

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etude en vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement

Présenté par :
M^{elle} Nabila RAHMINE

Thème :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECYANURATION DES
EAUX PAR OXYDATION CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE

Soutenu en présence de :

M ^{me} D. HARIK	Maître de conférences	ENP	Présidente
M ^{me} S. BOUCHTAOUI	Chargée de cours	ENP	Examinatrice
M ^f . A. MAZIGHI	Chargé de cours	ENP	Examineur
M ^f . A. CHERGUI	Chargé de cours	ENP	Promoteur
M ^f : A.R. YEDDOU	Chargé de cours	Université de Boumerdes	Co-Promoteur
M ^f . D. DJABALI	Chargé de cours	ENS Kouba	Invité
M ^f . F. HALET	Chargé de cours	Université de Boumerdes	Invité

Promotion 2004

E. N. P. 10, Avenue Hassen Badi, El Harrach -ALGER

المخلص:

هناك عدة طرق مستعملة لمعالجة السيانور من أجل تخفيض سمومة الملقبات الصناعية. هذه الدراسة تتمثل في مقارنة طريقتي لأكسدة السيانور. الأكسدة بهيبوكلوريت الصوديوم و الأكسدة الإلكتروكيمياوية بتوليد المؤكسدين في محل التفاعل. التجارب المنجزة قد درست بدلالة بعض الوسائط الفيزيوكيماوية.

الكلمات المفتاح: السيانور ، أكسدة كهروكيمياوية.

Résumé :

Différentes méthodes de traitement de cyanure sont utilisées pour réduire la toxicité des rejets industriels.

Cette étude consiste à comparer deux méthodes d'oxydation des cyanures ; l'oxydation par l'hypochlorite de sodium et l'oxydation électrochimique par génération d'oxydant *in situ*. Les expériences réalisées sont étudiées en fonction de certains paramètres physico-chimiques.

Mots clefs : Cyanure, oxydation électrochimique.

Summary :

Different treatment of cyanide methods are used to reduce the toxicity of the industrial wastes.

This study consists in comparing two oxidation of cyanides methods; oxidation by the hypochlorite of sodium and electrochemical oxidation by generation *in situ oxidant*. The experiments carried out are studied according to certain physicochemical parameters.

Key words: Cyanide, electrochemical oxydation.

Dédicaces et remerciements

J'ai l'honneur de dédier ce travail à :

Mes parents, les deux personnes les plus chères à mon cœur et à qui je dois tout.



Merci MAMAN, Merci PAPA



Ma sœur SAIDA qui était toujours présente quand j'avais besoin d'elle et à qui je dois ce travail



A toutes mes sœurs :

ZOUBIDA qui est loin de nos yeux mais toujours présente dans nos cœurs ainsi qu'à son mari DJAMEL.

NADJIA que j'estime beaucoup, son mari KHALED et leur petite MERIEM.

AMINA qui était près de moi avec ces petits gestes pleins d'attention.

Sans oublier IMENE ma petite sœur aux grandes bêtises.

A toutes mes copines sans exception, en particulier :

- FERIEL pour tout ce qu'elle a fait pour moi, et surtout pour être mon amie.
- SONIA qui était toujours présente à mes côtés quand j'avais besoin d'elle, et surtout pour être mon amie.
- LILA mon bras droit.
- AICHA, NAIMA et ABDELKADER pour les bons moments qu'on a passés ensemble.
- Ma promotion 2004.

Remerciements

Ce modeste travail a été réalisé au Laboratoire d'étude et de développement des techniques de traitement et d'épuration des eaux et de gestion environnementale de l'Ecole Normale Supérieure de Kouba sous la direction du professeur BOUBAKEUR NADJEMI, dirigé par :

- *Mr : A.CHERGUI , à qui je tiens à exprimer, ma profonde gratitude de m'avoir prodigué ses précieux conseils , ses aides permanentes, ses idées originales, sa compétence et ses critiques constructives.*

Merci Mr CHERGUI

- *Mr A.R YEDDOU, à qui je tiens à remercier vivement pour les aides qui m'a fournies le long de mon stage pratique.*

Je tiens également à remercier:

Madame D. HARIK, Mme S.BOUCHTAOUI, Mr MAZIGHI, Mr D.DJABALI, Mr F.HALET, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Tout le personnel du laboratoire (ENS), en particulier Mr B. NEDJEMI,

Mr D.DJABALI et Mr. YMEHDI pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes très chers enseignants de tout le cursus scolaires et universitaires, ainsi que toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail.

Nomenclature

OMS : Organisation Mondiale De La Santé

ORP : Oxydo Reduction Potentiel

UV : Ultrat Violet

U_c : Potentiel Critique

SCN : Selective Cyanide

D : Densité De Courant

e : Distance Inter-Electrode

S : Surface Immergée de l'électrode dans le milieu réactionnel.

MES : Matière en suspension

pCN : $-\text{Log}_{10}[\text{CN}^-]$

sommaire

INTRODUCTION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
I- GENERALITES SUR LES CYANURES :	2
I-1 INTRODUCTION :	2
I-2 LES DIFFERENTS TYPES DE CYANURES:	2
I-2-1 <i>L'acide cyanhydrique</i> :	2
I-2-2 <i>Les cyanures</i> :	4
II- ORIGINE DES EAUX RESIDUAIRES CYANUREES INDUSTRIELLES	6
II-1 - INTRODUCTION :	6
II-2- ATELIERS DE TRAITEMENTS DE SURFACES ET DE TRAITEMENTS THERMIQUES :	6
II-3- COKERIES ET INDUSTRIES SIDERURGIQUES :	7
II - 5 - MINES D'EXTRACTION D'OR :	8
II -6 - NORMES DES REJETS CYANURES :	9
II- 6- 1- <i>Normes nationales</i> :	9
II- 6- 2- <i>Normes internationales</i> :	9
III EFFETS DES DERIVES CYANURES SUR L'ENVIRONNEMENT :	10
III-1 INTRODUCTION :	10
III-2 TOXICITE DES DERIVES CYANURES :	10
III-2-2 <i>Le chlorure de cyanogène CNCl</i> :	10
III-2-3 <i>Le cyanogène (CN)₂</i> :	10
III-2-4 <i>Les nitriles R-C≡N</i> :	11
III-2-5 <i>Les glucosides cyanogènes</i> :	11
III-2-6 <i>Les nitroprussiates de sodium</i> :	11
III-2-7 <i>Les cyanates CNO⁻</i> :	11
III-3 TOXICITE SUR L'HOMME :	11
III-4 IMPACT SUR L'ECOSYSTEME :	12
IV- LES PROCEDES DE TRAITEMENT ET DE VALORISATION DES EFFLUENTS CYANURES :	14
IV -1 INTRODUCTION :	14
IV-2 TRAITEMENT PAR OXYDATION CHIMIQUE :	14
IV-2-1 <i>Oxydation par chloration</i> :	14
IV-2-2 <i>Oxydation du cyanure avec du peroxyde d'hydrogène</i> :	21
IV-2-3 <i>Oxydation par ozonation</i> :	23
IV-2-4 <i>Oxydation par le permanganate de potassium</i> :	23
IV-2-5 <i>oxydation par l'acide de CARO et les dipérsulfate</i> :	24
IV-3 TRAITEMENT PAR COMPLEXATION :	24
IV-4 TRAITEMENT PAR ACIDIFICATION ET COMBUSTION CATALYTIQUE :	24
IV-5 TRAITEMENT PAR ECHANGES D'IONS :	25
IV-6 TRAITEMENT PAR VOIE ELECTROCHIMIQUES :	25
IV-7 TRAITEMENT PAR RAYONNEMENT ULTRAVIOLET :	25
IV-8 TRAITEMENT PAR VOIE BIOLOGIQUE :	25
IV-9 PROCEDE DE RECYCLAGE DES CYANURES :	26
V- OXYDATION ELECTROCHIMIQUE :	28
V-1 INTRODUCTION :	28

V-2 QUELQUES NOTIONS DE BASES SUR L' ELECTROCHIMIE :	28
V-3 OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES CYANURES :	31
<i>V-3-1 Introduction :</i>	31
V-4 EXEMPLE DE TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE : DEFUORURATION DES EAUX DU SUD D'ALGERIE :	34
VI- MATERIEL ET METHODES :	35
VI-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL :	35
VI-2-METHODES D'ANALYSES :	37
<i>VI-2-1 Détermination des ions CN^- :</i>	37
<i>VI-2-2 Détermination du pH :</i>	38
<i>VI-2-3 Détermination de la concentration en chlore actif :</i>	38
VI-3 MATERIELS DE MESURE :	38
<i>VI-3-1-Description de l'électrode de référence :</i>	39
<i>VI-3-2 Description de l'électrode spécifique de cyanure type SCN :</i>	39
VI-4 REACTIFS CHIMIQUES :	40
<i>VI-4-1 Cyanure de potassium : KCN.....</i>	40
<i>VI-4-2 Hypochlorite de sodium NaClO :</i>	40
<i>VI-4-3 Hydroxyde de sodium NaOH :</i>	41
<i>VI-4-4 Acide sulfurique H_2SO_4 :</i>	41
VI-5 ETUDE DU COMPORTEMENT DE L' ELECTRODE SPECIFIQUE ET ETABLISSEMENT DE LA COURBE D' ETALONNAGE :	41
<i>VI-5-1 Etude du comportement de l'électrode de référence vis-à-vis des conditions opératoires :</i>	41
<i>VI-5-2 Etablissement de la courbe d'étalonnage :</i>	43
V-6 CONCLUSION :	45
VII -ETUDE DE L'OXYDATION CHIMIQUE DES CYANURES PAR L'ION HYPOCHLORITE :	46
VII-1 INTRODUCTION :	46
VII-2 INFLUENCE DE LA DOSE DE L'OXYDANT (NACLO) :	46
VII-3 INFLUENCE DU PH INITIAL DU MILIEU :	48
VII-4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :	50
VII-5 INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE :	52
VII-6 CONCLUSION :	54
VIII- ETUDE DE L'OXYDATION DES CYANURES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE :	55
VIII-1 INTRODUCTION :	55
VIII-2 INFLUENCE DE LA DIFFERENCE DE POTENTIEL SUR L'INTENSITE DE COURANT :	55
VIII-2 INFLUENCE DE LA SALINITE DU MILIEU SUR L' ELIMINATION DU CYANURE :	56
VIII-3 ETUDE DE L'INFLUENCE DU PH INITIAL SUR L' ELIMINATION DU CYANURE :	61
VIII-4 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L' ELIMINATION DU CYANURE : ...	65
VIII-5 INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT :	67
VIII-6 INFLUENCE DE LA DISTANCE INTER-ELECTRODE :	68
VIII-7 CONCLUSION :	70
CONCLUSION GENERALE.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

Introduction

La conférence des nations unies sur l'environnement qui s'est tenue à Stockholm en juin 1972 déclare que les exemples de dommages, de destruction et de dévastation provoqués par l'homme se multiplient sous nos yeux en de nombreuses régions du globe ; on constate des niveaux dangereux de pollution de l'eau, de l'air de la terre et des êtres vivants ; des perturbations profondes et regrettables de l'équilibre écologique de la biosphère ; la destruction et l'épuisement de ressources irremplaçables ; enfin de graves déficiences qui sont dangereuses pour la santé physique, mentale et sociales de l'homme, dans l'environnement qu'il crée et en particulier dans son milieu de vie et de travail. Nous sommes à un moment de l'histoire où nous devons orienter nos actions dans le monde entier en songeant d'avantage à leurs répercussions sur l'environnement.

L'ère industrielle a entraîné un accroissement important de l'utilisation des sels cyanures notamment dans l'industrie métallurgie. Les rejets liquides ou solides issus de ces types d'industries sont en augmentation croissante du point de vue quantité ou qualité des polluants.

Les conséquences de ces polluants sur l'environnement sont nombreuses et parfois sous estimées du fait de la complexité d'interaction avec différents facteurs de l'environnement. Il n'est plus à démontrer que la dégradation de l'environnement est à la base de certaines maladies sur l'homme. Une simple infiltration des polluants dans les eaux peut modifier leurs qualités en entraînant un épuisement d'oxygène, un dépeuplement biologique une toxicité grandissante.

C'est la raison pour laquelle des normes de rejet ont été établies par des instructions nationales et internationales afin de garantir la pérennité des espèces et la sauvegarde des ressources naturelles.

Plusieurs moyens sont utilisés pour diminuer ou supprimer la charge polluante des rejets. Toutefois, le choix de ces moyens de dépollution des eaux doit prendre en considération trois critères importants et qui sont :

- Le critère écologique ;
- Le critère économique ;
- Le critère technologique.

Le but de notre travail est d'apporter une contribution à l'étude de quelques techniques d'élimination de l'ion cyanure. Notre choix s'est porté sur l'oxydation chimique par l'hypochlorite de sodium et électrochimique de l'ion cyanure.

Pour cela, nous avons opté pour le plan de travail suivant :

- Une généralité sur les caractéristiques physicochimiques des cyanures ainsi que les origines des eaux résiduaires industrielles sont traités en chapitre I et II ;
- En chapitre III on donne quelques effets de certains dérivés de cyanure sur l'homme et son environnement ;
- Une description de certains procédés de traitement et de valorisation des effluents contenant du cyanure avec leurs quelques avantages et inconvénients ainsi que le procédé d'oxydation électrochimique sont présentés en chapitre IV et V ;
- Le matériel utilisé ainsi que les méthodes d'analyse des différents paramètres d'étude sont décrits en chapitre VI ;
- L'étude de l'oxydation chimique par l'hypochlorite de sodium et par voie électrochimique est mentionnée en chapitre VII et VIII ;

Et à la fin une conclusion générale

I- Généralités sur les cyanures :

I-1 Introduction :

Le cyanure ; rien que ce mot éveille nos souvenirs de films, romans, vieux polars où l'on retrouve des personnes empoisonnées au cyanure. Le cyanure ne serait-ce que par son intonation, reste un mot synonyme de mort lorsqu'il sonne à nos oreilles. En effet le cyanure ou plutôt les cyanures sont très connus pour leurs efficacités dans les empoisonnements; quelques milligrammes dilués dans l'eau suffisent pour tuer un homme.

On comprend ainsi pourquoi les teneurs en cyanures dans les eaux intéressent autant les services sanitaires et d'hygiène et que l'on prête une attention toute particulière aux effluents cyanurés.

Ces poisons représentent une pollution excessivement dangereuse. Le plus souvent présents et immobilisés dans les sols, les cyanures peuvent aussi contaminer les eaux de surface et les rendre mortelles dès quelques milligrammes y sont présent.

A travers ce chapitre, nous essayerons de présenter quelques définitions de cyanures, leurs origines et un bref aperçu sur leurs utilisations.

I-2 Les différents types de cyanures:

I-2-1 L'acide cyanhydrique :

Cet acide dont la formule est HCN a été isolé par SHEELE en 1782 à partir du bleu de Prusse « $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4,9\text{H}_2\text{O}$ » employé comme pigment (ce qui explique son ancien nom d'*acide prussique*).

Son nom actuel est formé du préfixe *cyano*, signifiant bleu, et *hydrique*, qui caractérise un hydracide, c'est-à-dire un acide non oxygéné.

Le HCN se présente sous forme d'un liquide incolore, à forte odeur d'amande amères et très volatile. Les caractéristiques de l'acide cyanhydrique peuvent être représentées comme suit :

- ✓ Masse moléculaire : 27.03 g/mole,
- ✓ Densité à l'état liquide : 0.687 à 20°C,
- ✓ Densité à l'état gazeux : 0.941, (densité de l'air =1).
- ✓ Température d'ébullition : 25.7° C sous 1 atmosphère,
- ✓ Température de solidification : -15°C sous 1 atmosphère.

L'acide cyanhydrique est un acide faible. Sa constante d'acidité est $\text{pK}_a=9.2$. Il donne avec les métaux des sels appelés cyanures qui sont des sels faibles donc, hydrolysables.

Aux faibles pH (≤ 7), la plus grande fraction du cyanure libre existe sous forme moléculaire HCN qui se volatilise facilement à cause de sa tension de vapeur élevée de 107.6 KPa à 27.2°C.

Aux pH >7, l'équilibre est d'autant plus déplacé sous forme de cyanure que le pH est élevé.

Aux pH >11, il n'y a plus de risque de dégagement d'acide cyanhydrique [9].

La figure N°1 montre l'influence du pH sur l'état d'équilibre entre l'ion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique sous forme moléculaire dans des solutions aqueuses.

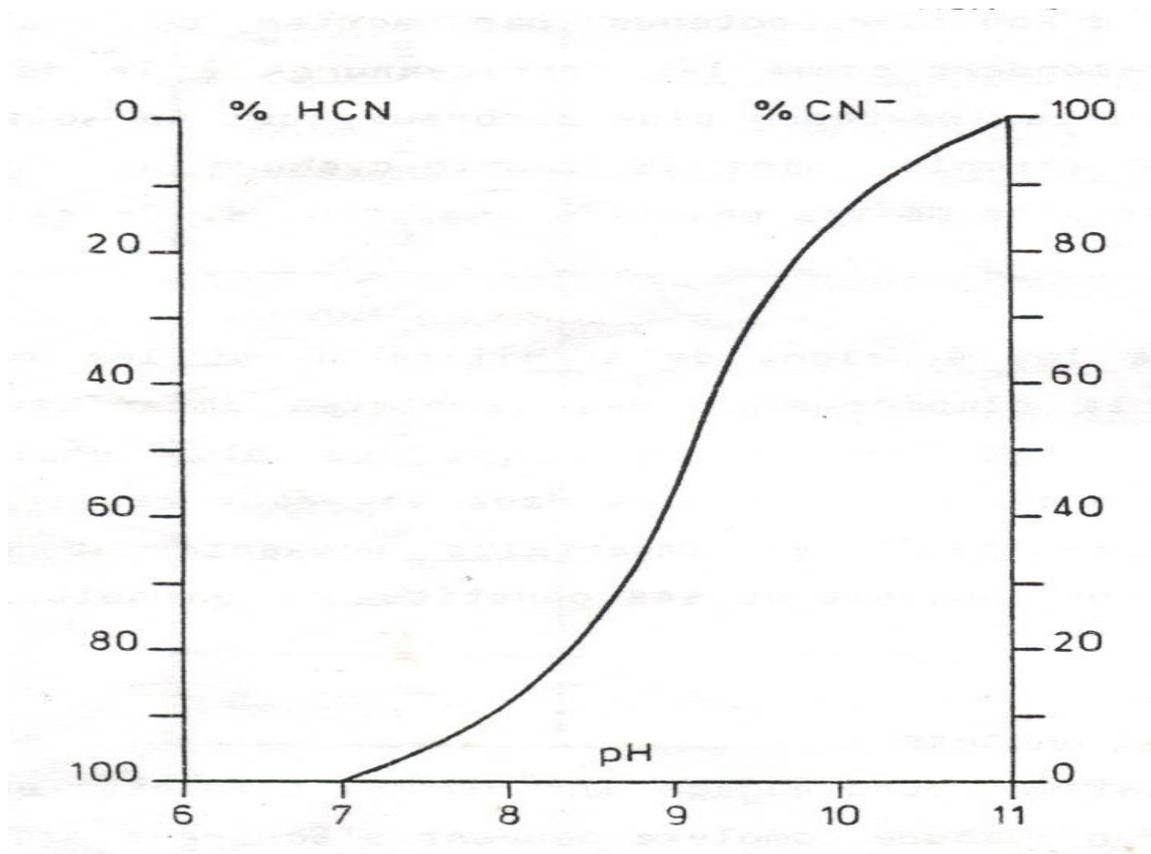


Figure N°I-1: Influence du pH sur l'état d'équilibre entre l'ion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique sous forme moléculaire dans des solutions aqueuses [9].

L'acide cyanhydrique existe même dans la nature : Dans certains noyaux de fruits (amande amère, pêche, abricot) et dans certaines feuilles (pêcher, saule, laurier-cerise). Des plantes comme le haricot de Java ou la vesce commune contiennent des substances qui, au contact d'une enzyme, libèrent l'acide cyanhydrique, très toxique.

On peut aussi préparer cet acide par l'action d'acide sulfurique dilué sur le cyanure de sodium.

Dans l'industrie, la production de l'acide cyanhydrique est obtenue en réduisant le gaz ammoniac par le charbon au rouge, ou bien en faisant passer dans un arc électrique un mélange de méthane et d'azote [29].

I-2-2 Les cyanures :

Ils se présentent sous forme de sels simples tel que les cyanures de sodium (NaCN) ou de potassium (KCN), soit sous forme de sels composés (complexes) comme par exemple le ferrocyanure d'ammonium de structure $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Les cyanures de sodium et de potassium sont fabriqués industriellement par chauffage vers 900°C de l'amidure correspondant.

I-2-2-1 Les cyanures simples :

Dans les cyanures simples, solubles dans l'eau et fortement basiques, le groupe CN est présent sous forme ionisée CN^- . Aussi dans les problèmes de pollution, on appellera ces cyanures « cyanures libres ».

La stabilité des cyanures est très variable et dépend essentiellement du métal qui entre dans leur composition. Ainsi parmi les cyanures simples, les cyanures alcalins et alcalinoterreux sont facilement décomposés par les acides même très faibles selon une réaction du type :



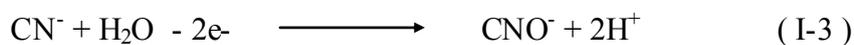
Cette réaction très dangereuse, se traduit par la libération de l'acide cyanhydrique très volatile et très toxique.

En solution aqueuse, les cyanures, étant des sels faibles, subissent une hydrolyse selon la réaction :



Dans ce cas également, il y a libération d'acide cyanhydrique très volatile qui se traduit par un déplacement d'équilibre. Ainsi, des cyanures en faibles concentrations dans l'eau peuvent s'éliminer lentement par ce phénomène d'hydrolyse.

Les cyanures sont des réducteurs qui, par oxydation, donnent naissance à des cyanates beaucoup moins toxiques. C'est cette propriété qui sera utilisée dans beaucoup de procédés de traitement.



Le potentiel normal d'oxydoréduction de cette réaction selon le pH est le suivant :

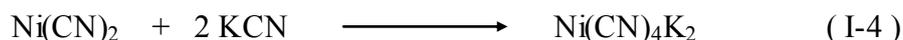
- PH = 0	$E_0 = 0.67 \text{ V}$
- PH = 8	$E_0 = 0.2 \text{ V}$
- PH = 14	$E_0 = 0.1 \text{ V}$

Par contre, d'autres cyanures beaucoup plus stables, résistent aux acides forts, c'est le cas notamment de certains cyanures complexes [9].

I-2-2-2 Cyanures complexes :

Les cyanures des métaux lourds, insolubles dans l'eau, sont solubles dans les solutions de cyanures alcalins; on obtient alors des cyanures complexes très stables et avec un excès de métal, la toxicité peut être complètement « masquée ». C'est le cas particulier de l'or, de l'argent, du cobalt, du platine et surtout du fer.

En effet, les cyanures métalliques possèdent la propriété de donner très facilement avec d'autres cyanures, des composés d'addition appelés «cyanures complexes». Ainsi, par exemple, le cyanure de nickel et le cyanure de potassium réagissent l'un sur l'autre pour donner un cyanure complexe de nickel et de potassium selon la réaction :



La variété de ces composés d'addition est extrêmement grande et leurs stabilités aussi diverses que pour les cyanures simples.

Ces cyanures complexes ont des formules très diverses, cependant les cyanures alcalins peuvent être représentés par la formule générale :



Où A : représente un métal alcalin (Na^+ , K^+). Et le NH_4^+

M : un métal lourd (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} ...)

y : nombre d'atome A et qui correspond aussi au nombre de valence de l'anion **M(CN)**.

x : nombre de molécules **M(CN)** et qui correspond aussi au nombre de valence du cation A.

L'obtention de ces complexes cyano-métalliques est très aisée. On les obtient par simple dissolution du sel métallique lourd dans un excès de cyanure alcalin. Dans la majorité des cas, leur préparation s'effectue à froid avec un rendement voisin de 1 [9].

Les cyanures complexes sont encore utilisés pour dorer et argenter par galvanoplastie. On entend aussi par cyanuration l'introduction du groupement $-\text{C}\equiv\text{N}$ dans les molécules.

Ainsi, son action sur l'acétylène donne, suivant la réaction :



Le nitrile acrylique ou acrylonitrile, monomère dont la polymérisation ou les copolymérisations avec le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, le butadiène, etc, conduisent à la fabrication de fibres textiles synthétiques et de caoutchoucs artificiels.

Parmi les applications commerciales du cyanure, on compte l'extraction de minerais (or, argent), le traitement des métaux, les procédés photographiques, la fabrication de caoutchouc synthétique, la fabrication de pesticides/ rodenticides, des synthèses chimiques, la fabrication de plastique et la fabrication de colorants et de pigments [20 , 29].

II- Origine des eaux résiduaires cyanurées industrielles

II-1 - Introduction :

Les cyanures, minéraux et organiques sont indissociables de la vie (comme intermédiaires du métabolisme) et de l'industrie. Les plus courants sont le cyanure d'hydrogène (HCN), les sels solubles dans l'eau (NaCN et KCN par exemple) et les complexes appelés cyanométallates comme les ferrocyanures.

Nous pouvons citer quelques exemples d'utilisation des dérivés cyanurés :

- L'acide cyanhydrique, pouvant être utilisé comme pesticide, est un intermédiaire de synthèse des nitriles (qui aboutiront à la fabrication de polymères de type acrylonitrile, de solvant comme l'acétonitrile ou de molécules à usage pharmaceutique) et se trouve comme sous-produit dans les industries du charbon et de l'acier.
- Les produits halogènes de type bromure ou chlorure de cyanogène sont utilisés comme produits de synthèse et comme pesticides.
- Le bleu de Prusse, colorant largement utilisé est un résidu final de stabilisation physico-chimique des composés cyanurés.
- Les sels (NaCN et KCN) sont largement utilisés dans l'industrie minière, en particulier dans les mines d'or et d'argent (procédé par cyanuration), afin d'extraire ces métaux précieux des roches excavées [17].

