

14/80

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

1 BT

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

المركز الوطني للتكنولوجيا
BIBLIOTHÈQUE — المكتبة
Ecole nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT de GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE ANALYTIQUE
DES EAUX USEES

YALA - Mustapha

DEDICACES

Je dedie ce modeste travail à :

- Mon père et ma mère pour tous les sacrifices qu'ils ont consenti
- Mes frères : HAMIDOU , MOURAD , SID-ALI , FATEH .
- Mes beaux freres : DELLALI Salem , BELKACEMI Messaoud ,
BENLARBI ALI
- Mes sœurs : SAMIRA , LEILA , FADILA et RACHIDA
- celle qui sera ma femme .
- Yousfi sid.Ali , younes .

REMERCIEMENTS

A l'issue de ce travail, je tiens à remercier tous ceux ou celles qui m'ont aidé de près ou de loin.

Ces remerciements vont particulièrement à :

- Mon promoteur M^F le docteur KERBACHI Rabah, qui sans lui ce travail n'aurait jamais vu le jour.
- Monsieur D^r Ing A. KETTAB, directeur du département de l'hydraulique à l'ENPA et responsable du laboratoire de recherche pour sa collaboration et son soutien continu qui nous ont été profitable
- Monsieur le D^F A. AMAMRIA professeur à l'ENPA
- Monsieur A. NAAMANE, directeur du département de l'environnement
- Monsieur M. NAKIB, enseignant au niveau de notre département
- M^{elle} ABSI enseignante au niveau du département de Génie-chimique
- M^{elle} BENSADOK KENZA enseignante au niveau de notre département.
- Monsieur H. YOUSFI chef de service à SONELEC.
- M^{elle} A. ZOUGHLACHE enseignante au niveau de notre département.
- Monsieur DOWGLIANO professeur à l'ENPA.
- Monsieur N. MABROUK technicien de laboratoire à l'ENPA.
- Messieurs A. DERGHAOUI, M. MOUSSAOUI de la SNVI

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

I INTRODUCTION

I-1	PREAMBULE	1
I-2	OBJECTIF DE L'ETUDE	2
I-3	PRESENTATION DE L'UNITE	2
I-3-1	PROCEDE DE FABRICATION	3
I-3-2	PRODUITS CHIMIQUES UTILISES	3
I-3-3	CONSOMMATION EN EAU	4
I-3-4	REJETS DE L'UNITE	4

II PARTIE THEORIQUE

II-1	POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS	6
II-2	ORIGINE DE LA POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS	
II-2-1	DECAPAGE	7
II-2-2	GALVANISATION	8
II-3	EFFETS TOXIQUES DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT	
II-3-1	EFFETS TOXIQUES DU ZINC	11
II-3-1-1	SUR LES POISSONS	11
II-3-1-2	SUR LES VEGETAUX	12
II-3-1-3	SUR LES ORGANISMES INFÉRIEURS	12
II-3-2	EFFETS TOXIQUES DU FER	12
II-3-2-1	SUR LES POISSONS	12
II-3-2-2	SUR LES VEGETAUX	13
II-3-2-3	SUR LES ORGANISMES INFÉRIEURS	13

II 3-3 EFFETS TOXIQUES DU CHROME

- II 3-3-1 SUR LES POISSONS ----- 14
- II 3-3-2 SUR LES VEGETAUX ----- 14
- II 3-3-3 SUR LES ORGANISMES INFERIEURS ---- 15

II-4 EFFETS TOXIQUES DES EAUX ACIDES ----- 16

II-5 DETOXICATION DES EAUX RESIDUAIRES DE LA GALVANOTECHNIQUE...

- II-5-1 NEUTRALISATION ----- 17
- II-5-2 PRECIPITATION ----- 19
 - II-5-2-1 INFLUENCE DU PH SUR LA PRECIPITATION 23
 - II-5-2-2 INFLUENCE DE LA FORMATION DES COMPLEXES
 SUR LA PRECIPITATION ----- 25
 - II-5-2-3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
 SUR LA PRECIPITATION ----- 25

III PARTIE EXPERIMENTALE

- III-1 PRELEVEMENTS ----- 27
- III-2 CRITERES ANALYTIQUES ----- 29
 - III-2-1 LE PH ----- 29
 - III-2-2 LA TEMPERATURE ----- 30
 - III-2-3 LA CONDUCTIVITE ----- 30
 - III-2-4 LES MATIERES EN SUSPENSION ----- 30
 - III-2-5 LA DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE --- 31
 - III-2-6 LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE --- 31
 - III-2-7 LES METAUX LOURDS ----- 32

III-3	RESULTATS DES ANALYSES	35
III-4	INTERPRETATIONS DES RESULTATS	37
III-5	TRAITEMENT	40
III-5-1	EXECUTION DU TRAITEMENT	42
III-5-2	RESULTATS DES ANALYSES APRES TRAITEMENT	43
III-5-3	EFFICACITE DU TRAITEMENT	45
IV	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	47
	ANNEXES	50

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

I/ INTRODUCTION

I-1 PREAMBULE:

La protection et la conservation de l'environnement sont devenues une exigence principale de tous les peuples.

