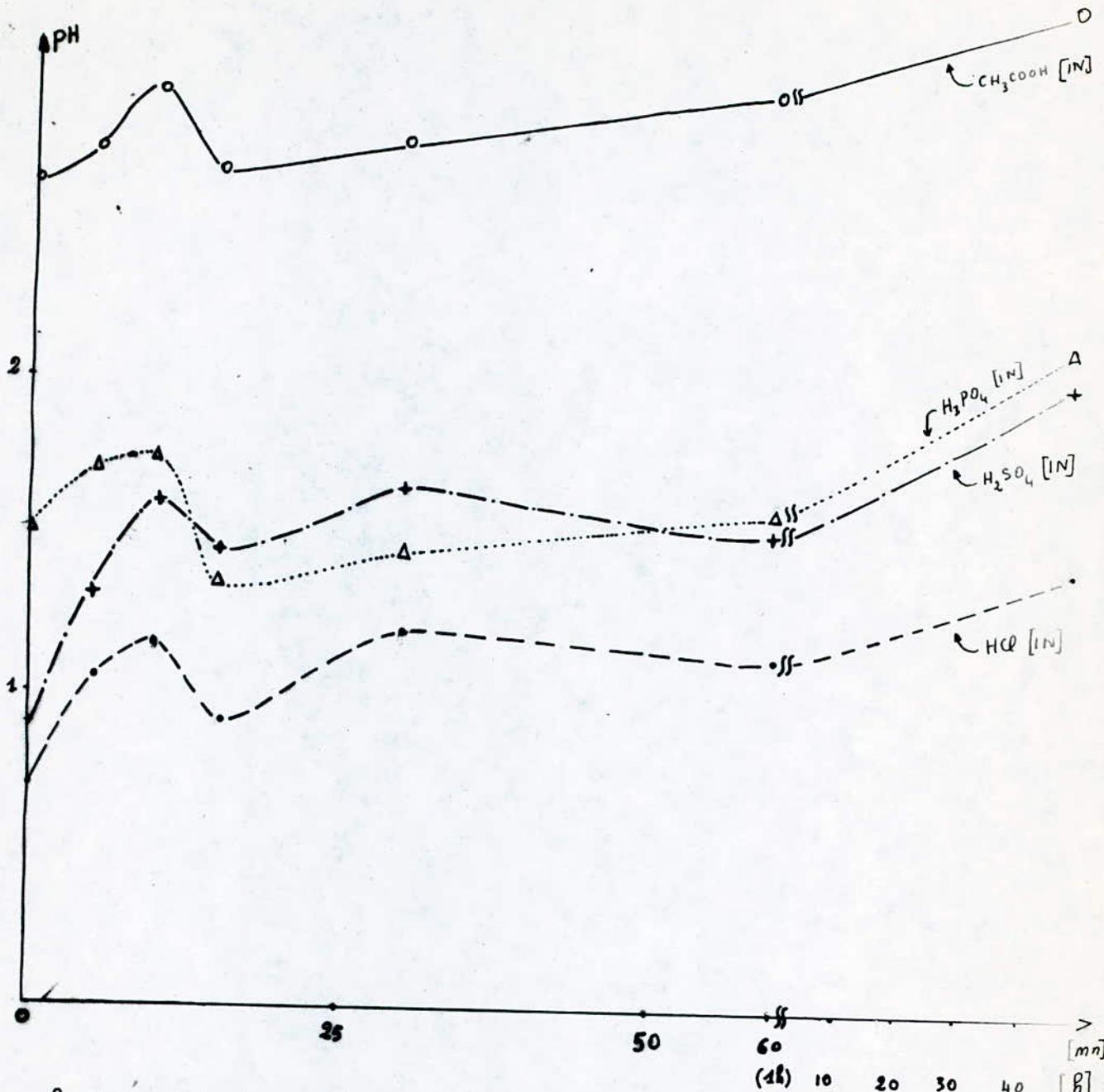


fig 4.1 contact statique
 Influence de la force d'acidité sur la bentonite
 au cours du temps
 [m_{0i} = 2g, V_{sol} = 500ml; T = 25°C]

(1h) 10 20 30 40 [h]
 60 [mn]
 Temps de contact

Une autre expérience est effectuée en milieu distillé où nous avons éliminé les ions d'une manière générale. Nous remarquons que cette propriété de fixation est prouvée encore une fois par le changement du pH. Au bout de 10 mn de contact statique (Fig.4.2.) le pH atteint une valeur ou légèrement supérieur à 10 suivi par un état d'équilibre jusqu'à 1 heure de contact, puis la bentonite suit un processus irréversible à partir de 1 heure de temps. Cette propriété reste valable dans le domaine du temps étudié.

Deux hypothèses sont à considérer :

- capture de protons sans échange d'ions intrinsèques avec la solution.
- échange d'ions : capture de protons et libération des cations alcalins ou alcalinoterreux susceptibles de former des bases en solution.

L'influence de la masse de la bentonite dans ce type de contact montre l'éventualité des analogies entre les deux couples d'acides considérés, (fig.4.5). Dans le premier couple d'acides, H_3PO_4 est peu significatif, la quantité de protons adsorbée en surface est relativement faible. En revanche, dans le milieu acétique, l'adsorption des protons est beaucoup plus favorisée en fonction de l'augmentation de la masse de bentonite.

Dans le deuxième couple, l'absorption des protons ne dépend pas de la quantité de la masse. L'influence de la masse de bentonite sur le pH traduit clairement qu'une différence dans la force acide conduit à un mode très différent dans la fixation des protons acides correspondants. Seule reste significative l'adsorption en milieu acétique. Pour une concentration de 1 N et pour une masse égale ou légèrement supérieur à 5 g, la bentonite peut fixer quasiment la totalité des ions H^+ en solution pour un temps de contact de 10 mn. En revanche, l'acide phosphorique reste presque indifférent dans ces conditions.

D'autre part, le contact du substrat avec HCl et H_2SO_4 montre un maximum d'absorption à 0,5 g pour un temps de contact de 10 mn. L'excès de la masse de bentonite est insignifiante pour ces deux acides, (fig. 4.3). Nous remarquons également que dans le cas d'acide chlorhydrique l'absorption diminue avec l'augmentation de la masse de bentonite. Tandis que dans le cas de H_2SO_4 elle décroît presque linéairement avec l'augmentation de la masse. Quoiqu'il demeure plus important que dans le premier cas, l'exclusion du compactage et l'accessibilité à toutes les particules est le résultat d'une agitation du contenu. Ainsi on peut considérer que la décroissance dans l'absorption est indépendante du phénomène de la diffusion des protons envers les grains.

Pour mettre en évidence cette absorption intensive à 0,5g, un titrage aux points A, B, C, D donne des résultats suivants :

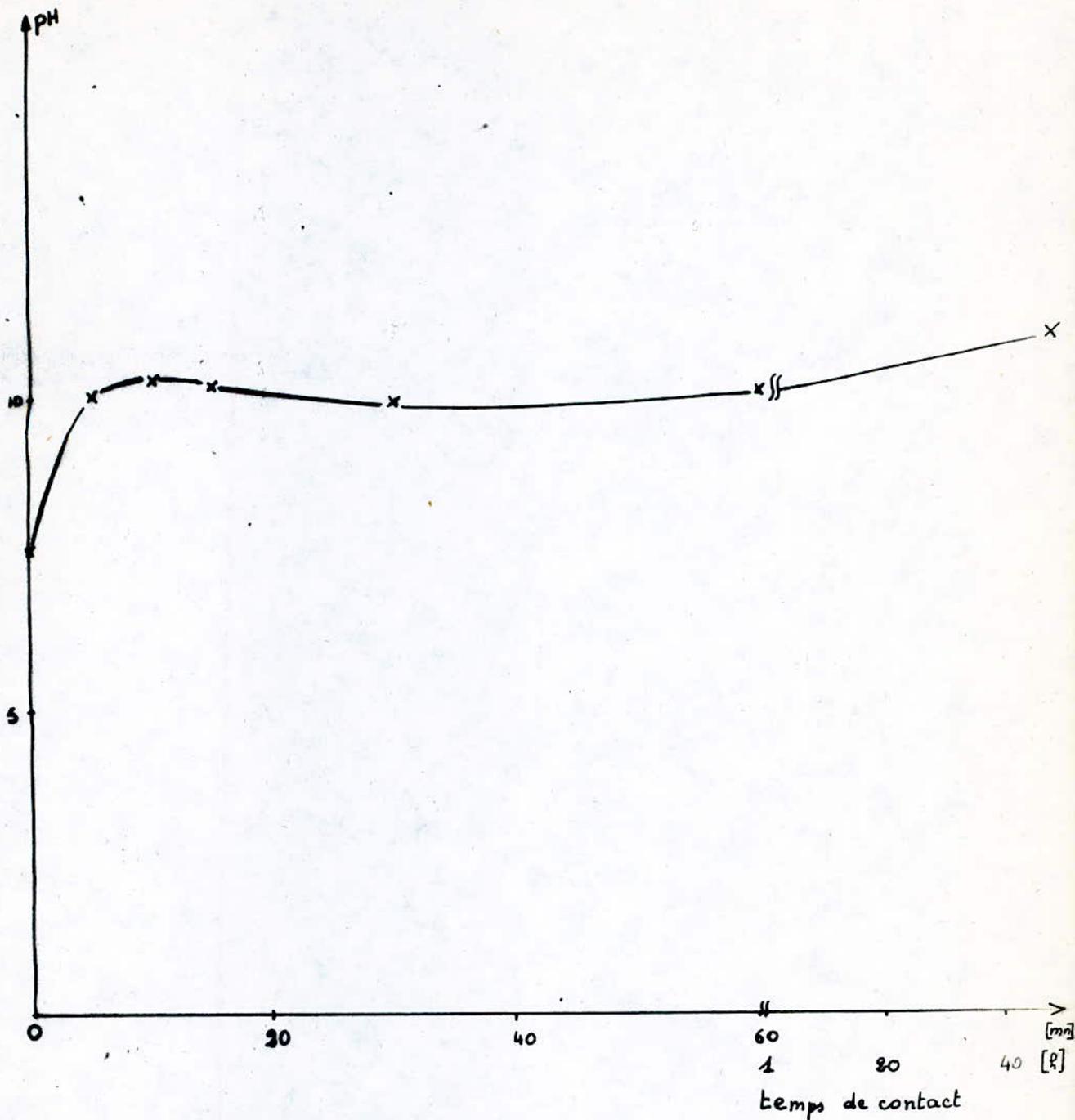


Fig. 4.2 Contact statique

Propriétés chimiques de la bentonite dans le milieu neutre (eau distillée).

