

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

16x

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT De Genie De L'Environnement

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES DE L'UNITE
ANABIB "PETITS TUBES".
RECUPERATION DES METAUX LOURDS .
RECYCLAGE DES EAUX .

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

Dr R. KERBACHI

BEKKOUCHE Latifa

Dr R. KERBACHI

PROMOTION : Janvier 87

Parchemin

DEDICACES

- A la mémoire de mes parents .
- A mes frères et soeurs .
- A mes neveux et nièces .
- Aux petites :

HANA

RIMA

IMEN

et HOURIA .

REMERCIEMENTS

Je transmets toute ma gratitude et ma reconnaissance à Mr le Dr KERBACHI R., mon promoteur et Directeur du département de Génie de l'environnement, pour son aide et les nombreux conseils qu'il m'a apporté tout au long de cette étude.

Je remercie:

- Mr DOVGWALLO A., enseignant à l'E.N.P.A., pour les services qu'il m'a rendu.

- Mr NAMANE, enseignant à l'E.N.P.A., pour son aide.

- Melle ABSI, assistante à l'E.N.P.A.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes amis(es):

- SEGHOUNI H.

- NOUAR M.

- ALIA L.

- BOUARAOUA H.

- ISSAD H.

pour leur gentillesse et sympathie.

Trouvant ici toute ma reconnaissance messieurs:

- Mohamed Salah

- Béchir

- Ramdhane

- Taoufik

Mes remerciements pour ceux qui m'ont fait part de leur aide au sein de l'unité "ANABIB" (Réghaia).

Je n'oublierai pas de remercier tous mes collègues et amis, ainsi que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce modeste travail.

S O M M A I R E

- I) INTRODUCTION.
- II) PARTIE THEORIQUE.
- III) PARTIE EXPERIMENTALE.
- IV) CONCLUSION.

I) Introduction:

- I)1. Avant propos.
- I)2. But du travail.
- I)3. Présentation de l'unité.

II) Partie Théorique:

II)1. Décapage et galvanisation:

- ii II)1.1. Le décapage.
- II)1.2. La galvanisation.
- II)1.3. Les eaux résiduaires de décapage par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique.
- II)1.4. Effets des eaux résiduaires de décapage:

II)2. Toxicité des métaux lourds:

- II)2.1. Notion de toxique.
- II)2.2. Mode de pénétration des toxiques dans l'organisme.
- II)2.3. Pénétration des métaux dans les cellules.
- II)2.4. Effets toxiques des métaux lourds.
 - II)2.4.1. Le chrome.
 - II)2.4.2. Le fer.
 - II)2.4.3. Le zinc.

II)3. Neutralisation et précipitation:

II)3.1. Neutralisation.

II)3.2. Précipitation.

II)3.3. Séparation des boues de neutralisation.

II)3.3.1. La décantation.

II)3.3.2. Flocculation.

II)3.3.3. Filtration.

III) Partie Experimentale:

III)1. Analyses:

III)1.1. Prélèvements.

III)1.2. Paramètres analytiques.

III)1.3. Résultats des analyses.

III)1.4. Interprétation.

III)3. Traitements:

III)2.1. Récupération des sulfates de fer

III)2.2. Neutralisation par la chaux 5 %.

III)2.3. Recyclage des eaux.

IV) Conclusion Générale.

I)- INTRODUCTION:

I) 1 AVANT PROPOS: La science découvre, le génie invente, l'industrie applique et l'homme s'adapte ou se façonne aux choses nouvelles et l'on peut encore dire qu'il est désormais sous la domination de la science et de l'industrie.

Cela fait réfléchir, pour moi les dangers de la technologie ne viennent pas de complexité échappant au contrôle social, mais plutôt du fait que nous acceptons trop vite les impératifs technologiques au lieu d'exiger que soient avant tout préservés d'autres valeurs humaines essentielles. Il flotte dans l'air un je ne sais quoi nous avertissant que l'évènement marquant des décennies passées et simplement que l'évènement d'avoir fait plus grand et plus vite, que ce n'est pas un véritable acquis de civilisations, et que cela pourrait même devenir une horreur si nous continuons sur cette voie, oui il existe de grands, de véritables, de terribles tragédies dans le monde d'aujourd'hui, et ce qui me laisse le sentiment de frayeurs présent à l'esprit.

La dégradation de l'environnement s'est imposée au public comme une préoccupation très vive il y a quelques années, et la plus part des programmes anti-pollution ont moins de 100 ans.

Et pourtant de réels progrès peuvent être mis au crédit, des efforts consentis ces dernières années. Donc il y a raison d'espérer pour le futur des jours plus heureux, pourvu que nos collectivités sachent exprimer une volonté sociale.

Le taux de pollution s'est abaissé dans beaucoup de villes, plusieurs lacs avaient été tellement pollués qu'on pouvait les qualifier de "mort" au cours des années passées, ils ont été aujourd'hui ramenés à un niveau de pureté compatible avec le développement d'une vie aquatique riche et bénéfique.

En Algérie le lac naturel de Réghaia, de plus en plus menacé risque bientôt, si rien n'est entrepris, de prendre place dans la liste noire est déjà longue des réserves naturelles détruites.

Les mesures de protection de l'environnement ont donc été prises, non comme réponses à des urgences réelles, mais plutôt en anticipant sur ces urgences. Si nous voulons vraiment contribuer au bien être de l'humanité, le meilleur endroit pour s'attaquer à ce qui ne va pas est certainement l'endroit où l'on vit... et ce ci requiert le concours de tous et pourvu que l'humanité entière sache exprimer une volonté sociale.

Barchemin



1974

I) 2 BUT DU TRAVAIL:

Notre études s'inscrit dans le cadre du plan d'action antipollution du lac de Réghaia.

Vue sa situation à proximité de la zone industrielle, et des villes de Réghaia et Rouiba, l'oued est le point de rencontre des effluents de 58 unités industrielles.

Ces effluents contiennent des matières organiques biodégradables et non biodégradables, des polluants chimiques toxiques.

L'oued reçoit aussi toutes les eaux usées urbaines des villes de Réghaia et Rouiba.

Nous nous proposons de faire l'études suivante:

- Analyses des eaux rejetées par la nouvelle unité ANABIB (Ph température, métaux lourds .ect).
- Un mode de détoxication et récupération des métaux lourds.
- Un recyclage des eaux traitées.

1) 3. PRESENTATION DE L'UNITE:

MODE DE FABRICATION: Tuberie longitudinale de Réghaia a pour fonction la fabrication de tubes gaz (tout fluide non corrosif à basse pression).

La fabrication de tubes serrureries pour la menuiserie métallique et autres, ceci s'entend pour tout tube laminaire à froid, qu'il soit rond ou polygonal.

En amont de ce qui précède, elle pratique aussi le refondage des grosses bobines livrées par Annaba pour les dimensionner suivants les capacités de ses machines, parallèlement à ceci, elle a aussi un atelier d'usinage pour sa pièce d'usure, un atelier de chaudronnerie pour son nécessaire mécano-soudé.

En plus de cela elle a aussi 2 ateliers de galvanisation le premier date de 1960, et le 2ème nouvellement installé.

Dans ces derniers installations s'effectue un revêtement métallique à base de zinc pour la production des tubes dits "gaz".

Pour le perfectionnement de ses employés, dans la spécialité de l'usine, il y a aussi un centre de formation, dont l'effectif enseignant est souvent prélevé dans l'encadrement.

du point de vue écologique cette unité est également dotée de tout un système de filtration de deshuilage, d'oxydation, de neutralisation, décantation, d'une partie de ses effluents, à savoir ceux sortant du nouvel atelier de galvanisation.

1-Ancienne (1ère) galvanisation: Dans cet atelier se pratique donc un revêtement métallique sur les tubes produits par l'unité. Ces tubes sont encore une fois des type "gaz". Etant entendu que ceux-ci sont utilisés pour la canalisation d'eau et de gaz de ville.

Phase de galvanisation: Pour qu'un revêtement métallique à base de zinc puisse adhérer sur l'acier à protéger un traitement de surface de ce même acier doit se faire au préalable.

a - Le premier rinçage:Celui ci est utilisé pour débarasser les tubes de leur poussières.

B - Le lessivage:Celui ci est utilisé pour éliminer des traces de graisse dont les tubes sont succceptibles d'être tacher..

c-- Le deuxième rinçage:La aussi les tubes lessivés doivent être débarrasser des traces d'alcalinité,pour éviter de souiller les bains de décapage,essentiellement acide.

d - Le décapage:Les tubes ainsi rincés,lessivés ensuite rincés sont immergés dans des bains d' H_2SO_4 ou HCl,selon la disponibilité.

Si c'est de l' H_2SO_4 une dilution de celui ci à 15% et un chauffage à 70 °C sont obligatoire.

Si c'est de l'HCl une dilution de celui-ci à 50% est suffisante à la température ambiente,l'inconvénient de ce dernier est qu'il soit fumant,rendant de ce fait l'atmosphère irrespirable.

L' H_2SO_4 quand à lui a d'autres avantages,ceux en particuliers de mieux désoxyder des tubes couverts de calamine,tandis que l'HCl est utilisé spécialement pour le décapage des tubes très oxydés.

e - Le fluxage:La composition du bain de fluxage est un mélange a des proportions caractéristiques du mode de galvanisation.

1 - Voie Sèche:Ce mélange se compose de 83% de chlorure de zinc et 17% de chlorure d'ammonium,la galvanisation des tubes autrement dit l'immersion de ceux ci dans un bain de zinc se fait après un préchauffage à 110-130 °C pour éviter des projections dûes au contact de 2 corps portés à des températures différentes.

2 - Voie humide:Ce mélange se compose de 54% de chlorure de zinc et 46% de chlorure d'ammonium.

L'opération de fluxage est utilisé pour prévenir toute possibilité de réoxydation de l'acier décapé.

L'immersion des tubes dans le bain de zinc se fait directement mais il faut préciser que la surface libre de ce bain de zinc doit être couverte par un tapis de composés chimiques.

Dans la composition de celui ci entre le chlorure de zinc, le chlorure d'aluminium et le chlorure d'ammonium, ce tapis empêche donc les projections citées plus haut.

Les tubes sortant des bains de galvanisation sont ensuite essuyés extérieurement et soufflés intérieurement par l'emploi de galés spéciaux, et de vapeur d'eau.

Un refroidissement rapide de ces tubes se fait dans un bain d'eau chauffé à 70 °C pour éviter des torsion éventuels de ces produits galvanisés. Les tubes sont ensuite fagotés et expédiés.

Produits utilisés par l'atelier de galvanisation d'une capacité de 14000 t/an tous diamètres confondus.

- Eau : 29 m³/h.
- Sels de fluxage : 300 kg/ j.
- Sels de couvert : 200 kg/ j.
- Alliage d'aluminium : 75 kg/ j.
- Acide chlorhydrique : 7 t/ j.
- Acide sulfurique : 3,5t/ j.

L'atelier fonctionne en 3 . 8, avec un effectif de 540 personnes.

Rejets de l'unité = 600 m³/j.

II-1 DECAPAGE ET GALVANISATION.

II-1-1 LE DECAPAGE: On entend par décapage l'enlèvement des couches d'oxydes, qui se fait généralement à l'aide d'acides minéraux, ou de mélange de ces acides (1)

II-1-2 LA GALVANISATION: Le zinc est utilisé dans la galvanisation comme revêtement protecteur du fer et de l'acier. Le zinc est utilisé dans cet usage vu son point de fusion et sa parfaite adhérence sur le métal de base, ainsi que sa plus forte résistance cathodique à la corrosion par rapport au fer (2).

II-1-3 EAUX RESIDUAIRES DE DECAPAGE PAR L'ACIDE SULFURIQUE

ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE: Pour le décapage de fer on

emploi des bains acides contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique dilué ou de l'acide nitrique ou selon le but par un mélange de ces acides.

Le décapage à l'acide sulfurique se pratique à une température atteignant les 80 °C .La pratique du décapage par l'acide chlorhydrique se fait aussi bien à température ambiante qu'à chaud.

Par suite aux opérations de décapage il se produit:

- Des eaux résiduaires du bain de décapage.
- Des eaux rinçage.

Les eaux du bain de décapage sont rejetées après épuisement total par vidange intermittant, les eaux de rinçages d'écoulent de façon continue (1) .

II-1-4 EFFETS DES EAUX RESIDUAIRES DE DECAPAGE:

Les eaux résiduaires de décapage si elles sont rejetées dans les émissaires peuvent exercer directement une action toxique sur la faune et la flore en causant:

- Les lésions.
- Les dégradations biologiques.
- Epuisement d'oxygène.
- Envasement dû à la précipitation d'hydroxydes.
- Déterioration d'ouvrage hydraulique.

- Diminution du rendement des récoltes.
- Danger de durcissement d'enrichissement en fer et même d'acidification des eaux souterraines.
- Augmentation de la teneur en métaux lourds toxiques.

Si elles sont déversées directement dans le réseau d'égout urbain il y a risque de:

- Attaque des matériaux de construction (Béton surtout)
- Formation de boues et de gaz dans les égouts par contact avec les autres eaux résiduaires.
- Perturbation ou interruption complète des processus biologiques dans les installations et les digesteurs à boues (1)

II-2 TOXICITE DES METAUX LOURDS.

II-2-1 NOTION DE TOXIQUE: Un toxique est tout facteur physique, chimique ou biologique créant une source de pollution potentielle (3).

Il existe de nos jours une multitude de composés nocifs dans le sol, l'air, l'eau et les aliments.