IL ya encore quelques décennies, la nature pouvait encore se défendre des agressions humaines par ses facultés d'autoregénération.

Au vingtième siècle, la population terrestre n'a pas seulement fortement augmenté, mais elle se concentre aussi en des agglomérations toujours plus importantes. L'homme est devenu plus exigeant, le niveau de vie s'accroît et les exigences de confort augmentent. Ces phénomènes s'accompagnent d'une motorisation croissante et d'une croissance industrielle que la nature ne peut supporter que partiellement.

Cet essor industriel s'accompagne des nuisances de nature biologique, physique, et chimique qui se repercutent à court ou long terme sur notre organisme et ce à travers la chaîne alimentaire dont nous dépendons.

L'intensification de cette industrie a entraîné un très fort accroissement des rejets d'eaux résiduaires qui provoquent sans cesse la dégradation de l'environnement.

La sauvegarde de la nature écologique et de l'espèce humaine passe inévitablement par un traitement de ces rejets.

I-2 OBJECTIF DE L'ETUDE :

Dans le cadre de l'étude globale de la pollution au niveau de la zone de ROUIBA-REGHAIA où sont implantées plusieurs dizaines d'unités industrielles, nous abordons dans ce travail la détermination de la nature et la quantification de la pollution des eaux d'une de ces unités : la société ANABIB qui de par ces activités : traitement de surfaces des pièces métalliques (atelier galvanotechnique), prend une place importante dans le problème de la pollution d'origine industrielle.

Il s'agira donc d'abord d'une étude d'évaluation et qui sera suivie par l'étude de traitement approprié de ces rejets. L'étude devrait aboutir à une diminution sensible de la charge polluante du milieu récepteur qui est le marais de REGHAIA.

I-3 PRESENTATION DE L'UNITE :

L'entreprise nationale des tubes et de transformation des produits plats se situe dans la zone industrielle de REGHAIA. Cette entreprise est spécialisée dans la fabrication des tubes de petits diamètres qui sont utilisés dans les bâtiments pour les installations sanitaires, le chauffage central, les conduites d'eau et de gaz et des produits plats.

Cette entreprise fonctionne 24 heures sur 24 avec un nombre d'emplois de: 631.

Elle peut faire face aux besoins du marché intérieur Algérien, et participer à l'exportation.

I-3-1 PROCÉDÉ DE FABRICATION:

Une bande d'acier pratiquement sans fin, obtenue en raboutant électriquement des rouleaux de feuillards, est déformée à froid jusqu'à mise au rond par passage dans une succession de galets « formeurs ». Le tube rapproché obtenu est dans sa totalité chauffé par résistance à l'aide d'une série d'électrode et soudé longitudinalement par rapprochement des lèvres du feuillard porté au blanc soudant.

Après soudure le tube est calibré, puis coupé à une longueur donnée à l'aide d'une scie animée d'un mouvement de translation alternatif.

A la fin de ce procédé les tubes passeront dans l'atelier de galvanisation

I-3-2 LES PRODUITS CHIMIQUES UTILISÉS :

Dans la dernière phase du procédé de fabrication des tubes et des produits plats, ils utilisent les produits chimiques suivants :

- Une quantité de 1000 l/j d'acide sulfurique dans le bain de décapage.

- Une quantité de 300 kg/j de sel de fluxuage

I-3-3 CONSOMMATION EN EAU :

L'entreprise consomme une quantité d'eau très importante, qui est de $110 \text{ m}^3/\text{h}$ cette quantité provient d'un puit qui existe dans l'unité.

I-3-4 REJETS DE L'UNITE :

mise a part les rejets de vapeurs acides, l'unité rejette un débit d'eau usée qui est d'environ $110 \text{ m}^3/\text{h}$, qui après passage dans un bassin de deshuilage est directement déversé dans l'égout communal et ainsi cet effluent atteint le lac de REGHAIA.