[$V_{\text{eau}} = 500 \text{ ml}$; $m_{\text{B}} = 2 \text{ g}$]

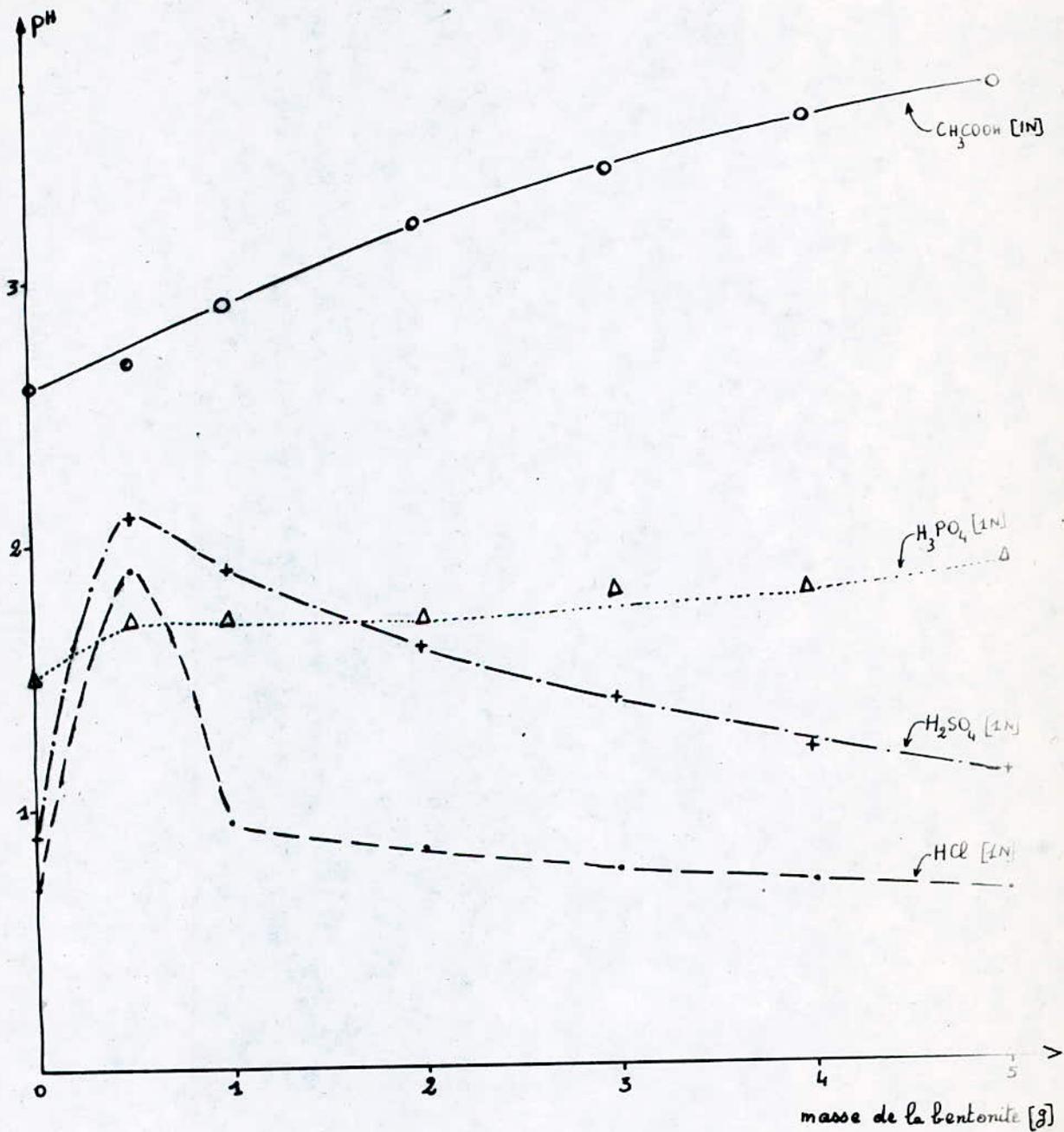


Fig. 4.3 Contact statique

Fig. 7.5. Evolution du pH en fonction de la masse de la bentonite

[$V_{\text{sol}} = 500\text{ml}$; $T = 25^\circ\text{C}$]

$$V_A > V_B > V_C > V_B \quad (\text{fig. 4.4.})$$

V est le volume du titrant en ml (NaOH. 1 N).

V_B est le plus petit volume nécessaire pour neutraliser les protons résiduels en solution. Il correspond au maximum de la courbe d'absorption.

Dans l'essai avec l'eau courante nous tirons les observations suivantes: pour les deux acides CH_3COOH et HCl, on distingue une phase de fixation des protons H^+ cautionnée par l'augmentation du pH de la solution et une phase de libération des H^+ entraînant l'abaissement du pH. Nous remarquons que dans les deux cas la fixation est maximale au bout de 10 mn. La libération des protons dans le cas de CH_3COOH à 1 N s'accroît jusqu'à devenir totale au delà de 1 heure. Tandis que pour ce qui concerne HCl, le relâchement est lent et il apparaît même un équilibre présenté par un palier à partir d'une heure, (Fig. 4.5).

IV.2. Contact dynamique

Dans cet essai nous ne présentons que les effets des acides chlorhydrique et sulfurique. Les solutions sont préparées avec de l'eau distillée. Dans une colonne cylindrique maintenue verticale et munie d'un filtre en coton superposé avec des fibres de platine, nous faisons percoler en travers la masse de 2 g de la B_4 un certain nombre de volumes de solutions acides variant de 50 à 400 ml. Le schéma du dispositif est représenté à la fig. 3.6.1A des intervalles de temps nous mesurons les valeurs du pH de filtrat. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.5.

Commentaire

L'étude des courbes de la fig. 4.7. relatives à la fixation des protons H^+ montre qu'avec 50 ml de solution de chaque acide, les 2g de la B_4 sont saturés et laissent échapper les protons des autres volumes ajoutés. Cela se manifeste par un abaissement du pH.

Conclusion

La bentonite en solution aqueuse présente 3 phases :

- En contact avec la solution elle prend la forme d'un macro-ion dont la charge est négative et répartie à la surface. (fig. 4.8). Cette étape n'est pas stable à cause de la liaison faible ou plutôt d'un équilibre de charges établi à base des forces de type Vander Walls. L'équilibre s'effectue en 10 mn de contact. Quelques protons arrivent à diffuser à l'intérieur suivant le type d'acide.

Temps de contact [min]	masse de B_4 [g]	pH H_2SO_4 [M]	Volumé de $NaOH$ [ml]
0	0	0,9	46,2
10	0,5	2,1	43
40	2	1,6	45,1
60	3	1,4	45,5

Tableau 4.3. Vérification de la concentration des ions H^+ par titration avec $NaOH$ (M)
 $[V_{sol} = 500ml ; T = 25^\circ C]$

Temps de contact [min]	pH HCl [M]	pH CH_3COOH [M]
0	0,7	2,7
5	1,9	3,5
10	2,4	3,6
15	2,38	3,58
30	2,3	3,2
60	2,2	2,8
90	2,1	2,7
120	1,9	2,4

Tableau 4.4. Influence de la force d'acidité sur la B_4 en fonction du temps de contact
 $[V_{sol} = 500ml ; m_{B_4} = 2g ; T = 25^\circ C]$

Temps de contact [ms]	Volume [ml]	pH HCl [m]	pH H ₂ SO ₄ [m]
0	0	0,7	0,9
6	50	1	1,06
13	100	0,89	0,94
28	150	0,69	0,8
35	200	0,68	0,75
42	250	0,48	0,68
51	300	0,43	0,48
59	350	0,4	0,42
65	400	0,38	0,4

Tableau 4.5 Evolution du pH en fonction du volume de solutions acides
 [$m_{Ba} = 2g$, $T = 25^{\circ}C$]