Si dans la majorité des cas, la contamination du milieu ambiant ou celle de la nourriture des animaux et de l'homme demeure involontaire, il existe bien d'autres elle est quasiment délibérée.

II-2-2 MODE DE PENETRATION DES TOXIQUES DANS L'ORGANISME:

On distingue trois voies d'absorption (Contamination).

- La voie respiratoire: contamination par les polluants atmosphériques.
- La voie transtégumentaire.
- La voie trophique.

Dans le règne animal, au premier mode correspond la toxicité dite inhalation, au second est dite percutanée, pour le troisième mode c'est la toxicité par ingestion ou par voie orale.

De même les végétaux sont exposés à ces trois formes de contamination, chez les organismes aquatiques, on ne peut en revanche séparer les voies de pénétration tégumentaire de celle par ingestion car elles se produisent isofacto-simultanément (3).

I)2-3 PENETRATION DES METAUX DANS LES CELLULES: Un métal

peut pénétrer à travers la membrane cellulaire sous forme d'ion libre, sous forme de particules, ou en solution lorsqu'il peut être combiné à des ligands naturels tandis que son assimilation par les plantes se fait par liaison entre le métal et une molécule non ionique.

Les métaux peuvent pénétrer à travers les membranes cellulaires en parasitant le système de transport actif du sodium et du calcium.

La pénétration des métaux peut se faire par endocytose des particules métalliques c'est à dire que la membrane cellulaire s'envagine en s'enroulant sur elle-même et libère dans le cytoplasme des vésicules contenant ces particules.

La quantité accumulée par l'organisme augmente en fonction du temps de façon linéaire et est directement proportionnelle à la concentration de ces métaux dans l'environnement (4).

II)2-4 EFFETS TOXIQUES DES METAUX LOURDS: Pour une même substance toxique, les êtres vivants peuvent présenter des troubles physiologiques variés selon les quantités absorbées et la durée de l'exposition (3).

II)2-4-1 LE CHROME: Le chrome a des effets toxiques sur l'homme, la faune et la flore, mais des quantités de quelques microgrammes de chrome sont considérées comme utiles pour l'équilibre du métabolisme du glucose, et certains auteurs indiquent que ce métal aurait un effet protecteur de l'artériosclérose (5).

EFFET SUR L'HOMME: Une intoxication aigüe par le chrome entraîne une tubulonéphrite aggravée parfois par une hépatite toxique avec ictère.

L'intoxication professionnelle par les dérivés du chrome et particulièrement du chrome (VI) entraîne chez les travailleurs des lésions cutanées difficilement guérissables, des dermatites éczématisées. L'attaque des muqueuses du nez et des troubles des voies respiratoires pouvant aboutir à un cancer.

Cependant quelle soit la forme sous laquelle il se trouve [Cr (III) ou Cr (VI)], le chrome étant pratiquement un élément anormal de l'eau, on considère qu'il ne doit pas se trouver dans l'eau de boisson (5).

LES SELS CHROMIQUES: Après un temps de contact de 6h dans l'eau distillée à 21 °C, 130 à 160 mg/l de sulfate de chrome ont une action toxique sur les poissons (1).

Une application quotidienne de 10 mg par litre de chlorure chromique a pour conséquence un ralentissement de l'activité de fermentation.

Les boues d'eaux résiduaires peuvent être enrichies en chrome (VI) jusqu'à 3% de leur poids sec, sans que la dégradation bactérienne des matières organiques en souffre.

Echerichia-coli n'est pas sensible à une concentration de 100 mg par litre de sel chromique. L'action toxique des sels chromiques sur les végétaux se manifeste par un dépérissement général de toutes les parties du végétal et par destruction graduelle de l'appareil chlorophyllien.

LES CHROMATES: Ils sont toxiques pour les poissons pour une dose supérieure à 50 mg/l.

Le chromate de potassium a sur les algues une action forte et très rapide; à des dilutions de 0,1 à 0,001% il ne permet plus aux levures de se développer, tandis que certaines bactéries peuvent vivre aisément à des concentrations de $10^{-4}\%$.

Les cultures bactériologiques sont stériles au bout de 4h pour des concentrations comprises entre 10 et 500 mg par litre de Cr O₃.

LES VEGETAUX: Le blé, le seigle, l'orge, le maïs et les petits pois sont fortement détériorés par une dose de 0,1 mg de chrome. Les chromates ont un effet favorable sur le blé pour des concentrations très faibles (1).

Les normes internationales ont adopté comme concentrations limites maximales de Cr (VI) /qui est plus toxique que Cr (III)/ le chiffre de 0,05 mg/l.

II)2-4-2 LE FER : Ce métal peut se trouver pratiquement dans toutes les eaux à des doses plus ou moins élevées.

Le fer à l'état ferreux est assez soluble dans l'eau, il précipite par oxydation à l'air.

EFFETS SUR L'HOMME: Le fer est apporté en quantité suffisante à l'organisme humain par l'alimentation, mais sa présence dans l'eau de boisson ne présente aucun inconvénient du point de vue physiologique; les besoins humains sont de l'ordre de 2 à 3 mg par 24 heures.

Le fer présente un goût désagréable dans les eaux de consommation si sa teneur dépasse 0,5 mg/l (5).

SELS DE FER:

- POISSONS: L'action du fer dissous réside essentiellement dans le fait que ce métal se dépose à l'état d'hydroxide sur le mucus alcalin des bronches des poissons, et les détériore par érosion, la quantité de 0,9 mg/l a un effet mortel à un PH de 6,5 à 7,5.

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

- ORGANISMES INFÉRIEURS: Le sulfate de fer est peu toxique à des concentrations de 1g par litre, pour les spirogyres il l'est à des concentrations plus faibles.

Pour les levures les concentrations mortelles se situent entre 0,2 et 0,5 % (1).

Les normes limitent le fer à 0,1 mg /l pour les eaux de consommation et les usages industriels. La toxicité pour la vie aquatique est difficile à préciser; elle dépend de l'état chimique du métal (Fe^{++} , Fe^{+++}) et de la présence de précipité hydroxyde de fer (5).

II)2-4-3 LE ZINC: Les quantité de zinc se trouvant dans les eaux de distribution proviennent généralement des canalisations de laiton ou de fer galvanisé.

L'appoint quotidien chez l'adulte est de 10 à 15 mg par 24h. Du point de vue physiologique et sans que la toxicité puisse entrer en jeu, il apparait surtout que le zinc toléré dans l'eau est rapidement limité par le goût désagréable des sulfates de zinc au dessous de 5 à 10 mg/l (5).

EFFETS DES SELS DE ZINC:

- POISSONS: Les hommards périssent en 9 jours dans un bac garni de tôle de zinc.

25 mg/l de sulfate de zinc provoquent la mort chez salmo-gardenerie en 133 mn.

10 mg/l sont mortelles pour les truites après un temps de contact de 30h.

L'effet toxique du zinc est multiplié par 100 s'il y a addition de chlorure de calcium.

- VEGETAUX: L'appareil chlorophyllien des végétaux est détérioré par les sels de zinc, une dose de 2 à 3,3 mg/l de zinc influe favorablement sur la croissance en longueur des végétaux; le développement de petits pois en culture dans l'eau est favorisé par des additions de 0,03 et 0,015 mg/l de sulfate de zinc.

- ORGANISMES INFERIEURS: Des phénomènes d'intoxication apparaissent pour des quantités supérieures à 20 mg/l. Il se produit un ralentissement des processus biologiques dans l'eau qui provoque une diminution de la respiration aérobie et une perturbation du phénomène de l'assimilation de l'azote(1).

Les normes limitent à 5 mg/l la concentration tolérée du zinc. Dans les eaux résiduaires et traitement de surface, le zinc est habituellement accompagné de plomb et de cadmium, l'action toxique de ces deux éléments conduira à limiter la teneur en zinc à 1 mg/l.

Pour la vie aquatique, le zinc présente une certaine toxicité qui est fonction de la minéralisation de l'eau et de l'espèce considérée (1) .

En conclusion à cette présentation de la toxication des métaux lourds, il est à rappeler que le problème est ~~beaucoup~~ beaucoup plus complexe, car les différents organismes présentent une sensibilité très variable vis à vis des toxiques.

En passant d'une espèce d'organisme à une autre la sensibilité pour être 1000 fois plus élevée et ce par la même durée d'exposition.

Les normes et les valeurs limites tolérées peuvent parfois être subjectives, car il faut tenir compte de plusieurs autres facteurs, entre autre les phénomènes de synergie dus à la présence simultanée de plusieurs ions métalliques dans les eaux résiduaires.

Parchemin

TABLEAU- 1-

Substance polluante	Valeur limite pour le rejet	
	En émissaire	En réseau d'écoulement
PH	6,5 - 8,0	6,5 - 9,0
Al	10 mg/l	-
Baryum	10 mg/l	1 mg/l
Plomb	1 mg/l	1 mg/l
Cadmium	1 mg/l	1 mg/l
Chrome (III)	2 mg/l	2 mg/l
Chrome (VI)	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Fer	1 mg/l	Valeur plus élevée
Cuivre	1 mg/l	1 mg/l
Zinc	2 mg/l	2 mg/l

Directives suisses concernant la qualité des
eaux résiduaires à rejeter (7).

II) 3- NEUTRALISATION ET PRECIPITATION:

Les eaux résiduaires issues des industries galvanotéchniques sont en général des eaux acides, chargées de métaux lourds.

Leur détoxification se fait par voie chimique. Elle consiste à neutraliser ces eaux et à faire précipiter les métaux lourds sous formes d'hydroxydes.

II) 3-1 LA NEUTRALISATION: Ce terme concerne tous les traitements destinés à ramener une eau acide ou basique à un Ph voisin de 7 (6).

La neutralisation des eaux résiduaires acides se fait au moyen d'alcali (soude caustique, chaux, carbonate de soude) que l'on peut mettre en œuvre sous les formes les plus diverses.

La neutralisation d'eau résiduaire acide ou basique constitue la réaction la plus importante de détoxification.

En faisant la neutralisation il faut tenir compte de toute une série de constantes, sans cela on peut commettre des erreurs très grandes.

La neutralisation des eaux résiduaires répond à deux buts:

- Amener les eaux résiduaires à un Ph ne présentant pas de danger pour le processus biologique, le Ph idéal varie de 7,5 à 8,5.
- Convertir les métaux lourds toxiques en hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques, ce qui permet de les éliminer des eaux résiduaires (7).

II)3-2 LA PRECIPITATION: On entend par précipitation chimique la formation par action des réactifs appropriés de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une eau en application de la loi de BERTHOLLET ou celle de l'oxydo-réduction(6).

PARAMETRES INFLUENCANT LA PRECIPITATION:

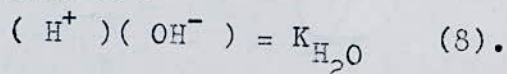
- LA TEMPERATURE: C'est le produit de solubilité K_s qui détermine qu'une précipitation est plus ou moins complète, la valeur du K_s n'est constante qu'à une température constante. Si la température varie le K_s varie aussi.

La solubilité augmente avec la température dans la cas des réactions exothermique; elle diminue dans les cas des réactions endothermique.

LE POTENTIEL D'HYDROGENE (PH): L'un des facteurs les plus importants qui ont une influence sur l'effet de la précipitation et le Ph (Concentration en ions H^+).

Pour les métaux difficilement solubles, plus le Ph est grand plus la concentration en ion précipitant OH^- est grande.

Il faut remarquer que dans ce cas l'ion qui provoque la précipitation est l'ion OH^- et que la concentration de cet ion est liée à celle des ions H^+ .



Dans le cas des eaux acides la précipitation des hydroxydes débute à une certaine limite inférieure de Ph, et est pratiquement totale à une limite supérieure.

La zone de précipitation pour les divers métaux est très variable et surtout s'écarte de la neutralité. (voir tab. 2-, fig-1-)

FORMATION DE COMPLEXES: Divers complexants, comme les tartres, les citrates, que l'on utilise parfois dans les bains de décapage ou de galvanisation empêche la précipitation des métaux lourds par la formation de complexes il peut même arriver que les hydroxydes déjà formés peuvent se dissoudre (7).

Il est à noter que non seulement la valeur de la concentration en ion précipitant joue un rôle important dans l'équation du produit de solubilité, mais aussi la concentration en ion précipité. C'est par dissimilation qu'on arrive à arrêter complètement la précipitation ou la rendre incomplète.

La dissimilation est la diminution de la concentration en ion précipité dans la solution par fixation de ce dernier par un ion complexe quelconque peu dissocié (8).