ZONE INDUSTRIELLE DE ROUBA-REGHAIA

ECHELLE : 1/20.000 (SOURCE ANAT)

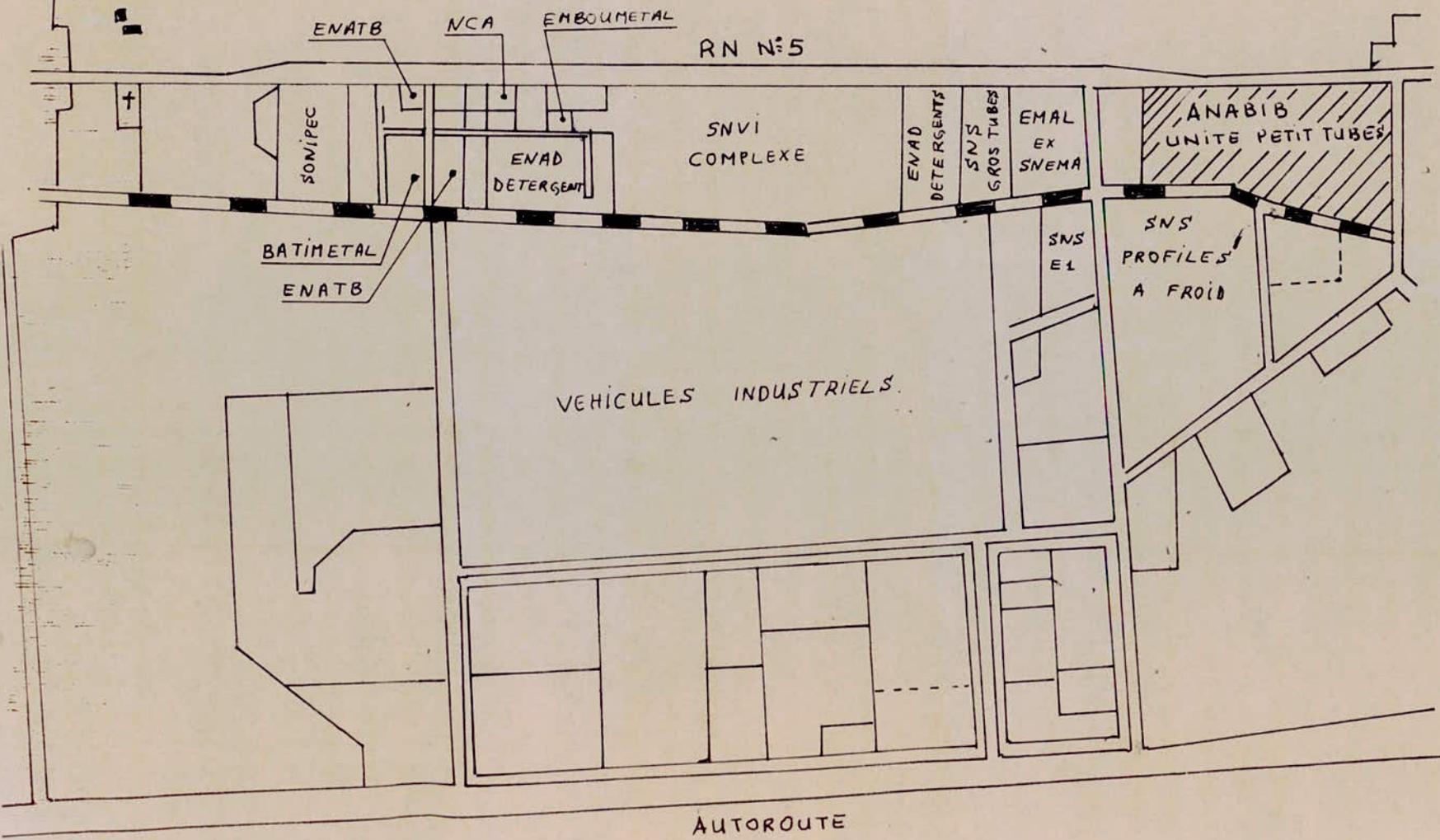


Vers le marrais ↑

ROUBA

REGHAIA

-5-



AUTOROUTE

II PARTIE THEORIQUE

II-1 POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS : [1]

On réunit sous le nom de métaux lourds une série d'éléments qui occupent les cases centrales de la classification périodique et qui ont plus ou moins tous, soit à l'état d'élément, soit à l'état combiné des propriétés toxiques et certains sont indispensables, car ils entrent dans la constitution des enzymes :

Le zinc dans les deshydrogenases, le magnésium dans les peptidases.

Cependant, si le milieu naturel est surchargé en métaux lourds les animaux et les végétaux en absorbent plus qu'il en faut et cet excès devient toxique.