II-2- Ateliers de traitements de surfaces et de traitements thermiques :

Dans les ateliers dits de galvanoplastie, on réalise sur des pièces métalliques, par voie électrolytique, des dépôts de surfaces d'autres métaux dans le but d'améliorer l'état de surface des pièces traitées et/ou de protéger ces dernières contre la corrosion. Pour ce faire, on utilise des bains de cyanures doubles, métalliques, qui renferment le cyanure du métal à déposer et un excès de cyanure alcalin qui permet de solubiliser ce cyanure métallique. Le tableau N° 1 regroupe les principaux types de cyanures complexes rencontrés dans les ateliers de traitement de surface.

Les pièces ainsi traitées conservent par effet des tensions superficielles, des quantités non négligeables de cyanure à leurs surfaces que l'on élimine par rinçage. Ce sont alors les eaux de rinçages de volume important, qui contiennent des concentrations faibles de polluant. De même, le remplacement du matériel de traitement pose le problème de la neutralisation de ces bains très concentrés en cyanure. Le tableau N° II-1 présente quelques concentrations de complexes cyanurés pouvant exister dans les bains de traitement de surface [9].

Tableau N° II-1 : Différents types de cyanures complexes et concentration des bains rencontrés dans les ateliers de traitement de surface [9].

Cyanure de cuivre	Cyanure de zinc	Cyanure de cadmium	Cyanure d'argent	Cyanure d'or
Cu (CN) ₂ Na Cu (CN) ₃ Na ₂ Cu (CN) ₄ Na ₃	Zn(CN) ₄ Na ₂	Cd(CN) ₃ Na Cd(CN) ₄ Na ₂	Ag(CN) ₂ Na Ag(CN) ₃ Na ₂ Ag(CN) ₄ Na ₃	Au(CN) ₄ K Au(CN) ₂ K
Cu : 14 -20 g/l CN: 22 -27 g/l Acide tartrique: 0 -15 g/l	Zn : 20-35 g/l CN : 30-50 g/l Soude: 40-90 g/l	Cd : 10-20 g/l. CN: 40-50 g/l.	Ag : 3-30 g/l CN : 20-40 g/l Carbonates de potassium : 0 - 100g/l	Au : 0.5 - 4 g/l CN : 2 - 10 g/l Phosphate acide de sodium : 70g/l

II-3- Cokeries et industries sidérurgiques :

Les eaux résiduares des cokeries contiennent des cyanures ayants trois origines :

- les eaux dites d'extinction du coke,
- les eaux liées au traitement des gaz issus des fours à coke,
- les eaux de condensats de benzol.

Ces premières sont peu chargées en cyanures et sont générées lors de l'extinction du coke incandescent obtenu par distillation de la houille.

Les eaux de traitement des gaz ont des concentrations bien plus élevées en cyanures. On retrouve dans ces eaux deux types d'effluents :

- les eaux de condensats contenant 50mg/l d'acide cyanhydrique sont récupérés lors du refroidissement des gaz bruts chauds issus des fours à coke,
- les eaux de lavages des gaz dites ammoniacales contenant de 200 à 2000 mg/l d'acide cyanhydrique

Les eaux de condensats cyanurés sont issues de la régénération de l'huile servant à l'extraction du benzol, ainsi que par le traitement des eaux résiduares où l'on retrouve des concentrations en cyanure élevées, de 3 à 6 mg/l d'acide cyanhydrique [9].

II- 4 - Industries chimiques et industries photographiques

L'industrie organique de synthèse rejette également des toxiques cyanurés de différents types, issus de la préparation des polymères et copolymères nécessaire à la fabrication de certains plastiques et textiles synthétiques, notamment pour le Crylor et le Plexiglas. Chacune de ces fabrications libère des composés cyanurés organiques caractérisés par un groupement CN sur lequel est fixé un radical pouvant contenir des fonctions alcool. La toxicité de ces composés organiques est variable et dépend de leur aptitude à régénérer l'ion CN^- [9].

Les ateliers de fabrication de guanidines par exemple, synthétisent ces derniers par action du chlorure de cyanogène. L'élément formé est ensuite neutralisé par la soude et les guanidines ainsi générées sont ensuite essorées et lavées. Les effluents cyanurés obtenus sont de 2 types selon leur provenance :

- les effluents provenant de la synthèse du chlorure de cyanogène à partir du chlore et du cyanure de sodium ;
- les effluents provenant de l'essorage et du lavage des guanidines.

Dans le domaine de l'industrie photographique, les procédés de développement utilisent de nombreux types de bains dont certains contiennent des dérivés cyanurés du type ferri et ferrocyanure de potassium.

Les grands ateliers rejettent des volumes très importants de plusieurs milliers de mètres cube par jour dont 1% est constitué de bains épuisés. Les bains de cyanures contiennent du ferricyanure de potassium et du ferrocyanure de potassium. Comme il s'agit de complexes de fer relativement stables, ces rejets sont en fait peu toxiques [9].

II - 5 - Mines d'extraction d'or :

Le procédé utilisé consiste à lessiver le minerai extrait après broyage avec une solution de cyanure de sodium qui permet de dissoudre l'or. La solution cyanurée est ensuite traitée par la poudre de zinc afin de précipiter l'or dissous. Après séparation du précipité, la solution cyanurée est recyclée.

Le lessivage peut être répété plusieurs fois et durer d'une semaine à trois mois. Le cyanure peut être récupéré et réutilisé.

Deux procédés peuvent être utilisés [9]:

_ Procédé de récupération des cyanures : La solution est recyclée tout en procédant à des purges de déconcentration de la solution et ce en maintenant une concentration constante en métaux lourds.

_ Procédé de traitement par charbon actif en poudre : pour la récupération de l'or et le surnageant chargé en cyanure est rejeté.

Les effluents de ces 2 types de procédés contiennent des teneurs élevées en cyanures et en métaux lourds. Ces cyanures rejetés sont soit sous forme de cyanures libres, soit sous forme de complexes cyano-métalliques particulièrement de zinc, de nickel et de fer [9].

II -6 - Normes des rejets cyanurés :

II- 6- 1- Normes nationales :

Selon le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 publié au journal officiel de la république algérienne réglementant les rejets industriels, la valeur limite maximale des cyanures est de 0.1 mg/l [19].

II- 6- 2- Normes internationales :

- *L'eau* : la norme fédérale Canadienne d'eau potable pour le cyanure est fixée à 200 part par milliard (ppb) .
- *Air* : la norme n'existe pas pour la quantité de cyanure permise dans le ciel. Mais on recommande des niveaux de cyanure limités à 90 ppb .
La plupart des personnes ne peuvent pas sentir le cyanure jusqu'à ce que les niveaux atteignent les 600 ppb [21].
- *Valeurs officielles d'exposition pour la population générale à l'Acide cyanhydrique :*
Recommandations de l'OMS (Lignes Directrices de qualité de l'eau 1994)
 - dose journalière tolérable par voie orale: 12 µg/kg de poids corporel
 - concentration dans l'eau : 0,07 mg/l [16].

III Effets des dérivés cyanurés sur l'environnement :

III-1 Introduction :

Les principales circonstances d'intoxication par les cyanures, sont les accidents de travail, les intoxications suicidaires et l'exposition à des fumées d'incendie.

Les intoxications professionnelles, souvent collectives, sont liées à l'emploi de plus en plus fréquent de produits, cyanogènes dans des activités industrielles très variées.

Selon les produits, l'intoxication peut être secondaire à une inhalation de vapeur ou à une projection de liquide.

III-2 Toxicité des dérivés cyanurés :

III-2-2 Le chlorure de cyanogène CNCl :

Il s'agit d'un composé volatil d'odeur âcre dont la température d'ébullition est de 13.8°C à la pression atmosphérique et présentant déjà à 10°C une tension de vapeurs élevée de 630mm de mercure.

Il est très peu soluble dans l'eau et sa toxicité est très grande et proche de celle de l'acide cyanhydrique. Il est mortel pour l'homme à une dose de 400mg/m³ d'air. Sa limite de toxicité pour la truite est de l'ordre de 0.08mg/l [9].

III-2-3 Le cyanogène (CN)₂ :

De formule chimique (N≡C-C≡N), ce corps est un gaz incolore, très toxique, d'une odeur particulière, et qui est soluble dans l'eau, l'éthanol et l'éther éthylique.

Allumé à l'air, il brûle en donnant CO₂ et N₂. Par un certain nombre de propriétés chimiques, le cyanogène offre de grandes analogies avec les halogènes, le rôle de l'atome d'halogène revenant au radical CN⁻.

La réaction de (CN)₂ avec les bases est analogue aux réactions des halogènes avec formation simultanée des sels du cyanure d'hydrogène et de l'acide cyanhydrique (H-O=C≡N) :



Le cyanogène est un risque d'incendie très dangereux par l'intermédiaire de la chaleur, des flammes et des oxydants [6].

III-2-4 Les nitriles R-C≡N :

Ils se présentent sous forme de liquide irritant ou caustique. Ils peuvent pénétrer dans l'organisme par voie cutanée ou par voie pulmonaire après évaporation.

Les signes d'intoxication cyanhydrique sont retardés et n'apparaissent qu'après métabolisation des nitriles et libération des ions CN^- [19].

III-2-5 Les glucosides cyanogènes :

Ils sont contenus dans certaines amandes de fruits (pêche, abricot, cerise, prune), dans certains haricots (haricot de lima), dans les graisses de bambou et dans le manioc. Leurs teneurs sont en général trop faibles pour provoquer une intoxication aiguë. La libération des CN^- a lieu soit dans la plante en présence d'une hydrolase, soit après métabolisation dans l'organisme, ou bien par combustion (fumé de tabac). [15]

III-2-6 Les nitroprussiates de sodium :

Utilisé en chirurgie pour obtenir une hypotension contrôlée, ils sont cancérigènes lorsqu'ils sont utilisés à forte dose [3].

III-2-7 Les cyanates CNO^- :

En général, les cyanates se forment au cours de la plupart des procédés de détoxification par oxydation et très souvent l'action de détoxification s'arrête à ce stade.

La concentration limite de toxicité des cyanates vis-à-vis des poissons est de l'ordre de 75mg/l. Vis à vis des daphnias dont se nourrissent les poissons leur toxicité commence à partir de 35mg/l.

Pour les organismes inférieurs, le seuil de toxicité est de 300mg/l. Toutefois pour E.Colis les processus microbiens de décomposition sont déjà affectés pour des concentrations de 0,5mg/l.

Il est en effet courant de dire que les cyanates sont 1000 fois moins toxiques que les cyanures et comme de plus ils se dissocient par hydrolyse, leurs rejets dans le milieu naturel sont tolérés par la plupart des réglementations nationales et internationales [9]

III-3 Toxicité sur l'homme :

On attribue un assez grand nombre d'atteintes pathologiques discutables et non spécifiques, à l'exposition chronique aux cyanures et aux vapeurs d'acide cyanhydrique. Les principaux symptômes observés lors de l'inhalation des produits cyanurés sont les suivants :

- Généraux : céphalées, asthénie, vertiges ;
- Digestifs : nausées, vomissements, gastralgies, parfois crampes abdominales ;
- Sensoriels : altération des qualités olfactives et gustatives ;
- Oculaires : conjonctivites ;
- Apparition d'un goitre au niveau de la thyroïde a été observée chez les employés des entreprises utilisant le cyanure.

Ces symptômes se retrouvent généralement, lors d'une intoxication chronique, par voie orale. Des effets sur la thyroïde et sur le système nerveux central ont également été observés, à la suite de consommation prolongée de manioc préparé (un légume à racines tubéreuses contenant des cyanogènes naturels).

Le contact cutané avec les cyanures alcalins entraîne parfois l'apparition de lésions caustiques (ulcérations, brûlures) et peut être à l'origine de dermatoses eczématiformes [15].

Le tableau N°III-1 donne quelque valeur limite de toxicité des composés cyanurés avec différentes voies d'administration.

Tableau N° III-1 Valeur limite de mortalité de certains composés cyanurés [7].

Substance	administration	concentration	Effet
HCN	inhalation	150 ppm (pendant 1/2h a 1 h)	la mort
HCN	inhalation	300 ppm (pendant 3 à 5 min)	la mort
NaCN ou KCN	ingestion	200 à 300 mg	la mort
CN ⁻	ingestion	1,52 mg/kg p.c	la mort (après 1 heure)

p.c : le poids calorifique c'est-à-dire poids de la personne.

III-4 Impact sur l'écosystème :

L'ion cyanure (CN⁻) est un composé très soluble dans l'eau. Sa volatilisation à partir de l'eau peut être considérée comme très lente. De même, le potentiel d'accumulation dans les sédiments est faible. Cependant, à cause de la nature ionique du composé, des interactions avec des argiles et des acides humiques sont possibles. Le cyanure peut donc s'accumuler dans les plantes et par voie de conséquence se retrouver dans les différentes espèces avec des concentrations liées à leurs hiérarchies dans la pyramide de la chaîne alimentaire.

L'élimination dans la phase aqueuse par biodégradation est possible, mais lente.

Du fait de la grande solubilité du cyanure dans l'eau, sa toxicité touche les organismes aquatiques et peut être résumé dans les tableaux N°III-2 et N°III-3

Tableau N°III-2 Impact de l'effet de cyanure sur les organismes aquatiques

espèce	Effet sur l'espèce	Concentration
Poissons	Lepomis macrochirus NOEC (57 jours)	< 0,005 mg/l
	Salvelinus fontinalis NOEC (234 jours)	< 0,006 mg/l
	Truite (Oncorhynchus mykiss) CL50 (96 heures)	0,05 – 0,075 mg/l
	Perche (Perca flavescens) CL50 (96 heures)	0,09 mg/l
Invertébrés	Gammarus (Gammarus pseudolimnaeus) NOEC (83 jours)	< 0,01 mg/l
	Asellus communis NOEC (112 jours)	< 0,01 mg/l
	Daphnies (Daphnia magna) CE50 (24 heures)	0,53 mg/l
	Gammarus (Gammarus pseudolimnaeus) CE50 (96 heures)	0,084 mg/l
Algues	Algue verte (Scenedesmus quadricauda) NOEC (8 jours)	0,03 mg/l

NOEC : la concentration au-delà de laquelle un effet est observé

CL50 : La concentration ayant un effet mortel sur 50% des individus d'une espèce.

CE50 : La concentration ayant d'autre effet sur 50% des individus d'une espèce.

Tableau N°III-3 Toxicités comparatives des ions cyanures vis à vis de divers micro-organismes aquatiques [15].

Organismes	Limite de sensibilité mg/l	Limite de Toxicité mg/l	Limite mortelle mg/l
Hydra attenuata	2,5	5	7
Planaria tigrina	0,25	1	-
Limnodrilus	7,5	8	11
Bythinia tentacula	1,25	2,5	9,9
Daphna mania	0,01	-	0,1
Cyclops stren. ou vicin	-	-	2,05
Asellus aquaticus	0,5	-	-
Rutilus rutilus	0,1	0,12	0,145

IV- Les procédés de traitement et de valorisation des effluents cyanurés :

IV-1 Introduction :

La plupart des traitements utilisés pour la détoxification des eaux résiduaires cyanurées sont basés sur des procédés d'oxydations. Dans ces techniques de traitement par oxydation, on distingue :

- Les procédés de décyanuration par voie chimique, dans lesquelles les cyanures sont oxydés en cyanates, composés moins toxiques.
- Les procédés électrochimiques
- Les procédés physiques

Dans ce qui suit, nous allons donner un aperçu sur les traitements physiques et chimiques des effluents contenant des cyanures, les différentes réactions qui peuvent avoir lieu et les différents procédés utilisés.

IV-2 Traitement par oxydation chimique :

Les oxydants sont introduits dans les traitements d'eaux potables ou d'eaux résiduaires. Aussi, la mise en œuvre de ces oxydants dans les différents traitements doit répondre à un certain nombre de critères :

- Un très fort pouvoir oxydant, c'est-à-dire un potentiel d'oxydoréduction élevé.
- Un coût minimal de son application.
- Son réducteur conjugué peu toxique ou facilement éliminable dans la chaîne de traitement.
- Ne présente pas une forme plus toxique par des réactions secondaires à l'oxydation.

Le choix de l'oxydant nécessite une bonne connaissance de l'eau à traiter mais également une parfaite maîtrise de la chimie des effluents oxydants qui peuvent être utilisés.

IV-2-1 Oxydation par chloration :

IV-2-1-1 Procédé par le chlore gazeux:

La réaction de l'oxydation par le chlore gazeux transforme les cyanures en cyanates selon la réaction (IV-1) :



Cette réaction est réalisée à des pH compris entre 11 et 12.

La réaction (IV-1) peut être poursuivie à des pH compris entre 5 et 8, entraînant alors la décomposition des cyanates en azote selon la réaction suivante [1]:



Le schéma N° IV-1 illustre le procédé d'oxydation des cyanures par le chlore gazeux.

L'un des avantages de ce traitement par le chlore gazeux est son coût. Il représente moins que la moitié de celui de l'addition directe d'hypochlorite [24].

Par contre il présente plusieurs inconvénients, nous citons :

- sa forme gazeuse qui rend sa manipulation très délicate.
- son caractère explosif qui nous oblige à prendre plus de précaution lors de la manutention et de l'utilisation [24].

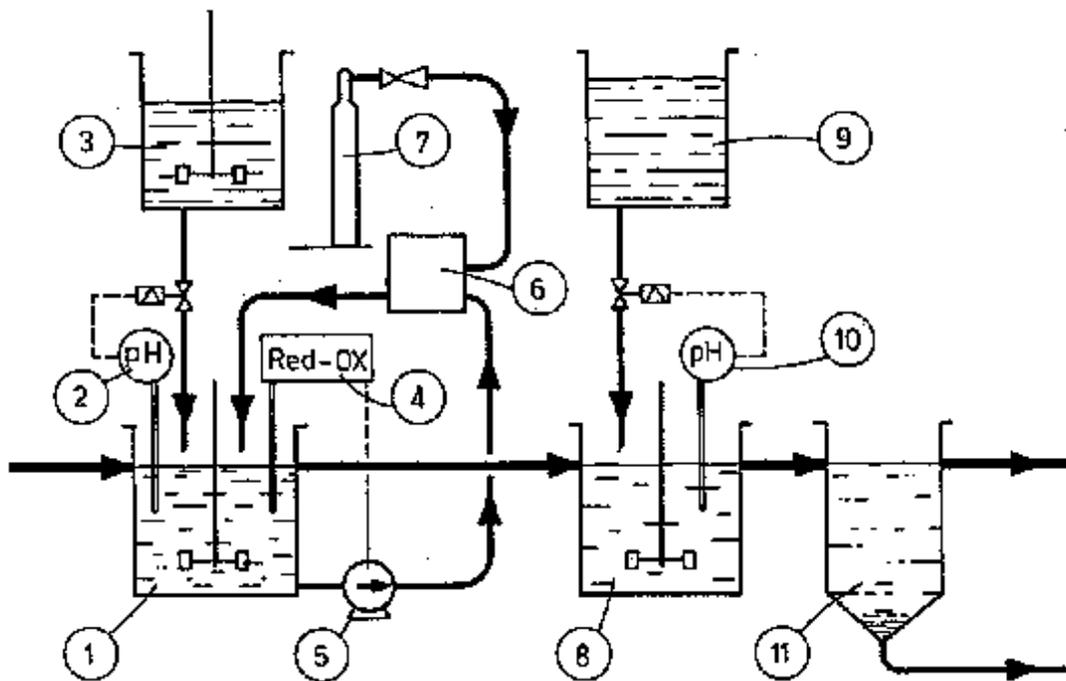


Schéma N°IV-1 : Schématisation d'une chaîne de traitement d'eaux résiduares cyanurées par le chlore gazeux

- | | |
|---------------------------|--|
| 1. Cuve d'oxydation | 2. Régulation de pH |
| 3. Bac de soude | 4. Régulation de potentiel red-ox |
| 5. Pompe de circulation | 6. Contrateur gaz (Cl ₂) - liquide |
| 7. Stock de chlore gazeux | 8. Cuve d'ajustement du pH avant rejet |
| 9. Bac d'acide | 10. Régulateur de pH |
| 11. Décanteur | |

IV-2-1-2 Procédé d'oxydation par hypochlorite de sodium :

1- Propriétés physiques et chimiques de l'hypochlorite de sodium

a/ Propriétés générales de l'hypochlorite de sodium :

L'hypochlorite de sodium est un liquide jaune verdâtre, sa formule chimique est NaClO , son poids moléculaire est de 74,4 g avec une densité à 20°C de 1,245 kg/dm^3 .

Il est commercialisé sous forme d'une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium à une concentration de 48° chlorométrique, soit environ 150g de chlore libre par litre [25].

b/ Composition de l'hypochlorite de sodium en milieu aqueux :

La composition de l'ion hypochlorite est fonction du pH, selon les équilibres chimiques (IV-3) et (IV-4) :



La Figure N°IV-1 donne la composition d'une eau de javel en fonction du pH [25].

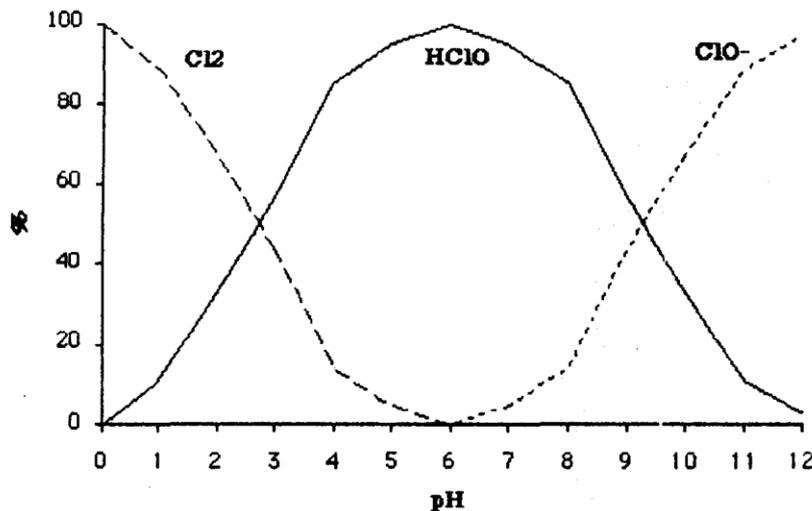


Figure N°IV-1: Composition de l'eau de javel en solution aqueuse en fonction du pH.

Ces évolutions montrent clairement que: quelle que soit la forme sous laquelle le chlore est introduit dans l'eau (chlore gazeux ou hypochlorite), c'est le pH qui détermine la nature des espèces réellement présentes dans le milieu [25].

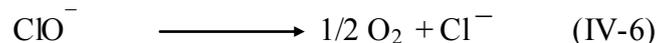
c/ Stabilité de l'hypochlorite de sodium :

A $\text{pH} < 5$, l'équilibre de la réaction (IV-3) est déplacé avec libération de Cl_2 .

L'ion hypochlorite se dismute avec une élévation de température en donnant des ions chlorates selon la réaction :



L'ion hypochlorite, en solution dans l'eau, est fortement oxydant et il est, en particulier, susceptible d'oxyder l'eau. La réaction globale est la suivante :



Cette réaction est lente, c'est elle qui impose une limite de durée d'utilisation à l'eau de Javel : un an pour l'eau de Javel diluée, trois mois pour les extraits. Cette décomposition peut être accélérée par divers catalyseurs tels que :

- les ions métalliques;
- la lumière, en particulier les rayonnements UV [1].

d/ Pouvoir oxydant de l'hypochlorite de sodium :

L'hypochlorite de sodium est d'autant plus oxydant que son pH est faible;



A $\text{pH} = 14$ son pouvoir oxydant reste toutefois élevé ;



Elle peut ainsi oxyder de nombreux composés toxiques en composés inoffensifs tels que par exemple: SO_4^{2-} , H_2S , CN^- ,..... [1]

2- Procédé de décyanuration à l'hypochlorite de sodium :

La décyanuration consiste à transformer les cyanures toxiques notamment les ions CN^- en ions cyanates selon la réaction (IV-9) à des pH compris entre 11 et 12.



La réaction d'oxydation par l'hypochlorite de sodium peut être poursuivie à des pH compris entre 5 et 8 entraînant alors la décomposition des cyanates en azote selon la réaction (IV-10) :



Le stade final de l'oxydation des cyanures nécessite une quantité importante d'hypochlorite et

demande des temps de contact importants de 1 à 2 heures.

La cinétique d'oxydation des cyanures en cyanates, selon la réaction (IV-9), est fortement dépendante du pH du milieu réactionnel. Elle est très grande pour des pH >10 et pratiquement instantanée au-delà de pH =11. Cependant, elle chute rapidement lorsque le pH descend au dessous de 10.

Dans ces conditions, l'ajout de l'hypochlorite entraîne la formation d'un produit volatil très toxique : le chlorure de cyanogène (CICN).

D'après Simon, le processus d'oxydation des cyanures en cyanates s'effectue en 2 étapes [9]:

1° : formation du chlorure de cyanogène



2° : hydrolyse du chlorure de cyanogène



La 1^{ère} étape a une vitesse pratiquement constante et la durée de réaction est très courte, de l'ordre de quelques secondes au plus, et ce même à pH acide de 4.5 à 5.