TABLEAU 2

Ion métallique	Valeur de PH			Réactif de précipitation (1)	Valeur prise comme base pour la précipitation quantitative (2)
	Debut de précipitation	Précipitation quantitative	Redissolution		
Fe ⁺⁺⁺	2,8	3,5	--	N K S	2 mg/l
Sn ⁺⁺	3,9	colloidal	10,6	N	----
Al ⁺⁺⁺	4,3	4,8	8,5	N K S	2 mg/l
Cr ⁺⁺⁺	5,5	6,3; 6,5	9,2	N S	2 mg/l
	5,5	6,3; 6,5	---	K	----
Be ⁺⁺	5,8	non mesuré	---	N S	----
Cu ⁺⁺	5,8	7,5	---	N K	1 mg/l
	5,8	8,5	---	S	----
Zn ⁺⁺	7,6	8,3	plus que 11	N	3 mg/l
	7,4	7,9	plus que 11	S	----
	7,6	8,3	---	K	----
Fe ⁺⁺	non mesuré	environ 9	---	N	----
Ni ⁺⁺	7,8	9,3	---	N K S	3 mg/l
Pb ⁺⁺	7,0	9,5	---	N K	1 mg/l
	5,5	6,5	colloidal	S	----
Cd ⁺⁺	9,1	9,5; 9,8	---	N K	3 mg/l
Ag ⁺	7,0	7,2	---	S	----

(1) N= soude caustique

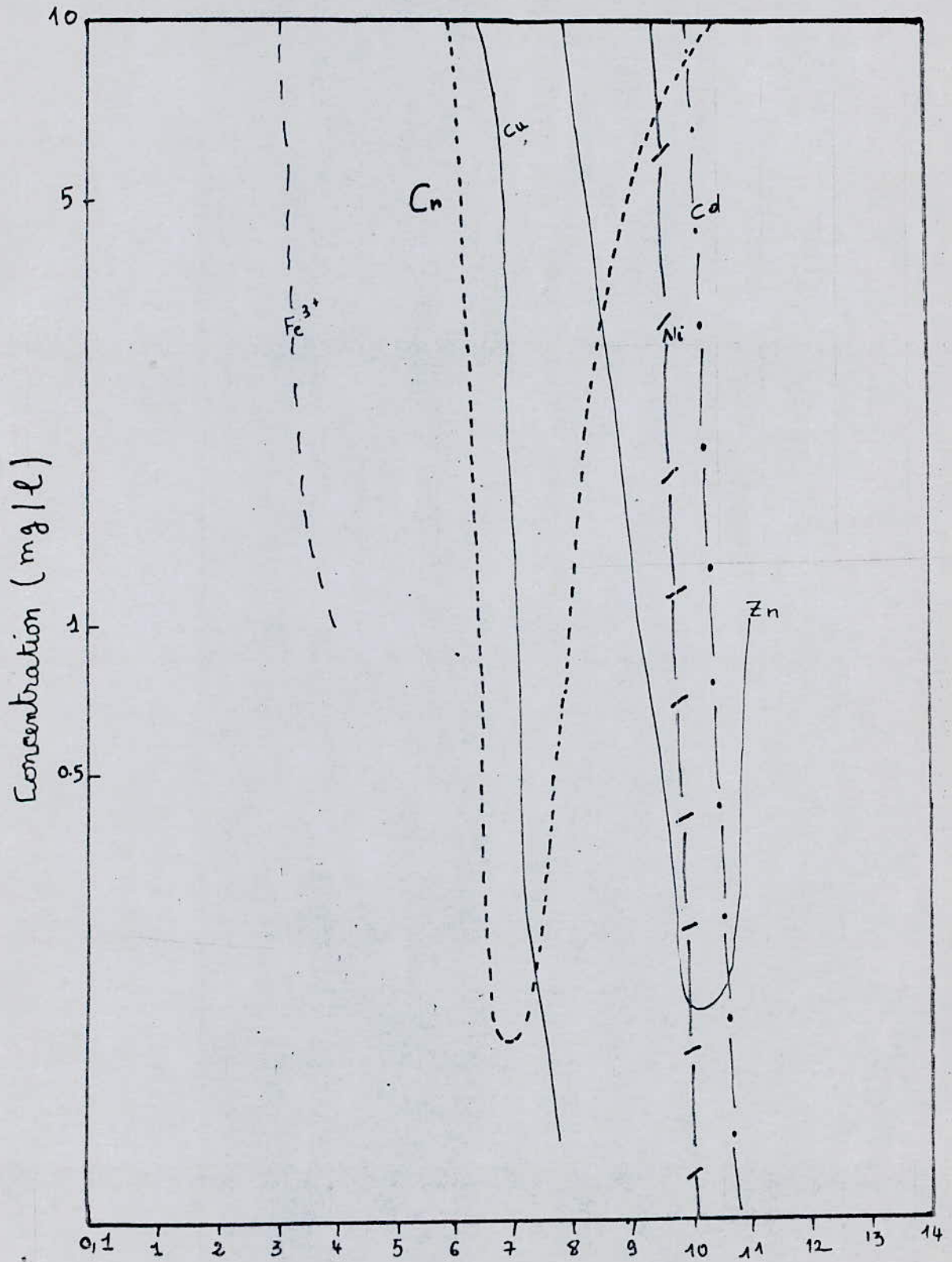
• K= chaux

• S= carbonate de soude

(2) encore en solution

Zone de PH de précipitation de différents métaux (7)

Fig - 1 -



Solubilité des ions métalliques en fonction
du PH. [9] .

II)3-3 SEPARATION DES BOUES DE NEUTRALISATION (1).

Aussi bien dans la transformation des matières premières par l'industrie que lors du traitement des eaux résiduaires, il y a production de boues et de résidus boueux.

Ces boues sont de composition variable selon leur origine, elles possèdent des propriétés différentes, et nécessitent le plus souvent un traitement variable .

Ces boues se caractérisent par une teneur très élevée en eau 98 à 99 %.(1).

L'élimination des boues qui sont sous forme d'hydroxyde des eaux résiduaires de fait par décantation ou sédimentation mais, même cette opération est difficile à réaliser.

II)3-3-1 LA DECANTATION: Vu le poids spécifique des boues très proche de celui de l'eau, les boues décantent très lentement on parlera:

- L'épaississement : Si les boues contiennent entre 100 et 85% d'eau
- Deshydratation: Si les boues contiennent entre 85 et 65% d'eau.
- Séchage: Si les boues contiennent entre 65 et 30% d'eau.

Il existe des boues qui ont un comportement thixotropique, ce qui signifie qu'au repos elles sont visqueuses (92 à 85 % d'eau) ou **pateuse** (85 à 80%), mais si on les agite ou les secoue elles se liquifient immédiatement.

La décantation des boues peut être favorisée par un léger mouvement, non turbulent du liquide au moyen d'agitateur avec une durée de décantation de 4 à 5 h on peut compter sur une clarification suffisante des eaux résiduaires.

Pour faire sécher les boues décantées, on les fait passer dans des lits de séchage.

Le séchage des boues présente des difficultés particulières parce que les sédiments provenant du traitement des eaux

résiduaire confère à ces boues une haute capacité de rétention d'eau, l'élimination de cette eau demande un temps relativement long.

La réalisation des lits de séchage exige de vastes superficies, vu ce problème on fait appel à d'autres procédés, comme la filtration.

II)3-3-2 FLOCCULATION: L'action des flocculants est basée sur le fait que les valences libres de ces corps agissent directement sur les particules solides en suspension et les ralentissent, ce qui provoque un grossissement des flocons et leur précipitation. Il existe plusieurs sortes des flocculants les uns plus efficaces que les autres, certains sont solubles dans l'eau.

À des températures inférieures à 16 °C, l'effet des flocculants diminue, et il faut une plus grande quantité pour obtenir le même résultat.

Les flocculants agissent durant la première phase du processus de décantation, et produisent une agglomération rapide des précipités et une sédimentation accélérée (8).

II)3-3-3 FILTRATION: À l'origine, la filtration des boues fluides se faisait très souvent au moyen de filtres à précouches ou à l'aide de filtres sous vide.

La filtration immédiate d'eaux résiduaires traitées chimiquement sans décantation préalable, est aujourd'hui fréquemment pratiquée. On parle de filtration directe lorsque l'eau résiduaire après détosication et neutralisation ne subit pas d'autres traitements sauf peut-être l'addition des flocculants. L'encombrement plus réduit est un grand avantage de la filtration directe par rapport au bassin de décantation, ou à une combinaison de décanteur sans oublier les frais d'investissement qui sont plus réduits.

Les boues solides sont les boues obtenues après filtration ou prises des lits de séchage, ces boues contiennent une teneur en solide, malgré ceci, elles représentent toujours un produit encombrant vu le problème de transport et de stockage (8).

III - PARTIE EXPERIMENTALE

III)1- ANALYSE:

III)1-1 PRELEVEMENTS: Pour avoir une idée sur la pollution causée par les rejets de l'unité ANABIB, nous avons jugé utile de faire des prélèvements^s séparés aux points suivants: (Voir figure 2).

A: Eau de refroidissement de machines.

B: Mélange d'eau acide et d'eau de refroidissement.

C: Bain de décapage à l'HCl.

D: A la sortie de la station de galvanisation (eau acide).

E: Bain de décapage à l'acide sulfurique.

F: Avant neutralisation.

G: Après neutralisation.

On a procédé à des prélèvements^s manuels, les échantillons ont été transportés dans des flacons en P.C.V., et durant le transport, ils furent conservés dans une glacière à 4 °C.

La mesure de la température a été faite sur place (à l'unité).

Les valeurs du Ph, conductivité et l'analyse des matières en suspension ont été faites^s dès l'arrivée, pour le reste des paramètres analytiques^s l'eau fut conservée dans un réfrigérateur.

III)1-2 PARAMETRES ANALYTIQUES: Pour pouvoir évaluer la pollution des rejets de l'unité ANABIB et opter pour un traitement nous avons eu recours aux paramètres analytiques suivants:

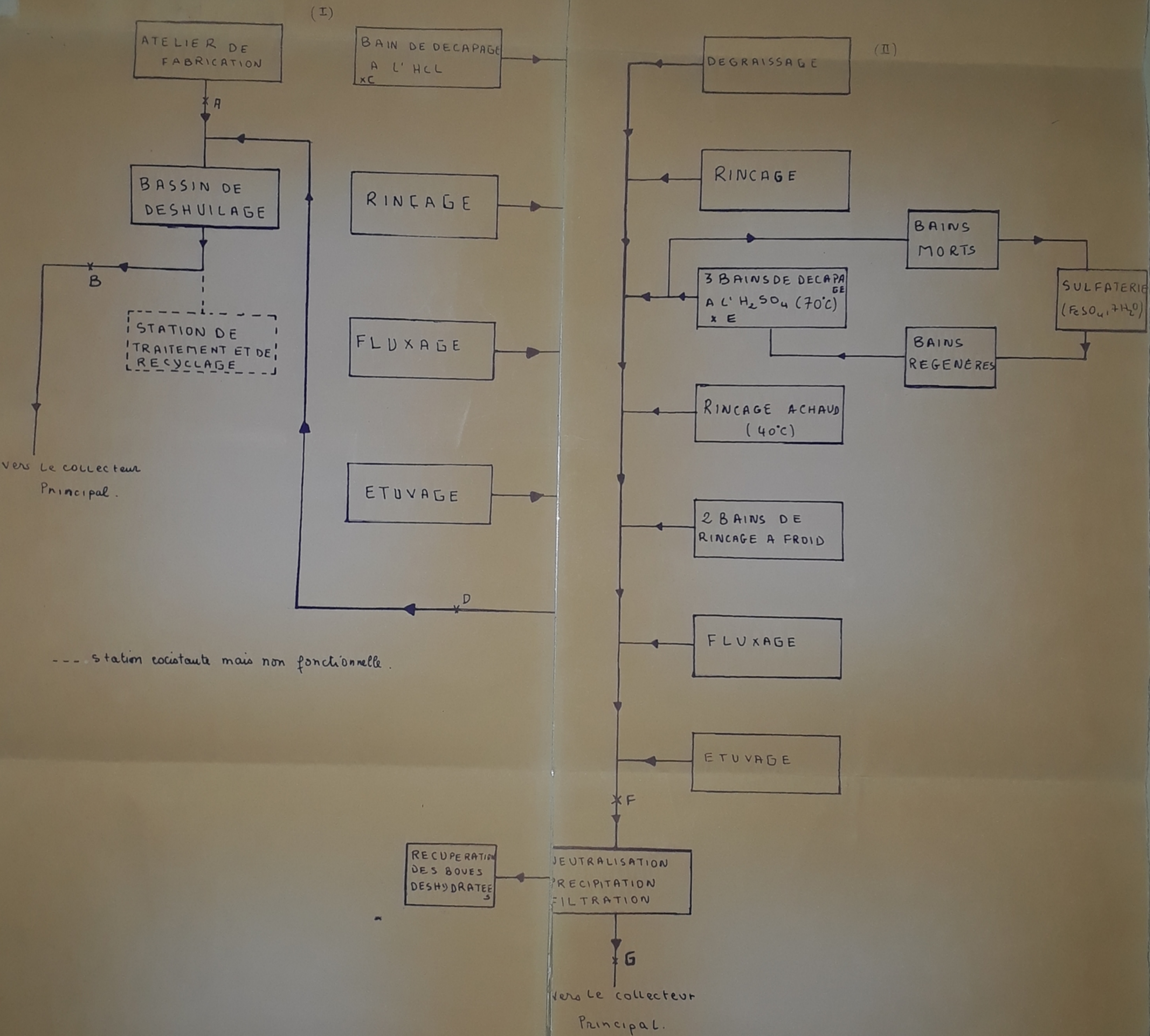
- Les matières en suspension (m.e.s.).
- Le potentiel d'hydrogène Ph.
- La conductivité.
- La température.
- La dureté totale TH.
- Le titre alcalimétrique TA.
- Le titre alcalimétrique complet TAC.
- Les métaux lourds (fer, zinc chrome).
- Les sulfates.
- Les chlorures.

FIG.2: SCHEMA GENERAL DE L'UNITE

PE 001/87

PETITS TUBES "AIABIB".

Avant p. 23



LES M.E.S: Théoriquement ce sont les matières qui ne sont ni solubilisés ni a l'état colloïdal.