Chez l'homme le seuil de toxicité des métaux lourds est d'autant plus bas que l'élément est moins utile. Ainsi le plomb, le mercure et le chrome sont les plus toxiques.

Plusieurs métaux lourds sont la cause de maladies devenues classiques: maladie d'Hoff's pour l'arsenic, maladie d'Itai-Itai pour le cadmium, maladie de Minamata pour le mercure. D'autres métaux peuvent être des polluants tout aussi importants dont l'action peut difficilement être mise en évidence par suite de leurs propriétés insidieuses. Le Rhin fleuve sans doute le plus pollué d'Europe offre un bon exemple de la quantité de métaux lourds apportés à l'océan.

On estime que ce fleuve a charrié en 1972, 2000 tonnes de cadmium, 3000 tonnes de chrome, 1000 tonnes d'arsenic et 2000 tonnes de plomb.

II-2 ORIGINE DE LA POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS: [2]

Les industries responsables en grandes quantités de ce type de pollution sont les ateliers dites de petites mécaniques (anticorrosifs, antioxydants, sels métalliques ect....), les industries de traitement de surface (cyanures, cations métalliques lourds, chromates, ect....) et également les tanneries. Les principaux ions métalliques présents dans les effluents sont: le cuivre, le plomb, le zinc, l'aluminium, le cadmium, le fer, le chrome et le mercure.

II-2-1 DECAPAGE: [3]

C'est l'enlèvement des couches d'oxydes qui se fait généralement à l'aide d'acide minéraux ou de mélanges de ces acides (avec ou sans adjonction de sels et autres substances).

Dans les opérations de décapage, il est produit essentiellement des eaux résiduaires concentrées, et les eaux de rinçage diluées.

Les premiers sont rejetés de façon intermittente lorsqu'on vide les baigns après épuisement complet, les seconds coulent le plus souvent de manière uniforme.

Le volume et la concentration dépendent entièrement du type d'atelier.

Outre les bains de décapage résiduaires et les eaux de rinçage il faut mentionner aussi les liquides de suintements qui se perdent par suite de la non étanchéité des bacs utilisés pour le décapage pendant tout le temps où ils sont remplis, et qui selon la composition des bains décapants considérés, peuvent entraîner des quantités plus ou moins importantes d'acides et de sels.

II-2-2 GALVANISATION :

Le zinc est principalement utilisé comme revêtement protecteur du fer et de l'acier. [4]

Dans les ateliers galvanotechnique la plus grande propreté est une condition primordiale. Par suite, il est produit dans ces ateliers des volumes considérables d'eaux résiduaires à tous les niveaux de traitement de l'article, à partir du prétraitement et jusqu'à l'ultime rinçage du produit fini. [8]

II-3 EFFETS TOXIQUES DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT:

L'un des problèmes les plus difficiles réside dans la fixation de la concentration maximale de diverses impuretés pouvant être admises dans les eaux résiduaires.

Les concentrations de toxiques exerçant une action néfaste pour certains organismes végétaux ou animaux dans l'émissaire peuvent être déterminées, jusqu'à un certain point, par des essais et par l'expérience pratique - Les différents organismes présentent toutefois une sensibilité extrêmement variable vis à vis des toxiques. [2]

La toxicité de certains ions pour une espèce d'organisme peut être 1000 fois plus élevée pour une autre espèce.

Un bon nombre de toxiques peut être emmagasiné par les organismes. Il peut toutefois en cas d'exposition prolongée, finir par provoquer de graves dégâts. [3]

L'effet toxique de nombreuses substances en solution aqueuse ne dépend pas uniquement de leur concentration, mais bien souvent aussi de toute une série d'autres facteurs, ainsi pour de nombreux complexes et en particulier les cyanures le pH a une très forte influence sur l'action toxique.

Dans une eau douce, les métaux tels que le plomb, le chrome, le cuivre, le nickel, l'argent et le zinc ont une action beaucoup plus toxique que dans une eau dure [2]

Si plusieurs ions toxiques sont présents en même temps, leurs effets toxiques peuvent non seulement s'ajouter, mais ils peuvent aussi se multiplier.

Par exemple, si du zinc et du cadmium sont présents simultanément, les actions toxiques de ces 2 ions s'additionnent.

Si par contre il existe du zinc ou du cadmium à côté du cuivre ou de nickel, il se produit une multiplication de leurs effets toxiques. On parle dans de tels cas de phénomène de synergie. [3]

Pour évaluer les effets toxiques d'une eau résiduaire, il faut tenir compte non seulement de son comportement dans l'émissaire vis à vis des poissons et des animaux dont ceux-ci se nourrissent, mais aussi de leurs comportements vis à vis des bactéries, d'autres organismes inférieurs, des végétaux et enfin des boues de station d'épuration.