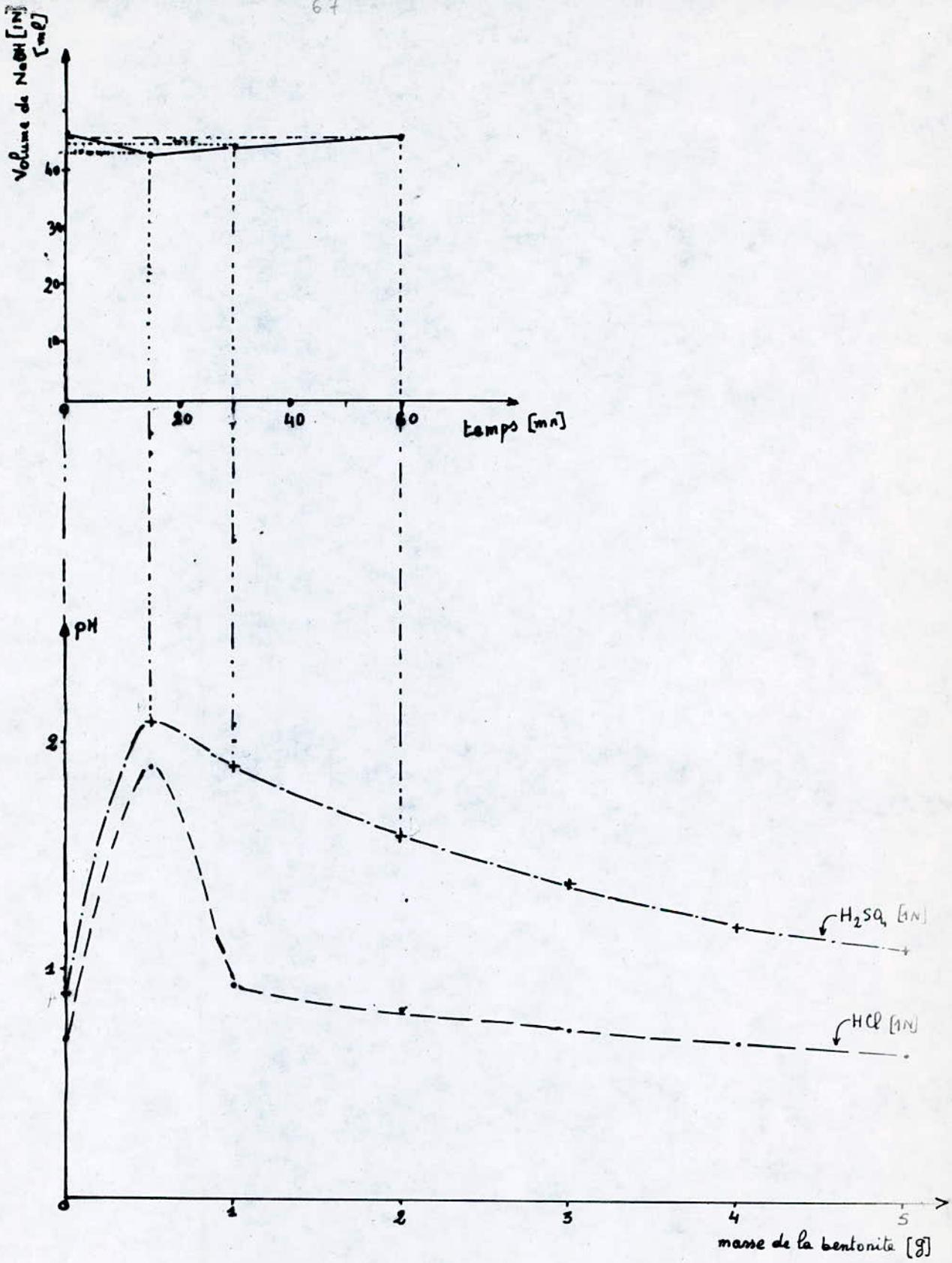
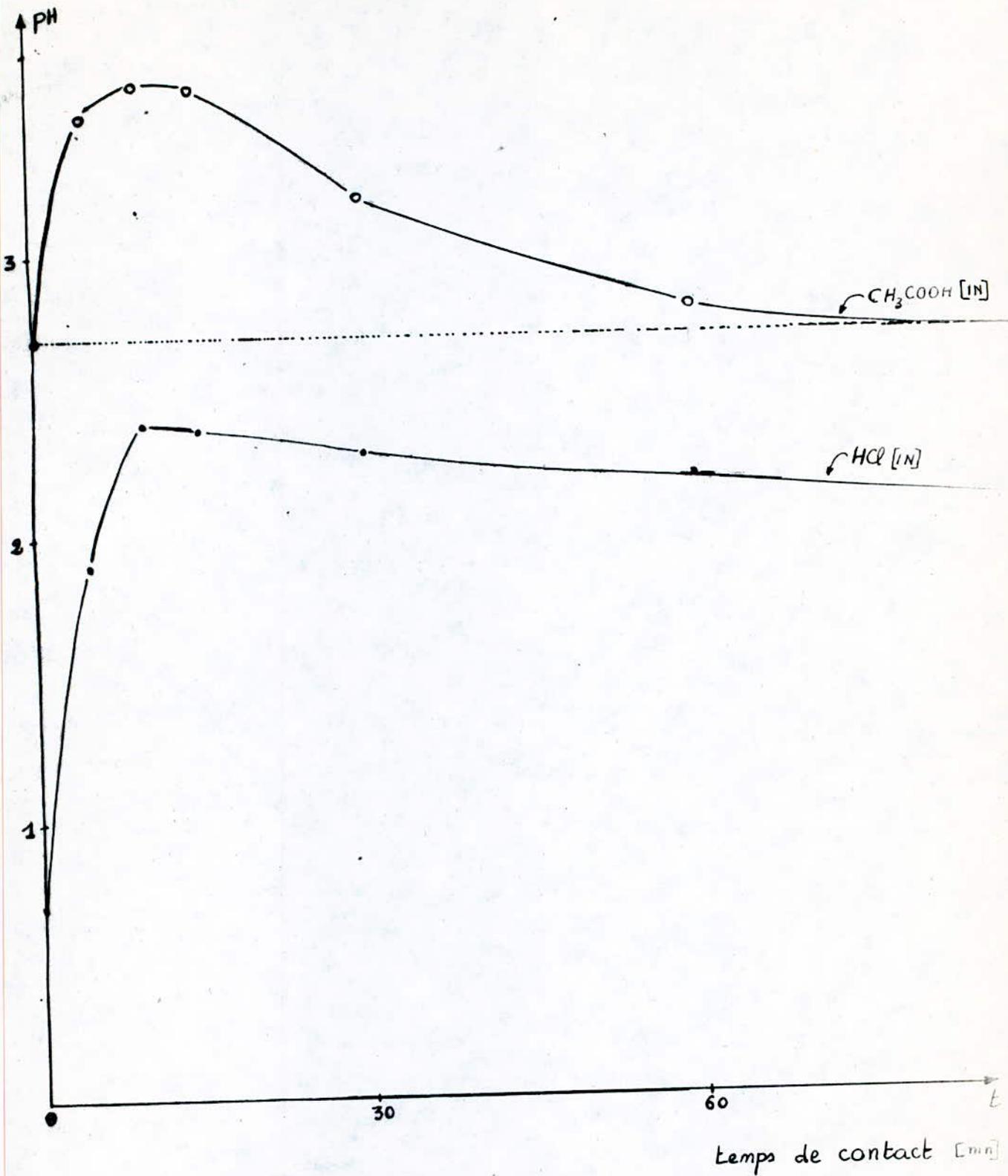
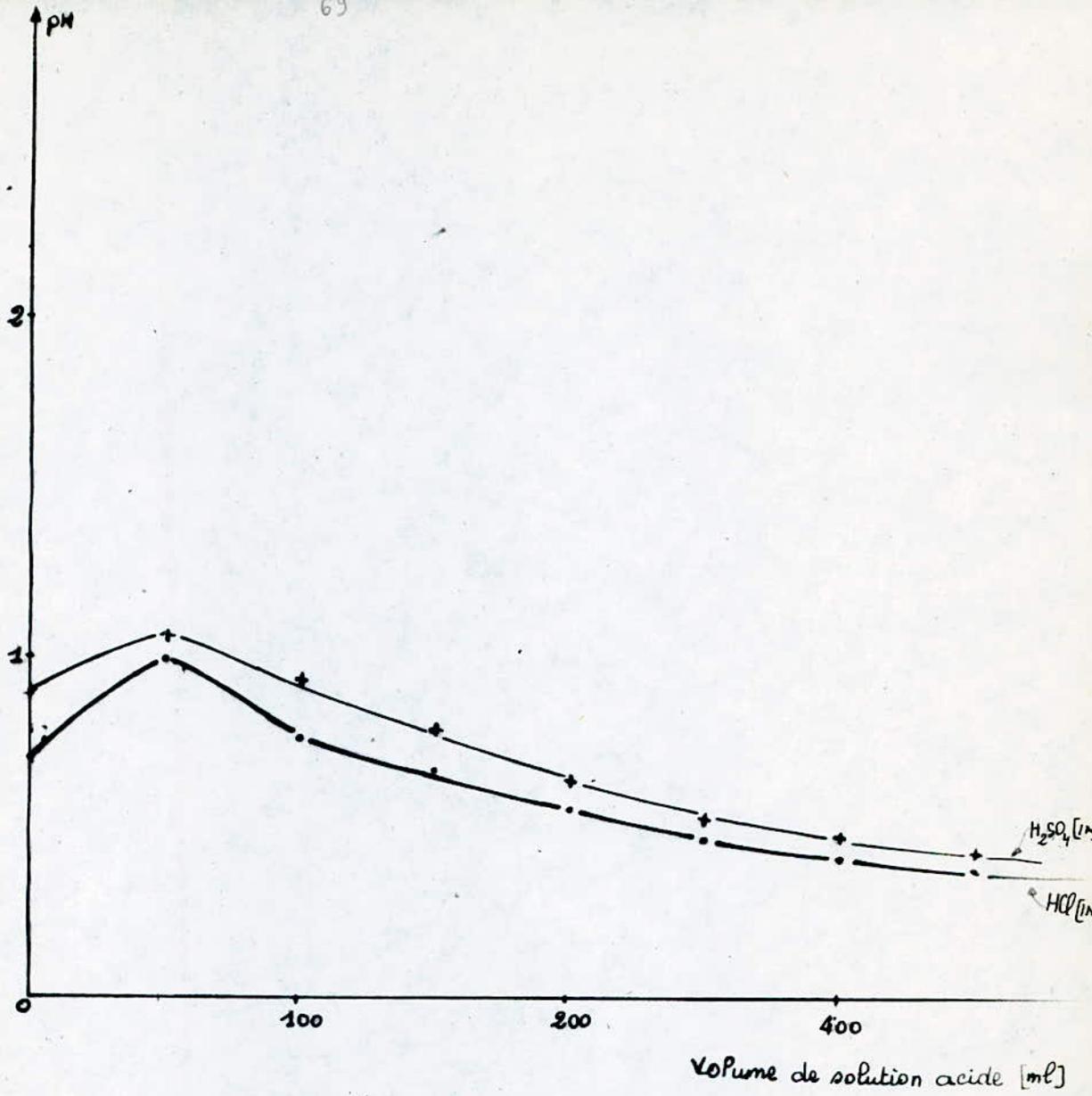


fig. N.4 Verification de la concentration des ions H⁺ par titration avec NaOH [1N]



Contact statique
Fig. 4.5 Influence de la force 'd'acidité' sur la bentonite en fonction du temps
[V_{sol} = 500ml ; T = 25°C ; m_{B_v} = 2g]



contact dynamique
fig. 4. 0. Influence de la force d'acidité
sur la bentonite en fonction du volume
[$m_{b_0} = 2g$; $T = 25^{\circ}C$]

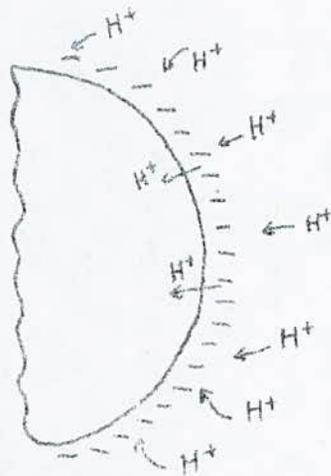


Fig. 4.7 . macro-anion

- Une deuxième étape entre 15 et 60 mn où la chimisorption prend un effet.
- Une dernière étape dont l'absorption l'emporte pour un temps de contact supérieur à 1 heure.

V. FIXATION DES IONS Cr^{6+} SUR LA B_4 : TEST A BLANC

Nous avons préparé une solution de chromate de potassium $\text{K}_2\text{CrO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ à raison de 0,25 mg/l de K_2CrO_4 , ce qui correspond à une concentration en Cr^{6+} de 0,07 mg/l.

Dans des bêchers disposés en série sur des plaques magnétiques assurant l'agitation et contenant 500 ml chacun, nous introduisons successivement 2 g de la B_4 .

La fixation des ions Cr^{6+} sur la B_4 est étudiée en fonction du temps. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 3.2.

Commentaire :

Dans cet essai nous tirons les observations suivantes :

- de $t = 0$ à $t = 10$ mn, la fixation des ions Cr^{6+} est importante, car on part d'une concentration initiale de 0,07 mg/l en Cr^{6+} jusqu'à 0,014 mg/l, tableau 3.2. La B_4 a donc éliminé 81,25% des ions Cr^{6+} .
- A partir de $t = 10$ mn, l'équilibre entre l'échangeur et la solution s'établit. On peut dire qu'il n'y a plus d'échange d'ions, ou bien il y a une fixation compensée par un rejet d'égal ions Cr^{6+} vers la solution, fig. 5.1 et 5.2. Le degré maximal d'élimination est de 81,87 %.

Temps [mn]	10	20	30	60	90	120
Concentration en Cr^{VI} dans le filtrat [mg/l]	0,014	0,013	0,013	0,012	0,013	0,013
Concentration en Cr^{VI} fixé [mg/l]	0,056	0,057	0,057	0,058	0,057	0,057
masse de chrome $[VI]$ fixé [mg]	0,028	0,028	0,028	0,029	0,028	0,028
dégré d'élimination %	81,25	81,87	81,87	83	81,87	81,5

tableau 5.1 - Elimination du chrome $[VI]$ à concentration initiale 0,07 mg/l en fonction du temps

$$[V_{sol} = 500 \text{ ml} ; m_{0t} = 2 \text{ g} ; T = 25^{\circ} \text{C} ; \text{pH} = 7,1]$$

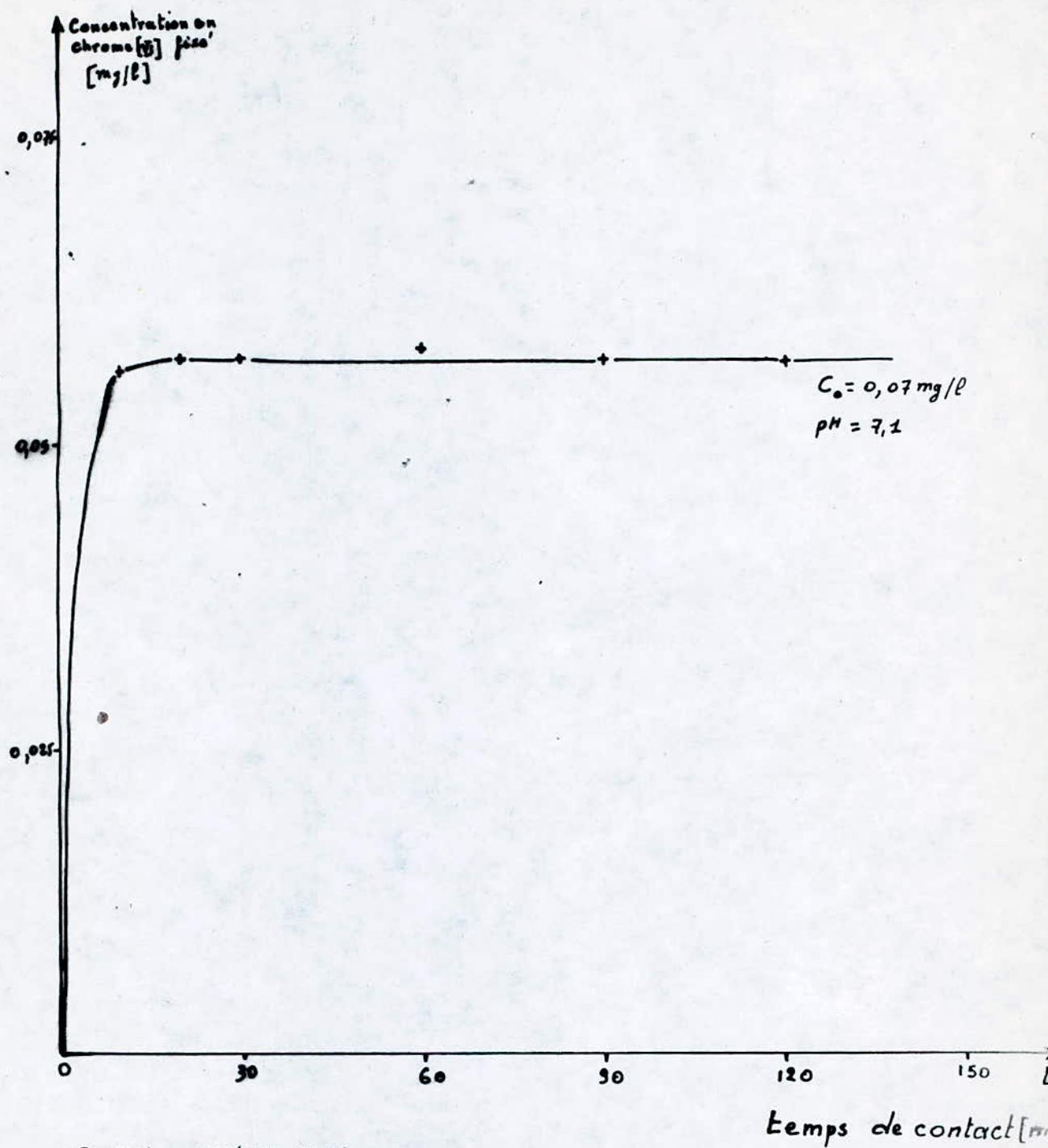


Fig. 5.1 - contact statique

Élimination de chrome (VI) à concentration initiale 0,07 mg/l en fonction du temps