Les matières en suspension comportent des matières organiques et des matières minérales(10).

Des valeurs en matière en suspension peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissout et limiter ainsi le développement de la vie aquatique et peuvent aussi favoriser la toxicité des poissons (5) .

LE POTENTIEL D'HYDROGENE: Le pH est la mesure de l'activité des ions H^+ contenus dans une eau : $pH = - \text{Log}(H^+)$ (11).

Il nous renseigne sur l'alcalinité ou l'acidité d'un effluent.

Le pH définit le caractère agressif ou incrustant d'une eau et peut influencer plusieurs phénomènes chimiques comme la précipitation, la dureté l'omhydride carbonique, l'alcalinité et la température.

LA TEMPERATURE: De nombreuses industries utilisent l'eau comme fluide de refroidissement "circuit ouvert" et déversent ainsi dans le milieu receptrer des quantités importantes de chaleurs, et cela risque d'avoir de répercussions néfastes sur l'activité biologique, car les variations importantes de température affectent tous les processus biologiques ou la température optimale pour l'activité se situe entre 25 et 30 °C.

La température a une influence certaine sur la solubilité de l'oxygène, si la température augmente l'oxygène dissout diminue(5)

CONDUCTIVITE: Les deversements d'eau usées se traduisent généralement par une élévation de la conductivité.

La mesure de la conductivité d'une solution donne de nombreux renseignements sur cette solution, telle que la minéralisation, salinité globale de cette eau .

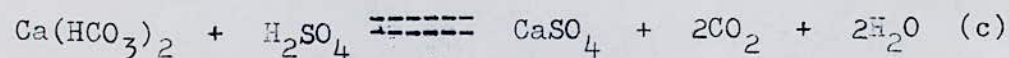
En effet la valeur de la conductivité est influencée par la force de l'électrolyte, la nature des ions libérés et leur concentration dans la solution (11).

LA DURETE TOTALE -TH-: C'est le titre hydrométrique de l'eau qui est proportionnel au nombre total d'atomes de calcium et de magnésium que renferme cette eau. Selon que la dureté est surtout constituée par des bicarbonates de calcium, du sulfate de calcium ou des sels de magnésium, les eaux sont dites calcaires, séléniteuses ou magnésiennes. Les eaux dont la dureté totale est inférieure à 5 degrés français sont considérées comme douces (12). (Un degré français correspond à 10 mg de carbonate de calcium). Une dureté élevée constitue un risque important d'entartrage des canalisations (5).

L'ALCALINITE: TA et TAC: Les valeurs relatives du TA et TAC permettent de reconnaître les doses d'hydroxydes, de carbonates ou hydrogène-carbonates alcalins ou alcalino-terreux contenus dans l'eau.

L'alcalinité se mesure à l'aide d'une solution titrée acide en présence soit de phénolphthaleine (TA= titre alcalimétrique simple) soit de méthylorange ou héliantine (TAC= titre alcalimétrique complet).

Le virage du rouge à l'incolore de la phénolphthaleine se produit dès que le Ph est égal à 8,3.



Les réactions (a) et (b) sont complètes et la réaction (c) commence à ce Ph avec apparition de CO_2 dans la solution.

Le TA permet donc de déterminer en bloc la dose d'hydroxyde et seulement la moitié de la dose de carbonate.

Le virage du jaune à l'orange du méthylorange se produit au Ph du 4,3 dès qu'il y a une trace d'acide fort libre, et lorsque la réaction (c) est complète.

Le TAC assure donc la détermination de la teneur en hydrogène-carbonates. (6).

LES SULFATES ET LES CHLORURES: Ils comptent parmi les paramètres secondaires influençant la minéralisation d'une eau.

La minéralisation globale d'une eau augmente sa conductivité diminue de ce fait la résistance au courant de corrosion. Des traces de chlorures ou de sulfates inférieurs à 1 mg/l peuvent ainsi déclencher la corrosion.

L'augmentation de la teneur d'une eau en ions chlorures accroît statiquement le développement de corrosion.

L'influence des sulfates se manifeste de trois façons:

- Directement, par accroissement de la minéralisation et diminution de la résistivité électrique.
- Indirectement, par participation au cycle des bactéries sulforéductrices et au développement de corrosion biologique.
- Dans un processus particulier de dégradation du béton (6).

LES METAUX LOURDS: Que ce soit l'organisme humain, ou celui des animaux, ou des plantes, une petite quantité de ceux-ci leur est nécessaire, mais si cette quantité dépasse la dose nécessaire, elle devient néfaste pour ces organismes.

Parmi les métaux lourds les plus toxiques on compte: le plomb, le mercure, le sélénium, l'argent, et le chrome.

Il importe de doser ces éléments avec précision dans les eaux naturelles ou usées, ainsi que dans les eaux potables pour éviter tout risque de toxicité (13).

III)1-3 RESULTATS DES ANALYSES: Toutes les analyses ont été faites au laboratoire par des méthodes classiques et nouvelles et selon la disponibilité du matériel et des produits chimiques.

Les résultats d'analyses sont résumés sur les tableaux de 3 à 9.

Tab.3 : Résultats des analyses effectués sur
les prélèvements du point A (eau de refroidissement).

Date	10.12.86	17.12.86	17.12.86 (eau d'appoint)
PH	7,2	7,6	7,5
T (°C)	30	25	20
M.E.S (mg/l)	931,4	1169,5	-
Fer total (mg/l)	114,5	123,6	-
Chrome Total ^P (mg/l)	-	-	-
Zinc (mg/l)	-	-	-
Conductivité (ms/cm)	6,7	5,6	1,4
Sulfates(SO ₄) (mg/l)	185,2	157,5	112,3
Chlorures(Cl) (mg/l)	280,3	288,5	270,8
TH (°F)	45,2	47,5	40,3
TA (°F)	0	0	0
TAC (°F)	22,7	27,8	27,5
NaHCO ₃ (mg/l)	381,4	467,1	462,0

Tab. 4: Résultats des analyses effectués sur
les prélèvements du point C (Bande de décapage à l'Hcl)

Date	28.10.86	03.11.86	05.11.86	11.11.86	23.11.86
PH	0	0	0	0	0
T(°C)	26,6	24,5	23,0	21,9	26,0
M.E.S (mg/l)	2680	2450	2270	2171	2725
Fer total (mg/l)	20000	25510	583570	836510	82658
Chrome (mg/l)	4,4	2,4	5,8	5,7	8,1
Zinc (mg/l)	467,7	410,0	388,0	320,3	444,5
conductiv (m.s/cm)	158,5	161,0	161,0	162,5	134,5

Tab. 5 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements du point D. (sortie de l'ancienne galv.)

Date	06.12.86	10.12.86	17.12.86
PH	5,6	4,7	2,8
T (°C)	20	21	23
M.E.S (mg/l)	235,2	248,6	254,4
Fer total (mg/l)	236,2	228,4	241,4
Chrome total (mg/l)	—	—	—
Zinc (mg/l)	—	—	—
Conductivité (ms/cm)	2,2	2,7	15
Sulfates [S ₄] (mg/l)	573,2	578,9	570,8
Chlorure [Cl] (mg/l)	790,2	797,5	868,0
TH (°F)	66,6	60,6	57,9
TA (°F)	0	0	0
TAC (°F)	3,6	4,7	4,5
NaHCO ₃ (mg/l)	60,5	783,9	75,6

Tab. 6: Résultats des analyses effectués sur les prélèvements du point B (eau acide).

PH	4,8	5,7	4,1	5,8	5,1
Date	23.11.86	03.11.86	05.11.86	11.11.86	01.12.86
T (°C)	22,5	24,0	27,7	21,7	23,4
M.E.S (mg/l)	125,3	148,3	123,4	157,9	130,4
Fer total (mg/l)	375	355	418	446	409
chrome (mg/l)	0	0	0	0	0
Zinc (mg/l)	5,0	4,3	4,2	1,6	4,1
conduct (ms/cm)	15,2	15,3	15,2	15,3	15,2
Sulfates (mg/l)	191	192	165	163	165
chlorures (mg/l)	526	504	513	489	490
TH (°F)	65,7	76,3	65,9	71,2	64,3
TA (°F)	0	0	0	0	0
TAC (°F)	4,5	4,0	3,2	5,3	3,9
NaHCO ₃ (mg/l)	75,6	67,2	53,8	89,0	65,5

Tab. 7: Résultats des analyses effectués sur les prélèvements du point E (Bain de décapage à l' H_2SO_4)

Date	11.11.86	23.11.86	01.12.86	10.12.86
PH	0	0	0	0
T (°C)	22,5	23,4	75,1	75,6
Fer total (mg/e)	39500	34730	35185	50153
M. E. S (mg/e)	8,0	20,4	17,3	18,6
chrome (mg/e)	13,0	8,5	6,3	9,5
Zinc (mg/e)	544,5	541,3	656,0	515,0
Conductivité (ms/cm)	242,0	298,5	298,6	215,0

Tab. 8: Résultats des analyses effectués sur les prélèvements du point F (Avant neutralisation).

Date	23.11.86	01.12.86	06.12.86	10.12.86
PH	1,3	6,1	2,3	2,4
T (°C)	21,5	23,0	28,0	28,0
M.E.S (mg/l)	394	253	274	285
Fer total (mg/l)	1051	1162	1309	1374
Chrome (mg/l)	0	0	0	0
Zinc (mg/l)	97,9	41,0	67,5	59,3
conductivité (mS/cm)	12,9	14,7	12,1	9,6
sulfates (mg/l)	7300	5196	3657	2854

Tab.9 Résultats des analyses effectués sur
les prélèvements du point G. (Après Neutralisation)

Date	23.11.86	01.12.86	06.12.86	10.12.86	17.12.86
PH	11,3	12,2	12,3	4,8	10,3
M.E.S (mg/l)	20,7	18,0	45,2	28,3	30,5
Fer (mg/l)	4,8	4,2	9,8	5,8	4,5
T(°C)	15,3	23,0	20,0	20,0	24,0
Chrome (mg/l)	0	0	0	0	0
Zinc (mg/l)	0	0	0	0	0
Conductiv. ms/cm	11,7	9,7	10,2	9,2	9,7
Sulfates (mg/l)	5563,1	5174,5	3578,5	2478,2	6491,7
chlorure (mg/l)	283,6	277,7	274,6	294,2	283,7
TH (°F)	45,7	41,4	48,2	45,7	47,3
TA (°F)	62,8	70,3	79,2	0	67,5
TAC (°F)	42,5	37,0	38,6	5,7	36,4
NaOH (mg/l)	905	828	958	0	787
Na ₂ CO ₃ (mg/l)	1595	1335	1515	0	1277

III) 1.4. INTERPRETATION :

L'unité ANABIB rejette deux sortes d'eaux

- Des eaux acides formées par le mélange d'eaux de refroidissement (Pt A) et des eaux portant de l'ancienne galvanisation (Pt D).

- Des eaux issues de la nouvelle galvanisation , qui après neutralisation sont fortement alcalines.

M.E.S. : Vu le mode de fabrication dans cette unité , les m.e.s . qui se trouvent dans les eaux , se composent essentiellement d'oxydes de fer (rouille) . Ces oxydes métalliques ont la propriété de se déposer sur les parois des conduites. Les m.e.s. au point A ne sont dues qu'au lavage des machines (eaux de refroidissement).

Les rejets de l'unité ANABIB ont une teneur en m.e.s. qui dépassent les normes internationales qui sont limités à 30 g mg/l.

LA CONDUCTIVITE : La mesure de la conductivité permet d'évaluer la minéralisation de l'eau . Selon les normes françaises une conductivité supérieure a 10^6 m³/cm indique une minéralisation excessive (5).

Toutes les eaux d'ANABIB ont une conductivité élevée par rapport à celle d'une eau non usée . Il faut souligner , par ailleurs , que l'eau d'appoint elle même est très minéralisée ($1350 \cdot 10^3$ ms/cm).

Donc l'unité contribue à la minéralisation de l'eau . Les eaux destinées à l'alimentation doivent avoir en général une conductivité de $4 \cdot 10^5$ m.s/ cm à 20°C (5).

pH : Le pH des eaux de l'unité est pratiquement acide sauf celui des eaux sortant de la station de neutralisation qui est très alcalin . Nous pensons que cet excès d'alcalinité n'est dû qu'à une utilisation exagérée de Na OH.

Donc il est conseillé de réajuster le pH de ces eaux résiduares à des valeurs faiblement alcaline (pH 7,5 à 8,5) et de procéder à une neutralisation plus exacte . Un pH très élevé peut conduire à la corrosion du ciment et des métaux et de canalisation et à des dépôts incrustants dans les circuits de distribution ainsi qu'à la redissolution des boues d'hydroxydes.

Enfin , notons que dans cette série de mesure nous avons constaté que des eaux , soit disant neutralisées possédaient un pH de 4,8, ce qui montre l'inexistence d'un contrôle régulier au niveau de la station.

LA TEMPERATURE :

Les points de rejets de l'unité ont une température égale à la température ambiante , de ce fait les eaux d'ANABIB n'ont aucun effet défavorable sur la nature pour ce qui y ait de la température.

Pour les eaux de refroidissement (Pt A) , elles ne sont pas rejetées directement dans le collecteur mais sont d'abord mélangées aux eaux acides de l'ancienne galvanisation.

Puis elles sont déshuilées dans un grand bassin à l'air libre , ce qui permet leur refroidissement .

LA DURETÉ TOTALE (TH) :

Une eau à titre hydrométrique élevé est dite " dure " sinon elle est donc.