Dans les eaux contenant des matières humiques, l'influence de certains métaux lourds comme le cuivre, le plomb, le mercure, le chrome et le cadmium, ressort plus fortement. Par contre les matières humiques sont toutefois sans effet sur d'autres métaux notamment le zinc, le nickel et le cobalt. [2]

Le tableau suivant donne les valeurs des concentrations limites de toxique détruisant la faune piscicole d'un cours d'eau.

TOXIQUES	CONCENTRATION (mg/l)
mercure	0,29
civre	3,3
zinc	8,4
fer	14
cadmium	17
nickel	128
cobalt	125

TABLEAU N°1 : concentration de métaux lourds toxique détruisant la faune piscicole d'un cours d'eau [2].

Dans les paragraphes suivants nous présentons l'action des métaux intéressant notre entreprise qui sont : Le zinc, le fer le chrome

II-3-1 EFFETS TOXIQUES DU ZINC [3]

II-3-1-1 SUR LES POISSONS :

IL suffit de 25 mg/l de sulfate de zinc pour provoquer la mort chez le salmo-gardérée en 133 mn. D'après Borgmann une quantité de 10 mg/l s'est montrée mortelle pour des truites après un temps de contact de 30 minutes.

L'addition de chlorure de calcium a pour conséquence une

diminution de l'effet toxique du zinc sur les poissons, par contre l'addition du sel de cuivre provoque l'addition de l'effet toxique, mais la présence du cadmium à côté du zinc fait multiplier la toxicité.

II-3-1-2 SUR LES VÉGÉTAUX :

Les sels de zinc provoquent chez les végétaux, une détérioration de l'appareil chlorophyllien et par suite, compromettent l'activité d'assimilation.

Une quantité de 2,0 à 3,3 mg/l de zinc influe défavorablement sur la croissance en longueur et 5,0 mg/l de zinc représente la limite de toxicité sans exception.

II-3-1-3 SUR LES ORGANISMES INFÉRIEURS :

Des quantités de 1 mg/l ont une action stimulante sur la nitrification, des teneurs dépassant 10 mg/l provoquent des détériorations graves. Des phénomènes d'intoxication apparaissent pour des quantités supérieures à 20 mg/l. Il se produit un ralentissement des processus biologiques dans l'eau se traduisant par une diminution de la respiration aérobie et une forte perturbation de l'assimilation de l'azote.

II-3-2 EFFETS TOXIQUES DU FER [3]

II-3-2-1 SUR LES POISSONS :

L'action du fer dissous réside essentiellement dans le fait que ce métal se dépose à l'état d'hydroxyde, sur le mucus alcalins des branchies des poissons. Il colmate non seulement

mécaniquement les branchies des poissons, mais aussi les détériore par érosion.

A des valeurs de pH normales de 6,5 à 7,5 une faible quantité de fer dissous de 0,9 mg/l à déjà un effet mortel. Par contre dans des eaux faiblement acides des doses de fer même un peu plus élevées n'ont pas encore d'action nuisible.

II-3-2-2 SUR LES VÉGÉTAUX :

Lorsqu'on irrigue des prairies avec des eaux renfermant du sulfate de fer, on voit disparaître graduellement les diverses espèces de trèfles et les herbes douces, qui sont remplacées par des préles, des herbes acides et des mousses. Le sulfate de fer est relativement peu toxique pour les phanérogames. En solution nutritive contenant 0,1% de sulfate de fer ces plantes restent en vie plus d'une semaine.

II-3-2-3 SUR LES ORGANISMES INFÉRIEURS :

Le sulfate de fer est relativement peu toxique. Après 24 heures de séjour dans des solutions de sulfate de fer de 1g/l, la moitié des cellules de spirogyres étaient détruites de façon incontestable, la solution à 100 mg/l avait une action 20 fois plus faible. Au bout de 6 jours, cependant, les algues même dans cette solution, avaient péri pour plus de la moitié par contraction du tube plasmatique et avaient pris une coloration bleu-noire.

En solution de chlorure de fer à 100 mg/l des spirogyres n'étaient pas tuées en 12 heures, mais les filaments présentaient toutefois une tendance à se désagréger en fragments isolés.

Au bout de 6 jours, un très grand nombre de cellules étaient mortes.

Pour les levures, la concentration mortelle du sulfate de fer se situe entre 0,2 et 0,5%. Ce sel fait donc partie du groupe des toxiques puissants vis à vis des levures.