$[V_{sol} = 500 \text{ ml} ; m_{B_1} = 2 \text{ g} \quad T = 25^\circ \text{C}]$

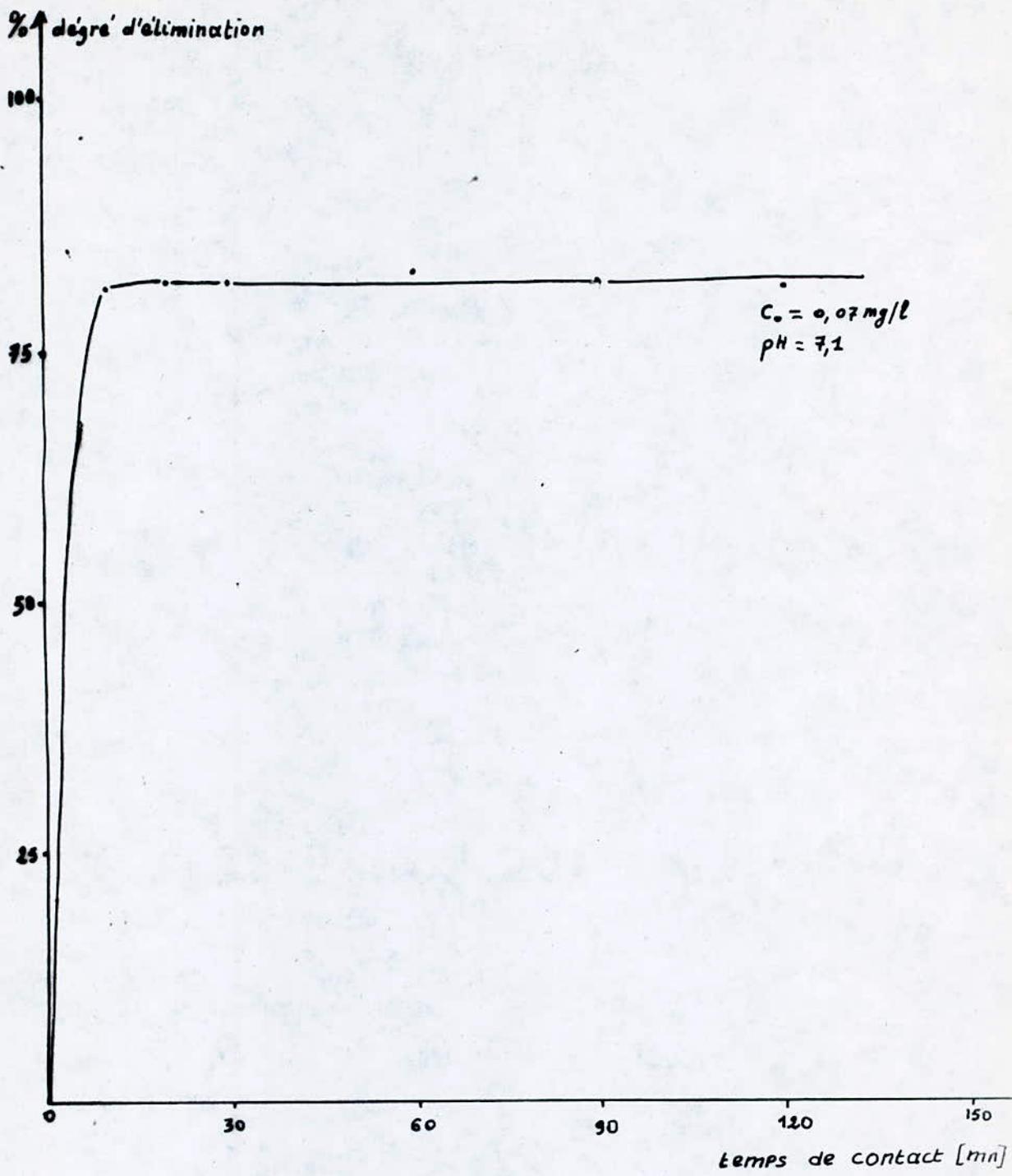


Fig. 5.2 contact statique
Degré d'élimination du chrome(VI) à concentration
initiale 0,07 mg/l en fonction du temps

$$[V_{sol} = 500 \text{ ml} ; m_{O_4} = 2g ; T = 25^\circ\text{C}]$$

W. APPLICATION AUX EAUX USEES : UNITE DE S.N.V.I.

W.I. Quantification de la pollution des eaux résiduaires de la SONACOME (TE).

Suite à des analyses reproduites plusieurs fois, nous avons obtenu des résultats relatifs aux rejets de TE (voir tableau 6.1 à 6.5).

Commentaire :

- température: les variations de la température de 19 à 23°C au niveau du collecteur général, juste à l'entrée de la station de traitement, ne présente aucun effet sur les réactions chimiques dans le processus d'épuration des eaux résiduaires. Quant aux variations de la température à la sortie de la station de 18 à 21°C, elles sont sans danger et favorisent l'auto-épuration dans les cours d'eau.

Tableau 6.1 - Prélèvement I : du 19.11.86

échantillons	température [°C]	pH	conductivité [µs/cm]	MES [mg/l]	Concentration en Cr^{6+} [mg/l]
P ₁	25	1,2	2600	26,4	1,631
P ₂	23	3,6	2300	19	0,423
P ₃	22	7,7	2000	33	0,634
P ₄	21	7,77	3000	-	0,063

Tableau 6.2 - Prélèvement II : du 22.11.86

échantillons	température [°C]	pH	conductivité [µs/cm]	MES [mg/l]	Concentration en Cr^{6+} [mg/l]
P ₁	25	1,4	2500	-	0,857
P ₂	24	3,8	2300	-	0,420
P ₃	22	12,75	2100	47	0,59
P ₄	21	7,8	3000	-	0,091

Tableau 6.3 - Prélèvement III : du 25.11.86

échantillons	température [°C]	pH	conductivité [µs/cm]	MES [mg/l]	Concentration en Cr^{6+} [mg/l]
P ₃	21	7,25	2000	-	0,4
P ₄	18	7,3	3000	-	0,00

Tableau 6.4 - Prélèvement \bar{IV} : du 29.11.86

échantillons	température [°C]	pH	conductivité [$\mu S/cm$]	MES [mg/l]	concentration en Ca^{2+} [mg/l]
P ₃	19	6,7	2400	33	0,66
P ₄	18	7,7	3100	—	0,092

Tableau 6.5 - Prélèvement \bar{V} : du 1.12.86

échantillons	température [°C]	pH	conductivité [$\mu S/cm$]	MES [mg/l]	concentration en Ca^{2+} [mg/l]
P ₃	20	7,05	1800	—	0,638
P ₄	19	7,3	3000	—	0,064

DCO = 96 mg/l d'oxygène

- pH : Comme on s'attendait, le pH des eaux provenant du bac de chromatage et peinture cabines sont effectivement acides. Mais leur mélange avec les eaux de rinçage ramène le pH des eaux du collecteur général vers la neutralité (entre 7 et 8). Cependant, on note une valeur assez élevée du pH des eaux du collecteur général (pH = 11,75). Cette élévation est due sans doute aux eaux très basiques issues des bains usés alcalins qui sont vidés en fin de semaine.
- Conductivité: La conductivité de notre eau résiduaire à l'entrée comme à la sortie de la station est élevée (1800 à 3100 μ S/cm) ce qui confirme que cette eau a une minéralisation élevée comparativement à une eau non usée pendant une conductivité de l'ordre de 400 S/cm à 20°C.
- MES : Les composés minéraux constituent essentiellement les MES de notre eau résiduaire. Les faibles valeurs de MES déterminées au niveau du collecteur général sont dues au fait que les sels minéraux par exemple les sels chromiques se décomposent très facilement et se déposent sur les parois du collecteur.
- DCO : La demande chimique en oxygène obtenue n'est en fait qu'une consommation physico-chimique de l'oxygène atmosphérique utilisé par les composés de sulfures et minéraux entre autres, et surtout par l'emploi de l'oxydant fort, le bicarbonate de potassium en milieu acide.

VI.2. Elimination du Chrome hexavalent des eaux usées en fonction du temps de contact : Contact statique

Dans des conditions et valeurs optimales, nous introduisons dans des bêchers de 700 ml, disposés sur des plaques magnétiques, une masse de 2 g de la B_4 et 200 ml d'eau résiduaires. Au bout d'un temps bien précis, le produit est filtré sur filtre plissé jusqu'à obtention de 50 ml de filtrat auquel nous ajoutons 2,5 ml de la solution acide de diphénylcarbazide, puis nous l'analysons. Les résultats sont mentionnés dans les tableaux 6.6 et 6.7.

Commentaire

Les courbes des fig. 6.1 et 6.2 montrent l'allure de la cinétique d'échange des cations Cr^{6+} à des concentrations différentes. Chaque courbe peut être divisée en trois parties :

- la première de $t = 0$ à $t = 10$ mn, la quantité de Cr^{6+} fixé est importante. En effet, après un contact de 10 mn, la B_4 éliminé 84,4 et 90,3 % pour des concentrations initiales respectivement 0,4 mg/l et 0,59 mg/l en Cr^{6+}

temps de contact [mn]	10	20	30	60	90	120
teneur en Cr^{6+} dans le filtrat [mg/l]	0,057	0,068	0,062	0,07	0,062	0,059
teneur en Cr^{6+} fixe [mg/l]	0,533	0,522	0,528	0,52	0,528	0,531
masse de chrome fixe [mg]	0,106	0,104	0,105	0,104	0,105	0,106
dégré d'élimination %	90,3	88,4	89,4	87,5	89,4	90

Tableau 6.6 - Elimination des cations Cr^{6+} à concentration initiale de 0,59 mg/l en fonction du temps.
 [$m_{0,6} = 2g$; $V_{sol} = 200ml$, $T = 22^{\circ}C$; $pH = 11,75$]

temps de contact [mn]	10	20	30	60	90	120
teneur en Cr^{6+} dans le filtrat [mg/l]	0,063	0,053	0,053	0,053	0,051	0,058
teneur en Cr^{6+} fixe [mg/l]	0,337	0,347	0,347	0,347	0,349	0,342
masse de chrome fixe [mg]	0,067	0,063	0,063	0,063	0,063	0,068
dégré d'élimination %	87,4	86,7	86,1	86,7	86,7	85,6

Tableau 6.7 - Elimination de l'ion Cr^{6+} à concentration initiale de 0,4 mg/l en fonction du temps
 [$m_{0,6} = 2g$; $V_{sol} = 200ml$, $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7,25$]