Pour la deuxième étape, l'hydrolyse du chlorure de cyanogène est fortement dépendante du pH du milieu. La Figure N°IV-2 montre l'évolution de la concentration en chlore de cyanogène en fonction du temps et à différents pH

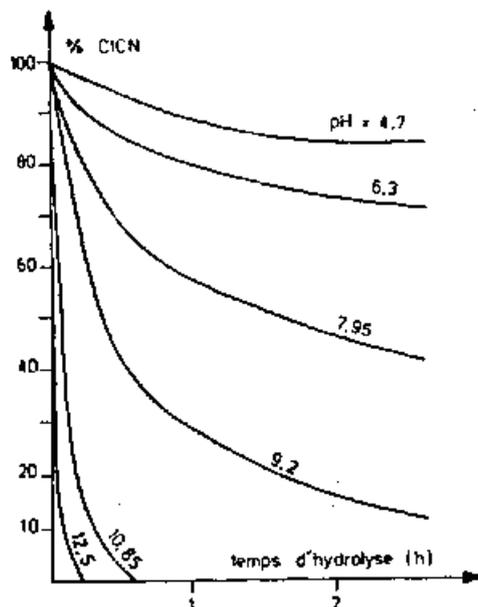
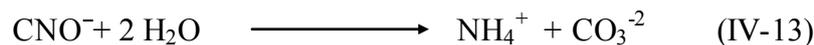


Figure N°IV-2: Evolution de la concentration en chlore de cyanogène en fonction du temps à différents pH

La réaction (IV-10) est obtenue en 1 à 2 heures pour des pH compris entre 5 et 8,5. Au dessus de ces pH, la réaction est inhibée. En pratique, cette réaction n'est jamais complète et son rendement ne dépasse pas 75%. De plus elle nécessite une quantité d'hypochlorite, d'après la

stœchiométrie, 1,5 fois supérieure à celle nécessaire à l'oxydation sous forme de cyanate. De ce fait, les quantités d'hypochlorite à rajouter sont tellement importantes et la salinité des eaux après traitement si élevée.

En effet, l'augmentation de la salinité des eaux, résultant du traitement d'oxydation total est plus néfaste pour le milieu naturel que la présence résiduelle des cyanates. D'autant plus que les cyanates subissent une hydrolyse naturelle en milieu neutre ou acide selon la réaction (IV-13) :



L'oxydation des complexes cyanurés métalliques par chloration dépend de leur stabilité. Ils ne seront oxydés que s'ils se dissocient en ions cyanures libres. Par cette méthode, les cyanures de zinc, de cadmium et de sodium sont rapidement neutralisés. Mais pour certains cyanures, comme celui de cuivre, le temps de réaction doit être prolongé jusqu'à 1 heure, quant au cyanure de nickel, son oxydation est rarement complète et elle nécessite des temps de chloration très longs.

Les cyanures complexes de fer (ferri et ferrocyanures) présentent des constantes de dissociation très faibles et leur stabilité est telle qu'ils ne se décomposent pas et ne s'oxydent pas dans les procédés de chloration. De même que les ferrocyanures et les complexes argent – cyanures et or- cyanure ne sont pas détruits par chloration [1].

Le schéma N°IV-2 présente une chaîne de traitement d'eaux résiduares cyanurées par l'hypochlorite de sodium [22].

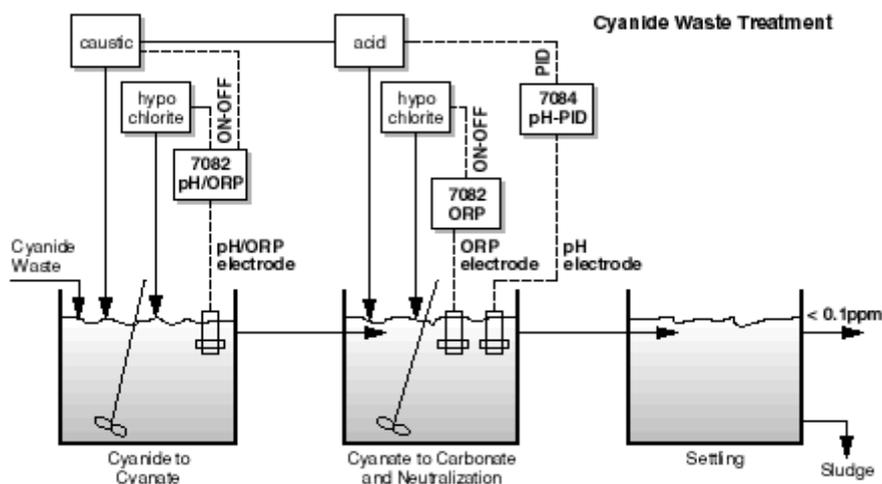


Schéma N°IV-2 : Schématisation d'une chaîne de traitement d'eaux résiduares cyanurées par l'hypochlorite de sodium [22].

Les avantages de l'utilisation de l'ion hypochlorite peuvent être énumérés comme suit :

- L'ion hypochlorite est un oxydant très fort et son efficacité est la même quelque soit les doses de cyanures [24].
- L'hypochlorite de sodium est facile à stocker et à manipuler.

- Son emploi est plus simple, plus facile et ne nécessite pas beaucoup de matériel.
- C'est un réactif disponible avec un coût modéré.

Pour les inconvénients, il y'a lieu de noter :

- La chloration génère des dérivés chlorés toxiques.
- La précipitation de métaux lourds dans le cas de complexes cyanurés.
- La présence de chlore résiduel qu'il faudrait éliminer.
- Tant que l'oxydation se fait à pH basique, l'ajustement du pH est nécessaire avant rejet.

IV-2-1-3 Oxydation du cyanure avec le dioxyde de chlore:

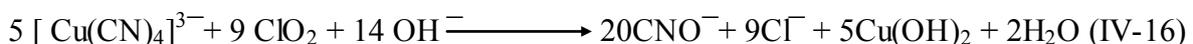
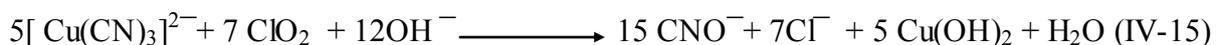
Le dioxyde de chlore oxyde le cyanure simple en cyanate et/ou anhydride carbonique et azote. Les produits finals dépendent des conditions de la réaction.

Les conditions alcalines accélèrent fortement la réaction d'oxydation du dioxyde de chlore avec les cyanures. Cependant, la décomposition alcaline excessive de dioxyde de chlore en chlorate peut se produire à pH au-dessus de 10. Le pH optimal se situe entre 8 et 10.

Dans les solutions neutres et alcalines au-dessous de pH 10, une moyenne de 2,5 mg/l du poids de dioxyde de chlore oxyde 1 mg/l d'ion de cyanure en cyanate. La formation de chlorure de cyanogène n'a pas été observée pendant l'oxydation du cyanure par le dioxyde de chlore.



Les complexes de cyanure contenant Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , et Cd^{2+} se dissocient assez facilement et sont détruits par le dioxyde de chlore suivant les réactions ci-dessous:



Le dioxyde de chlore oxyde également le sulfocyanate en sulfate et cyanate. Dans les solutions neutres, une moyenne de 3,5 mg/l de dioxyde de chlore oxyde 1 mg/l d'ions de sulfocyanate.



Les avantages de l'utilisation de dioxyde de chlore sont :

- Le dioxyde de chlore ne forme pas le chlorure de cyanogène.
- Le dioxyde de chlore peut être employé sans ajustement de pH.

Les inconvénients du dioxyde de chlore sont :

Etant donné qu'il est un très fort oxydant, il a tendance à réagir avec les matières organiques et former des dérivés chlorés toxiques.

Son effet toxique dans l'organisme doit être pris en compte, sachant qu'il peut se transformer en ClO^- lorsqu'il est administré à des doses déterminées et causer à la personne atteinte une anémie.

IV-2-2 Oxydation du cyanure avec du peroxyde d'hydrogène :

Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant non polluant, largement répandu pour la détoxification des cyanures.

Dans des conditions alcalines, le peroxyde d'hydrogène oxyde efficacement des cyanures en présence d'un catalyseur de cuivre, sans génération de sous-produits toxiques tels que le chlorure de cyanogène. Tout peroxyde d'hydrogène excessif restant après traitement dans les eaux résiduaires peut se décomposer en H_2O et O_2 . À la différence des autres traitements chimiques, le peroxyde d'hydrogène ne produit pas de résidu toxique.

Le peroxyde d'hydrogène réagit avec les cyanures libres pour produire les cyanates :



La cyanate s'hydrolyse lentement (3 - 4 heures) pour donner l'ammoniaque et bicarbonate :



La réaction (IV-19) a lieu au-dessus de pH 9, avec une gamme optimale de 10-11. Ainsi, la production du gaz de cyanure d'hydrogène toxique est évitée. À un pH supérieur à 11, la décomposition de l'hypochlorite d'hydrogène se produit.

Aussi, la présence d'un catalyseur en métal tel que le cuivre accélère la réaction comme le montre la figure N°IV-3.

Pour les cyanures libres, l'oxydation totale d'une mole de CN^- exigerait 3-6 moles de peroxyde d'hydrogène.

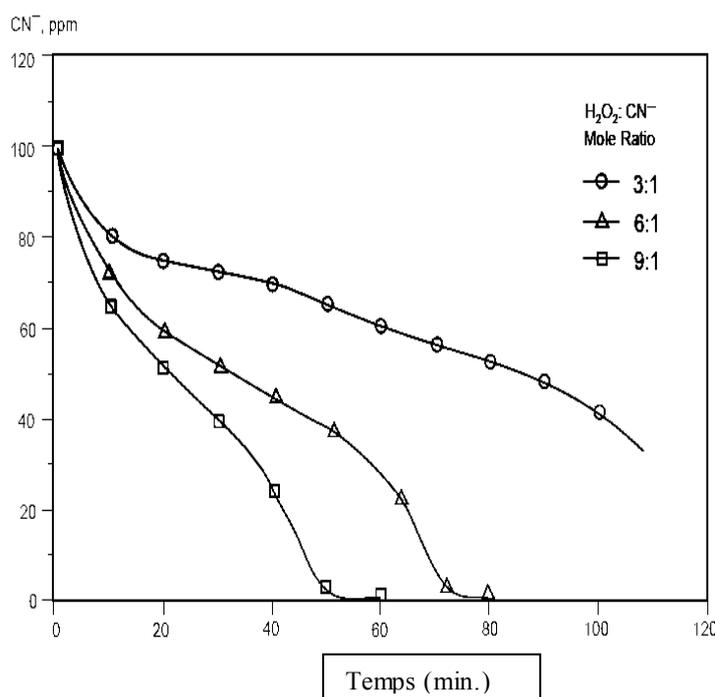


Figure N°IV-3: Destruction du cyanure par le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ en présence de Cu à pH 10-11 [3]

Le peroxyde d'hydrogène oxyde également les cyanures complexes, c'est-à-dire les cyanures métalliques, y compris le zinc, le nickel, et le cuivre. Mais cette oxydation est beaucoup plus lente que l'oxydation du cyanure libre. Les complexes ferrocyanures sont inoxydables par le peroxyde d'hydrogène. Cependant, ces complexes peuvent être éliminés par précipitation ou par floculation.

Le peroxyde d'hydrogène peut être employé pour oxyder des solutions concentrées et diluées en cyanures, et dans des systèmes fonctionnant en batch ou en continu [3].

Le peroxyde d'hydrogène est la solution idéale pour la détoxification du cyanure. À pH alcalin, le peroxyde d'hydrogène oxyde le cyanure libre en ammoniacque et en bicarbonate. Les avantages du traitement de peroxyde sont:

- **Aucun précipité produit.** Le peroxyde d'hydrogène ne forme pas des précipités, qui créent souvent des problèmes d'éliminations.
- **Non toxique.** Le peroxyde d'hydrogène résiduel se dégrade en eau et en oxygène, qui peut être bénéfique pour les stations de traitement des eaux usées.
- **Stable.** Le peroxyde d'hydrogène commercial concentré est stable au stockage, avec des taux de décomposition de moins que 1% par an.
- **Facilité de la manipulation.** Le peroxyde d'hydrogène, à la différence du chlore ou

de l'anhydride sulfureux, n'exige pas des cylindres pressurisés pour le stockage. Il peut être stocké sur place comme liquide dans les quantités appropriées à exigences d'utilisateur.

Parmi les inconvénients du peroxyde d'hydrogène est sa faible capacité d'oxydation, il est généralement utilisé en présence de catalyseur tel que le cuivre ou d'autre procédé tel que l'UV et l'ozone.

IV-2-3 Oxydation par ozonation :

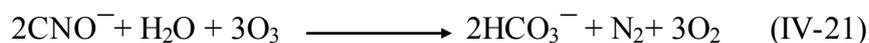
L'ozone est un agent oxydant puissant qui présente l'avantage d'éviter de faire apparaître des produits secondaires après détoxication des eaux traitées. De plus ce réactif présente une toxicité bien inférieure à celle du chlore. L'ozonisation en continu d'un effluent cyanuré entraîne des réactions d'oxydation consécutives dont la première est une oxydation directe en cyanate. Un excès d'ozone, permet la décomposition des cyanates en azote et bicarbonate ou carbonate.

L'ozonisation est surtout intéressante quand le flux de pollution n'est pas trop important. En effet, l'ozone n'est pas un réactif spécifique des cyanures mais est aussi susceptible d'oxyder un grand nombre de matières organiques que l'on peut rencontrer dans les effluents industriels.

Réaction avec les cyanures :



Si on utilise un excès d'ozone, l'oxydation sera total est on obtiendra donc: [3]



Parmi les avantages de cette opération, on peut citer :

- L'emploi de l'ozone est avantageux sur le plan économique, car les frais d'exploitation sont réduits lorsque l'installation est amorcée.
- Son fonctionnement est in vitro est n'a pas besoin d'aditif.
- Pas de risque de production de sous produit chloreux comme CNCl.
- Oxydation des complexes cyanurés de zinc, de cuivre et de nickel
- En combinaison avec l'UV, il peut traiter les produits organiques halogénés.

Parmi ses inconvénients, on peut citer :

- Le coût élevé de l'installation de ce procédé réside dans le générateur de l'ozone.
- N'oxyde pas le cyanure après l'étape de cyanate, à moins d'utiliser un excès d'ozone.

IV-2-4 Oxydation par le permanganate de potassium :

Le permanganate de potassium, connu pour ses propriétés oxydantes, réagit en milieu neutre ou alcalin avec les ions cyanures. L'avantage de ce procédé est lié au fait que le permanganate joue le rôle d'indicateur coloré de fin de réaction de détoxication. L'ajout de permanganate de potassium à un effluent cyanuré, entraîne la formation d'une coloration rosée qui peut être

IV-5 Traitement par échanges d'ions :

Cette technique est adaptée au traitement des volumes d'eaux importants peu chargés en cyanures. Généralement ces eaux sont issues des bains de rinçage des ateliers de galvanoplastie.

Ces eaux sont recyclées dans les bains de rinçage après traitement sur des résines échangeuses d'ions.

Ces eaux sont traitées sur différents filtres. Un premier filtre clarificateur élimine les M.E.S. Puis à travers différentes résines échangeuses d'anions et de cations, les anions CN^- et les cations métalliques sont respectivement fixés sur les sites actifs de ces résines.

Les résines sont alors régénérées en utilisant du HCl et du NaOH, et leurs éluats sont ensuite traités par des procédés cités précédemment [9].

IV-6 Traitement par voie électrochimiques :

Ces procédés sont adaptés aux ateliers de galvanoplastie. On distingue deux types de procédés :

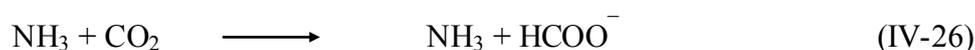
- Le procédé de traitement basé sur une oxydation anodique consiste à transformer directement par hydrolyse les cyanures en cyanates en milieu basique.
- Les procédés de traitement basés sur une oxydation chimique par formation in situ des agents oxydants permet de former par électrolyse une solution oxydante afin de réaliser la transformation des cyanures en cyanates [27]. Cette technique sera détaillée dans le chapitre V.

IV-7 Traitement par rayonnement Ultraviolet :

Le procédé, récompensé pour son respect de l'environnement, se distingue par un haut degré d'efficacité. Dans la première étape, on exécute une préoxydation avec du peroxyde d'hydrogène, au cours de laquelle la partie libre et la grande partie du cyanure complexe sont détruites. L'oxydation principale est produite par l'abaissement du pH dans le réacteur Ultraviolet.

IV-8 Traitement par voie biologique :

Le principe de ces réactions biologiques est la dégradation du cyanure en d'autres composés moins toxiques. Quelques bactéries appropriées appliquent habituellement la décomposition des cyanures selon les réactions suivantes :





Les conditions optimales de fonctionnement de ces réacteurs biologiques sont :

- Une température du réacteur maintenue constante à 30°C
- Un pH basique constant pendant toute l'opération de traitement.

Les résultats ont montré qu'un abattement dans la concentration en cyanure de 100 à 31 ppm, et de 200 à 74 ppm sont obtenus pour un temps de contact de 70 heures.

En comparaison avec d'autres études de traitement des effluents cyanurés, la capacité presque équivalente de destruction de cyanure par les *Pseudomonas* était aussi bonne que les processus chimiques actuels [5].

Des essais à l'échelle pilote ont montré l'existence de souches bactériennes spécifiques à la dégradation des lixiviats cyanurés. Plus la diversité biologique était importante et plus la dégradation est meilleure. Les chercheurs ont constaté que le concept de réacteur qui convenait le mieux était le réacteur à biomasse fixe. Une diminution de cyanure de 11,0 ppm à 6,0 ppm, et du cuivre de 10 ppm à 0,6 ppm, est obtenue avec ce genre de réacteur. [12]

IV-9 Procédé de recyclage des cyanures :

L'utilisation des cyanures pour extraire l'or des minerais est très répandue dans l'industrie minière. De façon typique, le minerai est broyé et agité pendant plusieurs heures en présence d'air ou d'oxygène dans une solution diluée de cyanure. Au cours du procédé, les cyanures réagissent avec les particules fines d'or (généralement en présence d'autres métaux tel que le cuivre), ou les particules des métaux en dispersion, formant un complexe or-cyanure par exemple, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ qui passe en solution. Après récupération de l'or, par adsorption sur charbon activé ou cémentation sur zinc, une solution diluée de cyanures est obtenue, dite solution stérile, car elle ne contient plus d'or; elle renferme cependant une quantité importante de cyanures libres, du cuivre et d'autres métaux dissous.

Pour éviter la destruction des cyanures, un procédé d'acidification est mis au point, de volatilisation et de reneutralisation (AVR) permettant de récupérer et de recycler les cyanures contenus dans les solutions stériles. Ce procédé de récupération des cyanures offre des avantages économiques et environnementaux par rapport aux méthodes de destruction des cyanures.

Le procédé AVR consiste en général à:

- une acidification de la solution de cyanures à l'acide sulfurique jusqu'à un pH d'environ 2-3.5;
- un barbotage d'air dans la solution acidifiée pour volatiliser et entraîner l'acide cyanhydrique. Le mélange air/HCN ainsi obtenu est ensuite barboté dans une solution de NaOH, dans laquelle le HCN gazeux est absorbé facilement et complètement, produisant une solution concentrée de NaCN;
- une neutralisation de la solution aérée pour précipiter les sulfates résiduels et les dernières traces de métaux.

Les principales caractéristiques du procédé AVR sont les suivants :

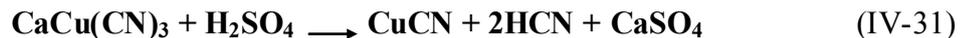
- récupération de tous les cyanures libres et d'environ la moitié des cyanures complexes;
- aucune production de composés toxiques tel l'ammoniaque;
- récupération de certains métaux nobles sous forme de précipité.

La chimie de l'étape d'acidification peut être résumée comme suit:

1) L'acidification transforme immédiatement les cyanures libres en HCN (dans l'hypothèse d'une lixiviation au cyanure de calcium/chaux) [7] :



2) Les cyanures métalliques, comme par exemple : CaCu(CN)_3 , CaZn(CN)_4 et CaNi(CN)_4 , se décomposent et précipitent sous forme de sels de cyanures simples, et il y a production de HCN :



3) En présence de thiocyanates, il y'a précipitation de CuSCN :



4) Les complexes de fer ne se décomposent pas, mais ils sont précipités sous forme de complexes doubles:



V- Oxydation électrochimique :

V-1 Introduction :

Les procédés électrochimiques font appel à des électrodes chargées pour réaliser des réactions chimiques. En contrôlant le potentiel des électrodes ainsi que le milieu dans lequel elles se trouvent, on peut créer les conditions nécessaires au démarrage et au contrôle des réactions chimiques. Ceci est important pour obtenir des réactions chimiques à l'aide de l'énergie électrique et inversement, obtenir de l'énergie électrique à partir des réactions chimiques.

Les procédés électrochimiques présentent plusieurs avantages :

- L'utilisation de l'électricité pour activer une réaction peut écarter la nécessité de faire appel à des produits réactifs, tels que les agents d'oxydation ou de réduction. On évite ainsi les dangers que comporte la manipulation de ces produits et on supprime aussi les coûts entraînés par l'achat, la manutention et parfois l'élimination de ces produits dangereux.
- L'électrochimie permet le contrôle précis des conditions de réaction. Elle permet de réduire le gaspillage de réactifs et, dans certains cas, de donner un produit plus propre. La purification des métaux est un exemple d'application où on utilise fréquemment l'électrochimie.
- L'électrochimie fournit une méthode directe et très efficace de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Les procédés électrochimiques sont donc essentiels pour le développement de la technologie sur les piles à combustible.

Les technologies électrochimiques peuvent donc être utilisées dans de nombreux procédés :

- Fabrication de produits chimiques
- Traitements de déchets chimiques
- Production et stockage d'énergie électrique, y compris les technologies des piles à combustible
- Dépôt de métaux et protection des métaux contre la corrosion
- Élimination du fluor des eaux naturelles et du cyanure dans les eaux de rejet industriels.

V-2 Quelques notions de bases sur l'électrochimie :

La cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes plongeant dans un milieu caractérisé par sa conductivité ionique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes de cet ensemble provoque la dissociation des ions qui conduisent le courant électrique. Cette tension doit être supérieure à une tension minimale dite critique U_c . Sous l'influence du champ électrique, les ions se déplacent de la façon suivante :

- les anions migrent vers l'anode.
- les cations migrent vers la cathode.

La réaction anodique correspond à une oxydation :



La réaction cathodique correspond à une réduction :



Les réactions aux électrodes sont plus complexes, on note souvent des réactions secondaires.

En effet, la nature de la surface des électrodes conditionne le potentiel d'électrode : leur forme, leur position, leur état de surface. D'autre part, la densité de courant influe sur les surtensions et le rendement énergétique de l'opération.

La tension critique U_c de cellule pour une intensité de courant I est donnée par la relation (V-1) :

$$U_c = U_r + \eta_a + |\eta_c| + R_o I \quad (\text{V-1})$$

Avec:

U_c : tension critique d'électrolyse en volts.

U_r : tension réversible en volts.

η_a : surtension globale anodique en volts.

η_c : surtension globale cathodique en volts

$R_o I$: chute ohmique au sein de l'électrolyte.

Les réactions de transfert électronique et les surtensions d'activation sont localisées à l'interface électrode-solution dans la zone de double couche électrique dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 Angstrom.

Les phénomènes de transfert de masse concernent des couches au voisinage des électrodes au sein desquelles sont localisés les gradients de concentration et dont les épaisseurs dépendent de l'état hydrodynamique de l'électrolyte, elles sont de l'ordre de quelques dizaines de microns.

Les distances inter électrodes sont maintenues à des valeurs les plus faibles possibles afin de minimiser les pertes de puissance par chute ohmique, elles s'étalent de quelques dixièmes de millimètres, dans certains dispositifs sophistiqués, à quelques centimètres.

Courbes intensités potentielles :

Si on établit, entre deux électrodes, une différence de potentiel variable, on remarque que l'intensité de courant I est invariable et pratiquement nulle jusqu'à une certaine valeur U_0 appelé potentiel minimal d'électrolyse, à partir de cette valeur, l'intensité I varie presque linéairement en fonction de la tension U . On dit qu'on est en zone *ohmique*.

Si on continue à augmenter la différence de potentiel la courbe s'incurve et atteint un palier, l'intensité reste alors constante quelque soit l'accroissement de la différence de potentiel

appliquée, ceci est dû au phénomène de diffusion ionique au niveau des électrodes qui se traduit par l'obtention d'un courant limite I [14].

Rendement faradique :

La loi de *Faraday* exprime que :

La masse m de métal déposé à la cathode est proportionnelle à la quantité de courant ayant traversé la cellule et à la masse atomique M du métal, et inversement proportionnelle à la valence n de celui-ci suivant la relation (V-2):

$$m = 1/F * M/n * I * t \quad (V-2)$$

F est la constante de Faraday :

- Si l'intensité de courant I est exprimée en ampères et le temps t en seconde :
 $F = 96\,487 \text{ C/mol}$
- Si I est exprimée en ampère et t en heures : $F = 26.8A. (h-1) . (mol-1)$

Le rendement faradique est défini comme étant le rapport de la quantité d'électrolyte décomposé ou d'ions déchargés sur la quantité m prévue par la loi de Faraday.

Le rendement de courant dépend exclusivement des réactions secondaires et parasites, voire de la recombinaison des espèces, et non des tensions et des surtensions.

La production de la cellule d'électrolyte dépend exclusivement de l'intensité du courant et du rendement du courant;

Il existe autant de rendement de courant que de produit fabriqué par la cellule. Il est donc indispensable de préciser de quel rendement de courant on parle et de les analyser tous [13].

Le rendement énergétique :

L'énergie globale d'électrolyse W (en Wh) est exprimée en fonction de la tension réelle U (en V), de l'intensité I (en A), du temps t (en h) par la relation (V-3) :

$$W = U I t \quad (V-3)$$

Comme on a vu que le rendement Faradique dépend exclusivement des réactions secondaires, le rendement énergétique dépend exclusivement de la chute de potentiel et plus particulièrement de la chute ohmique. Le rendement énergétique est donné par la relation (V-4) :

$$Re = Rf * Ur/Ut \quad (V-4)$$

Avec :

Re : rendement énergétique.

Rf : rendement Faradique.

Ur : tension réversible en volts

Ut : tension totale en volts

Influence des bulles de gaz :

La formation de bulle de gaz dans l'électrolyte diminue fortement la conductivité du milieu. Des études ont montré que :

- L'utilisation des électrodes verticales est moins avantageuse que celle d'électrode horizontale, cela est dû à la migration des bulles de gaz formées par électrolyse sur la surface supérieure de l'électrode.
- Un débit de circulation plus élevé de l'électrolyte dans un réacteur fonctionnant en continu, ou une agitation intense dans un réacteur fonctionnant en discontinu favorise la migration électrolytique.
- L'utilisation des électrodes à structure perméable permettait au gaz de s'échapper en dehors de la zone inter électrodes.
- Utilisation d'une cellule fonctionnant sous pression diminue le volume occupé par le gaz [13].