II-3-3 EFFETS TOXIQUES DU CHROME [3]

II-3-3-1 SUR LES POISSONS :

Après un temps de contact de 6 heures dans l'eau distillée à 21°C 130 à 160 mg/l de sulfate de chrome ont une action toxique sur le vairon, 1,3 à 2,0 mg/l de chrome est la valeur limite dans des eaux très douces pour une durée de contact d'une semaine.

II-3-3-2 SUR LES VÉGÉTAUX :

L'action toxique des sels chromiques sur les végétaux se manifeste par un dépérissement général de toutes les parties végétales, et par une destruction graduelle de l'appareil chlorophyllien.

Les composés de chrome trivalent sont toutefois infiniment moins toxiques que les sels de l'acide chromique.

Dans des essais de culture avec des doses allant de

10^{-10} à 100 mg de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ d'avoine et de seigle n'ont été affectés qu'à partir de 100 mg de chrome, les autres doses de chrome ont eu le plus souvent une action favorable sur le rendement.

II-3-3-3 SUR LES ORGANISMES INFÉRIEURS:

Des doses quotidiennes de 10 mg/l de chrome et plus ont pour conséquence un ralentissement de l'activité de fermentation. Si l'on applique de manière intermittente de fortes doses (50 à 200 mg/l) de sels chromiques, la fermentation est fortement ralentie, ou même complètement interrompue, de façon temporaire.

Le chrome sous forme de précipité perd son action toxique. Les boues d'eaux résiduaires peuvent être enrichies en chrome trivalent jusqu'à concurrence de 3% de leurs poids sec, sans que la dégradation bactérienne des matières organiques en souffre.

Les bactéries du genre *E. coli* ne sont pas détériorées par les sels chromiques en concentration de 100 mg/l.

Pour les algues du genre *Scenedesmus*, le seuil de toxicité est de 4 mg/l et pour les petits crustacés du genre *Daphnia* de 42 mg/l.

Il est à savoir que le chrome hexavalent est beaucoup plus toxique que le chrome trivalent.

II-4 EFFETS TOXIQUES DES EAUX ACIDES [2] :

Une légère teneur des eaux en acides compromet déjà tous les processus biologiques qui s'accomplissent. A pH égal à 6 l'épuration biologique des eaux marque une très forte regression, à un pH égal à 5,5 elle disparaît totalement. En outre, au bout d'une assez longue période de contact, une teneur de l'eau en acide provoque des détériorations dans les ouvrages maçonnés et les constructions en métaux ferreux. Les canalisations en béton des réseaux d'égouts sont dissoutes graduellement par les acides.

II-5 DETOXICATION DES EAUX RESIDUAIRES DE LA

GALVANOTECHNIQUE :

En generale les eaux residuaires des industries galvanotechniques sont des eaux acides, chargées en éléments toxiques qui sont souvent des métaux lourds.

Pour detoxiquer ces eaux residuaires on procede toujours à une neutralisation qui simultanément fera precipiter les métaux présent sous forme d'hydroxydes facilement decantables.

II-5-1 NEUTRALISATION :

Par suite de la forte toxicité exercée par les eaux acides sur tous les organismes vivants, il est généralement prescrit de neutraliser les eaux résiduaires à un pH d'environ 7,5 à 8,5 avant de les rejeter dans les émissaires.

La neutralisation des eaux résiduaires acide constitue une reaction tres importante de detoxication. Elle est largement employée dans le traitement des eaux résiduaires des industries galvanotechniques.

Le problème consistant à amener, par addition de base, une solution donnée a un pH déterminé, peut, on le conçoit être considéré comme simple. Tel est d'ailleurs le cas, lorsqu'il s'agit uniquement d'une neutralisation reciproque d'acides et bases purs. S'il y a par contre présence de solution contenant des métaux

Lourds, il faut tenir compte de toute une série de circonstances, car sans cela on peut commettre des erreurs de grandes importances.

La neutralisation des eaux résiduaires répond à deux but : d'une part elle doit amener les eaux résiduaires à un pH ne présentant aucun danger pour les processus biologiques, et d'autre part la neutralisation doit convertir les métaux lourds toxiques dissout en hydroxydes très peu soluble ce qui permet de les éliminer des eaux résiduaires.

Les eaux résiduaires acides sont souvent neutralisées suivant leur pH, par adjonction d'alcalis (soude caustique, lait de chaux, carbonate de soude.) [2]

Dans cette opération les métaux lourds contenus dans les eaux résiduaires sont en même temps précipités dans une large mesure sous forme d'hydroxydes [3]

La zone de pH à obtenir pour la neutralisation dépend essentiellement des métaux présent dans l'eau résiduaires [2].