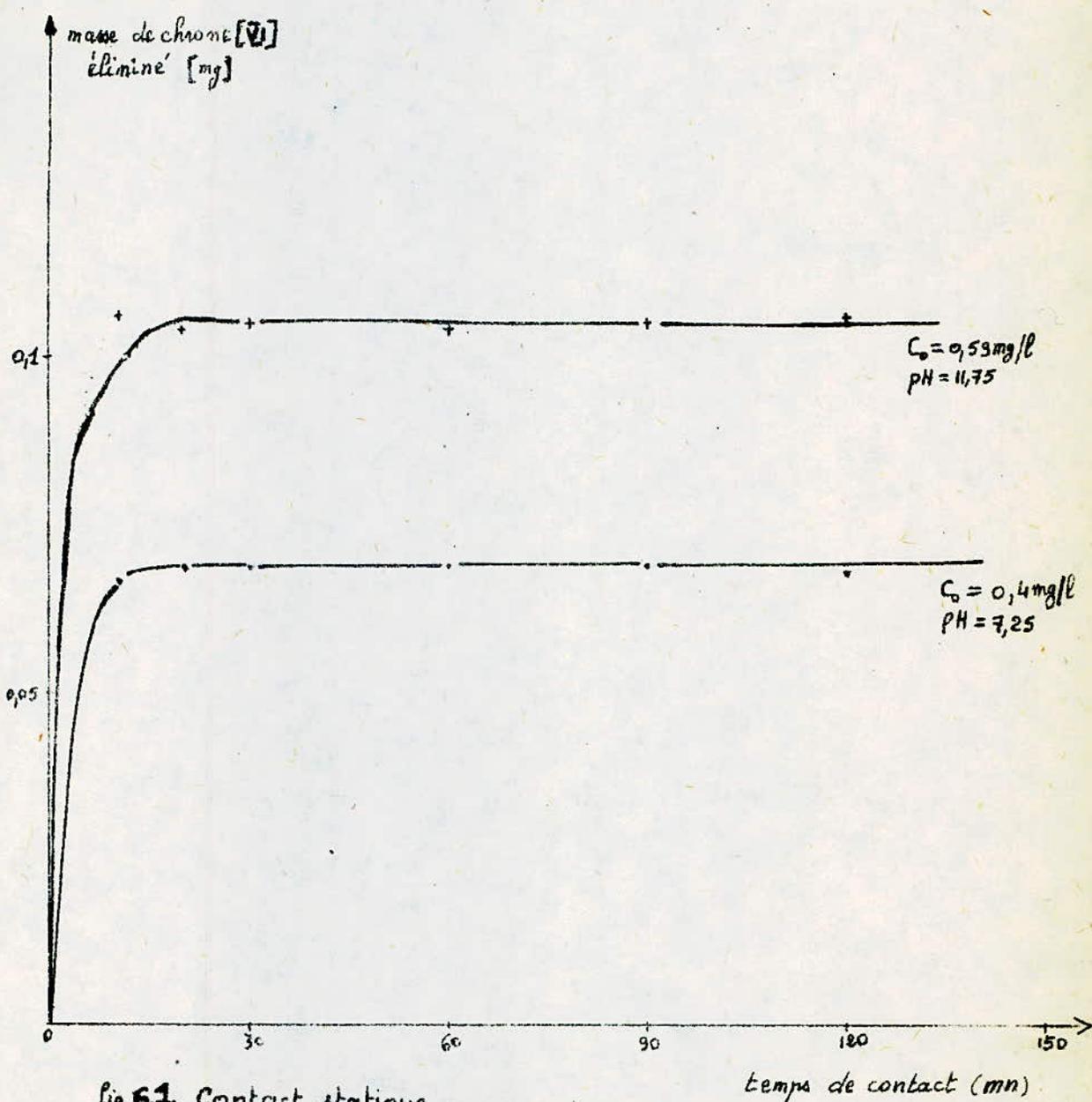


fig 6.1. Contact statique
 Elimination du chrome [VI] à des concentrations
 initiales de 0,4 et 0,53 mg/l en fonction du
 temps de contact bentonite - eau polluée
 [$V_{sol} = 200 \text{ ml}$, $m_{Bt} = 2 \text{ g}$, $T = 22^\circ \text{C}$]

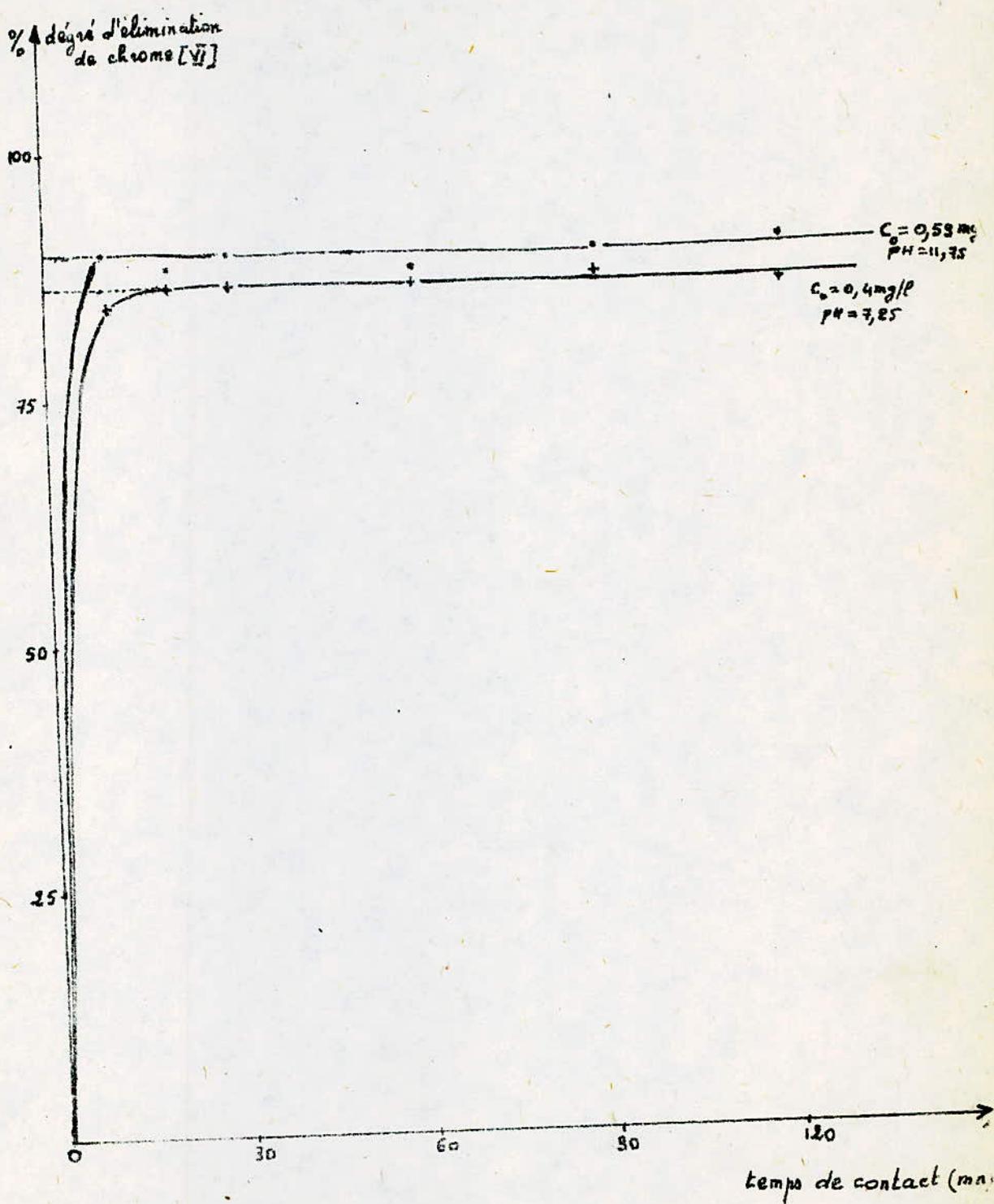


fig. 6.2 - Contact statique
degré d'élimination de chrome [VI] à des
concentrations initiales de 0,4 et 0,59 mg/l
en fonction du temps de contact bentonite-eau polluée
[$V_{\text{eau}} = 200 \text{ ml}$, $m_{\text{B}_4} = 2 \text{ g}$, $T = 22^\circ \text{C}$]

- la seconde de $t = 0$ à $t = 20$ mn, dans ces tranches de courbes on remarque la quantité de Cr^{6+} fixé augmente lentement avec le temps. Ceci n'est pas surprenant vu que pendant les dix premières minutes de contact, le plus grand nombre de sites d'échange dans l'argile a été déjà occupé.
 - la troisième à partir de $t = 20$ mn, toutes les courbes présentent un palier, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de changement dans la quantité de Cr^{6+} fixé sur la B_4 . C'est l'équilibre qui s'est établi. Il est maintenu par suite d'une fixation compensée par un rejet en solution des cations Cr^{6+} . On constate que l'intensité de fixation de Cr^{6+} pour les deux concentrations initiales 0,4 mg/l et 0,59 mg/l, n'est pas la même. Cela est prévisible, étant donné que pour les deux échantillons les valeurs de pH sont différentes (7,25 et 11,75) respectivement). L'eau à pH. 7,25 est neutre, ce qui veut dire que entre les différentes types de cations existant dans cette eau, il y a un certain équilibre de concentrations. En présence de l'échangeur d'ions tel que la B_4 , la fixation est en faveur des cations Cr^{6+} , conformément aux règles 1, 2, 3 et 5 de la sélectivité (Cf 2.2.2). Tandis que, l'eau à pH. 11,75 est d'autant basique qu'il n'y a pas d'assez d'ions H^+ ou autres cations pouvant rivaliser la fixation de Cr^{6+} .
- Le temps optimal de fixation de Cr^{6+} est de 20 mn pour les eaux à pH. 7,25 et 10 mn pour les eaux à pH. 11,75.

VI.2. Elimination du chrome hexavalent des eaux résiduairees en fonction de la masse de la B_4 Contact Statique

Dans 7 bêchers, numérotés et disposés sur plaque magnétiques, nous introduisons 200 ml d'eau résiduaire puis respectivement 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 g de la B_4 . Le temps de contact est limité à 10 mn pour chaque bêcher. Puis nous procédons de la même façon que précédemment.

Les résultats sont donnés dans le tableau 6.8 et 6.9.

Commentaire

Dans cette expérience nous remarquons, suivant l'allure des courbes des fig. 6.3 et 6.4, que pour des concentrations initiales en Cr^{6+} de 0,4 et 0,59 mg/l, la quantité des ions Cr^{6+} éliminé augmente avec la masse de la B_4 . Dans les deux cas l'effet maximum est atteint avec 4 g et 3 g respectivement à des degrés d'élimination de 88,1 et 95,7 % respectivement.

L'apparition du palier sur les courbes montre que l'addition de la masse de la B_4 reste sans effet sur la quantité de fixation une fois la seuil maximal atteint. Cela confirme l'hypothèse par laquelle un équilibre a été établi entre les deux phases: échangeur - solution.