V-3 Oxydation électrochimique des cyanures :**V-3-1 Introduction :**

Ces procédés électrochimiques sont adaptés aux ateliers de galvanoplastie qui exploitent de nombreux bacs à électrolyse.

On peut distinguer 2 types de procédés :

- Ceux qui réalisent directement une oxydation anodique des cyanures
- Ceux qui sont basés sur la génération dans le bac d'électrolyse de chlore ou d'hypochlorite de sodium par électrolyse d'une solution saline de chlorure de sodium. L'oxydation chimique est réalisée par formation *in situ* des agents oxydants [9].

V-3-1-1 Procédés de traitement basés sur une oxydation anodique :

Le principal avantage de ce procédé est qu'il permet de traiter tous les bains cyanurés sans limite supérieure de concentration.

Le procédé consiste à transformer directement par électrolyse les cyanures en cyanates par oxydation anodique en milieu basique.

Selon le type de cyanure : simple ou complexe, on a les types de réactions suivants :



Les cyanates ainsi formés sont ensuite oxydés et décomposés en azote selon la réaction :



Si l'on combine les réactions (V-3) et (V-5) on obtient la réaction globale de décyanuration:



D'après des études réalisées par STUDELEC, pour des domaines de concentration supérieurs à 2g/l de cyanure, le rendement faradique est très voisin de 100% soit une consommation d'électricité de 10KWh pour une oxydation de 1Kg de cyanure. Au dessous de 2g et jusqu'à quelque milligramme par litre, la décyanuration se poursuit avec un rendement très convenable [9].

TÖRÜ et ÖGÜTVEREN [14] ont étudié l'importance de l'utilisation des anneaux composés de raschig de graphite comme électrode dans un réacteur électrochimique bipolaire pour le traitement des effluents cyanurés.

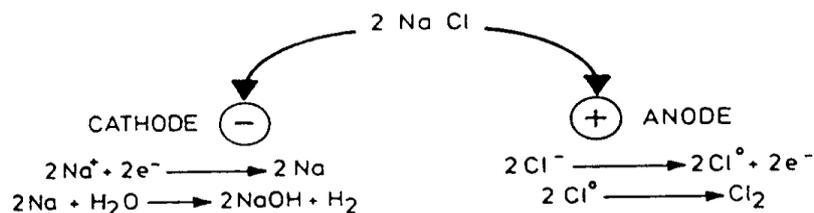
Ils ont constaté que dans un système fonctionnant en continu, la concentration en cyanure dans la solution a été réduite de 1500 à 60mg/l et de 1000 à 30mg/l avec une consommation d'énergie respectivement de 18,4 à 26,8 kW*h/kg de cyanure éliminé.

Ils ont noté que la consommation d'énergie était plus importante pour des effluents contenant des faibles concentrations en cyanure. Ainsi, pour une élimination totale du cyanure de 30 mg/l, la consommation est de 70 kW*h/kg. Par contre, elle est de 8,75kW*h/kg et de 78,5kW*h/kg pour une concentration en cyanure de 300 mg/l avec un abattement respectivement de 90% et 100% [14].

V-3-1-2 Procédés de traitement basés sur une génération in situ d'hypochlorite de sodium :

Le principe de ce procédé est basé sur la génération in situ d'hypochlorite de sodium par électrolyse d'une solution saline de chlorure de sodium.

L'électrolyse des solutions salines de chlorure de sodium s'effectue selon le processus schématisé ci-dessous :



Il y a ensuite réaction directe de la soude et du chlore générés par électrolyse pour former l'hypochlorite de sodium selon la réaction suivante :



L'hypochlorite de sodium ainsi généré dans le milieu aqueux, oxyde aussitôt les cyanures en cyanates selon la réaction (V-8).



Et le cas échéant décompose les cyanates ainsi formés en azote selon la réaction (V-9) : [9]

Le fonctionnement de l'installation et schématisé sur le schéma V-1

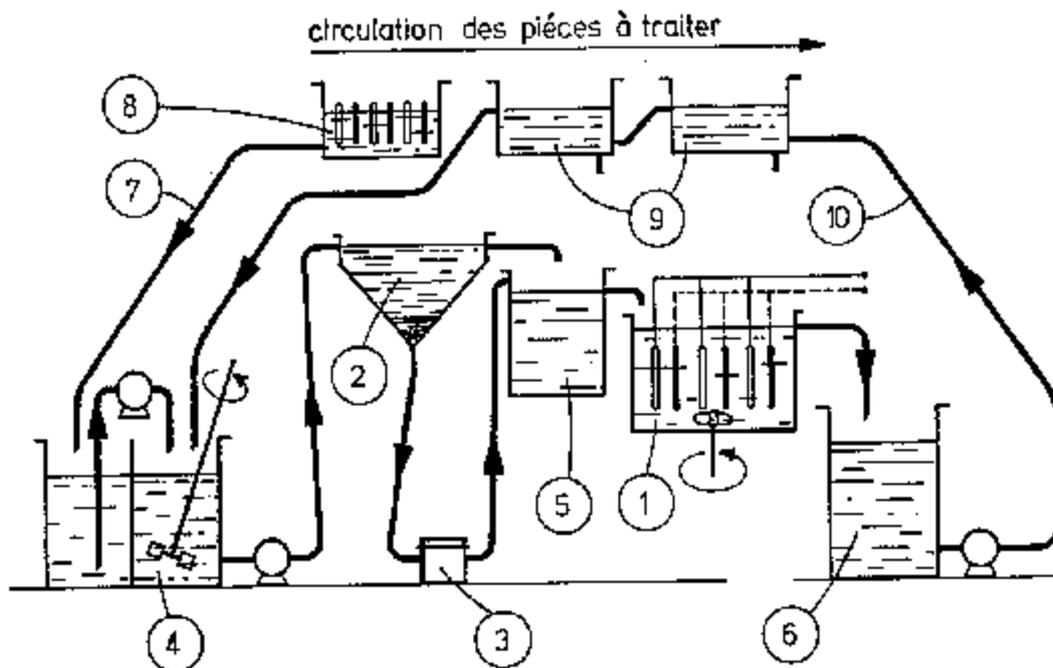


Schéma N° V-1 Principe de fonctionnement d'une installation d'oxydation électrochimique basée sur une génération *in situ* d'hypochlorite de sodium

- 1. Electrolyseur
- 3. Centrifugeuse
- 7. Bains usés
- 9. Bacs de rinçage

- 2. Décanteur
- 4.5.6. Bacs tampons
- 8. Bac de dépôt électrolytique
- 10. Recyclage au rinçage des effluents traités

Ces installations présentent l'avantage de fonctionner en circuit fermé.

L'ensemble du circuit ainsi que les bacs de rinçage sont remplis d'eau contenant 3 à 5% de chlorure de sodium. Après homogénéisation totale, l'électrolyseur est mis en fonctionnement jusqu'à l'obtention d'une concentration en hypochlorite de 1 à 2g de chlore par litre. A la concentration désirée, l'électrolyseur est automatiquement arrêté. La circulation continue et le traitement de détoxication peut alors commencer.

Les cyanures apportés par les pièces dans les bacs de rinçage sont immédiatement décomposés en cyanates et l'effluent retourne dans un bac de reprise.

Il est repris par une pompe et envoyé dans un décanteur où d'importantes quantités d'hydroxydes métalliques sont récupérées. Ainsi épuré, l'effluent retourne gravitairement sur l'électrolyseur puis dans un bac tampon d'où il est renvoyé dans les bacs de rinçage.

Ce procédé s'avère avantageux car d'une part il ne consomme que de l'énergie électrique et d'autre part, la détoxication d'un kg de cyanure ne présente, en frais d'exploitation, que 35% des frais inhérents à un procédé traditionnel au chlore gazeux ou à l'hypochlorite.

V-4 Exemple de traitement électrochimique : Défluoruration des eaux du sud d'Algérie :

Une caractérisation des eaux de forage des nappes du complexe terminal de la région d'El Oued a mis en évidence un excès en ion fluorures. La concentration dépassait 2mg/l dans la plupart des cas.

C'est pour cela qu'une électrode bipolaire était utilisée pour avoir une meilleure surface d'échange, une amélioration du temps nécessaire au traitement ainsi qu'une consommation énergétique réduite à chaque fois que le nombre d'électrodes bipolaires augmente.

Ce procédé a permis aussi de mettre en évidence certains avantages de l'utilisation du procédé de la défluoruration par électrocoagulation le plus important est qu'il n'enrichit pas l'eau en éléments chimiques comme c'est le cas lors du traitement par précipitation à l'alun où on a un enrichissement en ions sulfates en plus que le procédé élimine les fluorures considérablement et atteint une concentration résiduelle de 0,8mg/l [14].

VI- Matériel et méthodes :

VI-1 Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé pour les différentes manipulations est constitué des éléments suivants :

1-Bain-marie thermostaté : pour maintenir une température constante du milieu réactionnel

Type : techne tempette junior TE-8J

2-Agitateur magnétique : pour homogénéiser le milieu réactionnel et aussi l'échantillon lors de la mesure.

Type : AMG

3-Deux électrodes : pour l'oxydation électrochimique l'anode et la cathode sont de même nature, utilisées pour transmettre le courant dans la solution à étudier

Type : les électrodes en alliage en Titane .DSA : anode dimensionnellement stable.

Dimension : $16 \times 7 \times 0.1 \text{ cm}^3$

4-Un générateur électrique :

Type: DC-Constanter PHYWE Germany

Gamme : 0 – 12V et 0 – 2A

5-Un ampère mètre : Place en série pour la mesure de l'intensité de courant entre les deux électrodes.

Type : PCB.2128

Gamme : 0 – 20A avec calibrage

6-Un voltmètre : Place en parallèle pour la mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes

Type : Chauvin Arnoux PARIS

Gamme : 0 – 15V

Les dispositifs expérimentaux pour les réactions d'oxydation chimique et les réactions électrochimiques sont schématisés respectivement dans le schéma N° VI-1 et le schéma N° VI-2

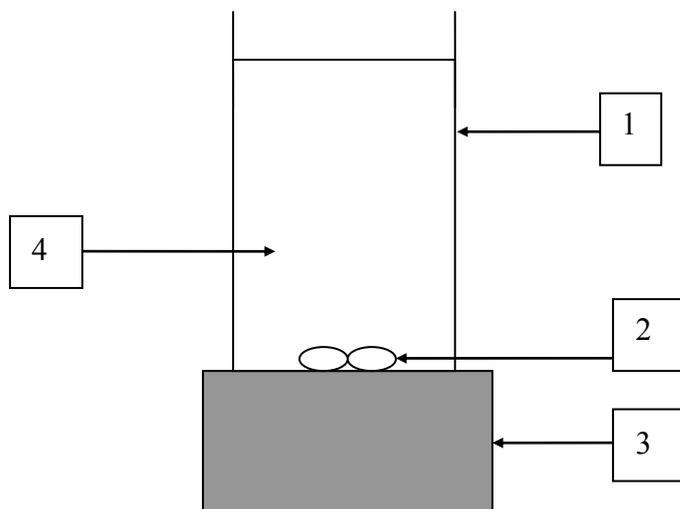


Schéma N° VI-1 Schéma du dispositif expérimental pour les réactions d'oxydation chimique

- 1 : réacteur
- 2 : barreau magnétique
- 3 : agitateur magnétique
- 4 : milieu réactionnel

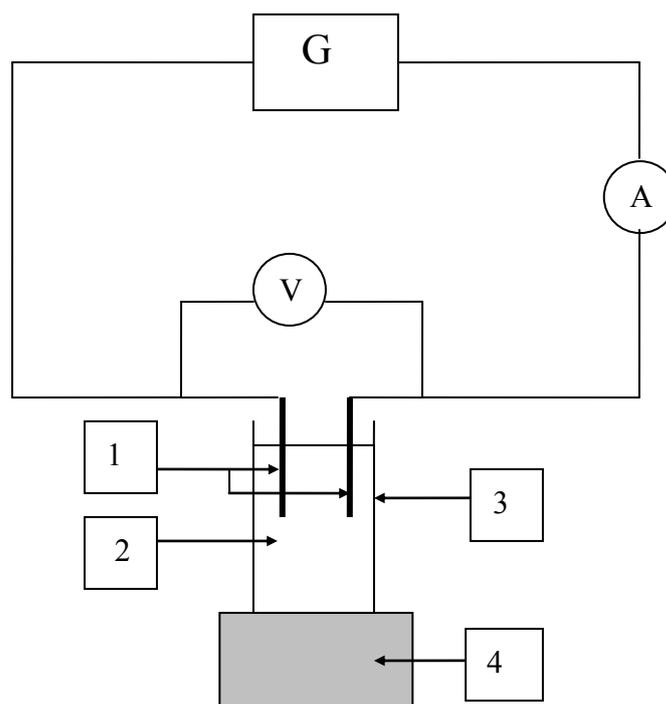


Schéma N° VI-2 Schéma du dispositif expérimental pour les réactions d'oxydation électrochimique

A : ampèremètre	1 : électrode DSA
V : voltmètre	2 : milieu réactionnel
G : générateur	3 : réacteur
4 : agitateur magnétique	

VI-2-méthodes d'analyses :

VI-2-1 Détermination des ions CN^- :

La méthode utilisée pour la détermination des ions CN^- est la méthode ionométrique.

Le principe de cette méthode est fondé sur la mesure de la différence de potentiel existant entre une électrode spécifique de l'ion à doser et une électrode de référence comme le montre le schéma N°VI-3.

Le potentiel mesuré varie linéairement en fonction du logarithme de l'activité de l'ion correspondant à l'électrode spécifique (loi de Nernst) dans une large gamme de concentration.

L'activité est elle-même fonction de la concentration de l'ion et de la force ionique de la solution de mesure, résultant de sa salinité.

Le dispositif d'analyse comprend :

- une électrode de référence,
- une électrode spécifique de l'élément à doser constituée d'une partie sensible (membrane) à la surface de laquelle s'effectue l'échange ionique.
- un millivoltmètre à haute impédance d'entrée pour la mesure de la différence de potentiel [7].

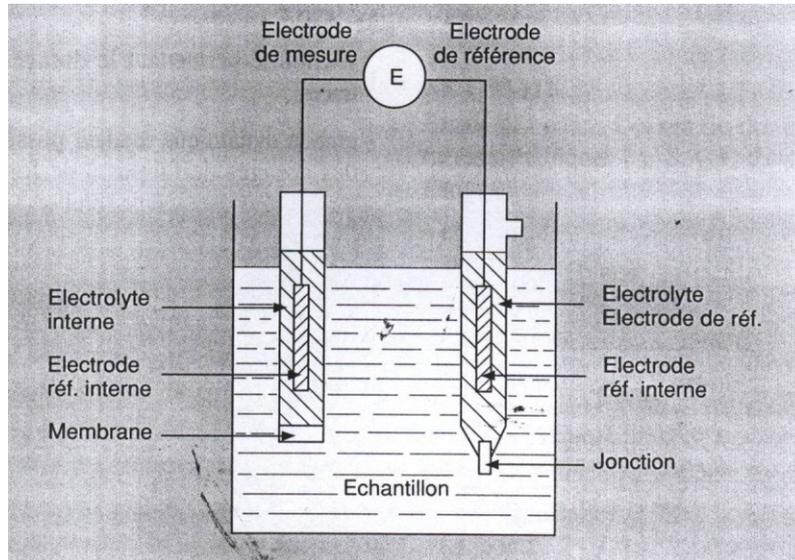


Schéma N°VI-3 : Principe de la méthode ionométrique

VI-2-2 Détermination du pH :

Pour la mesure du pH on utilise un pH-mètre du type : WTW 82362. Weihen qui mesure une différence de potentiel entre l'électrode à hydrogène et l'électrode de mesure du pH d'après la loi de Nernst toujours. (voir annexe I)

VI-2-3 Détermination de la concentration en chlore actif :

L'iodure de potassium est oxydé en milieu acétique et l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N. (Voir annexe II et III)

VI-3 Matériels de mesure :

Pour nos expériences, nous avons utilisé le matériel de mesure suivant:

- 1- **électrode spécifique**
Type : SCN.
- 2- **Electrode de référence**
Type : WTW R502.
- 3- **Potentiomètre** pour la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode spécifique et l'électrode de référence.
Type: pH mètre E 520 Metrohm Herisau.

- 4- **pHmètre** : pour la mesure du pH du milieu
Type : WTW 82362. Weiheim
5- **Balance analytique** de précision 10^{-4} mg

VI-3-1-Description de l'électrode de référence :

L'électrode de référence idéale possède un potentiel constant, connu avec exactitude et absolument indépendant de la composition de la solution à analyser (le catalogue correspondant est dans l'annexe).

L'électrode de référence utilisée est du type (WTW) : *Wissenschaftlich Technische Werkstätten* R 502 (voir annexe III)

La préparation de cette électrode se fait à l'aide de deux solutions de remplissage et qui sont:

- Solution externe: *Innenelektrolytlösung* Model :ELY/IN/ R 502
- Solution interne : *Brückenelektrolytlösung* Model :ELY/BR/ R 502

VI-3-2 Description de l'électrode spécifique de cyanure type SCN :

L'électrode ion-Selective de cyanure a une membrane en cristal à semi-conducteurs. Elle est conçue pour la détection des ions de cyanure CN^- dans des conditions spécifiques (voir annexe IV)

a/ Caractéristiques Physiques :

Les caractéristiques physiques de l'électrode spécifique de cyanure sont résumées dans le tableau N° VI-1 :

Tableau N°VI-1 Les caractéristiques physiques de l'électrode spécifique de cyanure (annexe : catalogue de l'électrode spécifique)

Dimension de l'électrode	Longueur	140 millimètres
	diamètre	8 – 10 millimètres
Résistance à 25°C	< 2,5 MOhm	
Volume minimum du témoin	5 ml	

b/ Caractéristiques chimiques :

Les caractéristiques chimiques de l'électrode spécifique de cyanure sont résumées dans le tableau N° VI-2 :

Tableau N°VI-2 Les caractéristiques chimiques de l'électrode spécifique de cyanure (annexe : catalogue de l'électrode spécifique)

la solution étalon	2500 ppm CN^- préparé à partir de KCN
Gamme optimale de pH	pH=11 à pH=13 en ajoutant 2% v/v d'une solution 10M de NaOH
Température ambiante	0°C à 80°C
Température optimale	25°C
Gamme des concentrations mesurées	260 à 0.026 ppm de CN^-
Précision de mesure	260 et 0,26 ppm de CN^-

c/ Reproductibilité des résultats :

Pour assurer une bonne reproductibilité des résultats au cours des différentes manipulations, la lecture de la concentration du cyanure libre se fait après deux à trois minutes d'immersion de l'électrode spécifique dans la solution à analyser.

VI-4 Réactifs chimiques :

VI-4-1 Cyanure de potassium : KCN

Le tableau N°VI-3 englobe les caractéristiques physico-chimiques du cyanure de potassium

Tableau N°VI-3 Caractéristiques du cyanure de potassium.

Aspect : solide	Couleur : blanc
Odeur : d'amande amère	pH : environ 11.7 pour une solution de 100 g/l d'eau à 20°C
Viscosité dynamique : (20 °C) 0,44 mPa*s	
Température de fusion : 563 °C	Température d'ébullition : 1496 °C
Décomposition thermique: > 1500°C	
Pression de vapeur : (20°C) 1,013 mbar	Densité apparente : environ 750 - 900 kg/m ³
Masse moléculaire : 65.12	Masse volumique : (20 °C) 1,55 g/cm ³
Solubilité dans l'eau (20 °C) : 600 g/l	Solubilité dans l'éthanol (20°C) : faible

VI-4-2 Hypochlorite de sodium NaClO :

Hypochlorite de sodium est un oxydant fort. Son potentiel standard est de $E_0=0,90\text{V}$

Les caractéristiques de l'hypochlorite de sodium sont :

- Eau de Javel, de 13°chloro et de 99% de pureté.
- De masse molaire $M=67.453\text{g/mol}$.
- Sa concentration dosée au laboratoire est de 49.7 g/l.

VI-4-3 Hydroxyde de sodium NaOH :

Les caractéristiques de l'hydroxyde de sodium sont:

- Pastilles de couleur blanche
- Masse molaire $M=39.98$ g/mol.
- Pureté =97%.

VI-4-4 Acide sulfurique H_2SO_4 :

Les caractéristiques de l'acide sulfurique concentré utilisé sont :

- Masse molaire 98g mole
- Pureté 98%

VI-5 Etude du comportement de l'électrode spécifique et établissement de la courbe d'étalonnage :

VI-5-1 Etude du comportement de l'électrode de référence vis-à-vis des conditions opératoires :

Pour mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode spécifique et de s'assurer de la reproductibilité des résultats concernant la mesure de la concentration de l'ion cyanure ; nous avons étudié l'influence des différents paramètres entre autre le pH , la température, la force ionique sur la réponse de l'électrode spécifique.

1- Influence du pH :

On prépare une série de solutions à différentes concentrations en CN^- de 65, 130 et 260 ppm et à différents pH de 1 à 14. On étudie la réponse de l'électrode en fonction du pH, et ce en maintenant une température constante de 20°C.

Les résultats décrivant l'influence du pH sur le potentiel de l'électrode spécifique à différentes concentrations en cyanure sont représentés dans la figure N°VI-1

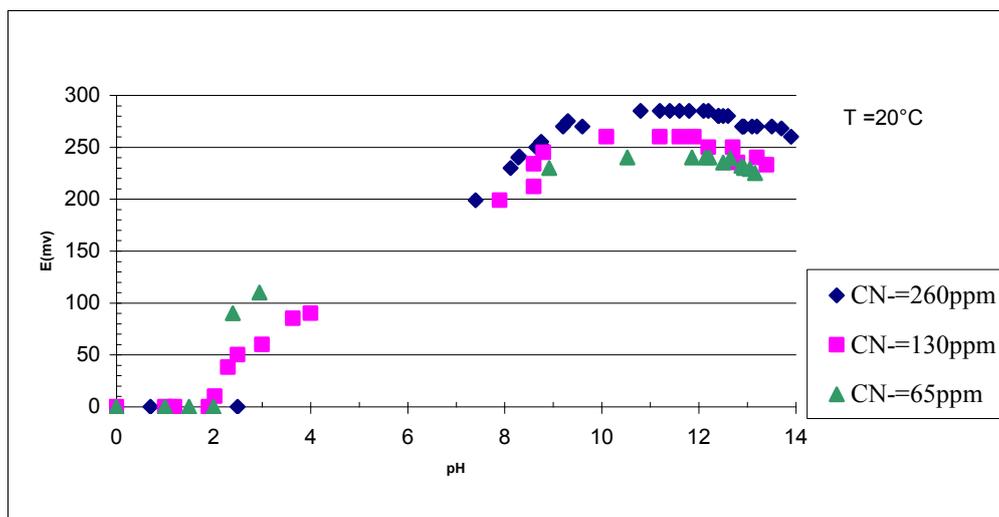


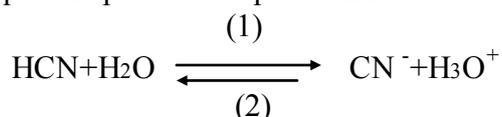
Figure N°VI-1 : Influence du pH sur la réponse de l'électrode spécifique à une température de 20°C et pour différentes concentrations en cyanure

On constate que les trois courbes présentent la même allure, et on peut distinguer quatre étapes essentielles:

1- Etape 1 : pH allant de 0 à 2.5

L'électrode indique un potentiel nul, c'est-à-dire que la concentration en cyanure libre est inférieure à la limite de détection du cyanure par l'électrode spécifique.

Nous pouvons expliquer cela par le fait que l'ion cyanure se trouve en équilibre avec l'acide cyanhydrique et que cet équilibre peut être déplacé en fonction du pH du milieu selon la réaction suivante:



Pour des pH inférieurs à 2,5, l'équilibre de la réaction est déplacé dans le sens (2), c'est-à-dire dans le sens où la fraction de cyanure la plus dominante est sous la forme HCN.

2- Etape 2 : pH allant de 2.5 à 9.5

La réponse de l'électrode est proportionnelle au pH, c'est-à-dire à chaque fois que le pH augmente le potentiel de l'électrode augmente.

Ce qui s'explique par le mécanisme de déplacement de l'équilibre vers le sens (1) et apparition des ions cyanure (CN^-).

3-Etape 3 : pH allant de 9.5 à 13

Dans cette plage de pH, la valeur du potentiel de l'électrode est stable. Ce qui s'explique par le déplacement quasi total de l'équilibre vers le sens (1), et on peut dire que dans ces conditions la quasi totalité des cyanures sont sous la forme de cyanure libre CN^- .

4-Etape 4 : pH supérieur à 13

À partir de pH 13, on constate une certaine fluctuation du potentiel de l'électrode. Ceci peut être dû à l'interférence des ions OH^- du milieu fortement basique, de telle sorte que l'électrode n'arrive pas à détecter tous les ions CN^- présents.

Nous pouvons conclure à travers cette expérience que dans l'intervalle de pH situé entre 9,5 à 13, il y'a une stabilité dans la valeur du potentiel de l'électrode spécifique et ce pour une concentration donnée en cyanure. Ces résultats sont en concordance avec les conditions de fonctionnement données par le fabricant.

2- Influence de la température :

On prépare une série de solutions à différentes concentrations en CN^- de 65, 130 et 260 ppm et on mesure le potentiel de l'électrode spécifique de ces solutions à différentes températures : 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40°C. Le pH de ces solutions est maintenu constant à 11.5.