II - 5 - 2 PRECIPITATION

Les méthodes d'épuration chimique sont des applications de la loi de Berthollet basée sur le principe suivant:

Ajouter à l'eau un réactif soluble qui par permutation ou combinaison avec les ions indésirables contenues dans l'eau brute aboutisse à précipiter, jusqu'à sa limite de solubilité, le produit de cette combinaison. [5]

La précipitation chimique est basée sur la neutralisation des charges des particules colloïdales de l'eau résiduaire.

La réunion des particules en agrégats plus gros est normalement empêchée par des charges électriques de même signe. Si par contre on ajoute des ions ou des colloïdes de charge opposée, il se produit une neutralisation des charges, et le « point isoelectrique » est atteint. On assiste alors à une floculation réciproque qui réalise la clarification complète de l'eau résiduaire [3]

Les métaux lourds cadmium, cuivre, nickel, zinc, fer, que l'on retrouve en particulier dans les effluents des ateliers de traitements de surfaces, ont la propriété de précipiter à l'état d'hydroxydes ou hydrocarbonates dans une zone de pH caractéristique de chacun d'eux

Cette zone de précipitation pour les divers métaux est très variable et s'écarte surtout très notablement du point de neutralisation. [2]

Le tableau suivant donne un aperçu des domaines de pH où on observe la précipitation de divers ions métalliques, ce tableau met aussi en évidence le caractère amphotère de certains hydroxydes et donne donc le pH à ne pas dépasser pour éviter une redissolution.

Ion Métallique	VALEUR de pH			REACTIF de PRECIPITATION	Valeur prise comme base pour La précipitation quantitative (1)
	debut de précipitation	précipitation quantitative	Redissolution		
Fe ³⁺	2,8	3,5	—	N, K, S	2 mg/l
Sn ⁺⁺	3,9	colloïdale	10,6	N	—
Al ³⁺	4,3	4,8	8,5	N, K, S	2 mg/l
Cr ³⁺	5,5	6,3 - 6,5	9,2	N S	2 mg/l
	5,5	6,3 - 6,5	—	K	—
Be ⁺⁺	5,8	non mesurée	—	N, S	1 mg/l
Cu ⁺⁺	5,8	7,5	—	N K	3 mg/l
	5,8	8,5	—	S	
Zn ⁺⁺	7,6	8,3	> 11	N	—
	7,6	8,3	—	K	
	7,4	7,9	> 11	S	
Fe ⁺⁺	7,5	environ 9	—	N	—
Ni ⁺⁺	7,8	9,3	—	N, K, S	3 mg/l
Pb ⁺⁺	7,0	9,5	—	N K	1 mg/l
	5,5	6,5	9 colloïdale	S	
Cd ⁺⁺	9,1	9,5 - 9,8	—	N K	3 mg/l
	7,0	7,2	—	S	
Ag ⁺	9,5	non mesuré	—	N	—
	9,25	colloïdale	—	S	

TABLEAU N° 2 : Zone de pH de précipitation de différents métaux (d'après L- Hartinger)

N: soude caustique , K: chaux , S: carbonate de soude

(1): encore en solution.

Le processus de précipitation des métaux lourds est une hydrolyse qui demande un certain temps. En règle générale, on se base sur une durée de réaction d'une heure. Ici toutefois, la nature des métaux lourds à précipiter et surtout la co-existence de différents métaux jouent un très grand rôle [3]

Si les eaux résiduaires contiennent des matières qui gênent la floculation et exigent ainsi une grande consommation d'agent floculants, il est recommandé pour aider l'opération d'ajouter à l'eau des flocons à surface active fraîchement produits dans l'installation. [2]

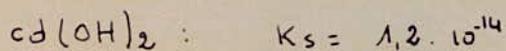
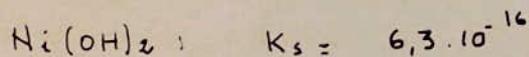
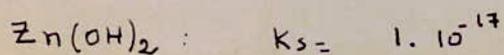
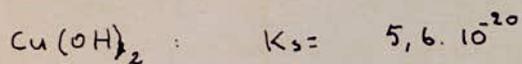
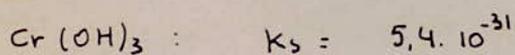
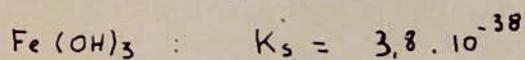
La floculation est fortement influencée par d'éventuelle fluctuation de la concentration des matières polluantes. Il est pratiquement impossible de s'adapter par le dosage à ces coups. En revanche, on peut remédier aux fluctuations de débit en proportionnant convenablement le dosage de l'agent de précipitation, il est nécessaire à la bonne marche d'un traitement chimique que les eaux brutes soient suffisamment régularisées en débit et en composition. Le cas le plus simple est d'opérer une neutralisation statique, c'est à dire en discontinue. L'idée de compenser les fluctuations en ajoutant invariablement le dosage de produits chimiques qui assure une floculation efficace même aux plus grandes concentrations