Les eaux potables de bonnes qualités ont un degré hydrométrique inférieur à 15 °F , elle sont acceptables jusqu'à 50°F , mais si elles dépassent 60°F , leur utilisation devient extrêmement difficile (6), (7).

Les eaux d'anabib ont une dureté plus ou moins élevée.

Pour le point G : la dureté est acceptable.

Pour le point B : Les eaux sont dures , et si l'ont veut réutiliser ces eaux , il est préférable d'envisager leur adoucissement.

LE TA et TAC : La connaissance de ces valeurs est essentielle pour l'étude d'une eau et spécialement de son agressivité on de sa tendance à l'incrustation , puisque ces deux phénomènes dépendent de l'équilibre entre l'acide carbonique libre et les bicarbonates .

D'après les valeurs du TA et TAC , nous pouvons dire que les eaux du point G contiennent des quantités importantes de carbonates et d'alcalis caustique (Na OH , Na₂ CO₃) .

- Pour les eaux des points A, B et D , elle ne contiennent que des bicarbonates, absence d'alcalis caustique et de carbonates.

LES METAUX LOURDS :

* LE CHROME : La teneur en chrome aux deux points B et G est pratiquement nulle par rapport aux bains de décapage , cela n'est due qu'à la forte dilution par les eaux de ruiçage . Les quantités qui se trouvent dans les bains de décapage ne sont dues qu'aux différents alliages des métaux.

* LE FER : Au niveau du point B les quantités de fer sont très élevées , les eaux nécessitent un traitement.

Au niveau du point G , la teneur faible en fer (de 4 à 10 ppm) indique une précipitation incomplète qui est due certainement à un temps de réaction insuffisant ou à un mélange non homogène des réactifs par rapport aux bains de décapage les teneurs en fer aux points D et F sont nettement inférieures cela est due à la dilution par les eaux de ruiçage.

Il faut tout de même savoir que les opérations de décapage ayant pour but essentiel l'élimination de calamine des tubes conduit à charger progressivement les bains de décapage en fer , ce qui explique ces teneurs élevées , dont il est vivement déconseiller de rejeter sans détoxication.

* LE ZINC : Dans les eaux du point B les quantités de zinc sont faibles par rapport à celles des bains de décapage , mais dépassent les normes de rejet qui sont de : 2 mg/l.

Par contre les eaux qui sortent de la neutralisation sont exemptes de zinc.

LES CHLORURES ET SULFATES : Nous avons procédé aux mesures de sulfates et de chlorures aux niveau des points de rejet, car nous envisageons de faire en recyclage de ces eaux , donc il est interessant de connaitre leur tendance vers la corrosion ou l'entartrage , et comme déjà cité la présence de sulfates en quantités supérieure à 300 mg/l peut entrainer une attaque du béton et accélere la corrosion. Au de là de 500 mg/l les chlorures possèdent le même effet de détérioration (5).

Les normes canadiennes et françaises limitent la concentration maximale a 250 mg/l de chlorures et de sulfates (13). Les sulfates seuls sont peu corrosifs , il le deviennent beaucoup plus lorsqu'ils sont associés aux chlorures .

Les points de rejet de l'unité ont une teneur élevée en chlorures et sulfates ; la très forte teneur en sulfates du point G est due à l'utilisation d'acide sulfurique dans les bains de décapage . Les teneurs en chlorures et en sulfates nous montrent que les eaux d'ANABIB sont corrosives.

III) 2. TRAITEMENT :

III. 2.1. RECUPERATION DES SULFATES DE FER :

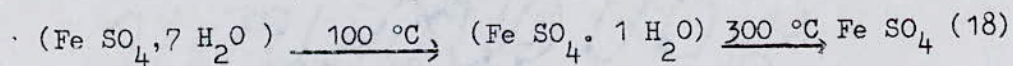
Au cours du décapage qu'il se produit dans le bain acide un enrichissement progressif en sulfate de fer jusqu'à obtention de la limite de saturation avec diminution du pouvoir dissolvant du bain.

La solubilité du sulfate de fer croît d'abord avec la température puis suit la loi inverse au de là de 65 °C (voir figure 3). Comme les bains de décapage fonctionnent généralement à des températures élevées , un refroidissement du bain saturé entraîne une cristallisation et par là une récupération de sulfate de fer.

En se basant sur les données de la teneur en fer des bains de décapage à l'acide sulfurique , nous avons fait évaporer jusqu'à quantité d'eau qui se trouvait en excès dans le bain jusqu'à obtention d'une concentration en fer qu'on a estimé supérieure à 15 % , puis on a laissé refroidir jusqu'à la cristallisation du sulfate de fer hêptahydraté.

Les résultats obtenus sont classés sur le tableau 10 .

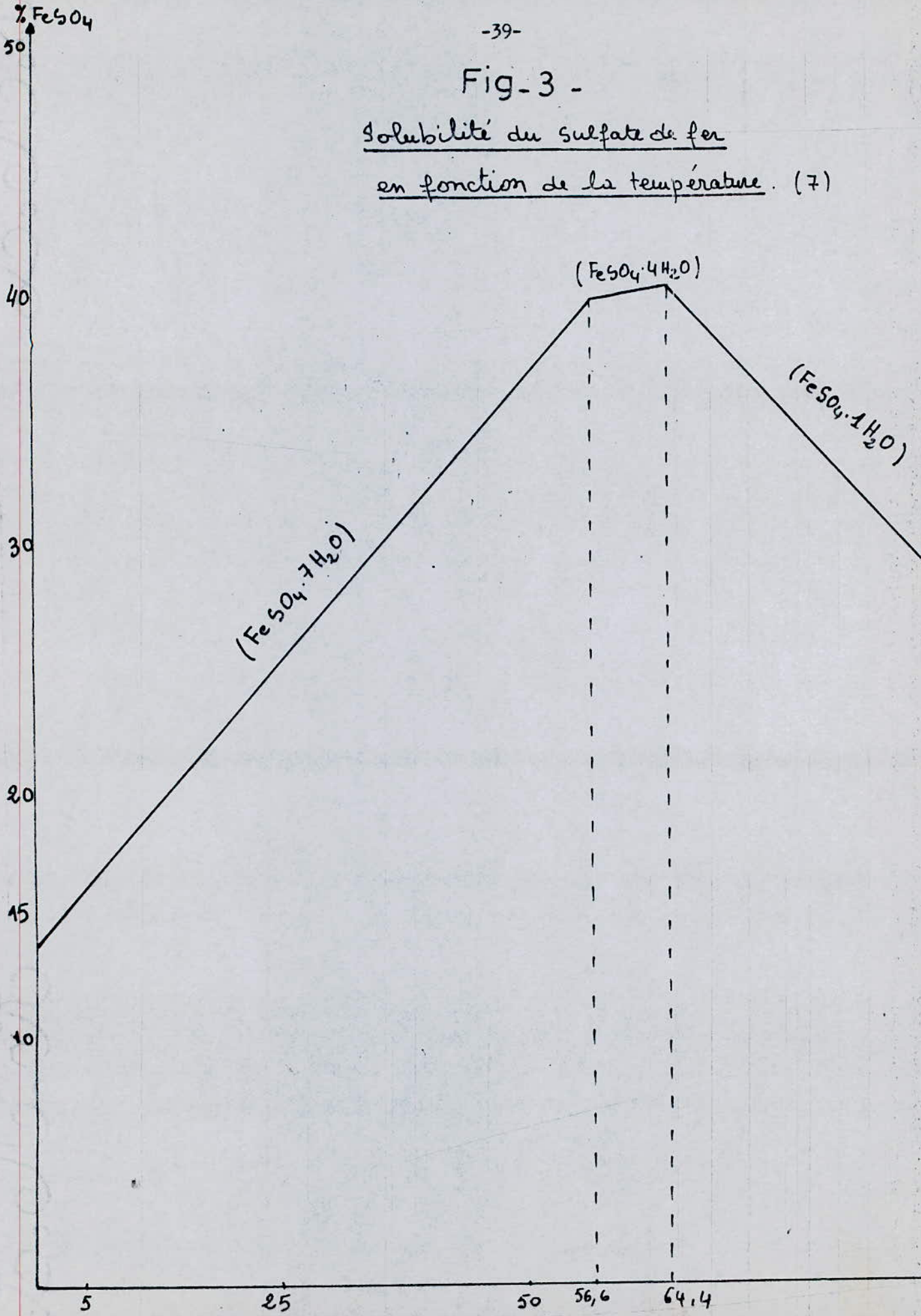
A titre d'indication le sulfate de fer hêptahydraté peut se déshydrater à une température de 100 ° C et perdre complètement la molécule d'eau à 300°C , suivant la réaction



A l'échelle industrielle la cristallisation est pratiqué de manière très diverses selon les volumes à traiter et les installations existantes.

Fig-3 -

Solubilité du sulfate de fer
en fonction de la température. (7)

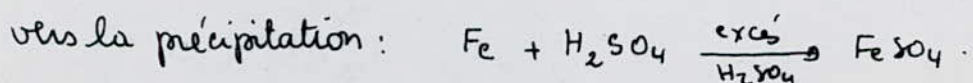


Tab.10: R résultats de la récupération des sulfates de fer.

Date	11.11.86	(*) 01.12.86	10.12.86	01.12.86
Volume d'eau traité (l)	1	1	1	1
quantité de fer initial (g)	39,5	35,2	50,2	35,2
% FeSO ₄	10,7	9,6	20,0	9,6
quantité de fer en solution A pu cristalliser (g)	2,2	6,8	13,2	11,1
Evaporation correspondant	au $\frac{2}{3}$ de la solution initiale	à la moitié de la solution initiale	au $\frac{1}{5}$ de la solution initiale	à la moitié de la solution initiale
Volume d'eau restant après récupération (l)	0,1	0,4	0,5	0,5
η = taux de récupération %	94,4	80,8	68,5	77,7

(*) Addition de 20 ml de H₂SO₄ concentré

L'acide sulfurique a pour effet de déplacer l'équilibre



Il ne faut pas oublier que le sulfate de fer a plusieurs usages. Il est utilisé par la confection de catalyseur, dans la fabrication de "rouge de fer" comme pigment pour peinture, de rouge à polir, de peinture anti-rouille de bleu de "P R U S S" etc ...

Le sulfate de fer est utilisé comme mordant en teinturerie, en tannerie pour la conservation des bois, comme réactif de précipitation dans le traitement des eaux résiduaires, pour la fabrication de diverses teintures minérales et d'auc~~re~~ (7).

Par grillage du sulfate de fer, il est possible de récupérer de l'acide sulfurique.

Le sulfate ($\text{Fe SO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$) préalablement deshydraté en ($\text{Fe SO}_4, 1 \text{H}_2\text{O}$) est alors chauffé dans des fours tubulaires tournant à des températures allant jusqu'à 1200 °C.

Les gaz produits lors de l'échauffement sont envoyés à la fabrication d'acide sulfurique, le sulfate de fer se transforme en oxyde de fer (7).

Pour les bains de décapage à l'HCL, la méthode de concentration, de cristallisation mentionnée pour les bains sulfuriques, ne peut pas être utilisée car le chlorure ferreux possède une très grande solubilité.

(Voir tableau 11 pour la solubilité de Fe Cl_2)

(Voir figure 3 pour la solubilité de Fe SO_4)

Ce qui rend difficile la cristallisation et la régénération des bains de décapage à l'acide chlorhydrique.

Il existe toutefois certains procédés assez coûteux qui exigent des grandes installations, on citera parmi ceux-ci :

- 1- Le procédé de NETTER et JACOBI ont proposé de récupérer l'acide chlorhydrique consommé lors du décapage, par décomposition thermique du chlorure du fer, en présence d'eau et oxygène atmosphérique. Il es'est averé que ce procedé n'avait qu'une très faible rentabilité.

Tableau 11.

<u>T ° en ° C</u>	<u>Solubilité (g)</u>
0	33,6
20	38,6
50	42,0
70	45,8
1000	jusqu'à 51,5

Solubilité exprimée en g de substance Fe Cl₂
anhydre dans 100 g de la solution résultante.

2- Le procédé de O . RUTHNER : a proposé une méthode dans laquelle on introduit de l'acide chlorhydrique gazeux dans les bains de décapage chlorhydriques , ce qui provoque la précipitation de chlorure ferreux solide , ce sel est ensuite traité selon le procédé de NETTER et JACOBI .

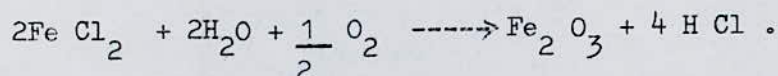
3- Le procédé de SIERP et FRANSEMEIER : on verse le bain de décapage dans le l'acide sulfurique fort. De ce fait , le mélange s'échauffe fortement , le gaz acide chlorhydrique distille , et est soit absorbé dans des colonnes à ruissellement d'eau , soit envoyé directement dans les bains de décapage a recharger.

Ces procédés transformant le $Fe Cl_2$ en oxyde $Fe_2 O_3$ avec récupération de l'acide chlorhydrique sous forme gazeux. Le procédé par décomposition thermique , le processus s'effectue selon la réaction.



qui n'est efficace qu'au dessus de 600 °C.

En présence de la vapeur d'eau et oxygène atmosphérique , la réaction suivante s'amorce toutefois déjà à partir de 180 °C.



Cette réaction s'accomplit avec une vitesse suffisante à partir de 300°C environ.