Les résultats décrivant l'influence de la température sur le potentiel de l'électrode spécifique pour différentes concentrations en cyanure sont représentées dans la figure N°VI-2

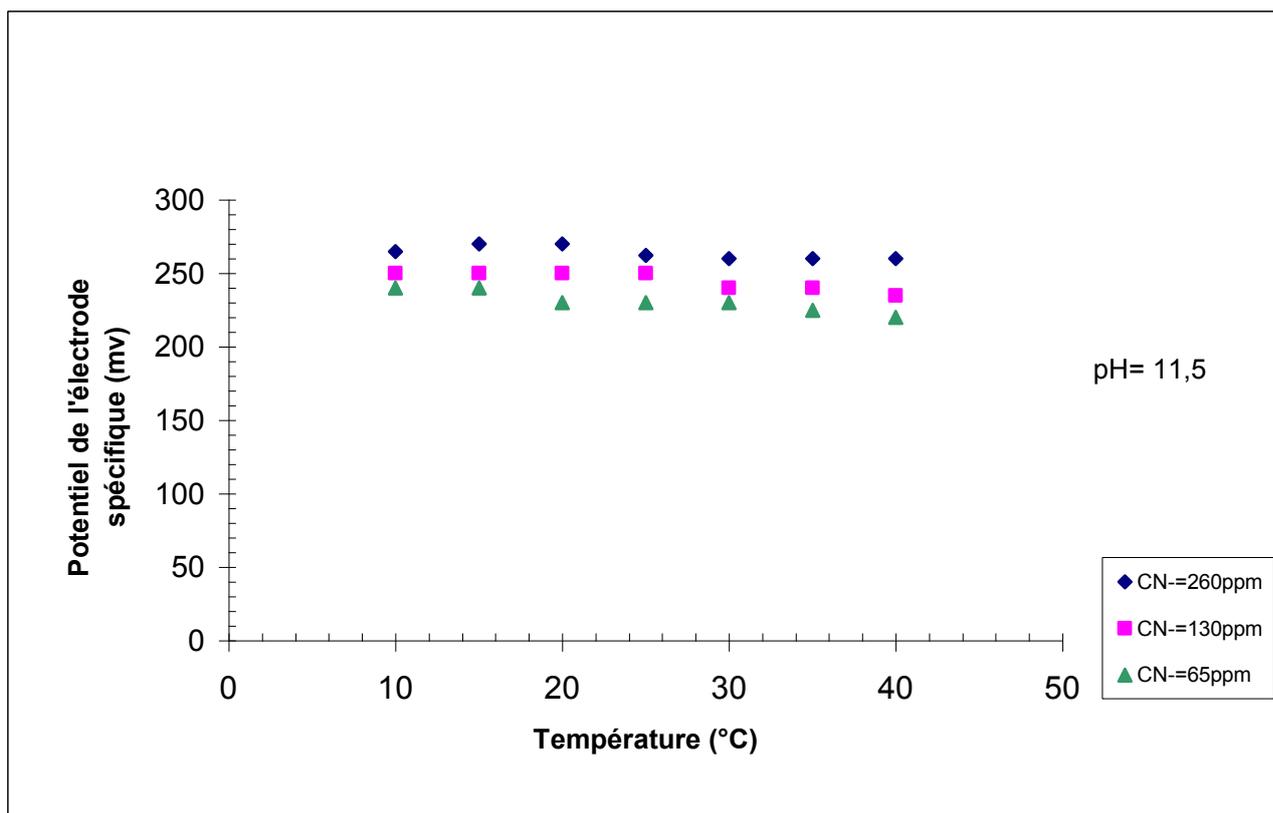


Figure N°VI-2 Influence de la température sur le potentiel de l'électrode spécifique à pH de 11,5 et pour différentes concentrations en cyanure

On remarque de façon générale, qu'il n'y a pas une influence notable dans l'intervalle de température d'étude sur la réponse de l'électrode.

VI-5-2 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, on suit la procédure suivante :

1- Préparation de la solution mère :

Solution étalon: 6.25 g de KCN dans 1000 ml d'eau distillée soit une concentration de 2500ppm CN^- .

Cette solution est stable huit jours. Elle est conservée dans un flacon en propylène.

2- Calibrage de l'électrode:

Avant de commencer, les électrodes doivent être calibrées en mesurant une série de solutions de concentrations connues, cela se fait par la dilution périodique de la solution étalon de 2500ppm. Pour un plein calibrage, on prépare 100 ml de solution fille contenant 200, 100, 10, 1 et 0.1ppm CN^- .

On ajoute 2 ml de la solution NaOH 10M à chacune des solutions filles et ce pour assurer un milieu basique des différents solutions préparées [8].

On note les valeurs du potentiel affiché sur le potentiomètre correspondant aux différentes concentrations des solutions filles.

Il est important de noter que l'électrode est lavée à l'eau distillée et séchées à l'aide d'un papier buvard entre chaque mesure, et cela pour éviter toute contamination possible.

Sur un papier semilog, on trace la valeur du potentiel en fonction de $-\log$ de la concentration en CN^- . Cette courbe représente la courbe d'étalonnage de l'ion cyanure CN^- .

La figure N°VI-3 nous donne la variation du potentiel de l'électrode spécifique en fonction du logarithme de la concentration de l'ion cyanure.

Pour une meilleure reproductibilité des résultats, on refait chaque jour la courbe d'étalonnage.

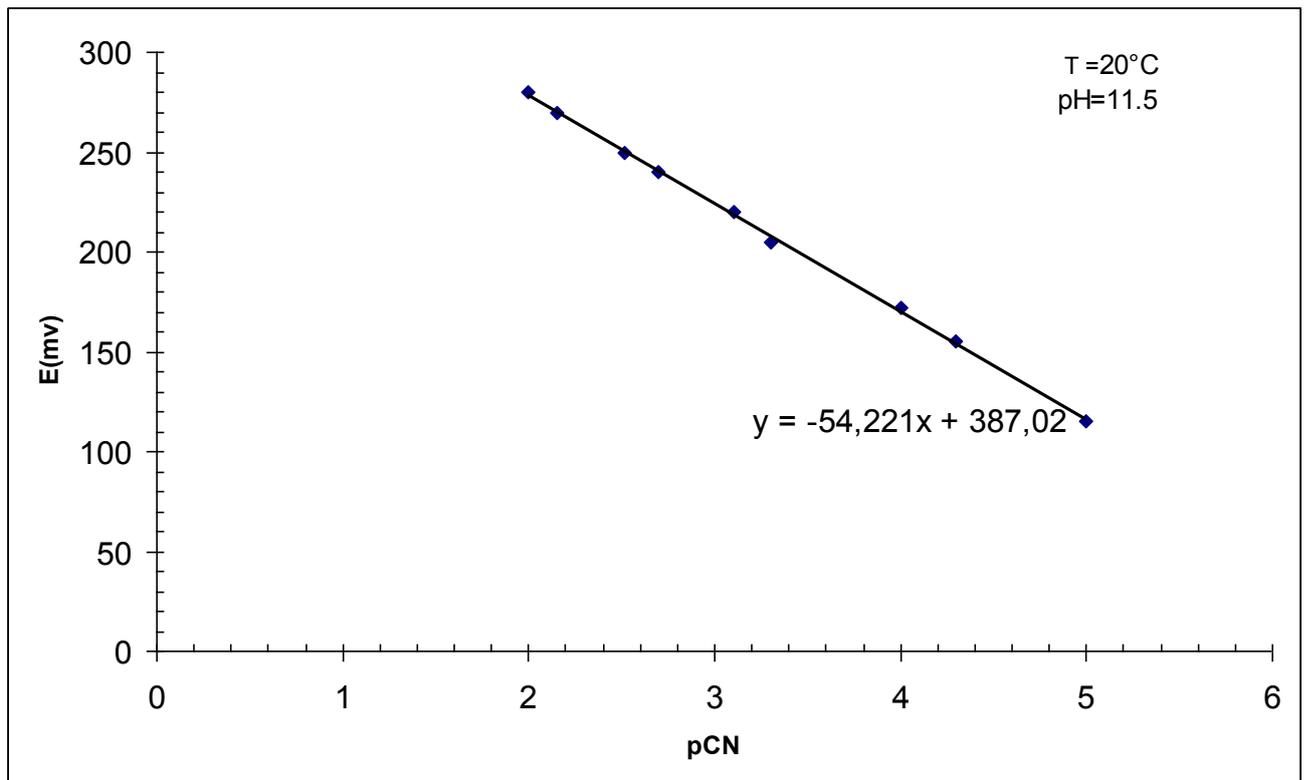


Figure N°VI-3 Variation du potentiel de l'électrode spécifique en fonction du logarithme de la concentration de l'ion cyanure à une température de 20°C.

V-6 Conclusion :

Après cette étude du comportement de l'électrode vis-à-vis des conditions opératoires, nous avons pu confirmer que le domaine d'utilisation de l'électrode de mesure est compatible avec celui mentionné par le constructeur, à savoir :

- pH=de 11 à 13
- T = de 0 à 80°C

Toutes les mesures de la concentration de l'ion CN^- seront faites dans les mêmes conditions de pH et de température que celles de l'établissement de la courbe d'étalonnage et ce afin d'assurer une meilleure validité et une meilleure reproductibilité de nos résultats.

VII -Etude de l'oxydation chimique des cyanures par l'ion hypochlorite :

VII-1 Introduction :

Nous avons suivi l'évolution de l'oxydation du cyanure libre en fonction des paramètres suivants :

- La concentration en oxydant,
- Le pH du milieu,
- La température,
- La force ionique.

Nous avons alors fait varier le paramètre à étudier en fonction du temps en maintenant les autres paramètres constants.

VII-2 Influence de la dose de l'oxydant (NaClO) :

Nous avons étudié l'influence de la concentration de l'oxydant sur l'élimination du cyanure libre CN^- .

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260 ppm, et nous avons introduit dans chaque solution un volume déterminé de la solution d'hypochlorite de sodium à 13 degrés chlorométriques.

Nous exprimons la quantité d'hypochlorite de sodium par le rapport molaire NaClO/CN^- . Les rapports molaires utilisés dans cette expérience sont de : 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.125, 1.25.

Tous les autres paramètres ont été maintenus constants pendant toute la durée de cette étude, à savoir :

- Température : 20°C
- pH = 11.5.
- Agitation continue.

Les résultats donnant l'abattement de la concentration résiduelle de l'ion cyanure au cours du temps sont représentés dans la figure VII-1.

On constate que l'oxydation de l'ion cyanure en fonction du temps est presque instantanée, on atteint le palier au bout de quelques minutes

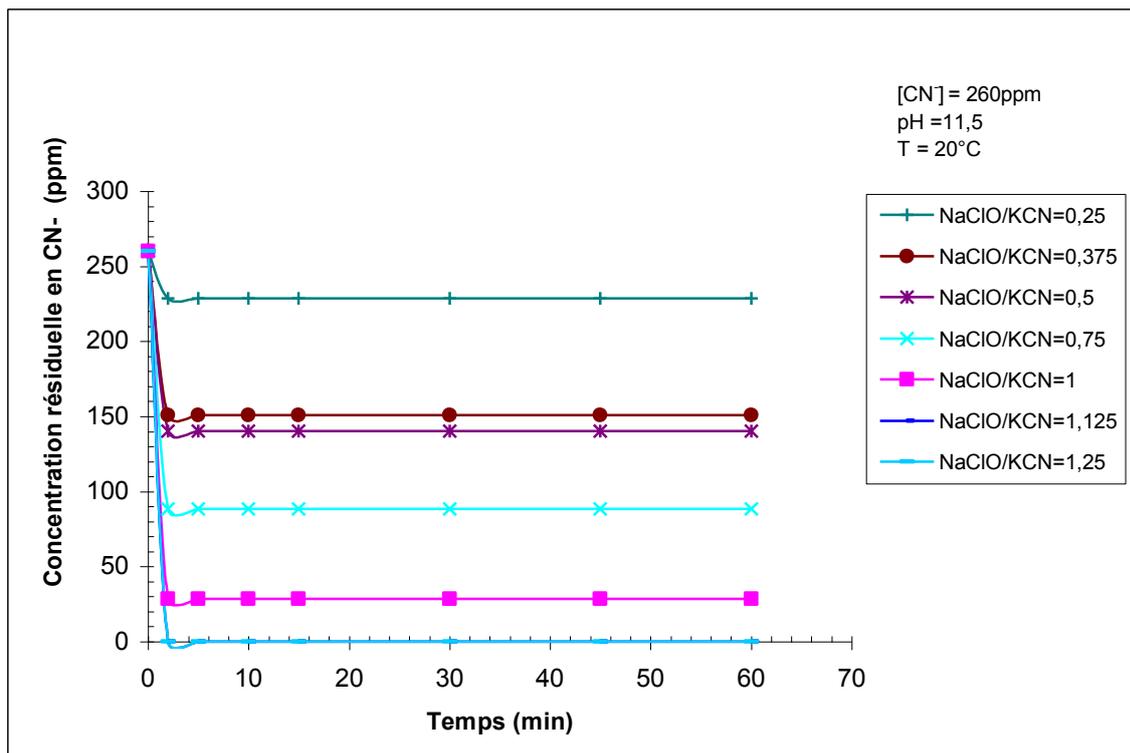


Figure N°VII-1 Variation de la concentration résiduelle de CN^- en fonction du temps pour différents rapports $NaClO/CN^-$

En traçant le pourcentage d'abattement du CN^- en fonction du rapport molaire $NaClO/CN^-$, on obtient une allure représentée par la figure VII-2.

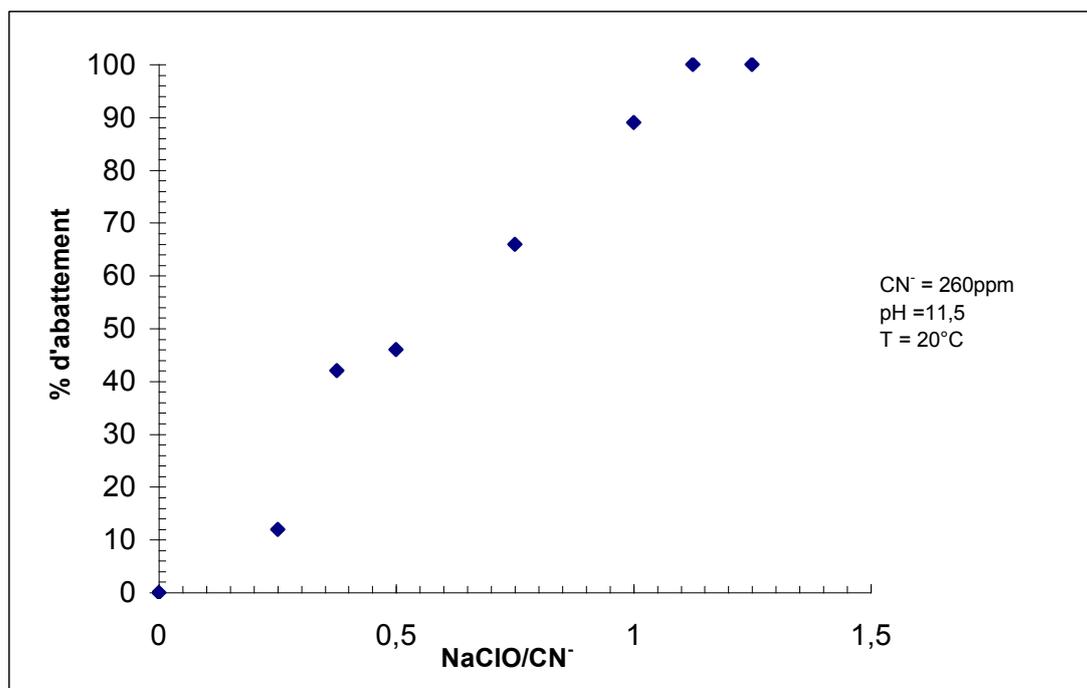
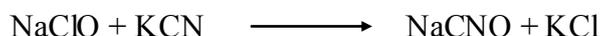


Figure VII-2 Pourcentage d'abattement du CN^- en fonction du rapport $NaClO/CN^-$

On remarque que l'oxydation augmente avec l'augmentation du rapport molaire NaClO/CN^- , et un abattement de 100% est atteint pour un rapport de 1.25.

Cette oxydation est due essentiellement à la réaction suivante :



VII-3 Influence du pH initial du milieu :

Nous avons étudié l'influence du pH initial de la solution sur l'élimination du cyanure libre CN^- .

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260ppm, et on a introduit des quantités de volume de la solution de NaOH nécessaire pour avoir un pH bien déterminé du milieu réactionnel.

Le pH initial des solutions préparées est comme suit : 10, 11, 11.6, 12, 12.5, 13, 13.2.

Tous les autres paramètres ont été maintenus constants pendant toute la durée de cette étude, à savoir :

- Température : 20°C
- Rapport $\text{NaClO}/\text{CN}^- = 0.5$.
- Agitation continue.

Les résultats décrivant la concentration résiduelle du cyanure CN^- au cours du temps pour les différentes valeurs de pH initial sont représentés dans la figure VII-3.

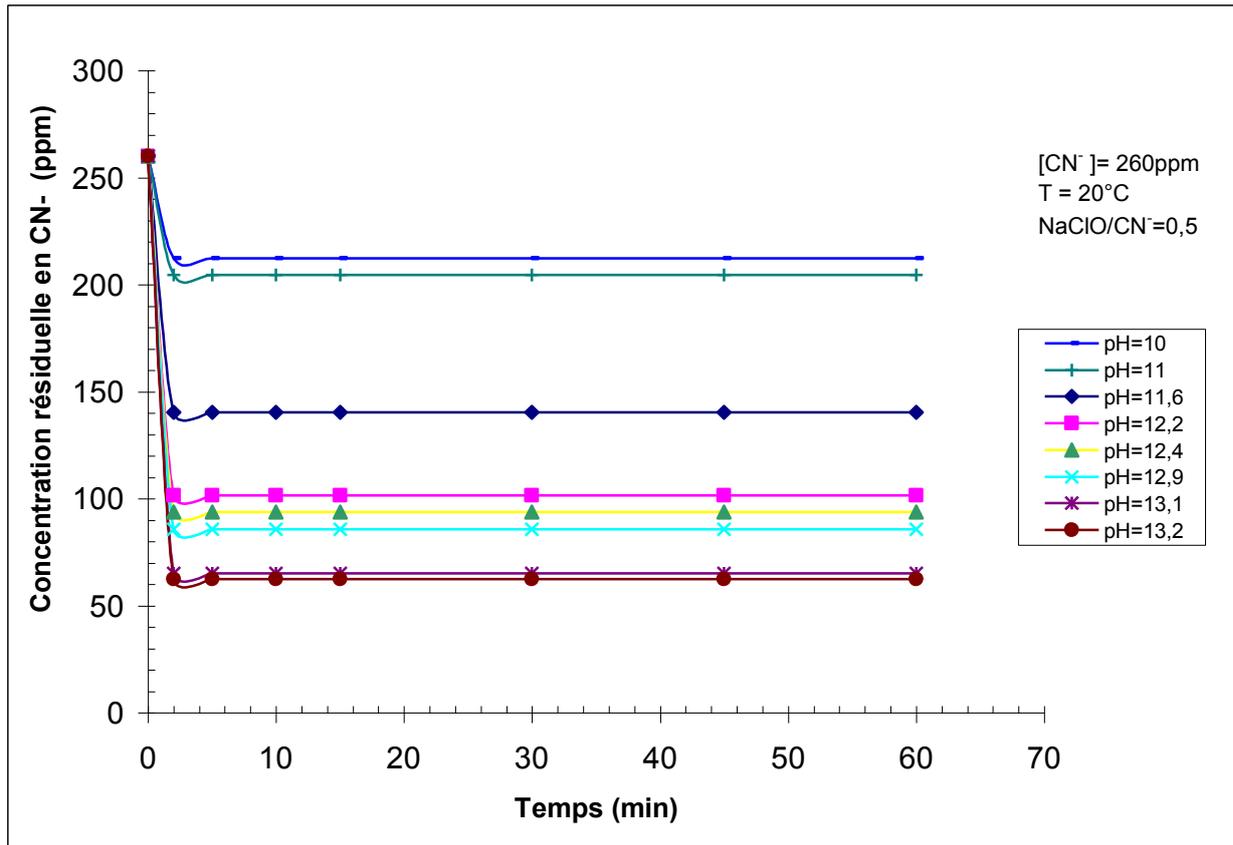


Figure VII-3 Variation de la concentration résiduelle en cyanure CN^- au cours du temps pour différents pH initial et pour un rapport molaire $NaClO/CN^-$ égal à 0,5

On constate d'après la figure VII-3 que l'oxydation est dépendante du pH du milieu réactionnel.

Il est à noter qu'au cours de la réaction d'oxydation, le pH de la solution est resté constant.

En passant du pH 13,2 à 10, le taux d'abatement du cyanure est passé de 76% à 18%.

Nous avons représenté dans la figure VII-4 l'abatement du cyanure CN^- en fonction du pH.

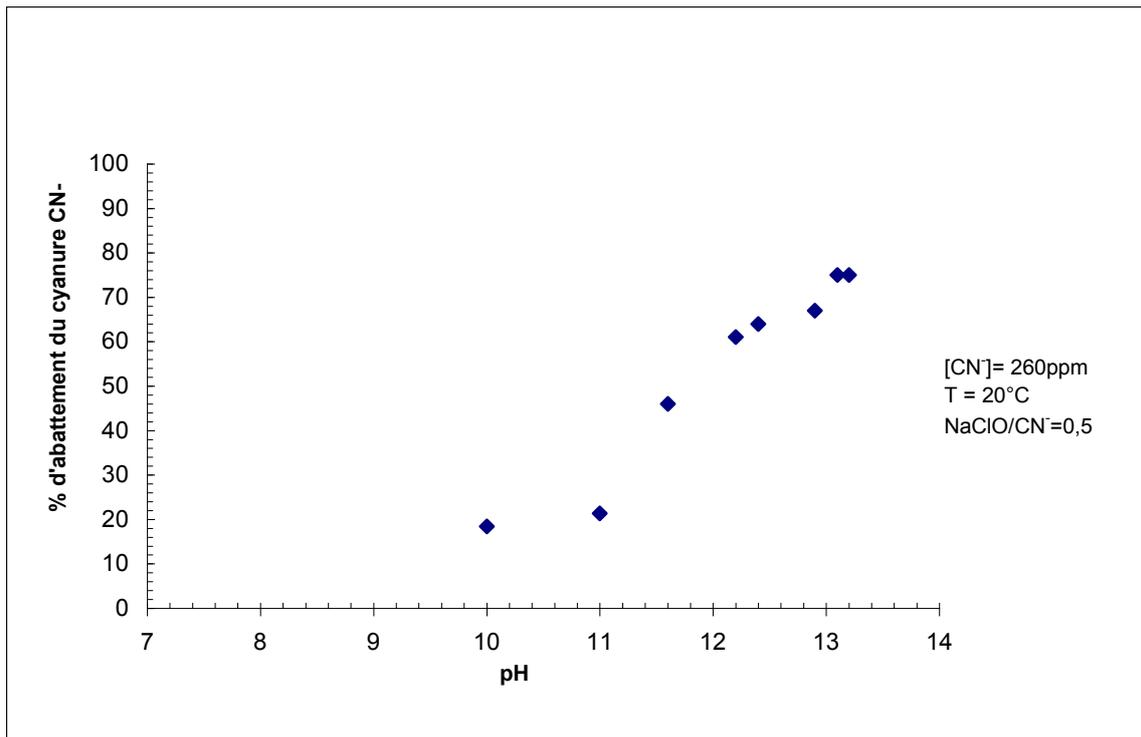


Figure N°VII-4 Pourcentage d'abattement du cyanure CN^- en fonction du pH du milieu réactionnel

On voit que le pourcentage d'abattement croît avec l'accroissement du pH et il atteint la valeur de 75% à pH=13.2, par contre pour un pH=10 l'abattement est égal à 18.42%.

Ceci peut s'expliquer :

- Par le pouvoir oxydant du NaClO favorisé à des pH basique
- Par hydrolyse de CN^- par les ions OH^-

VII-4 Influence de la température :

Nous avons étudié l'influence de la température de la solution sur l'élimination du cyanure libre CN^- .

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260 ppm. Chaque expérience est réalisée à une température constante maintenue en plongeant le milieu réactionnel dans un bain thermostaté. Nous avons choisi cinq températures et qui sont : 15, 20, 25, 30 et 35 °C.