Temps [mn]	10	10	10	10	10	10	10
masse de la B_4 [g]	0,5	1	2	3	4	5	6
teneur de Cr^{6+} dans le filtrat [mg/l]	0,252	0,12	0,106	0,085	0,025	0,015	0,025
teneur de Cr^{6+} fixé [mg/l]	0,338	0,47	0,484	0,565	0,565	0,575	0,565
masse de chrome fixée [mg]	0,076	0,094	0,107	0,113	0,113	0,115	0,113
dégré d'élimination %	57,3	79,6	82	95,7	95,7	97,4	95,7

tableau 6.8 - Élimination des ions Cr^{6+} à concentration initiale 0,59 mg/l en fonction de la masse de la B_4 .
 $[V_{sol} = 200 \text{ ml} ; T = 22^\circ \text{C} ; \text{pH} = 11,75]$

temps [mn]	10	10	10	10	10	10	10
masse de la B_4 [g]	0,5	1	2	3	4	5	6
teneur de Cr^{6+} dans le filtrat [mg/l]	0,087	0,073	0,051	0,04	0,045	0,045	0,045
teneur de Cr^{6+} fixé [mg/l]	0,313	0,321	0,342	0,36	0,355	0,355	0,355
masse de chrome fixée [mg]	0,062	0,064	0,068	0,072	0,071	0,071	0,071
dégré d'élimination %	78,2	80,2	87,2	90	83,1	88,1	88,1

tableau 6.9 - Élimination des ions Cr^{6+} à 0,4 mg/l en fonction de la masse de la B_4

$[V_{sol} = 200 \text{ ml} ; T = 22^\circ \text{C} ; \text{pH} = 7,25]$

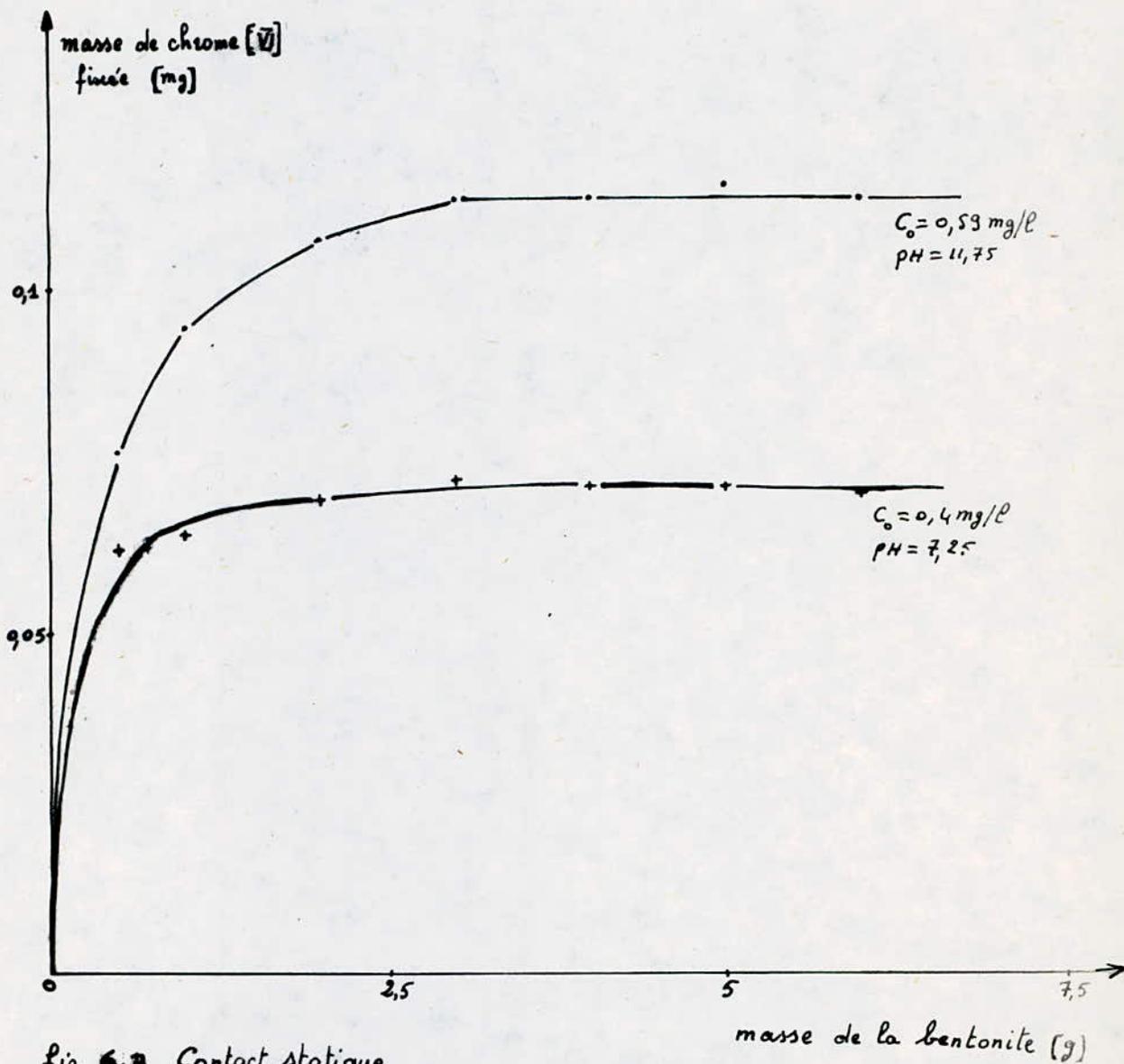


fig. 6.3 - Contact statique

Masse de chrome [VI], à des concentrations initiales 0,4 et 0,53 mg/l, éliminée en fonction de la masse de la bentonite.

$[V_{\text{ml}} = 200 \text{ ml}; t = 10 \text{ mn}; T = 22^\circ \text{C}]$

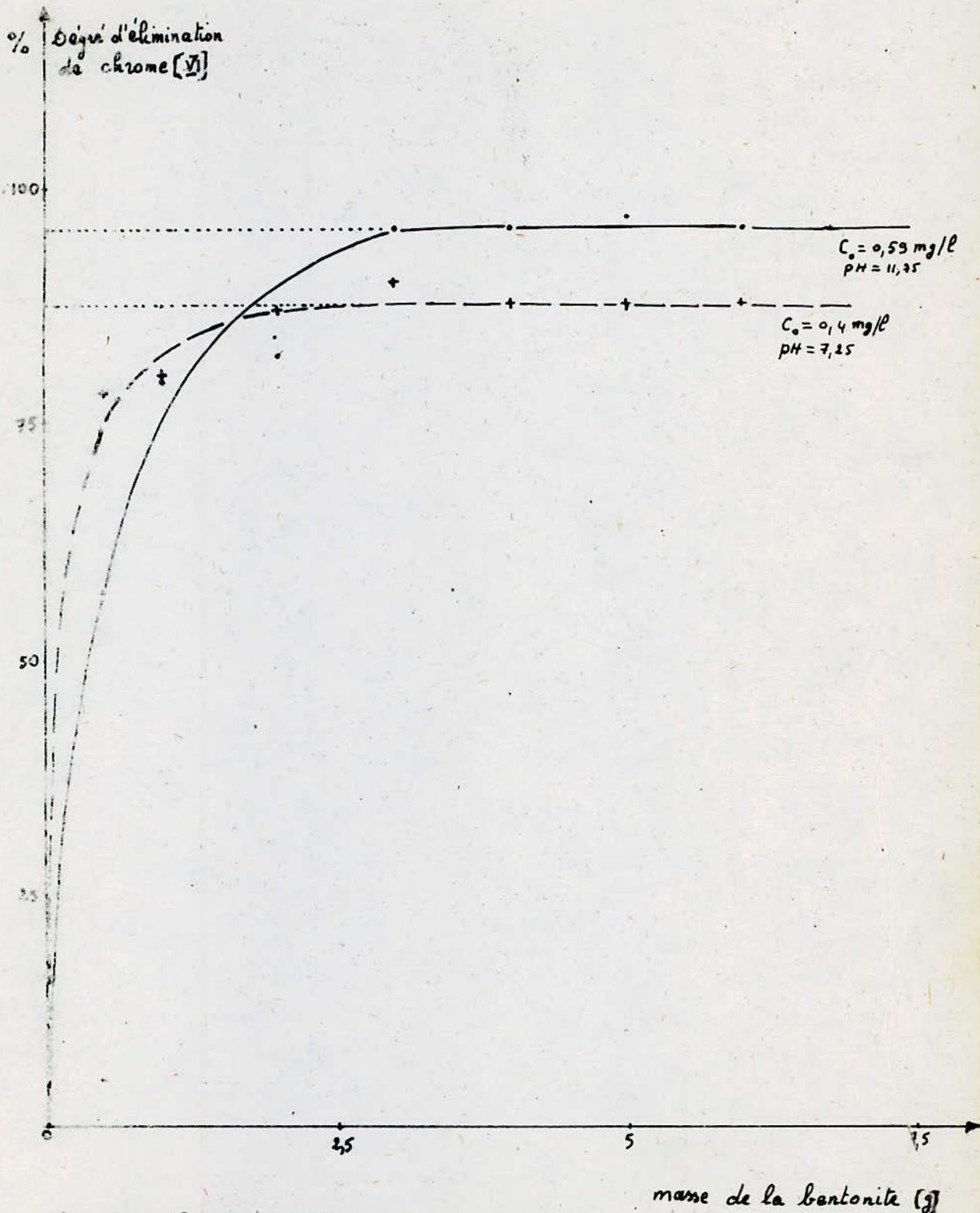


fig. 24 Contact statique

Degré d'élimination de chrome (VI) à des concentrations initiales de 0,4 et 0,59 mg/l en fonction de la masse de la bentonite.

[$V_{ad} = 200 \text{ ml}$, $t = 10 \text{ mn}$, $T = 22^\circ \text{C}$]

VI.3. Elimination du chrome hexavalent des eaux résiduaires : Contact dynamique

Dans une colonne cylindrique verticale nous faisons percoler 1250 ml d'eau résiduaire en travers la masse de la B_4 . A des intervalles de temps, nous recueillons 50 ml de filtrat que nous analysons. Les résultats obtenus à la B_4 naturelle et la B_4 activée sont illustrés dans les tableaux 6.10 et 1.11.

Commentaire

L'étude des courbes des fig. 6.5 et 6.6. montre qu'en contact dynamique la fixation des cations Cr^{6+} s'effectue différemment suivant les concentrations initiales et les valeurs de pH.

Dans le cas de la B_4 naturelle, la courbe \overline{a} peut être divisée en deux parties :

- de $t = 0$ à $t = 10$ mn, la fixation est importante, car on va d'une concentration en Cr^{6+} de 0,66 mg/l initialement à 0,02 mg/l
- de $t = 10$ à $t = 60$ mn, on remarque que la fixation Cr^{6+} diminue progressivement mais lentement. La fixation chute de 96,9% à 85,4 %, ce qui laisse croire qu'après saturation la B_4 rejette certains ions Cr^{6+} . Ce qui n'est pas surprenant, dans la mesure où, notre eau étant légèrement acide (pH. 6,7) les protons H^+ qui se trouvent en forte concentration après fixation de Cr^{6+} peuvent acquérir un potentiel d'échange plus élevé que ces derniers.

Pour ce qui est de la courbe \overline{b} relative à l'élimination de Cr^{6+} par la B_4 activée par H_2SO_4 $\overline{1 N}$, on distingue trois phases :

- de $t = 0$ à $t = 6$ mn, l'élimination est très intense. La B_4 élimine en effet 98,5 % de chrome hexavalent.
- de $t = 6$ à $t = 20$ mn, il apparaît un équilibre entre notre échangeuse et l'eau résiduaire, cautionné par un palier. Dans cette phase, la fixation de Cr^{6+} compensée par un rejet d'ions Cr^{6+} vers la solution.
- à partir $t = 20$ mn, la B_4 activée rejette plus qu'elle ne capte d'ions Cr^{6+} . La diminution du taux de fixation peut être due aux ions gênants tels que H^+ et au complexe formé par les chromates.

On remarque que l'équilibre d'échange d'ions, non seulement il est atteint tardivement pour la B_4 par rapport à la B_4 activée, mais il est vite rompu.