CALCUL DU TAUX DE RECUPERATION (η) :

Pour avoir une idée sur les différents résultats obtenus et résumés dans le tableau 10 , faisons le calcul détaillé pour l'exemple du 11 . 11. 86.

Teneur initiale en fer = 39 , 5 g / l.

Teneur final en fer = 2,2 g /l.

$$\eta \% = \frac{(39,5 - 2,2) \times 100}{39,5 \times 100} = 94,4$$

La nouvelle galvanisation décape 10 t/ h avec une perte en fer de 5 à 6 kg / t d'acier décapé (en moyenne de 0,055 %) .

- Sur les 10 t décapés on aura une perte en fer de 55 kg.
- Sur les 35 kgg de fer on récupérera 52 kg de fer sous forme de sulfate de fer hydraté pour 10 t/h d'acier décapé.

Il faut mentionner ici que nous sommes partis de solution non saturés (10,7 % au lieu de 20 % ou plus en $Fe SO_4$). Ce qui nous a conduit à évaporer une certaine quantité d'eau pour atteindre la concentration nécessaire à la cristallisation.

Pour le déplacement de l'équilibre vers la droite en présence d'acide sulfurique , ce bain est rechargé avec de l'acide ce qui abaisse encore d'avantage la solubilité du sulfate de fer.

En pratique , la cristallisation se fait de manière très diverses , on utilise des cristalliseurs avec agitation , des cristalliseurs rotatifs , des cristalliseurs cycloones , et aussi de simple bacs de cristallisation.

Le procédé le moins coûteux , mais aussi celui dont le rendement est le plus faible , est la cristallisation en bacs simples , cuves en bois avec revêtement en plomb.

Le bain ainsi régénéré avec l'acide non consommé est ensuite renvoyé aux opération de décapage , à noter que les métaux lourds chrome et fer restent en solution et ne contaminent pratiquement pas le sulfate de fer régénéré , ce qui n'est pas le cas lors de la récupération du fer sous forme de boues d'hydroxydes (lors de la neutralisation).

III) 2.1. LA NEUTRALISATION :

La neutralisation des eaux résiduaires acides se fait au moyen d'alcalis.

Nous avons procédé à une neutralisation par la chaux technique à 5 %.

La précipitation du chrome ou du zinc , par le lait de chaux nous à l'avantage de réduire considérablement le risque de redissolution de l'hydroxyde amphotère par suite de la formation de zineates , et de chromites .

La chaux précipite également les sulfates à partir des eaux à charge en SO_4^{--} supérieure à 1,14 g /l. L'inconvénient le plus cité dans le traitement avec la chaux réside dans la formation de grosses quantités de boues dûes à la précipitation des sulfates sous forme de $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

En présence de nos eaux résiduaires dilués la teneur en SO_4^{--} au point F dépasse parfois le seuil de 1,14 g/l , mais en cas de récupération correcte de Fe SO_4 et régénération de l'acide sulfurique dans le bain de décapage le problème de boues volumineuses ne se pose plus et la neutralisation à la chaux technique est tout indiquée dans ce cas , d'autant plus que la chaux technique est disponible sur le marché nationale à prix très bas (prix de détail : 4,0 DA le kg).

Pour éviter un surchauffage , il est nécessaire de doser la quantité de chaux nécessaire à la neutralisation , un excès de réactif risque d'entraîner par absorption du CO_2 un dépôt de calcaire non souhaité.

La présence de sels de fer dans ces eaux résiduaires facilite la décantation floculation qui se fait sans adjonction de réactifs supplémentaires.

Les résultats de la neutralisation sont résumés dans les tableaux 12 et 13 .

INTERPRETATION :

La neutralisation par la chaux est efficace à 100 % pour ce qui est de l'élimination des métaux lourds (zinc et fer).

- Ancienne galvanisation :

- Un litre d'eau usée consommé en moyenne 5 ml de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ soit 0,25 g de Ca O technique et produit 35 ml de boues liquides d'hydroxydes.
- La galvanisation rejette $12 \text{ m}^3/\text{h}$ ($288 \text{ m}^3/\text{j h}$), elle consommera plus de $1,4 \text{ m}^3$ de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 5 % soit 72 kg/j de Ca O technique et produira plus de 10 m^3 de boues liquides par jour .

- Nouvelle galvanisation :

- Un litre d'eau usée consomme 55 ml de lait de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à 5 % soit 2,75 g de Ca O technique et produit 95 ml de boues liquides.
- Cette galvanisation rejette $13 \text{ m}^3/\text{h}$ d'eau usée ($312 \text{ m}^3/\text{jour}$) elle consommera $17 \text{ m}^3/\text{j}$ de lait de chaux à 5 % soit 858 kg/j de Ca O technique et produira plus de $29 \text{ m}^3/\text{j}$ de boue liquide.
- Pour les deux galvanisations : ANABIB consomme plus $19 \text{ m}^3/\text{jour}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 5 % soit 930 kg de Ca O technique et produira quelques 40 m^3 de boues / jour.

Tab.11: Neutralisation à la chaux technique 5%
Ancienne galvanisation (points B et D).

Date	11.11.86 (B)	01.12.86 (B)	06.12.86 (D)	10.12.86 (D)
PH avant neutralisation	5,8	5,1	5,6	4,7
PH après neutralisation	8,7	8,5	8,4	8,2
Volume d'eau usée (l)	1	1	1	1
Volume de chaux nécessaire (ml)	3	3	5	5
masse de CaO technique consommée (mg)	150	150	250	250
Volume de boue formée (ml)	20	15	30	35
Teneur en Fer avant neutralisation (mg/l)	446,8	409,2	209,2	228,4
Teneur en fer après neutralisation (mg/l)	0	0	0	0
teneur en Zinc avant neutralisation (mg/l)	1,1	4,1	-	-
Teneur en Zinc Après neutralisation (mg/l)	0	0	-	-

- Décantation complète après une heure.

Tab.12: Neutralisation à la chaux technique 5%
Nouvelle galvanisation (point F).

Date	23.11.86	06.12.86	10.12.86	01.12.86
PH avant neutralisation	1,3	2,3	2,4	6,1
PH après neutralisation	8,4	8,2	8,6	9,4
Volume d'eau usée (l)	2	1	1	1
Volume de chaux nécessaire (ml)	105	50	55	10
masse de cao technique correspondant (kg)	5,2	2,5	2,7	0,5
Volume de boue formée (ml)	215	110	120	40
Teneur en Fer avant neutralisation (mg/l)	1051	1310	2374	162
Teneur en fer après neutralisation (mg/l)	0	0	0	0
Teneur en Zinc Avant neutralisation (mg/l)	97,9	67,6	59,3	41,0
Teneur en Zinc après neutralisation (mg/l)	0	0	0	0

• Décantation complète après une heure

L'unité devra donc tenir compte de tous les paramètres entrant en jeu au cours de la détoxification

- Bassin d'égalisation
- Bassin de mélange de lait de chaux suffisamment grand .
- Bassin de réaction avec mélangeur approprié soit mélange mécanique , soit mélange par insufflation d'air.
- Bassin de désantation pour une durée d'au moins une heure.
- Bien contrôler le PH.
- Système d'évacuation des boues après neutralisation.

III. 2.3. LE RECYCLAGE :

La croissance des besoins industriels en eaux de bonne qualité et la nécessité d'économiser celles-ci (surtout dans les pays peu tempérés) en vue de diminuer le prélèvement et le rejet conduisent à une utilisation méthodique de l'eau qui peut se manifester sous un aspect principal : " Le recyclage ".

Il consiste en une reutilisation indéfinie d'une même eau pour la même fonction.

Donc l'utilisation de l'eau en circuit fermé à l'intérieur de l'usine.

L'appoint compensant uniquement des pertes diverses inévitables ou des purges systématiques et l'évaporation.

L'épuration poussée des eaux résiduaires conduit à envisager de ne plus les évacuer, mais de les reutiliser dans l'usine même en remplacement d'eau fraîche.

Dans le cas où il ne se produit pas d'augmentation notable de salinité des eaux de rinçage, ou lorsque les conditions imposées pour la pureté des eaux de rinçage ne sont pas très élevées (premier rinçage après bains décapants et de dégréssage) la pratique du recyclage est recommandable.

Dans le recyclage de l'eau de fabrication après épuration chimique et clarification ou filtration, il se produit en règle générale, un enrichissement graduel de l'eau en sels solubles, soit en matière en suspension accumulées progressivement peut devenir rapidement gênante et nécessiter une épuration continue.

Des limitations de ces accumulations sont donc recherchées vis à vis :

Des sulfates et des carbonates alcalinoterreux, afin d'éviter leur précipitation :

- de tout les sels minéraux solubles, pour ne pas accroître la conductivité des eaux ni créer de corrosion intolérable.
- des matières organiques dégradables, des sels amminiacaux et des phosphates, pour ne pas favoriser de développement bactériens aérobies ou anaérobies.
- des détergeants pour éviter la formation de mousse et autres phénomènes gênants.
- des matières en suspension (6).

PROBLEMES TECHNIQUES POSES PAR LES EAUX RECYCLEES.

Généralement, les eaux recyclées ont un degré de pureté plus faible que celui de l'eau d'appoint.

Elles sont susceptible de causer les phénomènes de corrosion et d'entartrage.

1- La corrosion :

L'eau est corrosive vis à vis d'une matière solide quand elle manifeste une tendance à dissoudre cette matière. La dissolution d'un minéral tel CaCO_3 , est accompagnée de sa dispersion en ions positifs et négatifs en solution, (13) dans de nombreux cas, la corrosion à la présence ou à la formation de pile locales.

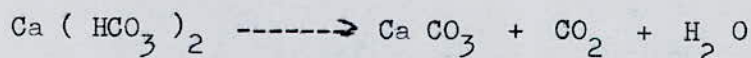
Le phénomène de corrosion peut s'observer :

- Sur les réseaux de distribution et dans les circuits de chauffage et de refroidissement.

- Dans les chaudières , les réseaux de distribution de vapeur et les retours de parges (12).
- Dans les conalisation en fonte , en aciens non revetus (6).

L'ENTARTRAGE

Une cause générale de ce phénomène est la rupture de l'équilibre carbonique , .



Le CO₂ nécessaire à cet équilibre est appelé " CO₂ équilibrant " .

Tout phénomène physique ou chimique ; aération , chauffage, neutralisation , de nature a éliminer tout ou une partie du CO₂ équilibrant déplace la réaction vers la droite et provoque l'entartrage par dépôt de carbonate de calcium.

Le phénomène d'entartrage peut se manifester :

- A l'intérieur des chaudières.
- Sur les réseaux de distribution , dans les circuits de chauffage , de refroidissement , et surtout dans les échangeurs de température (12).

Le tartre supprime , au moins en partie , le contact entre métal et eau , donc la corrosion . En évitant la formation de tartre , on révèle souvent la corrosion.

Pour une eau et un circuit donnés , les risques de corrosion et d'entartrage doivent être étudiés simultanément puisqu'ils dépendant des même paramètres (PH , TH , TA , TAC et salinités totales).

Pour éviter ces phénomènes, on dispose de 3 méthodes :

- 1.- Par équilibre entre corrosion et entartrage : on règle le pH et le TAC de façon que l'eau ne soit ni entartrante ni corrosive.
- 2.- Par inhibition d'entartrage : on détermine les différents titres de l'eau de façon qu'elle soit en tout point du circuit soit à l'équilibre calco-carbonique,, sont entartrante et l'on ajoute des produits chimiques retardateurs de la précipitation du tartre. On peut ainsi éviter corrosion et entartrage dans des conditions de températures et de pression très sévères.
- 3.- Par inhibition de corrosion : Le pH est amené à des valeurs (6,5 à 7) de façon à admettre des taux de concentration élevées sans précipitation, et l'on ajoute de inhibiteurs de corrosion. (14).

Ces inhibiteurs de corrosion n'agissent pas sur les composants chimiques de l'eau mais forment, en général, sur les métaux une mince pellicule protectrice qui en supprimant le contact metal-eau, évite la corrosion qui resulterait de ce contact. De très nombreux produits sont utilisés à cet effet.

- inhibiteurs simples : les plus connus sont les amines filtrants
- les polyphosphates, les silicates, les chromates et les nitrites
- inhibiteurs composés : les chromates-phosphates, les phosphates-zinc (6)

Pour lutter contre l'entartrage on fait appel aux produits suivants :

- les polyphosphates sous forme de poudre : (peu couteux)
- les polyphosphates et polyacrylates : plus couteux mais ont l'avantage d'éviter le développement d'organisme (15).

Nous envisageons le recyclage des eaux seulement en vue de leur réutilisation dans les bains de rinçage ainsi que dans le refroidissement des machines.

Comme déjà cité la corrosion et l'entartrage dépendent des mêmes paramètres (TH, TA, TAC et pH).

Si nous comparons ces paramètres à ceux de l'eau d'appoint nous remarquons que :

- les eaux du point A : ont presque les mêmes caractères que l'eau d'alimentation, donc elles sont très favorables pour le recyclage.
- tandis que les eaux des points B et D, sont acides, ont une alcalinité faible, donc une teneur élevée en NaHCO_3 , qui aidera le développement des phénomènes de corrosion et d'entartrage

Les eaux sortant de la neutralisation, sont très alcaline, ont le TA et TAC très élevés donc riches en NaOH et Na_2CO_3 , ceux-ci perturberont l'équilibre carbonique de l'eau et par suite le développement de la corrosion ou l'entartrage.

Les eaux d'ANABIB sont dures. La dureté développe le phénomène de minéralisation et aidera le phénomène de corrosion des canalisations.