Tous les autres paramètres ont été maintenus constants pendant toute la durée de cette étude, à savoir :

- pH=11.6
- Rapport $NaClO/CN^- = 0.5$.
- Agitation continue

Les résultats décrivant la concentration résiduelle du cyanure libre au cours du temps pour les différentes valeurs de températures sont représentées dans la figure VII-4

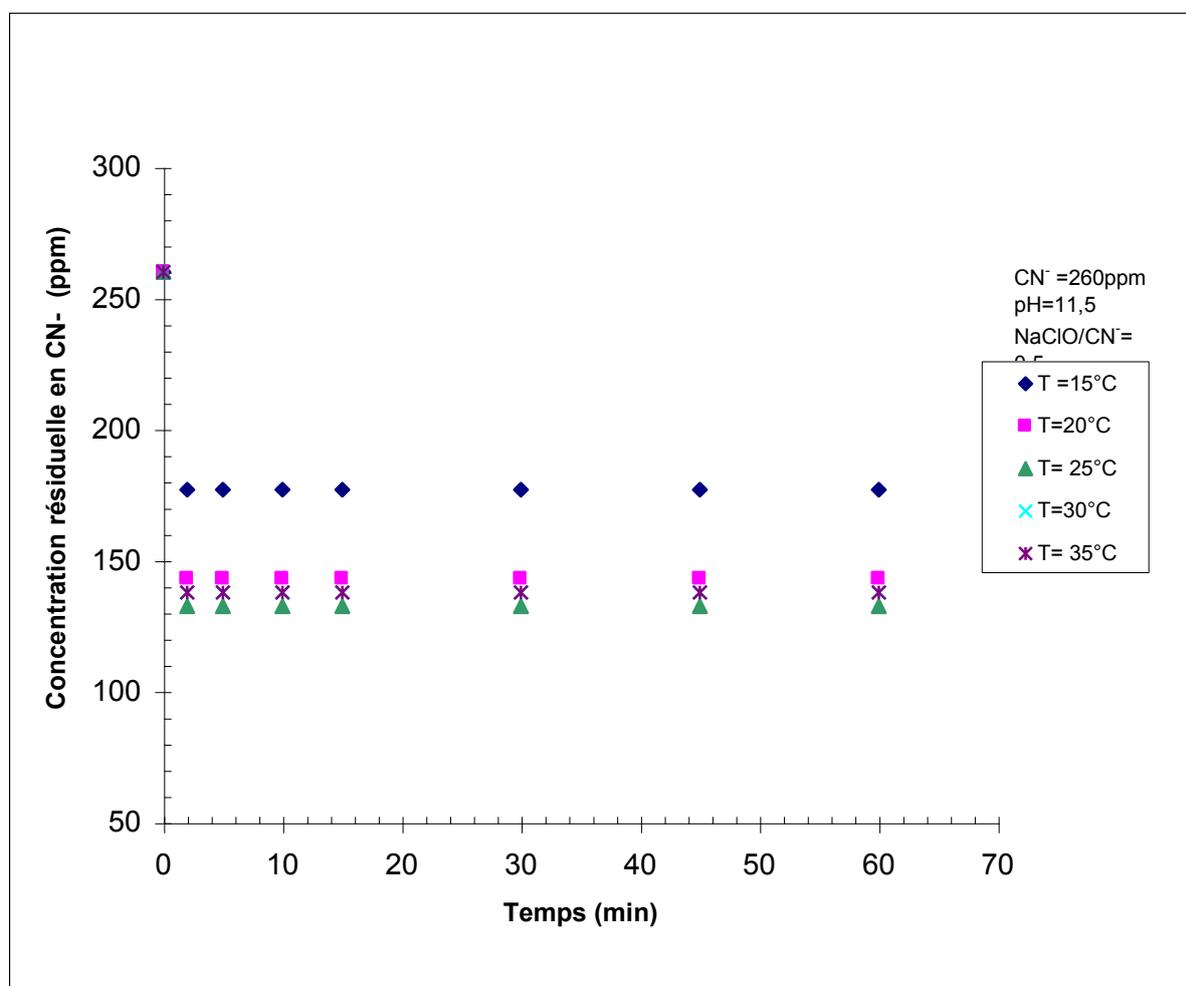


Figure N° VII-4 Variation de la concentration résiduelle de CN⁻ en fonction du temps à différentes températures

Les résultats donnant l'abattement du cyanure en fonction de la température sont représentés dans la figure VII-5

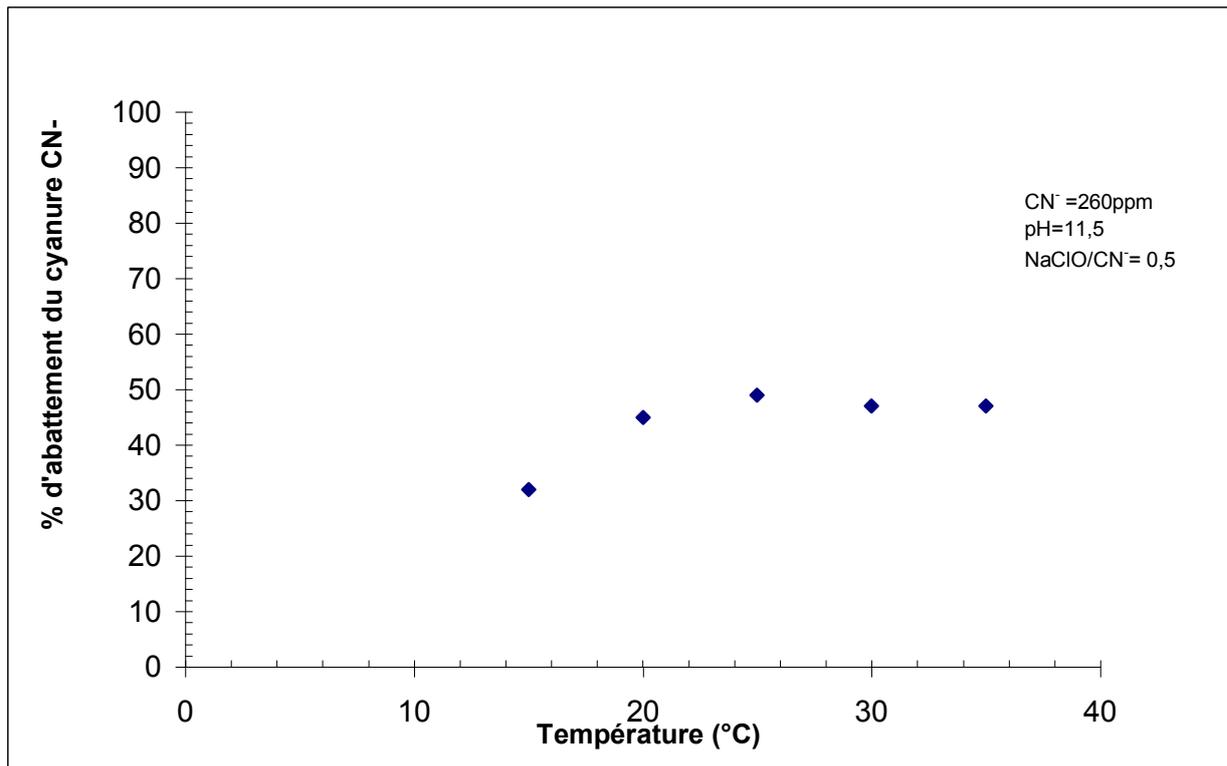


Figure VII-5 Pourcentage d'abattement du cyanure CN⁻ à différentes températures

On constate que le pourcentage d'abattement du cyanure augmente jusqu'à une température de 25°C puis se stabilise autour de 48%. Toutefois, cette variation de température ne concerne que le domaine de température de travail choisi.

VII-5 Influence de la force ionique :

Nous avons étudié l'influence de la force ionique représentée par la concentration en sel NaCl sur l'élimination du cyanure libre CN⁻.

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260 ppm, et nous avons introduit dans chaque solution une quantité de chlorure de sodium NaCl.

Les concentrations de sel utilisées dans cette expérience sont de : 10, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 mg/l de solution.

Tous les autres paramètres ont été maintenus constants pendant toute la durée de cette étude, à savoir :

- Température : 20°C
- Rapport NaClO/CN⁻ = 0.5.
- pH = 11.6

- Agitation continue.

Les résultats donnant le pourcentage d'abattement du cyanure CN^- en fonction de la concentration de NaCl sont représentés dans la figure VII-6.

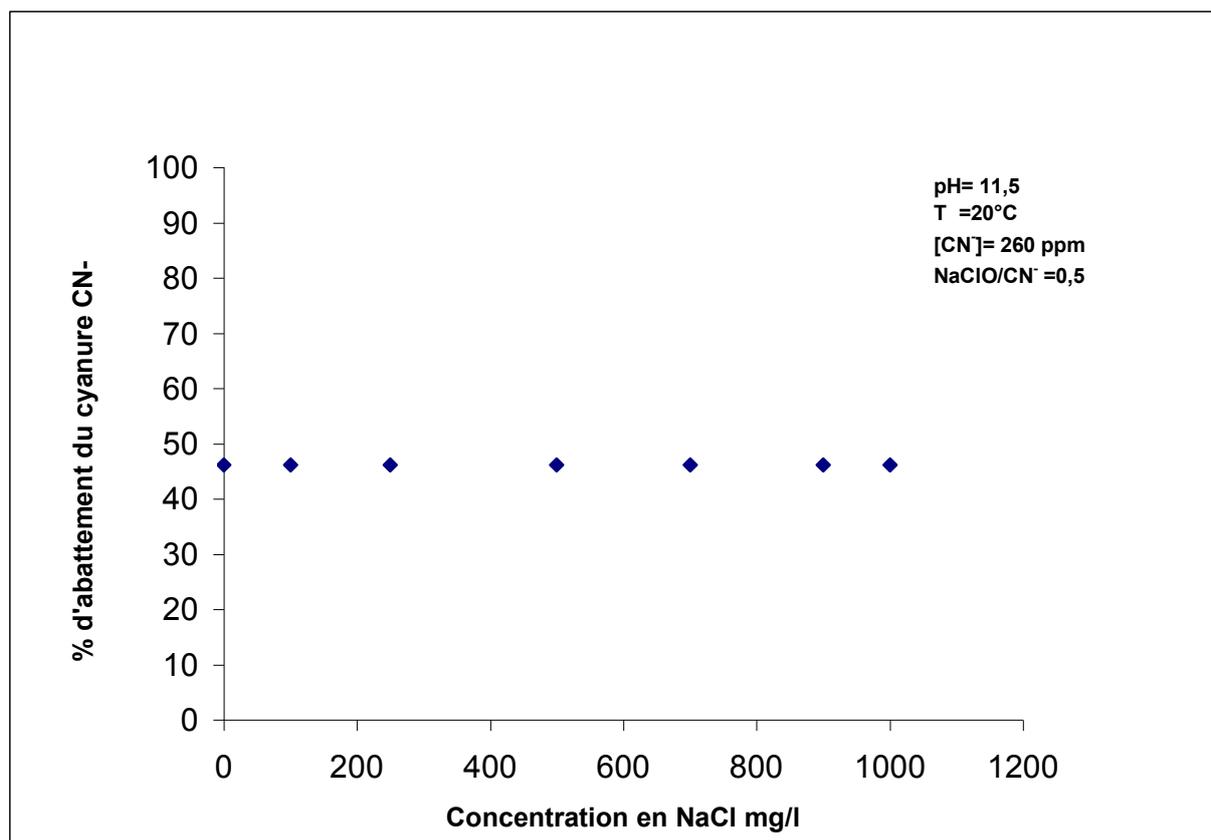


Figure VII-6 Le pourcentage d'abattement du cyanure CN^- en fonction de la concentration de NaCl

On remarque que la force ionique n'a aucune influence sur l'abattement de la concentration du cyanure CN^- et donc sur la réaction d'oxydation du cyanure par l'hypochlorite de sodium.

VII-6 Conclusion :

D'après ces expériences, nous pouvons conclure que :

- La cinétique de la réaction d'oxydation de l'ion cyanure par l'hypochlorite de sodium est rapide
- Le taux d'abattement du cyanure dépend étroitement du pH du milieu réactionnel. Un abattement est maximal pour des pH basiques. Cet abattement est dû à la réaction d'hydrolyse par les ions hydroxydes et par la réaction d'oxydation par l'ion hypochlorite.
- Le taux d'abattement des ions cyanures augmente avec la température jusqu'à atteindre une limite dans la réaction d'oxydation.
- Pour ce qui est de la force ionique, elle n'a aucune influence sur la réaction d'oxydation du cyanure CN^- .
- Le taux d'abattement augmente avec le rapport NaClO/CN^- et atteint un maximum pour un rapport NaClO/CN^- égale à 1.25.

VIII- Etude de l'oxydation des cyanures par voie électrochimique :

VIII-1 Introduction :

Les électrodes choisies comme cathode et anode sont à base des oxydes de titanium et de rubidium. Elles ont des particularités d'être inerte vis-à-vis des différents milieux et de jouer le rôle de catalyseur pour les réactions de formation du chlore actif sous toutes ses formes.

L'étude que nous allons entreprendre n'est que préliminaire, elle consiste à étudier les différents paramètres pouvant influencer la réaction d'élimination du cyanure libre en appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes dans un système fonctionnant en batch.

VIII-2 Influence de la différence de potentiel sur l'intensité de courant :

L'étude de l'influence de la différence de potentiel sur l'intensité de courant pour les différentes concentrations en cyanure et en présence de la force ionique est représentée sur la figure VIII-1.

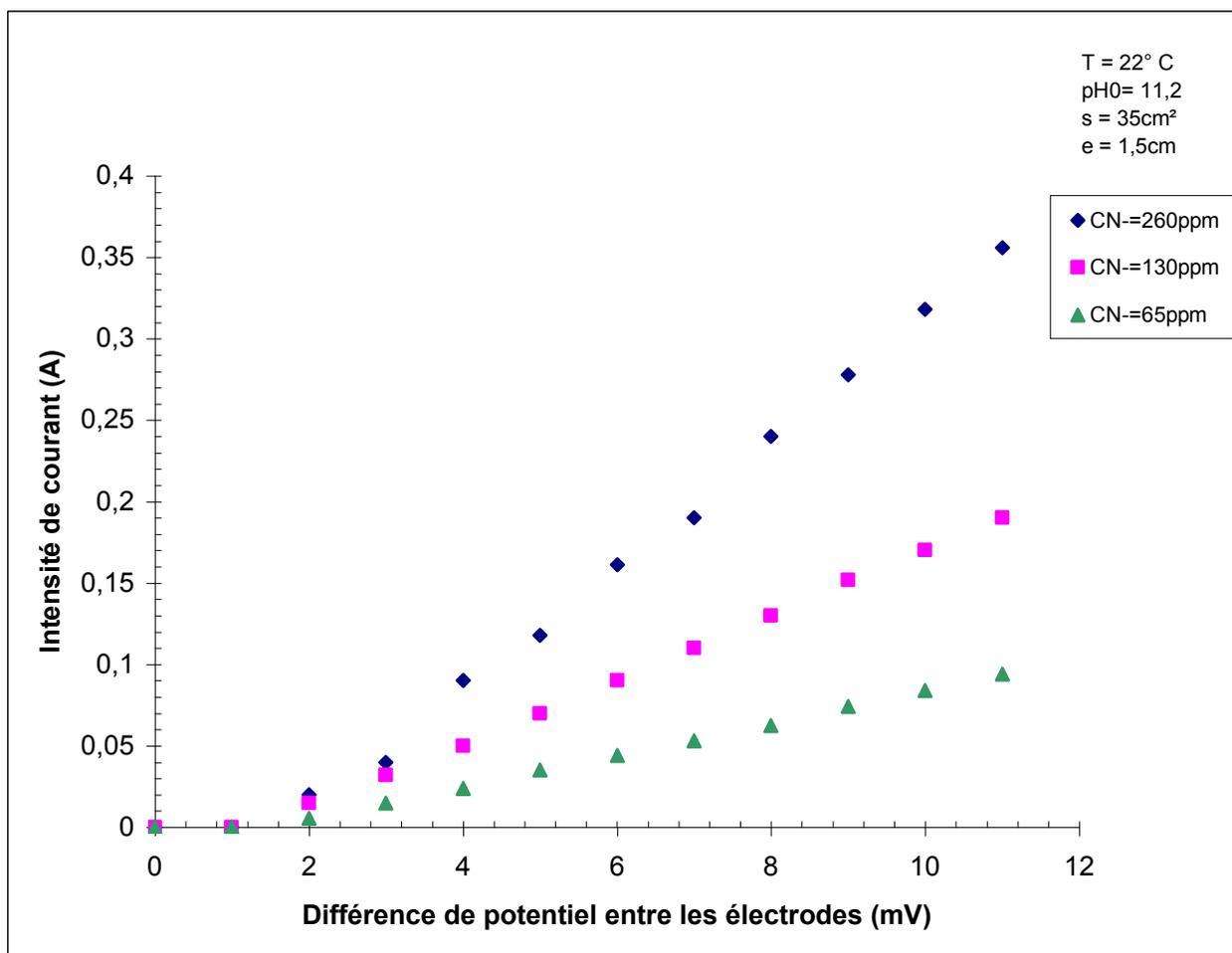


Figure VIII-1 Influence de la différence de potentiel sur l'intensité de courant pour les différentes concentrations en cyanure et en présence de la force ionique

On remarque que l'intensité de courant est invariable et pratiquement nulle jusqu'à une certaine valeur U_0 appelé potentiel minimal d'électrolyse, à partir duquel l'intensité I varie presque linéairement en fonction de la tension U (zone ohmique).

La pente de cette droite est fonction de la concentration en cyanure. Plus la concentration est élevée plus la pente est importante.

VIII-2 Influence de la salinité du milieu sur l'élimination du cyanure :

Nous avons étudié l'influence de la force ionique représentée par la concentration en sel NaCl sur l'élimination du cyanure libre CN^- .

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260ppm, et nous avons introduit dans chaque solution une quantité de chlorure de sodium NaCl.

Les concentrations de sel utilisées dans cette expérience sont de : 8, 12 et 16g/l de solution.

Tous les autres paramètres ont été maintenus constants pendant toute la durée de cette étude, à savoir :

- Température : 21°C
- pH=11.4.
- Agitation continue.
- Densité de courant $D = 0.06\text{A}/\text{cm}^2$
- Distance interélectrode $e = 1.5\text{cm}$

Les résultats décrivant l'élimination du cyanure en fonction du temps pour différentes concentrations en sel NaCl sont représentées sur la figure N °VIII-2.

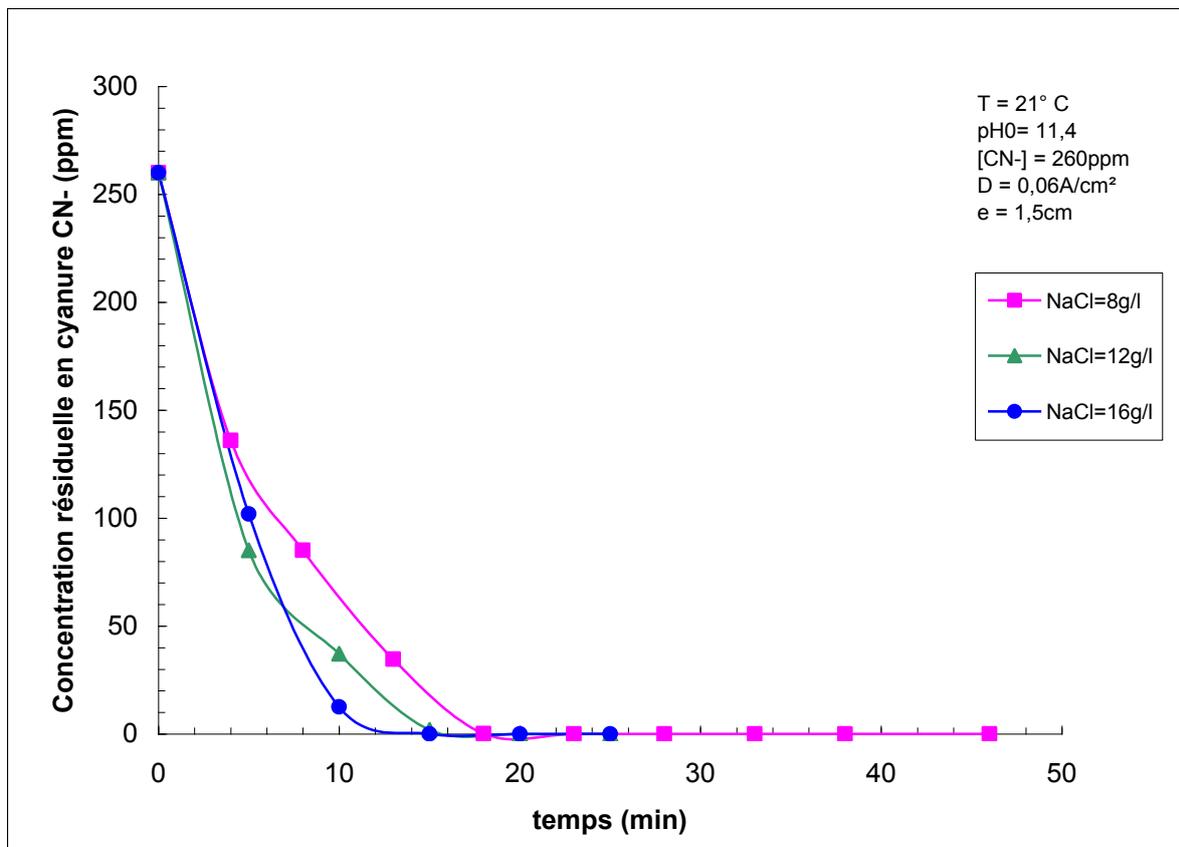


Figure N°VIII-2 Elimination du cyanure en fonction du temps pour différentes concentrations en sel NaCl

On constate qu'à chaque fois que la concentration en NaCl est élevée, l'abattement du cyanure est rapide.

Pour une durée de traitement de 12 min un abattement de 100% est obtenu pour une concentration de 16g/l de NaCl. Pour une même durée de temps est en utilisant une concentration de 8g/l de NaCl le taux l'abattement est de 81.54 %.

Pour atteindre la même concentration résiduelle de 0,026ppm en CN^- , soit un abattement de 100%, il a fallu un temps de traitement de 12mn et 18mn respectivement pour des concentrations de 16g/l et de 8g/l de NaCl.

On constate de même que l'abattement du cyanure passe par deux étapes essentielles:

- Une étape rapide
- Une étape lente jusqu'à l'abattement total du cyanure libre.

Ce changement dans la cinétique de la réaction d'élimination du cyanure peut être expliqué par le fait qu'il y'a, en présence du sel NaCl, une réaction de formation du chlore actif.

Au cours de la réaction d'oxydation de l'ion cyanure, nous avons noté une légère baisse de pH pour les différentes concentrations du sel NaCl comme le montre la figure VII-3.

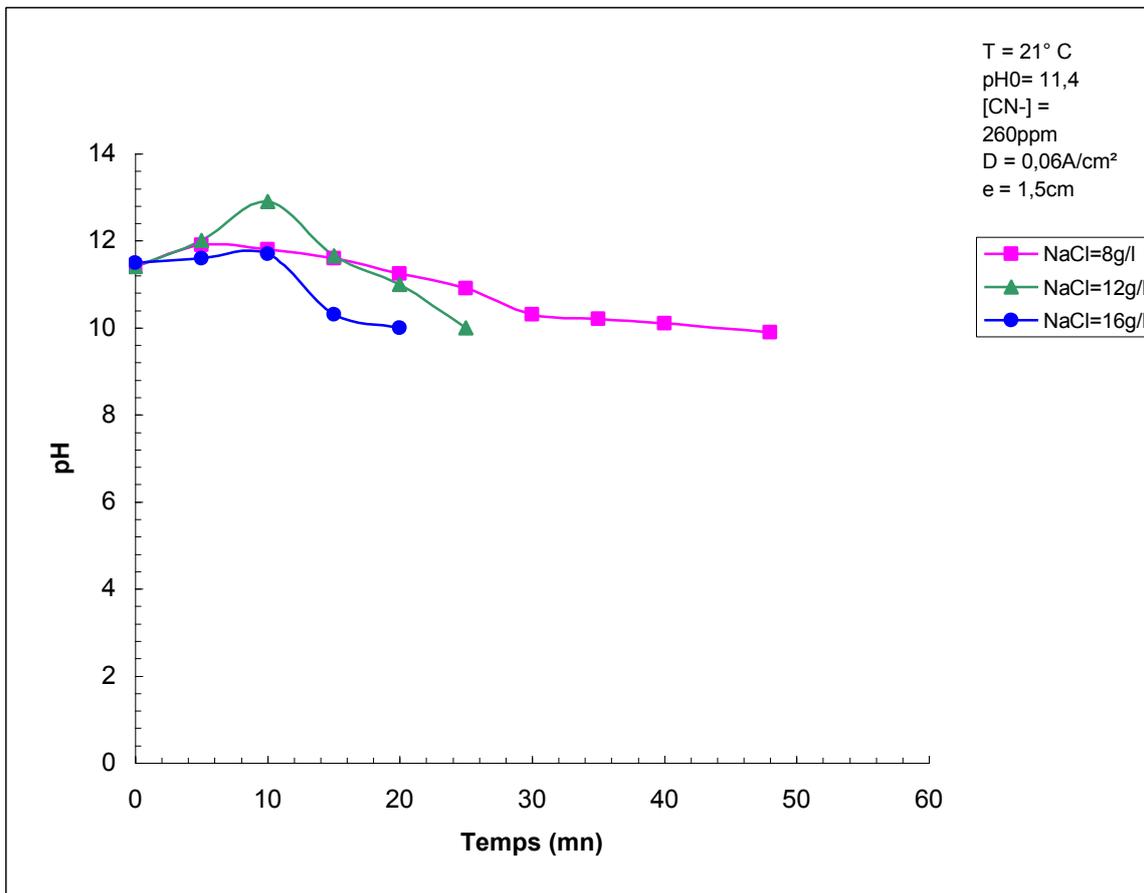


Figure VIII-3 Variation du pH au cours de la réaction d'élimination du cyanure libre

Cette diminution est due probablement à la réaction d'oxydation du chlore actif avec l'ion cyanure.

Pour des pH basiques, le chlore actif se trouve essentiellement sous la forme d'ion hypochlorite comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe *Composition de l'hypochlorite de sodium en milieu aqueux* du chapitre N° IV.

Pour identifier le ou les paramètres responsables de l'abatement de la concentration en ions cyanures, nous avons réalisé une étude de la réaction de formation du chlore actif et ce en maintenant les mêmes conditions que celles décrites pour l'étude précédente. Elle consiste à suivre l'évolution de la teneur de l'ion hypochlorite en fonction du temps. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure N° VIII-4 .