Temps [mn]	2	6	10	15	20	25	30	60
teneur de Cr^{6+} dans le filtrat [mg/l]	0,076	0,036	0,02	0,133	0,026	0,033	0,085	0,036
teneur de Cr^{6+} fixe [mg/l]	0,584	0,623	0,64	0,527	0,634	0,621	0,575	0,564
dégré d'élimination %	88,4	94,5	96,8	73,8	96,1	94	87,1	95,4

tableau. 6.10 — Elimination des ions Cr^{6+} à 0,66 mg/l en fonction du temps (B_4 naturelle)

[$V_{sol} = 1250$ ml ; $m_{B_4} = 5$ g ; $T = 22^\circ C$, $pH = 6,7$]

Temps [mn]	2	6	10	15	20	25	30	60
teneur de Cr^{6+} dans le filtrat [mg/l]	0,036	0,003	0,009	0,003	0,009	0,02	0,024	0,058
teneur de Cr^{6+} fixe [mg/l]	0,603	0,623	0,629	0,63	0,629	0,618	0,614	0,58
dégré d'élimination %	34,3	98,5	99,5	98,5	98,5	96,8	96,2	90,9

tableau. 6.11 — Elimination des ions Cr^{6+} à 0,638 mg/l en fonction du temps

[$pH = 7,05$, $V_{sol} = 1250$ ml ; $m_{B_4} = 5$ g ; $T = 22^\circ C$] (B_4 activée)

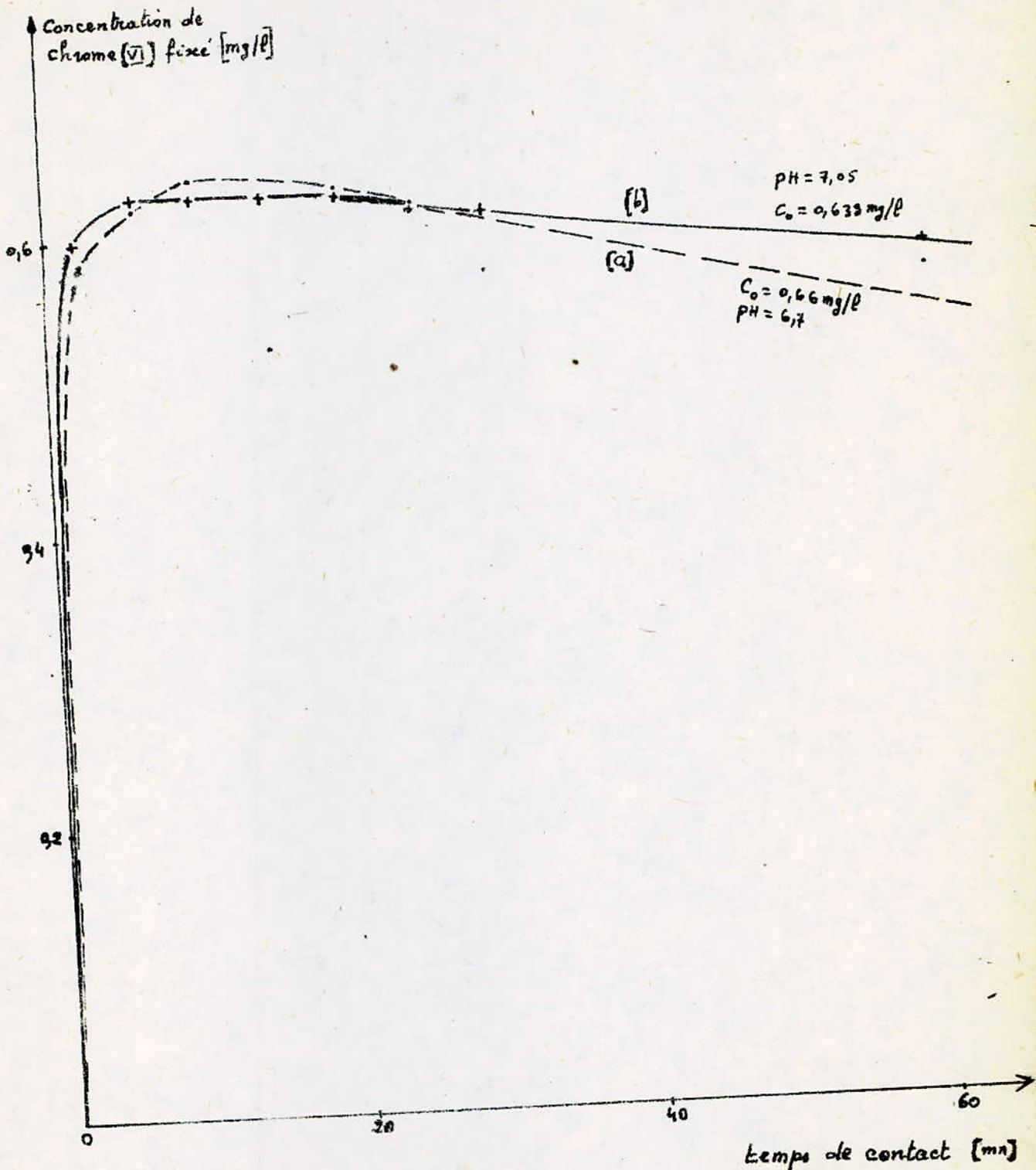


fig 65. Contact dynamique:
 Concentration du chrome (VI)
 fixe en fonction du temps
 (a) bentonite naturelle
 (b) bentonite activée avec H_2SO_4 (1N) à $20^\circ C$
 $[V_{liq} = 1250 \text{ ml} ; m_{s} = 5 \text{ g}]$

% de degré d'élimination
de chrome [VI]

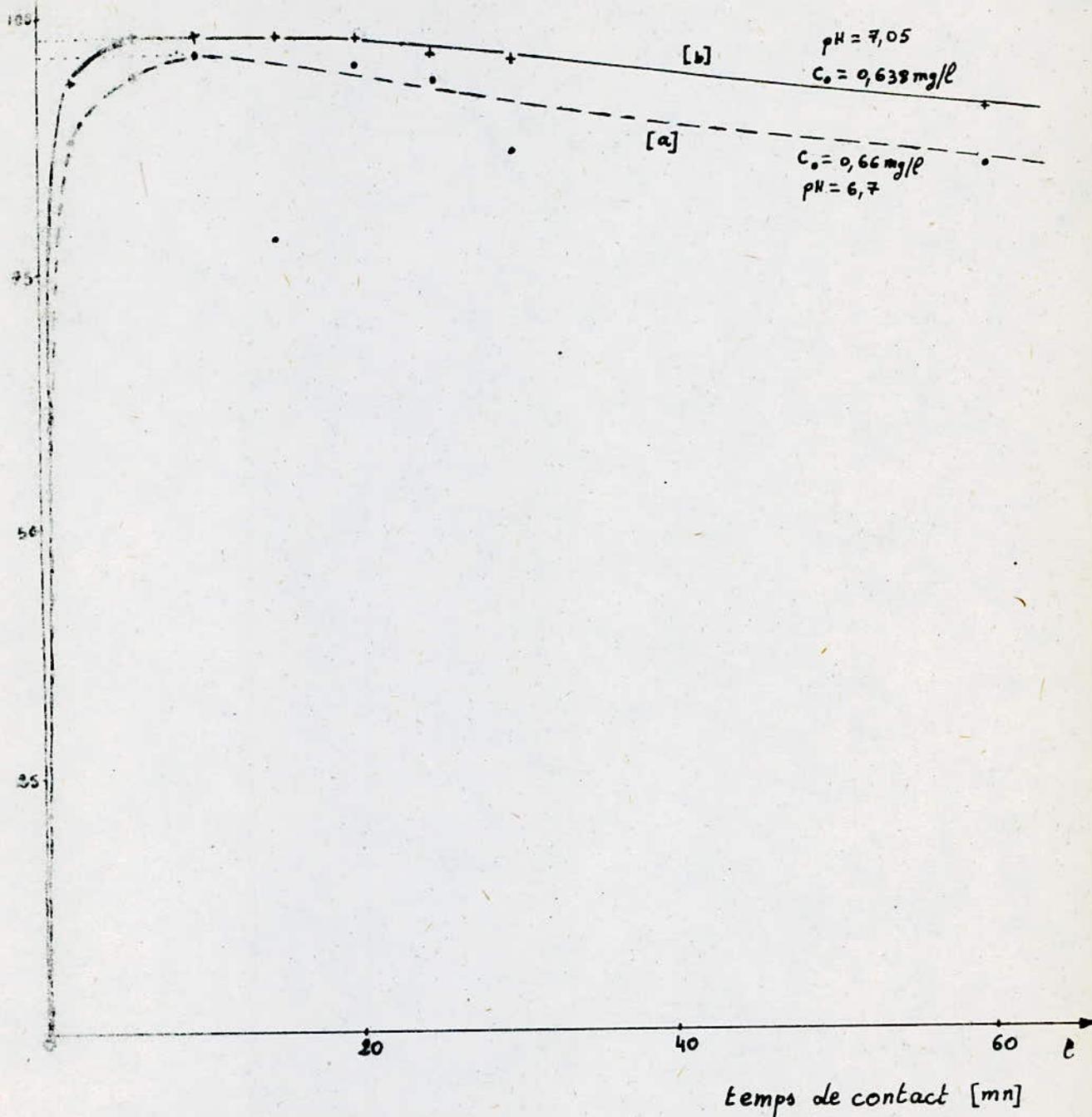


Fig. 6.5. Contact dynamique
Degré d'élimination de chrome [VI] à des
concentrations initiales de 0,638 et 0,66 mg/l
en fonction du temps de contact.

$$[V_{\text{sol}} = 1250 \text{ ml}, m_{B_4} = 5 \text{ g}]$$

[a]: B_4 naturelle

[b]: B_4 activée avec H_2SO_4 (1N) à 20°C

VI.4. Détermination de la vitesse d'échange de la B₄

Pour saisir des informations supplémentaires et illustrer d'une part l'influence des protons retenus qui rentreraient sans doute dans l'accélération du processus de fixation et d'autre part le comportement différent des deux bentonites (naturelle et activée), nous avons tracé la variation de la vitesse de disparition des ions Cr⁶⁺ de la solution au bénéfice de la bentonite en fonction de la concentration éliminée. Nous pouvons assimiler $\frac{dC}{dt}$ à $\frac{dC_0}{dt}$ si ces différences sont faibles. L'expérience montre que ce phénomène d'échange obéit à la loi cinétique générale

$$\frac{dC}{dt} = KC^n.$$

C = Concentration adsorbée

K = Constante de vitesse.

Les courbes obtenues (fig.6.7) sont de forme parabolique renversée d'où on déduit que $n = 2$ et $K < 0$. Ce phénomène semble être du second ordre si l'assimilation est acceptée; K sera alors soit la constante de vitesse, ou puisque les protons diffusent vers la bentonite, une constante qui caractérise la diffusion. Les constantes de diffusion de la bentonite activée et naturelle déduites expérimentalement sont dans l'ordre 0,37 et 0,065 l/mg/s.

Le rapport des deux constantes est 5,7 à l'égard de la bentonite activée.

VI.5. Approche économique de l'utilisation de la bentonite pour la purification des eaux polluées.

C'est très passionnant de constater que l'aspect économique est en faveur de l'utilisation de la bentonite à la place des résines échangeuses. En effet, pour 1 m³ d'eau résiduaire chargées de chromates à raison de 0,66 mg/l il nous faudrait 4 kg de B₄ dont le prix de revient est de l'ordre de 0,87 D à raison de 50 Dollars la tonne. Tandis que, pour un même volume d'eau résiduaire, il faudrait près de 0,833 l de résines synthétiques échangeuses d'ions dont le prix de revient serait de 20,8 DA soit 4,6 Dollars et ce, à raison de 5000 Dollars le m³ de résine.

Il serait donc plus avantageux du point de vue économie d'utiliser la bentonite pour l'épuration des eaux polluées (2).