Les eaux rejetées ont une teneur élevée en sulfates et chlorures par rapport à l'eau d'appoint.

La forte concentration en chlorures des points B et D est due à l'utilisation d'acide chlorhydrique, par contre celle du point G et en sulfates est due à l'utilisation d'acide sulfurique.

Par contre la présence des sulfates au niveau du point D est due sans doute à l'utilisation d'acide sulfurique comme mélange, avec l'acide chlorhydrique, dans les bains de décapage.

Etant donné que l'unité possède déjà une station de neutralisation des eaux acides, d'une capacité de $29\text{m}^3/\text{h}$ et vu que le volume total des rejets ne s'élève qu'à $25\text{m}^3/\text{h}$. Il serait très intéressant d'envisager une collecte des eaux des deux galvanisations en vue d'un traitement commun.

Le problème consiste à amener les eaux acides de l'ancienne galvanisation aux eaux de la nouvelle, et les neutraliser en même temps (faire coïncider les points D et F); voir figure 4).

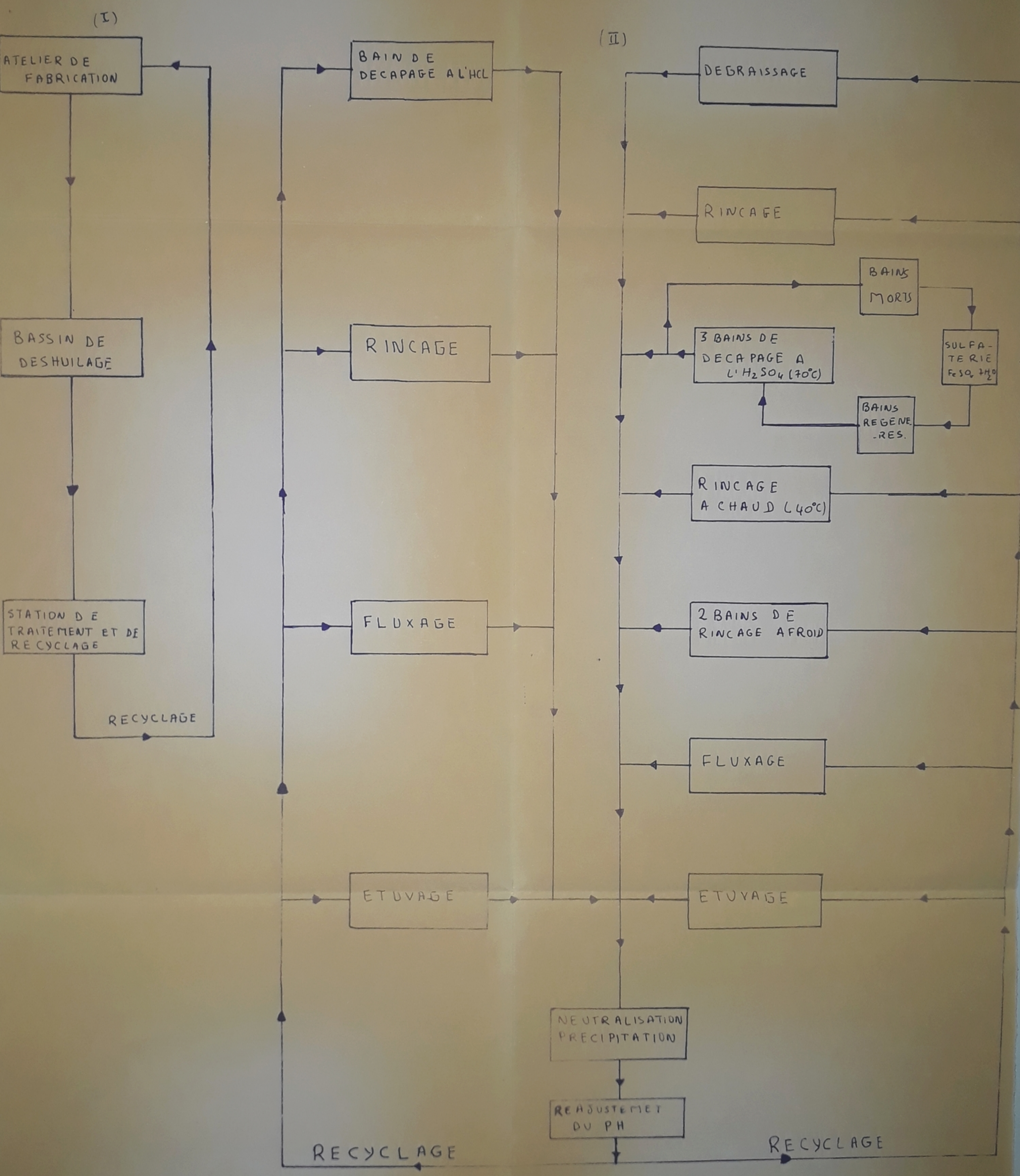
Il est inutile de contaminer les eaux du point A par les eaux provenant du point D, mais plutôt de les recycler après deshuilage, et traitement, celui-ci ne demandera qu'une simple filtration. Le débit d'eau recyclé est inférieur à celui d'eau d'appoint, car le refroidissement se fait à l'air libre et l'évaporation est assez élevée dans la portion (I).

Pour les eaux de la portion (II) l'évaporation est minimale, et les pertes sont faibles, ainsi que le volume à recycler est plus élevé.

- on ne devrait pas envisager le recyclage des eaux traitées pour les bains de décapage à l' H_2SO_4 , car il se formerait du CaSO_4 qui diminuera l'acidité du bain.
- le CaCl_2 est soluble, il ne generait pas dans le recyclage pour les bains à base d' HCl .
- un ajustement de pH des eaux sortant de la neutralisation a celui de l'eau d'appoint est nécessaire.

FE 001 / 87
Avant p. 57

FIG.4: SCHEMA GENERAL DE L'UNITE PETITS TUBES "ANABIB"
AVEC RECYCLAGE



CONCLUSION GÉNÉRALE :

Cette étude bien que modeste, vu le temps cours qui nous est imparti et les moyens disponibles, nous a permis d'aboutir à des résultats utiles et de résoudre le problème des eaux acides de l'unité ANABIB par leur neutralisation, et l'élimination des métaux lourds toxiques sous formes de boue d'hydroxyde, qui nécessitent un traitement ultérieur.

Jusqu'à présent l'unité rejette, soit des eaux acides, soit des eaux très basiques, soit des eaux chargées fortement en métaux lourds et ce malgré l'existence d'une station d'épuration. Les solutions concentrées des bains de décapage étaient l'origine de grandes quantités de boues.

La quantification des bains de décapage nous a aidé en envisager la récupération du sulfate de fer et la régénération des bains, usés. Ceci évite d'être confrontés à la détoxification de solution concentrées et à des fluctuations très fortes dans la neutralisation car les bains de décapage ne sont vidés que d'une manière sporadique. (tous les 15j)

La régénération des bains acides met du FeSO_4 à la disposition d'autres organismes à d'autres fins utiles et diminue la consommation en H_2SO_4 .

La station de neutralisation déjà existante au sein de l'unité devrait être l'objet de plus d'attention et de précautions, nous avons vu que si le teneur en fer après neutralisation restait assez faible et acceptable, il n'en demeurait pas moins que ces eaux étaient parfois acides et très souvent très alcalines. Que la neutralisation se fasse à la soude ou à la chaux technique comme nous le présentons ici, le but à atteindre est le même, et les conditions techniques très semblables.

Mais il est dans les deux cas nécessaire de procéder à un contrôle stricte en vue d'éliminer toute fluctuation ou abaissement, et rendement de l'épuration souvent pour des raisons involontaires, secondaires et par manque d'inattention.

L'unité QNABIB représente un exemple classique d'une industrie grande consommatrice d'eau, Dans un pays comme le notre "la rareté des eaux douces et potables rend criminel leur gaspillage". Le recyclage est non seulement souhaitable mais devrait être obligatoire.

Economiser $25\text{m}^3/\text{h}$ ou plus signifierait une eau suffisante pour une population de plus de 2 500 habitants (en admettant une consommation généreuse de $100\text{l}/\text{j}$ par habitant).

Le côté technique du recyclage ne présente en principe pas d'installations importantes à coût élevés car elles ne seront utilisées que pour le rinçage ou dilution.

Le bain de H_2SO_4 lui même n'étant vidé que d'une manière intermittente, il est préférable de le remplir par de l'eau d'appoint afin d'éviter :

- a) la précipitation du CaSO_4 avec donc diminution du rendement du bain (surconsommation de H_2SO_4).
- b) le bain travaillant à des températures élevées (70°C) le problème de corrosion peut avoir un effet contraire au dérapage.

Le pH des eaux sortant de la station globale de neutralisation doit être légèrement réajuster vers pH 7 à 7,5 afin d'éviter l'entartrage.

Enfin l'expérience au sein de l'unité montrera qu'avec le temps les eaux recyclées montreront une très forte minéralisation surtout en

sulfate, et en chlorures, dans ce cas les eaux devraient être rejetées et remplacés par une eau fraîche qui entrera de nouveau dans le cycle.

On peut même envisager une utilisation des eaux composés en moitié d'eau fraîche d'appoint et l'autre moitié étant une eau recyclée. La aussi les problèmes techniques sont minimales et se résument à quelques pompes mélangeuses à débits contrôlables. L'idéal serait l'installation d'échangeurs d'ions qui éliminerait la minéralisation.

Enfin nous tenons à souligner que cette étude reste à caractère partiel.

Les prélèvements ne sont pas très représentatifs car lors du vidage des baignoires les teneurs trouvées seront certainement dépassées, d'autre part pour les essais de récupération du FeSO_4 les prélèvements ont été faits sur des baignoires non saturées.

La neutralisation ayant été faite sur de faible volume (1 à 2l) les quantités de chaux nécessaires peuvent différer quelque peu ne serait-ce à cause du mélange intime des eaux et des réactifs neutralisant qui au niveau pratique est plus difficile à réaliser.

En résolvant le problème des rejets d'ANABIB nous pensons avoir participé, et d'une façon très modeste à la protection de l'environnement et des eaux du Lac de REGHAIA.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) F. MEINCK; M. STOFF; H. KOHLSCHUTER :Les eaux résiduaires industrielles, industrielles, Paris,Ed. Masson 1980.
- (2) P. PASCAL:Nouveau traité de chimie minérale T5, Paris,Ed. Masson 1962.
- (3) RAMADE F.:Ecotoxicologie
- (4) S. BOUTRIA: P.F.E. ,E.N.P.A. 1986.
- (5) J. ROHIER: Analyse de l'eau
- (6) DEGREMONT: Mémento technique de l'eau,Paris,Ed. Degremont 1978.
- (7) R. WEINER: Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux, Paris,Ed. Eyrolles 1975.
- (8) V. ALEXEEVE: Analyse quantitative,Moscou,Ed. Mir 1980.
- (9) W. WESLEY;J. R. ECKENFELDER: Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, Ed. Technique et documentation 82.
- (10)J. P. BECHAC;P. BOUTIN;B. MERCIER;P. NUER: Traitement des eaux usées, Paris,Ed. Eyrolles 84.
- (11)C. GOMELLA;H. GUERREE: Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées, Paris,Ed. Eyrolles 1978.
- (12)L. GERMAIN;L. COLAS,J. ROUQUET: Le traitement des eaux destinées à l'alimentation des chaudière à vapeur,Paris,Ed. Dunod 1977.
- (13)M. T. HENRY: Chimie des eaux,Canada,Ed. Le Griffon 1984.
- (14)F. VALIRON: La réutilisation des eaux usées,Paris,Ed. BRGM 1983.
- (15)O. TOURE:P.F.E., E.N.P.A. 1986.
- (16)M. YALA: P.F.E., E.N.P.A. 1986.
- (17)V. ALEXEEVE: Analyse qualitative,Moscou,Ed. Mir 1980.
- (18)MALY KALENDARZ CHEMICZNY "petit almanach chimique",NOT,LODZ,50.

A N N E X E N° 1 (5)

Détermination de la teneur en matière en suspension

- Matériels utilisés:
- Papier filtre.
 - Balance analytique
 - Etuve réglée à 105 °C
 - Dessiccateur
 - Appareil de filtration, beïchner relié a un dispositif d'aspiration

Mode opératoire:

Laver au préalable le papier filtre à l'eau distillée, le sécher à l'étuve à 105 °C et le peser une fois refroidi dans un dessiccateur jusqu'à obtention d'un poids constant.

Insérer le papier filtre dans le système de filtration; verser l'échantillon et 10 ml d'eau distillée ayant servi au rinçage de la fiole, sur le papier filtre. Laisser essorer et faire sécher le filtre à l'étuve après refroidissement dans le dessiccateur; le peser jusqu'à poids constant.

Expression des résultats:

La teneur en matière en suspension de l'échantillon exprimée en mg/l s'obtient par l'expression:

$$\frac{M - M_0}{V} \times 100 .$$

M et M₀ désignent respectivement le poids en mg du papier filtre après et avant utilisation, et V le volume de l'échantillon utilisé en ml.

A N N E X E N° 2 (5)

Mesure du TH par la méthode complexométré (E.D.T.A.)

Réactifs: - Solution de noir d'érichrome T dans l'alcool éthylique à 0,4 % (à conserver à l'abris de la lumière).

- Solution tampon (Ph= 9,5;10)

- chlorure d'ammonium 54 g.
- Ammoniac à 25 % 350 ml.
- Eau distillée compléter à 1000 ml.