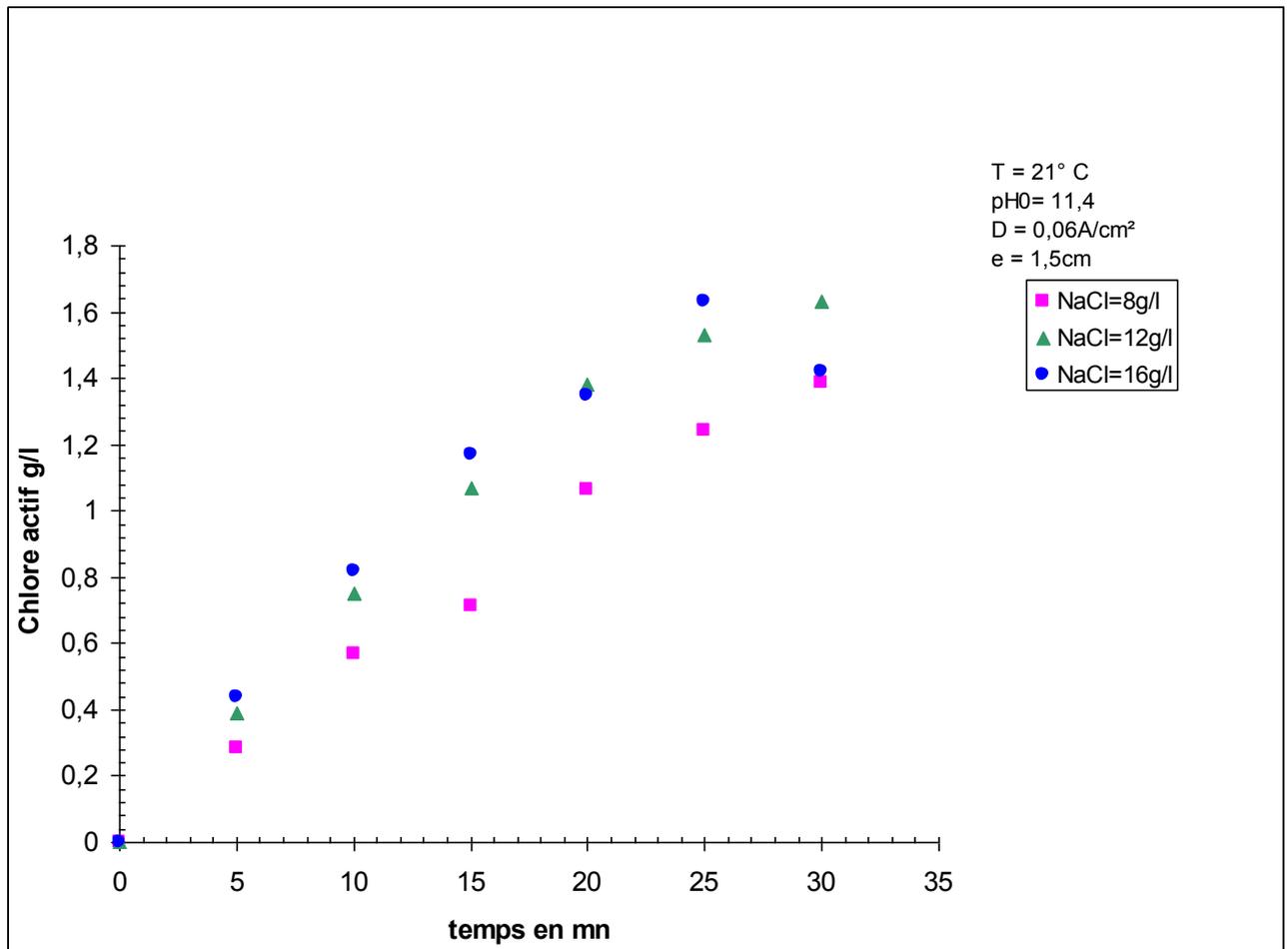


Figure N° VIII-4 Influence de la production de l'ion hypochlorite en fonction du temps pour différentes concentrations en sel NaCl.

On constate que la formation de l'ion hypochlorite est liée à la teneur en sel NaCl. En passant de 8 à 16g/l, la concentration de l'ion hypochlorite augmente de 35%.

La variation du pH du milieu réactionnel en fonction de la concentration du chlore actif produite est représentée dans la figure VIII-5

On constate qu'au cours de la production du chlore actif, le pH de milieu réactionnel diminue. Cette diminution est plus accentuée pour une concentration élevée en chlorure de sodium.

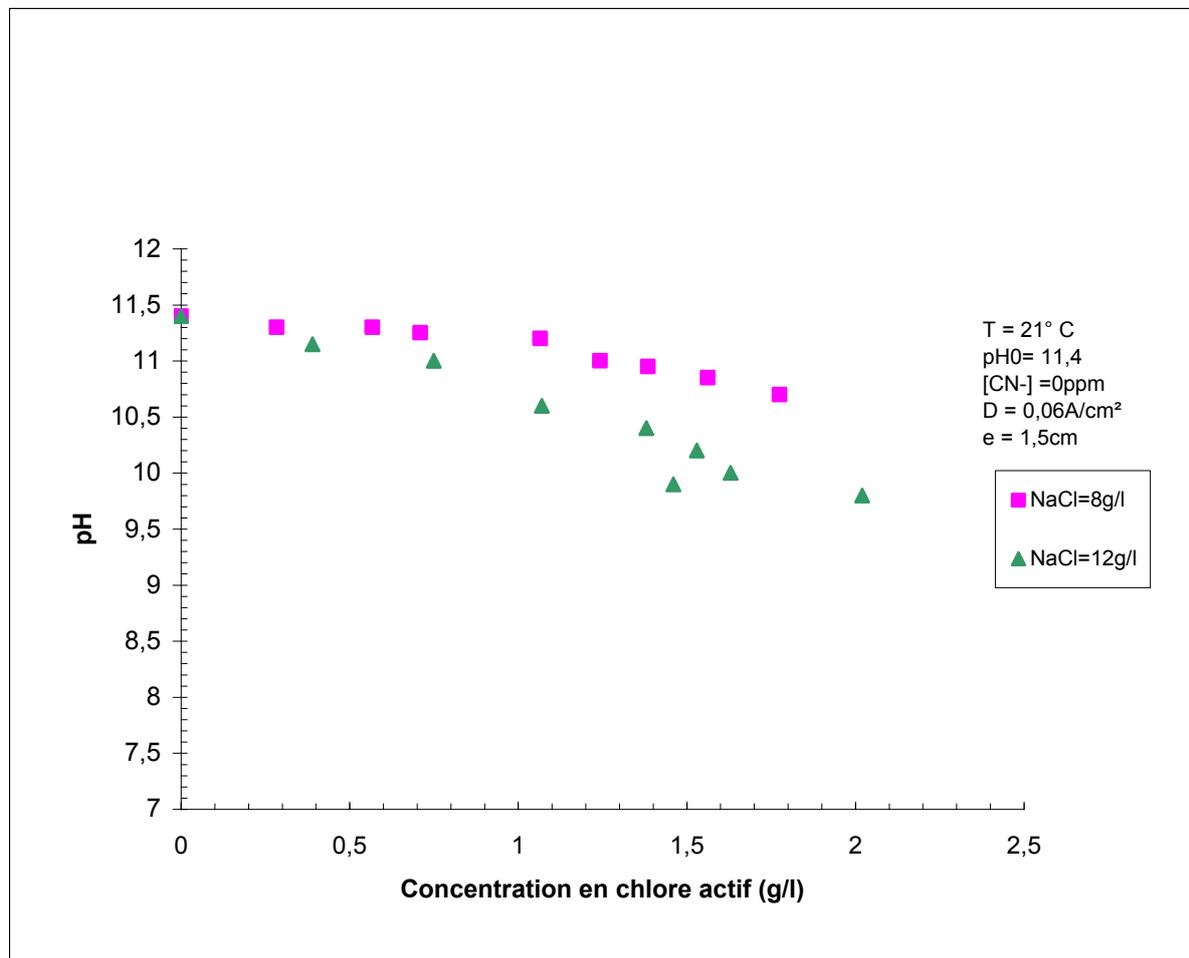


Figure VIII-5 Variation du pH du milieu réactionnel en fonction de la concentration du chlore actif produite pour différentes quantités de sel NaCl

L'influence de la concentration du chlore actif produite sur la concentration résiduelle en ion cyanure est représentée sur la figure N°VIII-6.

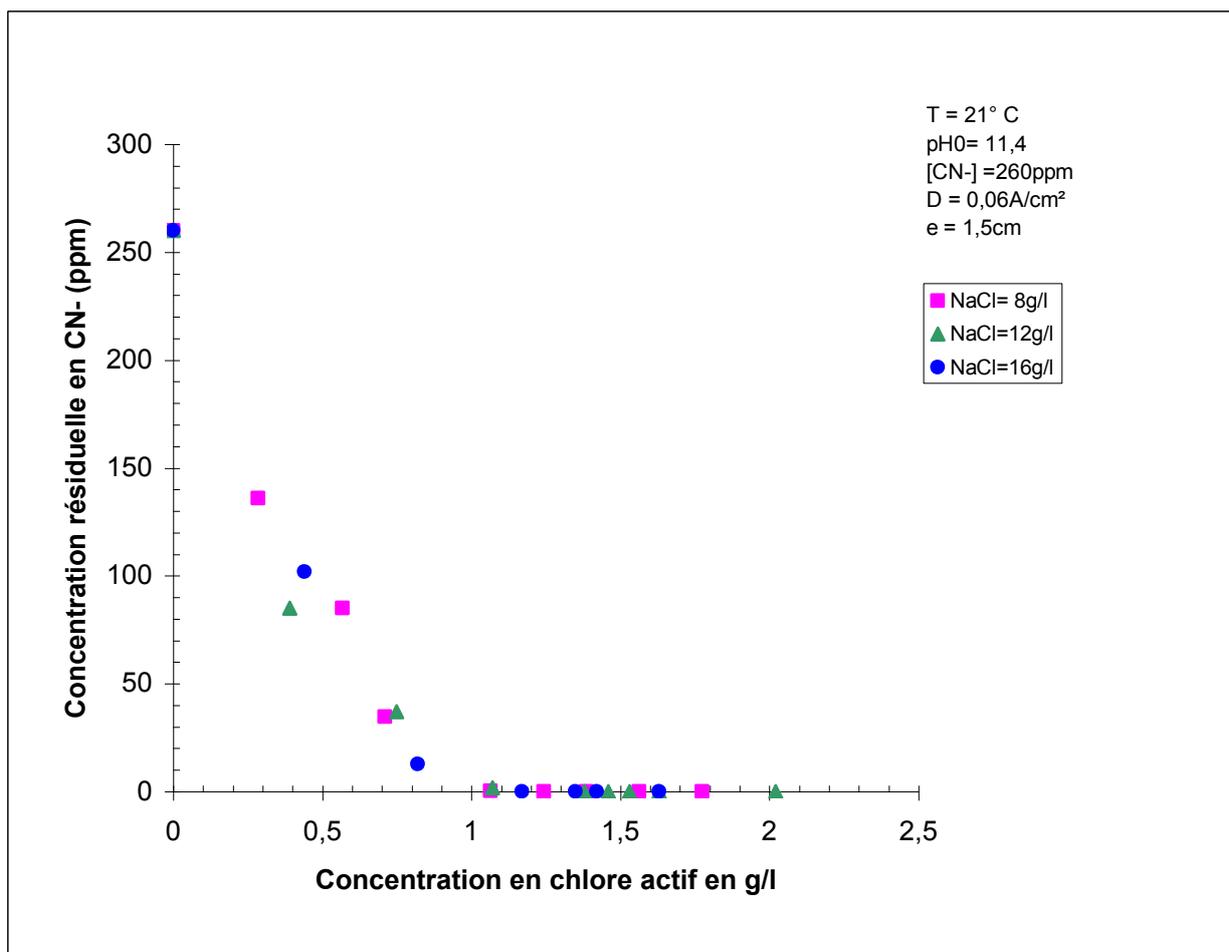


Figure VIII-6 Variation de la concentration de l'ion cyanure CN⁻ en fonction de la concentration en chlore actif pour différentes concentrations en NaCl.

On constate que l'abattement en cyanure libre atteint 100% à partir de 1,1g/l de la concentration en chlore libre.

VIII-3 Etude de l'influence du pH initial sur l'élimination du cyanure :

Nous avons étudié l'influence du pH de la solution sur l'élimination du cyanure libre CN⁻.

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260ppm, et nous avons introduit des volumes bien déterminés de solutions NaOH ou de H₂SO₄. Les pH initiaux choisis pour cette étude sont : 3.2 , 7 , 11.4 , 13.1 .

Tous les autres paramètres ont été maintenus constants pendant toute la durée de cette étude, à savoir :

- CN⁻ = 260ppm
- Température : 21°C
- Concentration en NaCl 12g/l.
- Agitation continue.

- Densité de courant $D = 0.06\text{A/cm}^2$
- Distance interélectrode $e = 1.5\text{cm}$

Les résultats décrivant l'abattement de l'ion cyanure au cours du temps pour les différentes valeurs du pH sont représentées dans la figure N°VIII-7 .

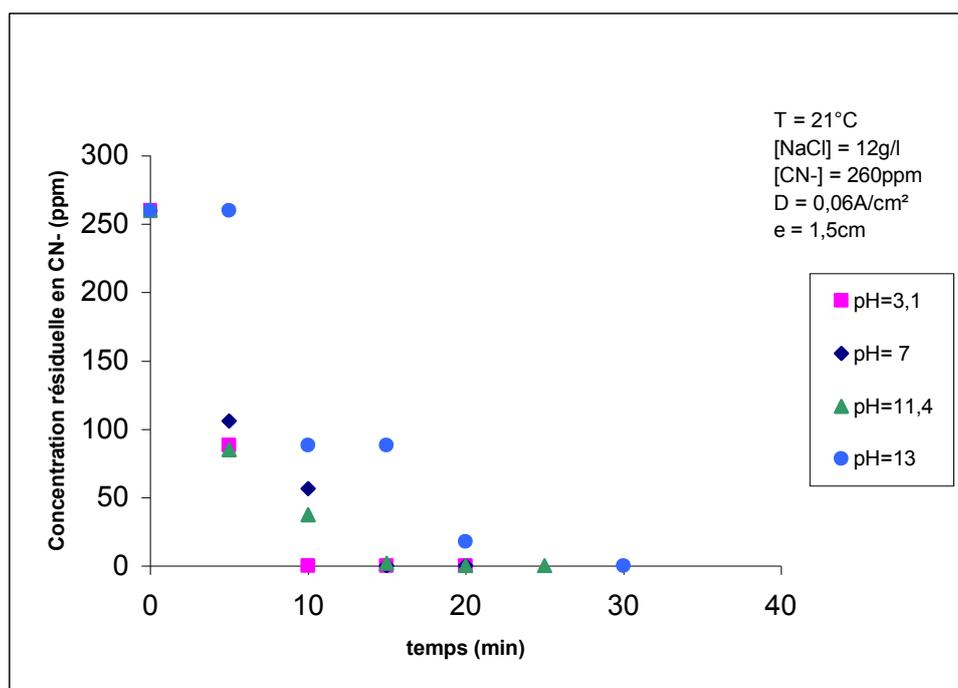


Figure N°VIII-7 Influence du pH sur l'élimination de l'ion cyanure

Pour mieux interpréter ces résultats, nous avons étudié l'influence de la production du chlore actif en fonction du pH et ce en absence de l'ion cyanure, tout en maintenant les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Les résultats donnant l'influence de la production du chlore actif en fonction du pH sont représentés dans la figure N°VIII-8.

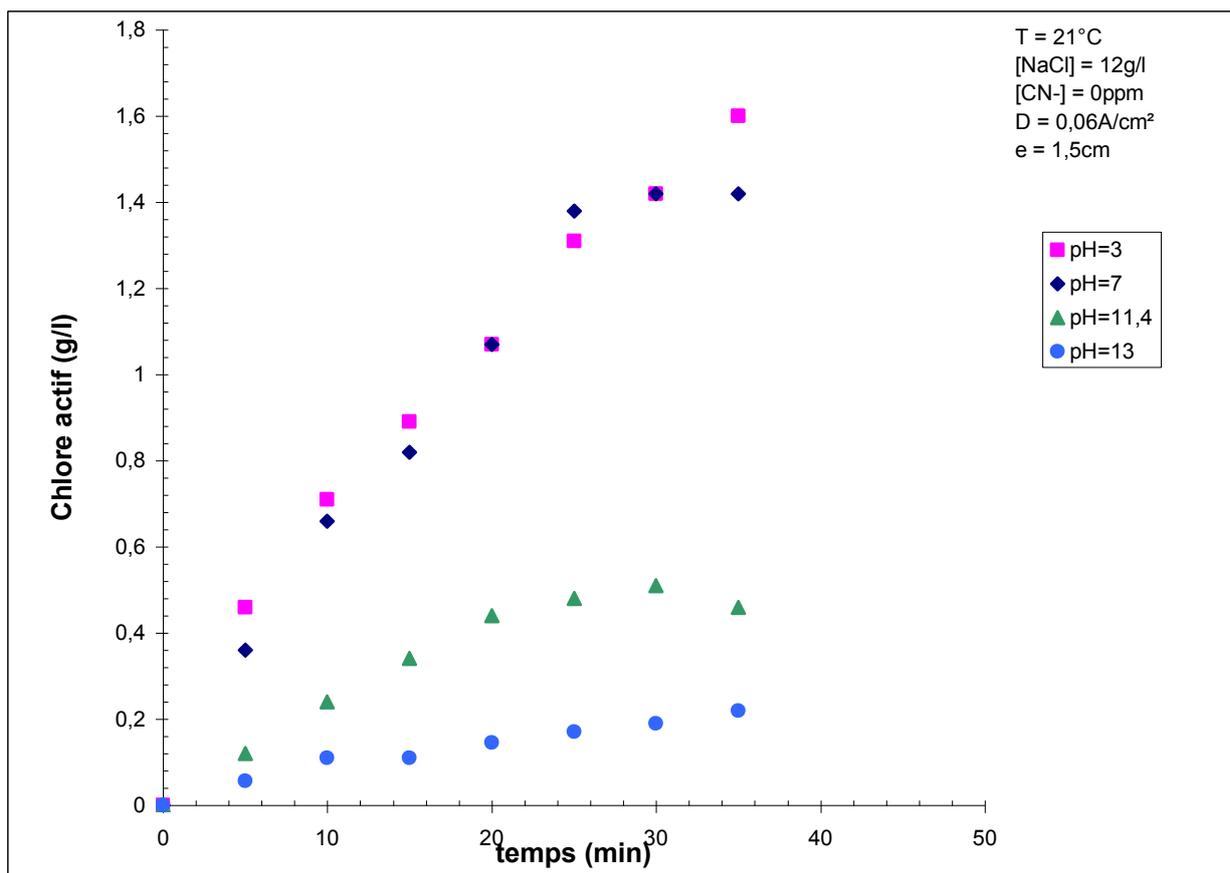


Figure N°VIII-8 Influence de la production du chlore actif en fonction du pH

On remarque que la production du chlore actif est liée au pH de la solution. Ainsi, pour un pH allant de 13 à 3, la production du chlore actif est passée de 0.19 à 1.42g/l soit une augmentation de plus de 600% pour une durée de 30mn. C'est la raison pour laquelle on obtient un abattement très rapide pour des pH acides et un abattement relativement lent pour des pH basiques.

La variation du pH du milieu réactionnel en fonction de la concentration du chlore actif produite pour différents pH initiaux en absence d'ion cyanure est représentée sur la figure VII-9

Au cours de la réaction de production du chlore actif ; on constate :

- Pour des pH initiaux inférieurs à 10, il y'a une augmentation du pH du milieu réactionnel et qui se stabilise autour d'une certaine valeur à partir d'une concentration en chlore actif de 0,5 g/l.
- Pour des pH initiaux supérieurs à 10 ; il y'a au cours du temps une faible diminution du pH du milieu réactionnel.

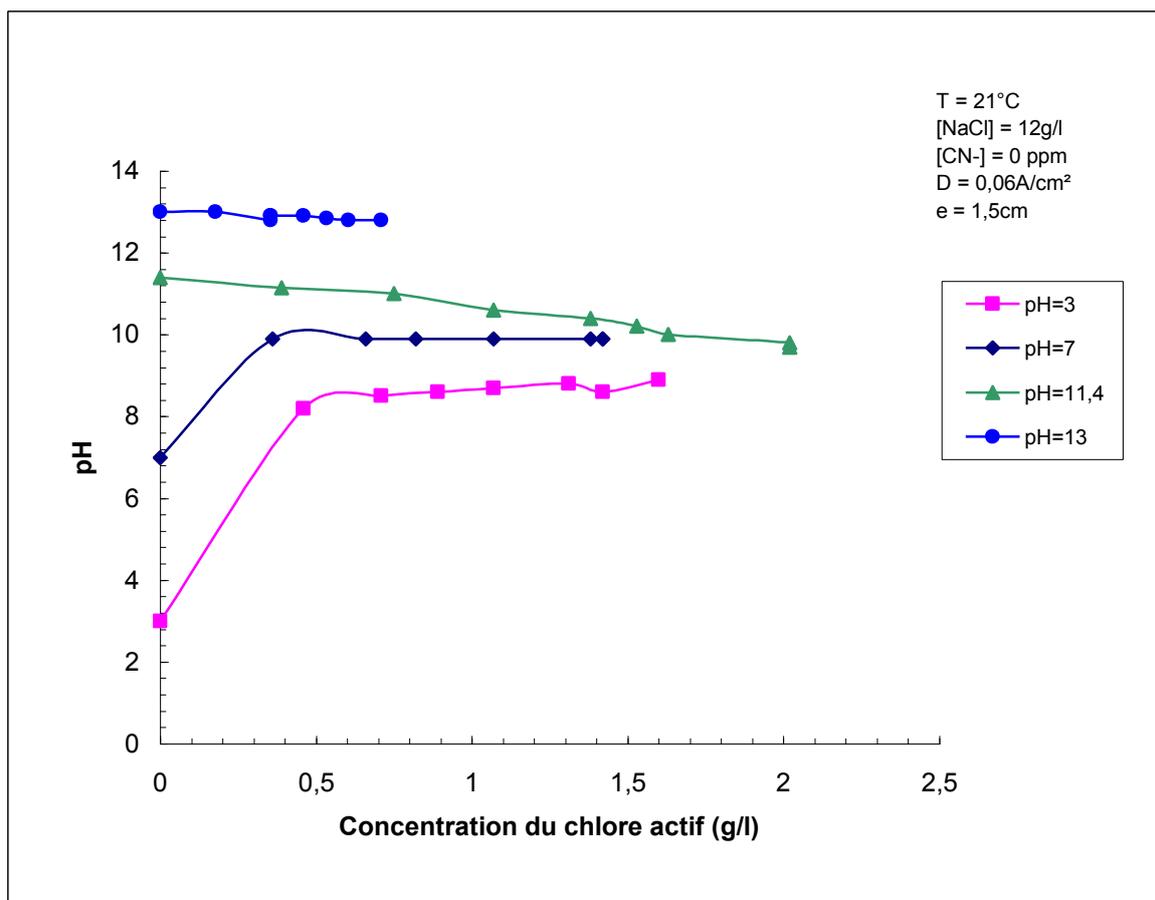


Figure N°VIII-9 Variation du pH du milieu réactionnel en fonction de la concentration du chlore actif produite pour différents pH initial en absence d'ion cyanure

La variation du pH au cours de l'oxydation du cyanure pour différents pH initial est représentée dans la figure VIII-10. Cette variation est différente selon qu'il s'agit initialement d'un milieu acide, basique ou neutre.

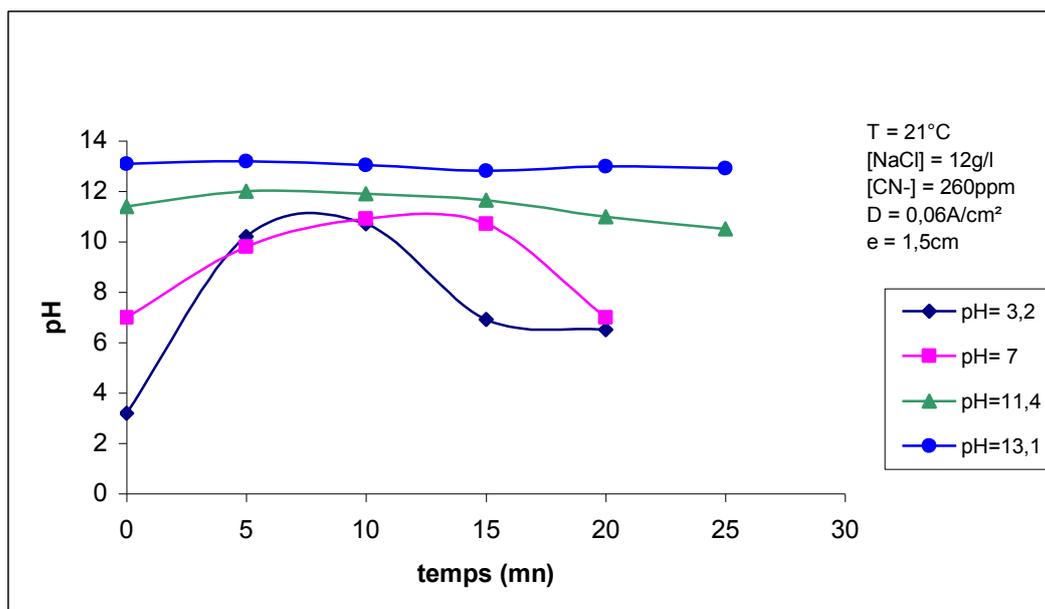


Figure N° VIII-10 Variation du pH du milieu réactionnel au cours de l'oxydation du cyanure pour différents pH initial

VIII-4 Etude de l'influence de la température sur l'élimination du cyanure :

Nous avons étudié l'influence de la température de la solution sur l'élimination du cyanure libre CN⁻.

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260ppm. Chaque expérience est réalisée à une température constante maintenue en plongeant le milieu réactionnel dans un bain thermostaté. Nous avons choisi trois températures qui sont : 15, 21 et 40°C.