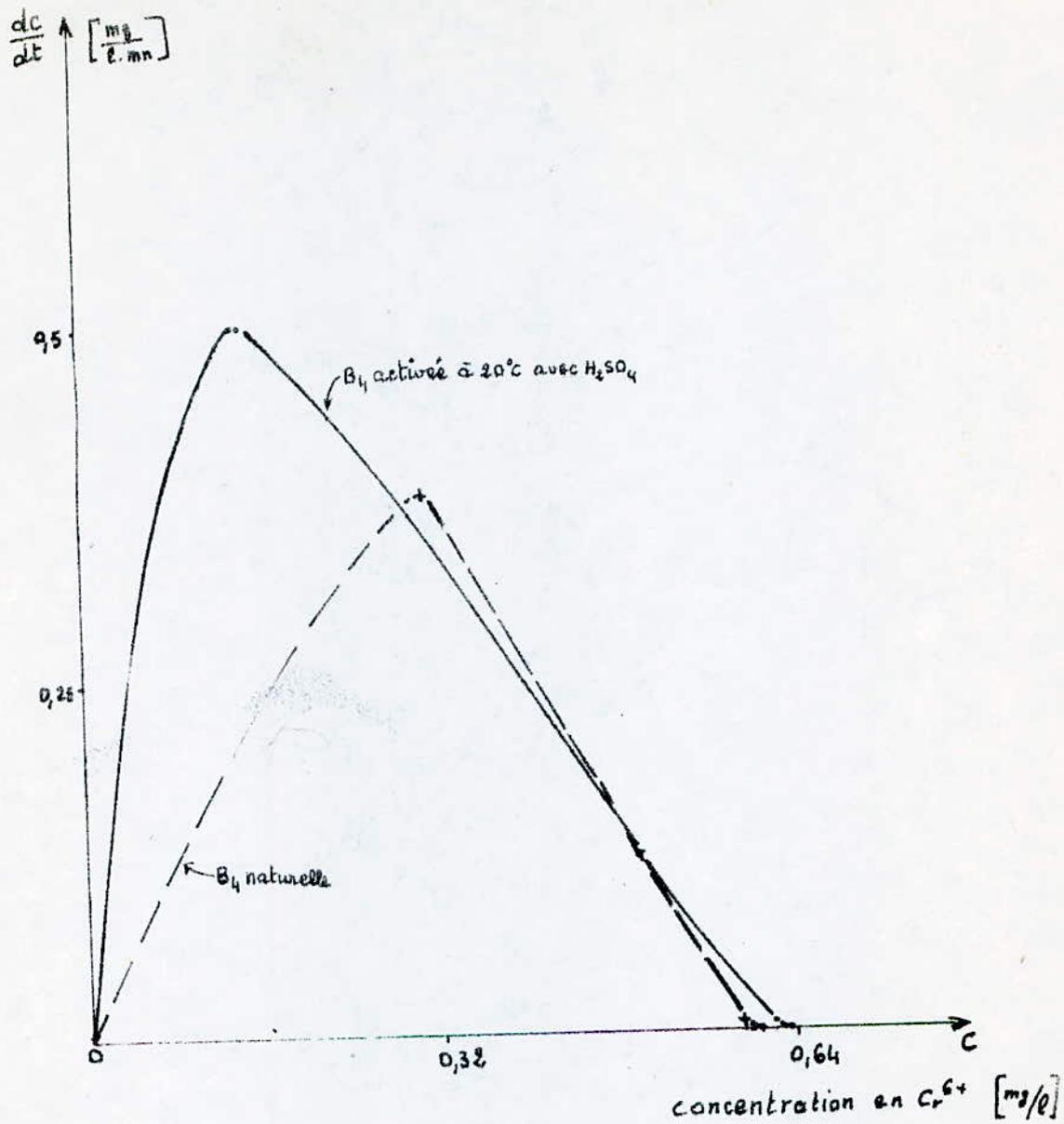


Fig. 6.7 - Cinétique d'échange de la B_4

VII. CONCLUSION ET RECOMMANDATION

De cette tentative de mise au point concernant le traitement à la bentonite des eaux polluées par le chrome, ressortent des résultats utiles pour la résolution des problèmes posés par les eaux résiduaires de la SONACOM.

L'élimination du chrome hexavalent par l'argile montmorillonitique de M'ZILA est une recherche qui nécessite beaucoup de travail, de temps et des moyens d'analyse de grande précision.

Le modeste travail que nous présentons n'est que le début d'une longue étude qui mérite d'être entamée.

La première partie expérimentale a été relative à la détermination des conditions et valeurs optimales de l'utilisation de la B₄.

L'ensemble des résultats obtenus a fournir des informations importantes concernant le comportement de la B₄ vis-à-vis de la force d'acidité

La fixation des protons H⁺ par la B₄ s'effectue dans un temps relativement court.

L'équilibre est atteint au bout de 10 mn tant dans le cas de contact statique que dynamique. Mais celui-ci n'est pas stable.

Cette cinétique d'échange des protons H⁺ semble être bonne, en ceci qu'elle montre que la quantité de protons H⁺ fixés en aval reste supérieure à la quantité de protons H⁺ libérés en amont, et ce avec le temps et suivant les acides utilisés, excepté l'acide acétique.

La B₄ possède bien des propriétés de sorption donc.

La fixation des protons H⁺ diminue avec la masse de la B₄ d'une part (contact statique) et avec le volume de la solution acide (contact dynamique) d'autre part, H₃PO₄ et CH₃COOH font exception.

Pour un rapport $\frac{m}{V}$ $\frac{\text{masse de la B}_4}{\text{volume (solution acide ou eau distillée ou eau courante)}}$ de 0,04 % l'effet maximum est atteint en 10 mn (élimination en fonction du du temps).

Pour un rapport du même type que précédent et de 0,1 % l'effet maximum est obtenu également en 10 mn (élimination en fonction de la masse de B₄).

Pour un rapport de 4 % , (contact dynamique), l'effet maximum est atteint en 2 mn.

Les avantages de cette partie peuvent être résumés. Les valeurs optimales sont 10 mn et 0,5 g de la B₄ dans le cas de contact statique, et 2 mn et 2 g de B₄ en contact dynamique. On peut obtenir une B₄-H⁺ dans un temps estimé à au moins 24 heures. La régénération de la B₄ est possible.

Dans la seconde partie expérimentale, on remarque à l'observation des résultats de la quantification de la pollution au niveau du rejet, que le traitement actuellement en application est fiable. Car la teneur du chrome hexavalent rejeté dans l'émissaire est conforme à la norme internationale de rejet conseillé par l'organisation Mondiale de la Santé OMS, (0,1 mg/l).

Cependant, les résultats issus du traitement à l'argile en semi-pilote s'avèrent plus encourageants. En effet son excellente efficacité à fixer le chrome hexavalent a été très remarquable.

Dans les conditions optimales déterminées, la B_4 fixe le maximum des ions Cr^{6+} contenus dans le volume d'eau à traiter dans un temps relativement court. Il est de 10 mn dans le cas de l'élimination de Cr^{6+} en fonction du temps, en contact statique. A partir des concentrations initiales 0,4 et 0,59 mg/l en Cr^{6+} et pour un rapport masse / volume de 1 %. La B_4 a fixée respectivement 84,4 et 90,3 %. Ce même rapport reste valable pour l'élimination en fonction de la masse de la B_4 . Les degrés d'élimination sont dans le même ordre de 87,2 et 82 %.

Pour un rapport masse / volume de 0,4 % (contact dynamique) la B_4 naturelle a fixé 96,9 % et la B_4 activée à 20°C avec H_2SO_4 , 98,5 % en 10 mn.

La vitesse d'échange de la B_4 a été déterminée. Elle est de 0,382 mg/l.mn et 0,5 mg/l.mn respectivement pour la B_4 naturelle et B_4 activée.

Vu que la différence de degrés d'élimination entre la B_4 naturelle et B_4 activée n'est pas importante (1,6 %), il est recommandé d'appliquer la B_4 dans son état naturel à l'échelle industrielle.

ANNEXE I

Détermination des matière en suspension (19)

Principe : L'eau est filtrée et le poids des matières retenues par la filtre est déterminé par pesée différentielle.

Filtration sur fibre de verre

Matériel special

- Dispositif de filtration sous vide ou sous pression (1 à 2 bars)
- Disques filtrants en fibres de verre

Mode opératoire

Laver le disque de filtration à l'eau distillée, le sécher (105°C) jusqu'à masse constante, puis le peser à 0,1mg près après passage au dessiccateur. Le mettre en place sur l'équipement de filtration. Mettre en service le dispositif d'aspiration ou de pression. Verser l'échantillon (V) sur le filtre. Rincer la fiole ayant contenu l'eau à analyser avec 10ml d'eau distillée. Faire passer sur le filtre cette eau de lavage. Laisser essorer le filtre, sécher à 105°C. Laisser refroidir au dessiccateur et peser à 0,1mg près jusqu'à poids constant.

Expression des résultats

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

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

M₀ = masse du disque filtrant avant utilisation (mg)

M₁ = masse du disque filtrant après utilisation (mg)

V = volume d'eau utilisée (ml)

ANNEXE II

DETERMINATION DE LA DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE DBO (15)

Méthode manométrique

Dans une enceinte hermétique, mettre à incuber l'échantillon agité en présence d'une atmosphère d'air. Les échanges gazeux sont contrôlés par fixation du CO_2 formé.

Nous pouvons ainsi enregistrer, soit une dépression (respiromètre de Warburg et ses dérivés), soit une quantité d'oxygène formée pour rétablir la pression initiale au fur et à mesure des besoins (respiromètre de Sierp et dérivés). Ces courbes permettent de tracer la courbe de consommation en fonction du temps.

Elle ne représente le phénomène de rejet en rivière que si l'on prend soin de diluer au préalable les taux étudiés dans la proportion du rejet.

ANNEXE III

DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE DCO (12)

REACTIFS :

- . Eau distillée
- . Acide sulfurique
- . Sulfate de mercure cristallisé
- . Sulfate d'argent
- . Sulfate de fer et d'ammonium
- . Bichromate de potassium
- . Solution de ferroïne

Mode Opérateur

Introduire 50ml d'eau à analyser dans un ballon de 500ml. Ajouter successivement 1g de sulfate de mercure, cristallisé, 5ml de solution sulfurique de sulfate d'argent, 25ml d'une solution de bichromate de potassium 0,25N et 70ml d'une solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter l'ensemble à ébullition pendant 2 heures en adoptant au ballon un réfrigérant à reflux.

Laisser refroidir, diluer à 350ml 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 RESULTATS :

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en milligramme d'oxygène par litre est égale à :

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

Où

V_0 et V_1 : désignent respectivement le volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage à blanc et de l'échantillon.

T : le titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium

V : le volume de la prise d'essai.

II
II) BIBLIOGRAPHIE.

- (1). Document : Historique de la S.N.V.I (C.V.I), établi le 10.11.1983,
Rouiba.
- (2). Mme MOHELBI Née IDDIR FAROUDJA : Contribution à l'étude de la bentonite
de Mostaganem et échange des cations Ca^{2+} et Zn^{2+} , thèse de
magister Janvier 1983, Genie chimique, E.N.P.A
- (3). L. REASA : Etude, préparation et propriétés de la bentonite Algérienne
organophile, projet Juin 1983, Genie chimique E.N.P.A.
- (4). S. BENDJAMA : Etude des bentonites Algériennes : applications à la
décoloration des huiles, thèse magister, Janvier 1983
Genie chimique E.N.P.A.
- (5). S. CAILLÈRE, S. HELINS : Minéralogie des argiles (II, III) édition
Moscou.
- (6). P. PASCAL : Nouveau traité de chimie minérale (XIV) édition Moscou et Cie
- (7). J. BARIAND : Les minéraux, édition Gauthier Villars.
- (8). Délégation aux économies des matières premières : Le cycle du chrome et
possibilités de son recyclage, Septembre 1976.
- (9). V. ALEXEEV : Analyse qualitative, édition Moscou.
- (10). C. GOMELLA et H. GUEREE : Les eaux usées dans les agglomérations,
édition Eyrolles.
- (11). R. WEINER : Epuration des eaux résiduaires-métaux édition Eyrolles.
- (12). J. RODIER : Analyse de l'eau, édition Dunod
- (13). M.T. HENRY : Chimie des eaux 1ère édition revue et corrigée
- (14). V. ALEXEEV : Analyse quantitative, édition Moscou
- (15). S. JANCOVIC : Manuel de chimie de l'environnement édition O.M.S.
Génève 1974.