- Solution d'E.D.T.A. N/50

- Sel disodique de l'acide diamine-tetracétique 3,721 g.
- Eau distillée compléter à 1000 ml.

(à conserver de préférence dans un flacon en polyéthylène)

Mode opératoire:

Prélever 100 ml d'eau à analyser; chauffer la prise d'essai à une température d'environ 60 °C. Ajouter 5 ml de solution tampon (Ph 9,5 ; 10) et une quinzaine de gouttes d'indicateur coloré. Verser la solution d'E.D.T.A. jusqu'au virage du rouge vieux au bleu-vert. Vérifier qu'une goutte d'E.D.T.A. ne produit plus de tache bleu-vert.

Expression des résultats:

Pour une prise d'essai de 100 ml la dureté totale, exprimée en degrés français sera égale à $V \text{ et } \frac{V}{5}$ en milliéquivalents.

Détermination de l'alcalinité

Méthode volumétrique

Principe:

Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré.

Réactifs:

- Acide chlorhydrique ou sulfurique N/50.
- Solution de phénolphthaléine dans l'alcool à 0,5 %.
 - . Phénolphthaléine 5 g.
 - . Alcool éthylique 500 ml.
 - . Eau distillée.
 - . Solution d'hydroxyde de sodium N/50, compléter jusqu'à l'apparition d'une faible coloration rose.

- Eau distillée exempte d'anhydride carbonique libre (par ébullition de 15 mn).

Mode opératoire:

- Détermination du TA:

Prélever 100 ml d'eau à analyser dans une capsule de porcelaine blanche de 12 cm de diamètre environ. Ajouter 1 à 2 gouttes de solution alcoolique de phénolphthaléine. Une coloration rose doit alors se développer. Dans le cas contraire le TA est nul, ce qui se produit en général pour les eaux naturelles dont le Ph est inférieur à 8,3. Verser ensuite doucement l'acide dans la capsule à l'aide d'une burette, en agitant constamment, et ceci jusqu'à décoloration complète de la solution (Ph 8,3). Soit V le nombre de millilitres d'acide utilisés pour obtenir le virage.

- 2^e Détermination du TAC:

Utiliser l'échantillon traité précédemment ou le prélèvement primitif s'il n'y a pas eu de coloration. Ajouter 2 gouttes de solution de méthylorange et titrer de nouveau avec le même acide jusqu'au virage du jaune au jaune-orangé (Ph 4,3). S'assurer qu'une goutte d'acide en excès provoque le passage de la coloration du jaune-orangé au rose-orangé (Ph 4). Soit V' le nombre de millilitres d'acide N/50 versés depuis le début du dosage.

Retrancher de ce volume 0,5 ml, quantité d'acide nécessaire pour le virage de l'indicateur, qui est un peu plus faible que le Ph de neutralisation exacte de l'hydrogencarbonate.

Expression des résultats:

1^e TA:

. $\frac{V}{5}$ exprime le titre alcalimétrique en milliéquivalents par litre.

. V exprime le titre alcalimétrique en degrés français (en effet, 1° français correspond à 10 mg de carbonate de calcium ou 0,2 mé/1).

2^e TAC:

. $\frac{V' - 0,5}{5}$ exprime le titre alcalimétrique complet en milliéquivalents par litre.

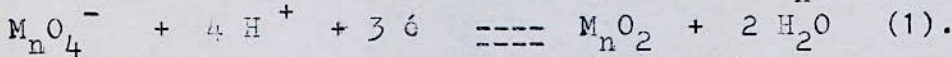
. V' - 0,5 exprime le titre alcalimétrique complet en degrés français.

T dosage du fer par la méthode manométrique.

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

La réaction d'oxydo-réduction dépend de la nature du milieu.

En milieu basique la réduction s'arrête au $M_n(IV)$.



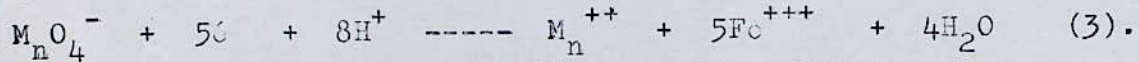
En milieu acide où la plus part des réactions auront lieu

on a:



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

Aussi peut-on doser les solutions de Fe^{++} d'après la réaction globale.



Cette réaction aura lieu en milieu acide sulfurique.

Donc d'après (3) on voit que Fe^{++} sera oxydé en Fe^{+++} .

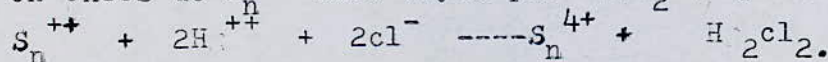
Mode opératoire:

1- Fe^{+++} sera réduit au Fe^{++} par le chlorure

d'étain $SnCl_2$.



Un excès de Sn^{++} sera oxydé par HCl_2 d'après

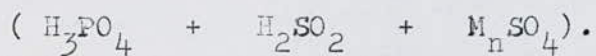


2- Fe^{++} est titré par $KMnO_4$ 0,1 N.

Remplir la fiole jaugée contenant la solution à analyser sur 100ml, porter un prélèvement de 20ml dans un béccher de 1l et y ajouter goutte à goutte $SnCl_2$ jusqu'à disparition de la couleur jaune.

Eviter d'ajouter un excès de $SnCl_2$. Après refroidissement de la solution, ajouter d'un coup 10ml de HCl_2 . Il y a formation de précipité blanc Hg_2Cl_2 , si le précipité est gris (Hg !) faites un nouveau prélèvement et recommencer l'opération.

Après quelques minutes diluer avec l'eau distillée sur 600ml
et y ajouter 10ml de solution de Reinhard-Zimmerman



Titrer alors la solution avec $KMnO_4$ 0,1n jusqu'à la première
apparition persistante d'une couleur rose.

Calcul:

$$1ml \text{ de } KMnO_4 \quad 0,1 \quad = \quad 5,585 \text{ mg de fer total.}$$

Spectrometrie d'émission à l'aide
d'un générateur inductif de plasma

C'est une technique très récente qui offre des possibilités d'analyses très larges; sa sensibilité est en général supérieure à celle de la spectrometrie d'absorption atomique; elle représente peu de problèmes d'interférence.

Son principe est le suivant:

Les éléments à analyser sont introduits par un nébuliseur dans le plasma à une température de 13.000 °C, où ils seront atomisés.

En se désexcitant ils émettent un rayonnement caractéristique pour chaque élément. La séparation spectrale des divers longueurs d'ondes se fait à l'aide d'un monochromateur.

On entend par plasma un mélange gazeux à haute température de particules neutres (atomes; molécules) et des particules chargées (électrons; ions) ces derniers apportant au plasma ses propriétés. Le gaz utilisé est l'argon: $Ar \rightleftharpoons Ar^+ + 1e^-$

La plasma est crée par transfert d'énergie électromagnétique du générateur d'onde à haute fréquence au gaz plasmogène qu'il ionise en partie; le plasma ainsi crée cède à son tour de l'énergie aux éléments introduits.

Il semblerait que ce transfert d'énergie soit essentiellement collisionnel et est dû aux atomes d'argon métastables.

En effet certains atomes d'argon excités ne repassent pas à l'état fondamental par dés^sexcitation radioactive mais passent par un état métastable de grande durée de vie (1 seconde). Leur dés^sexcitation radioactive étant impossible (règle de sélection du nombre quantique) seule une dés^sexcitation collisionnelle interviendra.

Longueur d'ondes des éléments analysés sont:

Zinc: = 2138,56 Å
Chrome: = 2843,25 Å

A N N E X E N° 6 (5)

Dosage des sulfates.

Les ions SO_4^{--} sont précipités à l'état de sulfates de baryum et évalués gravimétriquement :

- Réactifs:
- Solution d'acid chlorhydrique à 10 %.
 - Solution de chlorure de baryum à 10 %.
 - Solution de nitrate d'argent à 10 %.
 - Acide nitrique pur.
 - Alcool éthylique pur.
 - Ether.

Mode opératoire:

Introduire 100ml d'eau à analyser dans un bécher.

Ajouter 5ml d'acide chlorhydrique à 10 %. Chauffer jusqu'à ébullition tumultueuse en agitant constamment pour éviter les projections .

Faire tomber goutte à goutte 20ml de solution de chlorure de baryum à 10 %. Prolonger l'ébullition pendant 10mn sans interrompre l'agitation. Laisser reposer, s'assurer que la précipitation est complète par l'addition d'une petite quantité de chlorure de baryum.

Écarter le liquide surnageant encore chaud en le laissant écouler le long d'un agitateur au dessus des filtre sans cendres, lisse, placé sur un entonnoir de joulie.

Entrainer le moins possible de précipité au cours de cette opération. Laver le précipité resté dans le bécher avec de l'eau bouillante.

Agiter, laisser déposer 5mn. Écarter à nouveau sur le filtre. Pour finir, entrainer le précipité sur le filtre; en détachant avec un agitateur muni d'un bout de caoutchouc, les parcelles de sulfates adhérent aux parois du bécher. Laver le précipité resté dans le bécher avec de l'eau bouillante. Agiter, laisser déposer 5mn. Écarter à nouveau sur le filtre.

Pour finir, entraîner le précipité sur le filtre, en détachant avec un agitateur muni d'un bout de caoutchouc, les parcelles de sulfates adhérant aux parois du béccher. Laver le précipité à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent (élimination de l'excès de chlorure de baryum).

Laver une dernière fois à l'alcool puis à l'éther. Porter le filtre et l'entonnoir à l'étuve à 110 °C jusqu'à dessiccation complète.

Renverser délicatement le filtre au dessus d'une capsule de platine préalablement tarée après avoir été portée au rouge et refroidie dans un dessiccateur. Tapoter légèrement le filtre pour faire tomber les particules adhérant au filtre.

Saisir la pointe du filtre entre les mors d'une pince métallique et calculer au dessus de la capsule en laissant tomber la pointe avant que la flamme ne l'atteigne. Laisser refroidir. Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique. Evaporer doucement en évitant les projections, de préférence au bain marie. Calciner; laisser refroidir dans un dessiccateur et peser. Soit P le poids de sulfate de baryum trouvé.

Expression des résultats:

Pour une prise d'essai de 100 ml:

- $P \times 10 \times 0,41155$ donne la teneur en sulfates exprimée en mg de SO_4^{--} par litre d'eau.

A N N E X E N° 7 (13)

DOSAGE DES CHLORURES PAR LA METHODE DE MOHR.

REACTIFS :

Solution normalisé de Ag NO_3 , 0,41eq/l

- dissoudre 2,395g de AgNO_3 dans l'eau distillée et ajuster à 1dm^3 . Titrer cette solution par la méthode décrite dans le mode opératoire suivant (b) et en utilisant une solution de NaCl 0,0141eq/l comme étalon primaire. Conserver la solution de Ag NO_3 dans une bouteille brune.

Solution de NaCl 0,0141eq/l :

- dissoudre 824,1mg de NaCl , préalablement asséché à 140°C , dans de l'eau distillée et ajuster jusqu'à 1000ml

Indicateur :

- dissoudre 50g de K_2CrO_4 dans un peu d'eau distillée. Ajouter du nitrate d'argent jusqu'à formation d'un précipité rougeâtre de chromate d'argent. Laisser décauter 12h. Filtrer, ajuster à 1000ml en ajoutant de l'eau distillée.
- suspension d'alumine pour la décoloration des échantillons fortement colorés.
- peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 30%.

MODE OPERATOIRE :

- a) - préparation de l'échantillon
- vérifier que le pH de l'échantillon est compris entre 7 et 8, sinon, l'ajuster en ajoutant H_2SO_4 ou NaOH dilués.

- si l'eau est fortement colorée, ajouter a 100cm^3 d'échantillon, 3cm^3 de suspension d'alumine. Agiter, laisse décauter, filtrer, rincer à l'aide d'eau distillée et ajouter les eaux de rinçage au filtrat.
- si l'échantillon est susceptible de contenir des sulfures sulfates ou thiosulfates, ajouter 1cm^3 de H_2O_2 et agiter pendant une minute.

b) .- Dosage :

- a 100cm^3 d'échantillon ajouter 1ml d'indicateur $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Titrer par addition progressive de nitrate d'argent jusqu'à obtention d'une coloration à peine brunâtre, ou mieux, jusqu'à ce que la solution cesse d'être jaune citron. Pour chaque type d'eau étudié, faire ce dosage en double. Noter la chute de burette moyenne, A

c) -- Détermination de la "correction"

- recommencer le dosage précédent sur 100cm^3 d'eau distillée. Noter la chute de burette correspondant au témoin B (généralement de 0,2 ou $0,3\text{cm}^3$)

d) -- Détermination de la concentration de AgNO_3

- dans un erlen meyer de 250cm^3 , introduire 5cm^3 de la solution NaCl. Ajouter environ 95cm^3 d'eau distillée. Titrer comme en (b). Noter la chute de burette, C.

RAPPORT :

- Calculer la normalité de la solution de AgNO_3

$$N \text{ AgNO}_3 = \frac{5,00 \cdot 0,0141}{(C - B)}$$

- Calculer la teneur en ions chlorure

$$N_{Cl} \cdot V_{Cl} = N_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}$$

$$N_{Cl^-} = \frac{N_{AgNO_3} (A - B)}{V_{\text{échantillon}}} \text{ ég/dm}^3$$

$$(Cl^-) = \frac{N_{AgNO_3} \cdot (A - B) \cdot 35450}{V_{\text{échantillon}}} \text{ mg/l}$$