Tous les autres paramètres ont été maintenus constants pendant toute la durée de cette étude, à savoir :

- Concentration initiale en cyanure CN⁻ 260ppm
- pH=11.4
- Concentration en sel NaCl=12g/l
- Agitation continue.
- Densité de courant D = 0.06A/cm²
- Distance interélectrode e = 1.5cm

Les résultats donnant l'abattement de l'ion cyanure au cours du temps pour différentes valeurs de températures sont représentés dans la figure N°VIII-10

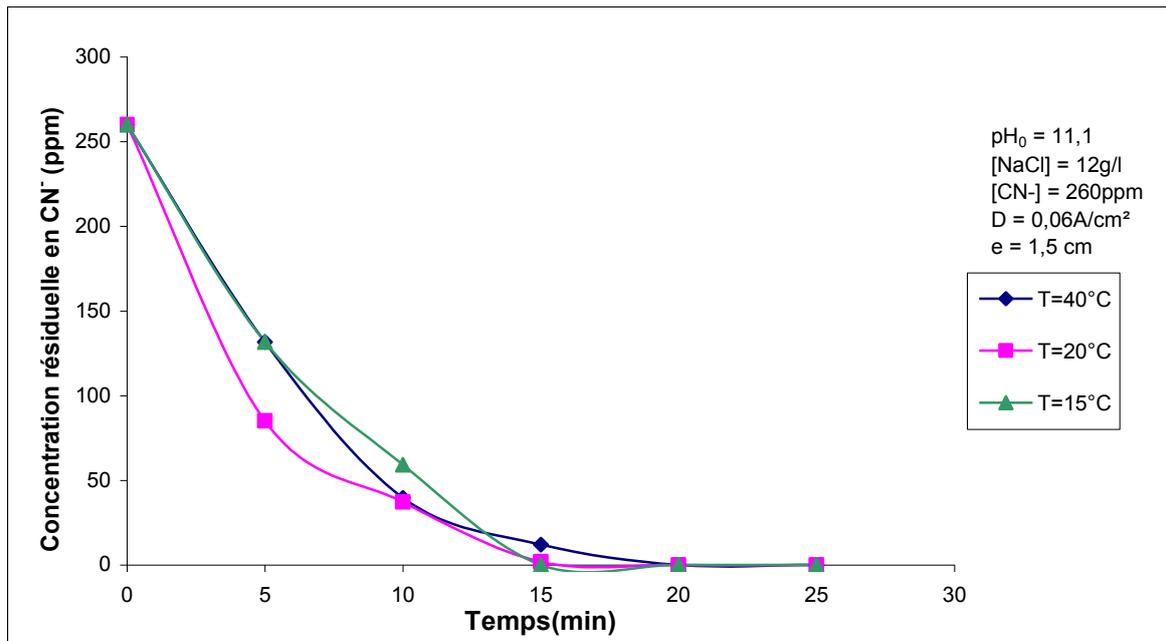


Figure N°VIII-10 Influence de la température sur l'évolution de la concentration résiduelle en ion cyanure

On remarque d'après la figure N°VIII-10 que la température suivant la gamme choisie n'a pas une influence notable sur l'oxydation des cyanures.

Pour mieux interpréter ces résultats, nous avons étudié l'influence de la production du chlore actif en fonction de la température et ce en absence de l'ion cyanure, tout en maintenant les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Les résultats donnant l'influence de la production du chlore actif en fonction de la température sont représentés dans la figure N° VIII-11.

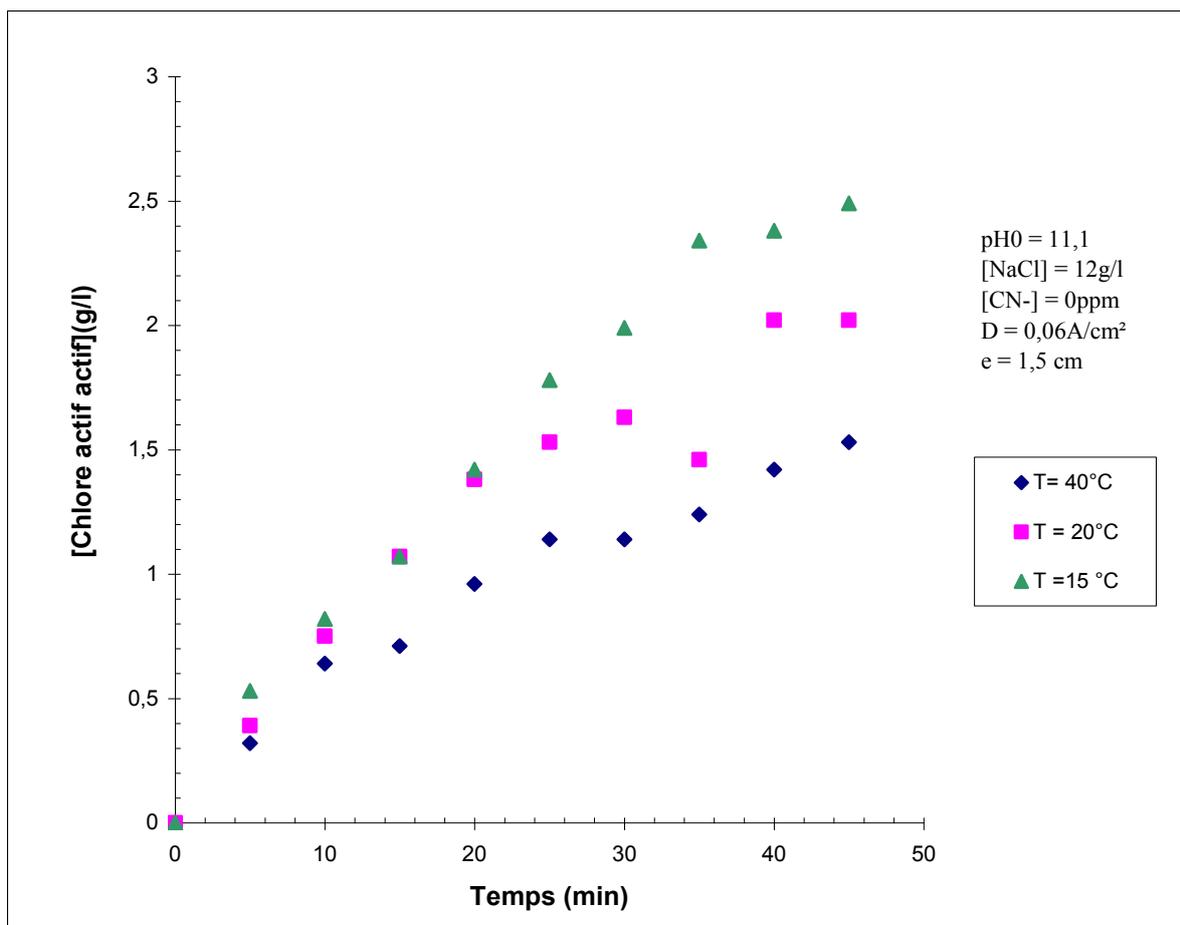


Figure N° VIII-11 Formation du chlore actif en fonction du temps pour différentes valeurs de température

On constate que la diminution de la température a une influence sur la production du chlore actif. Ainsi, pour des températures allant de 15 à 40°C, la production du chlore actif passe de 2,49 à 1,53, soit une diminution de 39% et ce pour un temps de réaction de 45 mn.

VIII-5 influence de la densité de courant :

Nous avons étudié l'influence de la densité de courant sur l'élimination du cyanure CN⁻.

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260 ppm. Chaque expérience est réalisée à une densité de courant constante et ce en faisant varier le potentiel du générateur. Nous avons étudié l'influence de quatre densités de courant et qui sont : 0,06, 0,045, 0,03, 0,015 A/cm²

Tous les autres paramètres sont maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience, à savoir :

- CN⁻ = 260ppm
- pH = 11,4
- T = 21°C
- Concentration en NaCl 12g/l.
- Agitation continue.

- Distance inter électrode $e = 1.5\text{cm}$

Les résultats donnant l'abattement de l'ion cyanure au cours du temps pour les différentes densité de courant sont représentés dans la figure N° VIII-12

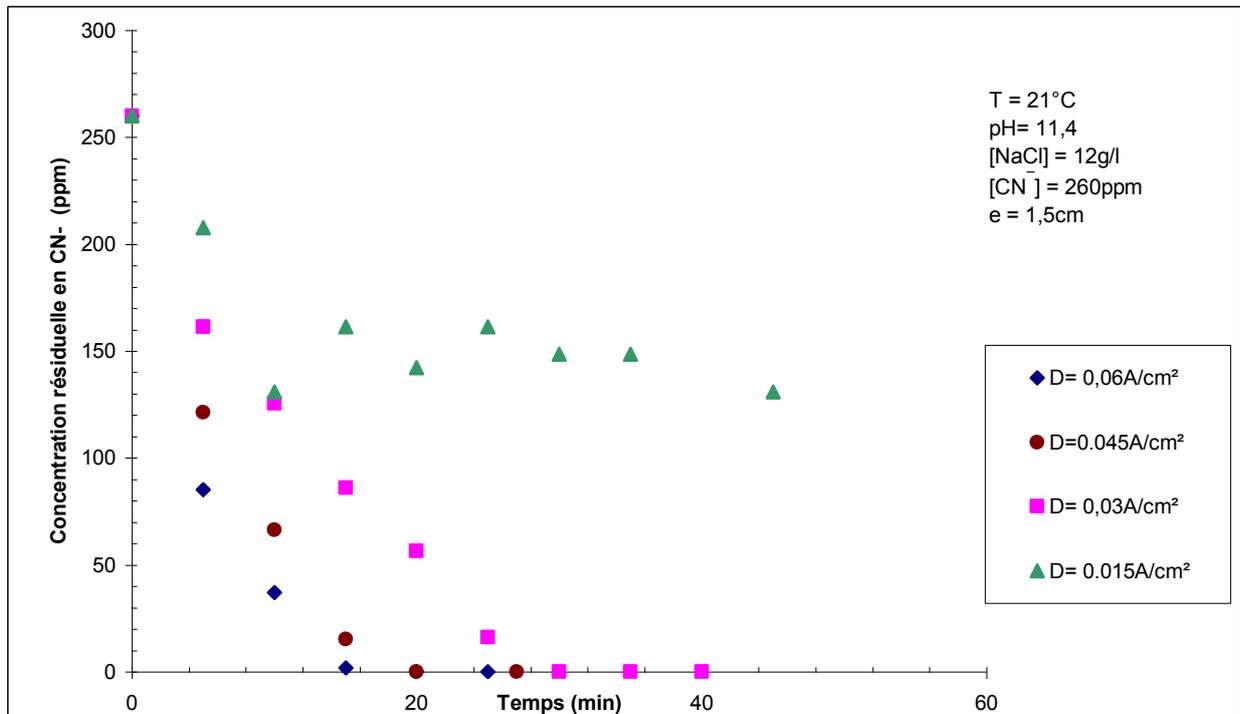


Figure N° VIII-12 Influence de la densité de courant sur l'élimination du cyanure d'oxydation

On constate que l'abattement de la concentration en CN^- croît avec l'accroissement de la densité de courant.

Pour une densité de courant de $0,015\text{A/cm}^2$, et qui correspond à la plus faible densité utilisée, on arrive à environ 50% d'abattement et cela après un temps d'expérience de 45min. Par contre ; pour une densité de $0,06\text{A/cm}^2$ un abattement total en cyanure CN^- est atteint aux bout de 15 min d'expérience.

VIII-6 Influence de la distance inter-électrode :

Nous avons étudié l'influence de la distance inter électrode sur l'élimination du cyanure CN^- .

Pour cela, nous avons préparé plusieurs solutions de cyanure de concentration 260ppm. Chaque expérience est réalisée pour une distance inter électrode constante. Nous avons étudié l'influence de quatre distances inter électrode et qui sont : 1.5, 3, 4 et 7cm

Tous les autres paramètres sont maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience, à savoir :

- $\text{CN}^- = 260\text{ppm}$
- $\text{pH} = 11.4$
- $T = 21^\circ\text{C}$
- $[\text{NaCl}] = 12\text{g/l}$
- Agitation continue.
- Densité de courant $D = 0.06\text{A/cm}^2$

Les résultats décrivant l'abattement de l'ion cyanure au cours du temps pour les différentes distances inter électrodes sont représentées dans la figure N° VIII-13

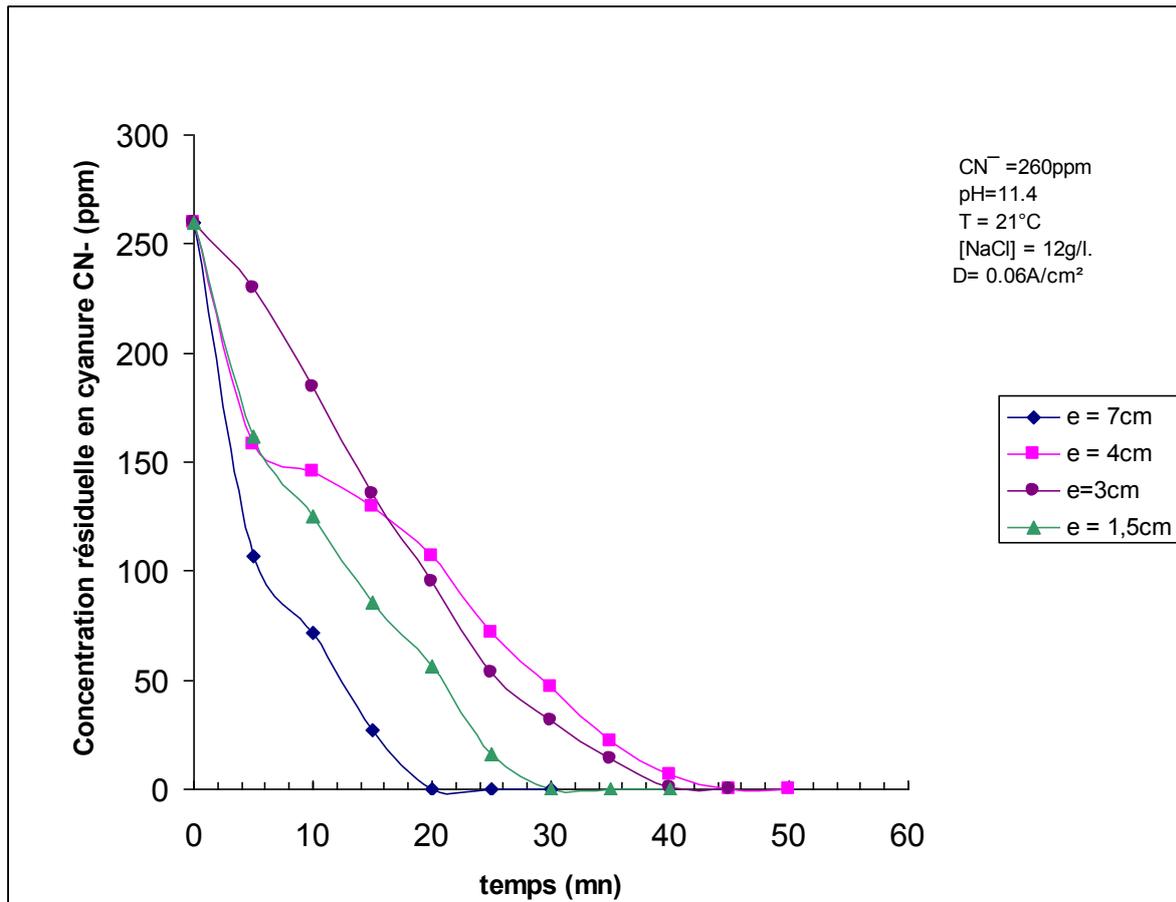


Figure N° VIII-13 Influence de la distance inter électrodes (e) sur l'élimination du cyanure CN^-

La formation des bulles de gaz qu'on observe à chaque fois qu'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes peut perturber le flux de passage de courant et par voie de conséquence avoir une incidence sur la formation du chlore actif et donc sur la réaction d'oxydation du cyanure CN^- . Plus la distance inter électrode est petite, plus le dégagement de bulles de gaz est intense.

On remarque que l'abattement de CN^- n'est pas lié à l'accroissement de la distance inter électrode.

L'abattement de la concentration en CN^- est meilleur pour une distance de 7cm, cela est dû probablement au brassage provoqué par suite de l'agitation de la solution qui ne favorise pas le dépôt des bulles de gaz sur la surface des électrodes et donc un meilleur transfert de courant et ce malgré les pertes ohmiques importantes.

Pour une distance de 1.5cm, les résultats sont relativement proches aux résultats précédents malgré la formation excessive de bulles de gaz qui jouent le rôle d'isolant, mais en contre partie les pertes ohmiques sont minimales.

Par contre pour une distance inter électrode de 4 cm, l'abattement de la concentration en CN^- est la plus faible des abattements. La réconciliation n'est pas toujours évidente entre les différents phénomènes présents au cours de l'oxydation du cyanure CN^- .

VIII-7 Conclusion :

D'après ces expériences, nous pouvons conclure que :

- La densité de courant influe favorablement sur le taux d'élimination du cyanure
- La réaction d'oxydation électrochimique est favorisée pour des concentrations élevées en sel NaCl et pour des milieux acides.
- L'abattement de la concentration en cyanure n'est pas lié seulement à la distance inter électrodes ; mais aussi aux conditions hydrodynamiques tel que l'agitation de la solution à traiter
- La production du chlore actif est liée au pH de la solution. Ainsi, pour un pH allant de 13 à 3, une augmentation de la production du chlore actif de plus de 600% est enregistrée.
- La diminution de la température a une influence sur la production du chlore actif. Une diminution de la température de 40 à 15°C améliore la production du chlore actif de 39% et ce pour un temps de réaction de 45mn. Cette augmentation n'a pas une grande incidence sur le taux d'élimination du cyanure.

Conclusion générale

De nos jours, différentes méthodes d'élimination du cyanure sont utilisées pour traiter les rejets industriels.

Afin de mettre en évidence l'intérêt que peut avoir la méthode d'oxydation électrochimique sur la dépollution des eaux industrielles, nous avons dans une première partie, étudié l'oxydation chimique des cyanures par l'ion hypochlorite. Les résultats ont montré que :

- Le taux d'abattement du cyanure est maximal pour un milieu basique en raison de l'hydrolyse de cyanure qui se produit au cours de l'oxydation. En plus, ce taux augmente avec la température jusqu'à atteindre un palier d'oxydation.
- En ce qui concerne la force ionique, nous avons constaté que cette dernière n'a pas d'influence sur l'oxydation du cyanure.

Il faut noter que ce procédé génère des sous produits toxiques tels que le chlorure de cyanogène ($CNCl$), dont la formation est favorisée en milieu acide. Il faudrait donc prendre les précautions nécessaires pour éviter l'abaissement du pH. Cela conduit à une consommation excessive des produits chimiques.

La deuxième partie qui a consisté en l'étude de l'oxydation des cyanures par voie électrochimique nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La production du chlore actif est améliorée en milieu acide du fait qu'en passant d'un pH de 13 à un pH de 3, une augmentation de 600% est enregistrée.
- Une diminution de la température de 45 à 15°C améliore cette production de 39%, mais l'incidence sur le taux d'élimination de cyanure est pratiquement négligeable.
- L'abattement de la concentration en cyanure est lié également à la distance interélectrode ainsi qu'aux conditions hydrodynamique tel que l'agitation.

En comparant ces deux méthodes, on peut noter que le procédé d'oxydation électrochimique permet de réduire la consommation en oxydant et en produits basiques.

Contrairement à l'oxydation chimique, l'oxydation électrochimique permet une génération continue d'oxydants, capables d'assurer la décyanuration permanente.

L'application du procédé électrochimique, sur une eau industrielle chargée, conduit à prévoir une déposition cathodique des métaux et donc une valorisation de ces derniers.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.ADJENAD, F.IMERZOUKENE; décyanuration physico-chimique des eaux. Projet de fin d'études, faculté des sciences de l'ingénieur, université de Boumerdes,(2003).
- [2] V.L.J. Hans , B.BADRIYHA , S.VACZI; Investigation into ozonation of coal coking processing wastewater for cyanide, thiocyanate and organic removal, Source : Ozone : science & engineering. [Ozone : sci. eng.], pp. 273 – 283, vol. 25, no 4, 2003.
- [3] A . JAEGER, JAVALE, Intoxication aiguës, imprimerie bialec S. A-avancy, Janvier 1999.
- [4] M.LORTHIOIS, G.RICHARD, B.SUTTER; guide d'analyse des eaux de rejets de traitements de surface ; Lavoisier,1976.
- [5] A.G. KARAHAN, A. AKCIL, H. CIFTCI, O. SAGDIC ; destruction of cyanide tailings by Pseudomonas, Suleyman Demirel University, BIOMIN Group, TR 32260 Isparta, Turkey.
- [6] B. NEKRASSOV, chimie minérale , éditions de la paix, MOSCOU.
- [7] P.Riveros, Procédé d'acidification, de volatilisation et de reneutralisation permettant la récupération et le recyclage des cyanures, bulletin d'information sur la technologie du recyclage, Juin 1999.
- [8] J.RODIER ; l'analyse de l'eau ; 7^e édition ; Dunod ;1997.
- [9] H.ROQUES, Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, vol.2, édit. : Technique et Documentation-Lavoisier, 1990.
- [10] SARASIN, M, VERDAGUER, l'oxydation concept et expérience, Aubin, imprimeur, Poitiers ,1991.
- [11] B.TREMILLON, électrochimie analytique et réactions en solution , Masson.
- [12] K.H. Thompson, Ficher, R.C. Viskocil, L.C. Caldwell, C.S. Seep, A.E.Williams ; Biotraitement à l'échelle pilote des eaux usées renfermant du cyanure et des métaux, au site Summitville Mine Superfund.
- [13] Roger. Papp ; Réacteurs électrochimiques : cellules d'électrolyse. Technique de l'ingénieur J 4 800. 12-1990
- [14] TÖRÜ E. , ÖGÜTVEREN Ü. B, KOPARAL S.< Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment>, Source : Water research : (Oxford). [Water res.:(Oxf).] 1999 , vol. 33 , no 8 , pp. 1851 - 1856 .

[14] A.R.YEDDOU. défluoruration des eaux du sud algérien par le procédé d'électrocoagulation ; thèse de magister ; Ecole National Polytechnique d'Alger ; 1994.

[15] "Cyanure de sodium". "Cyanure de potassium" ,INRS - Fiche toxicologique n°111 - Edition 1992 -

[16] Directives de qualité pour l'eau de boisson - OMS - 2ème édition - Volume 1

[17] ineris_utilisation du cyanure dans l'indus.

[18] " International Uniform Chemical Information Database" IUCLID - European Chemicals Bureau, European Commission - ISPRA - Italy (1996).

[19] journal officiel N° 93-160 du 10 Juillet 1993.

Sites

[20] www.hc-sc.gc.ca

[21] fiche documentaire ; cyanure 57-12-5(pdf) ; {PPH 4594 mise à jour 03/2000}.

[22] www.honeywell.com mot clef "Cyanide Waste Treatment".

[23] http://www.menv.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/mines97/chapitre_1.htm.

[24] www.nmfrc.org/blue_book/sec623.htm mot clèf : 6,2 technologies conventionnelles de traitement, oxydation de 6,2,3 cyanures.

[25] www.solvayinterox.com Copyright 2001, Solvay Interox. Revised 9-10-01 Cyanide Detoxification Page 2 of 8.

[26] www.Stratégis.gc.ca.

[27] <http://www.univ-savoie.fr>.

[28] www.uoguelph.ca ,Institut de technologie des procédés chimiques et de l'environnement.

[29] Yahoo encyclopédie.

[30] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA and WEF, Washington, D.C. (20th Ed., 1998).

ANNEXE

I/ Principe de mesure du pH:

Principe:

La mesure du pH est basée sur la différence du potentiel existant entre une électrode en verre et une électrode de référence.

Réactifs :

Solutions d'étalonnages de pH respective : pH = 4 et pH=7.

Mode opératoire :

On effectue l'étalonnage du pH-mètre avec la solution d'étalonnage, ensuite on rince l'électrode avec de l'eau distillée et on la sèche avec du papier absorbant, puis on plonge l'électrode dans l'eau à analyser et on attend la stabilité de la valeur affichée.

Expression des résultats :

La lecture se fait directement sur le pH-mètre, exprimé en unité de pH à la température ambiante.

II/ Dosage du chlore actif dans le NaClO :

Principe :

L'iodure de potassium est oxydé en milieu acétique et l'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N.

Réactifs :

- * solution d'acide acétique pur .
- * iodure de potassium pur.
- * thiosulfate de sodium 0.1N.
- * solution d'amidon soluble à 10g/l

Mode opératoire :

Pour les différentes concentrations des eaux et extraits de Javel, effectuer les dilutions pour obtenir finalement une teneur en chlore actif voisine de un degré chlorométrique (par exemple 1/20 pour les eaux de Javel à 18°, et au 1/50 pour les extraits à 47/50°).

Introduire dans une fiole conique : 100ml d'eau, 4ml d'acide acétique, 1g d'iodure de potassium, 10ml de la dilution. Ajouter à la fin 2 à 3 ml de la solution d'amidon. Attendre 2 minutes et titrer par la solution de thiosulfate 0.1N jusqu'à la disparition de la couleur marron foncé.

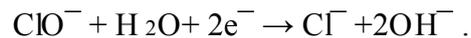
Expression des résultats :

$$N_1 * V_1 = N_2 * V_2 \Rightarrow N_2 = N_1 * V_1 / V_2 \text{ (avec } 1 : \text{ thiosulfate } \quad 2 : \text{ NaClO)}$$

$$\Rightarrow N_2 = 0.01 * V_1 \text{ (eq g)}$$

1mol de NaClO → 74.5g

La masse équivalente = $74.5/2=37.25\text{g}$ (2 est le nombre équivalent de NaClO) car :



Donc : $[\text{NaClO}] = 0.001 * V_1 * 37.25$

$= 0.3725 * V_1$ (qui correspond à la concentration dans l'échantillon pris après dilution)

Alors la concentration de NaClO existante dans 1l de la bouteille initial est :

$[\text{NaClO}] = 0.3725 * V_1 * K$ (K est le nombre de dilution de NaClO initial).

Et sa teneur en chlore actif exprimé en degrés chloro est donnée par l'expression :

$$0.355 * N * K / 3.17$$

Soit : $0.112 * N * K$. [8]

III/ Définition du degré chlorométrique et du chlore libre :

✚ C'est la concentration d'une solution qui dégage un litre en chlore, dans les conditions normales de pH est de température (0°C et 760mmHg) par action de l'acide chlorhydrique suivant la réaction inverse de la réaction d'hydrolyse du chlore :



✚ le chlore libre représente la somme du chlore moléculaire de l'acide hypochloreux et de l'anion hypochlorite en solution dans l'eau.

IV/ Manuel d'utilisation de l'électrode de référence(R 502):

V/ Manuel d'utilisation de l'électrode spécifique du cyanure (SCN):