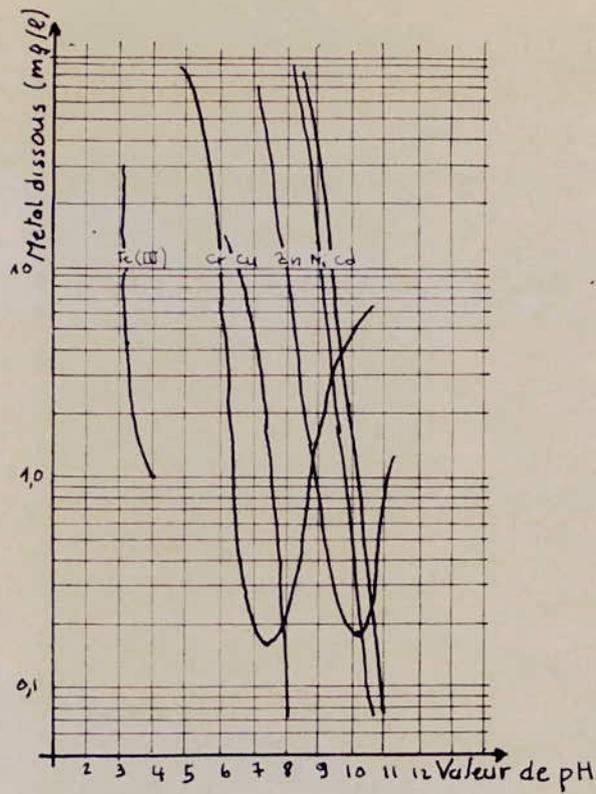
en matière polluantes serait assez coûteuse en exploitation. L'habitude est donc, pour obtenir cette compensation, de prévoir un bassin mélangeur ou bassin tampon ou de retenir dans le circuit une grande quantité de floc par recyclage. Ce floc absorbe déjà une partie des matières polluantes apportées par l'eau brute et sert en même temps àensemencer cette dernière. [3]

II - 5 - 2 - 1 INFLUENCE DU PH SUR LA PRECIPITATION

La précipitation des hydroxydes métalliques peu soluble dépend de l'ion précipitant OH^- , dont la concentration est d'autant plus grande que le pH de la solution est plus élevée. Mais c'est de la concentration des ions OH^- qu'il dépend, que le précipité d'hydroxyde se forme ou non et que sa précipitation soit complète ou non. Il est clair que plus l'hydroxyde est soluble plus la concentration des ions OH^- nécessaire pour dépasser son produit de solubilité est grande, et plus le pH du début de précipitation est élevé [6]

Ceci est illustré par le graphe N°1 et les produits de solubilités suivants:





GRAPHE N°1 : ALLURE DE LA PRECIPITATION DES PRINCIPAUX METAUX
POUR LE CAS DE PRECIPITATION ISOLEE
(D'apres H schlegel).

II-5-2-2 INFLUENCE DE LA FORMATION DES COMPLEXES SUR LA PRECIPITATION :

On a montré ci-dessus que l'influence de la valeur du pH sur la précipitation des électrolytes difficilement solubles est basée sur la diminution de concentration en ion précipitant par suite de la fixation de cet ion par les ions H^+ . Si cette diminution est tellement importante que la valeur du produit de solubilité du composé à précipiter n'est plus atteinte il ne se produit aucune réaction [6]

Il est à noter que non seulement la valeur de la concentration en ion précipitant joue un rôle important dans le produit de solubilité, mais aussi la concentration en ion précipité. Si on diminue la concentration en ion précipité dans la solution, en le fixant par un ion complexe quelconque peu dissocié, on peut évidemment rendre la précipitation incomplète ou même l'empêcher totalement. [2]

II-5-2-3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PRECIPITATION :

L'effet de la précipitation plus ou moins complète est déterminé en premier lieu par la valeur du produit de solubilité du précipité. Mais la valeur de ce produit n'est constante qu'à température constante.

Si la température varie, la valeur du produit de solubilité du précipité se modifie également, la variation de

solubilité en fonction de la température est due à l'effet thermique de la dissolution.

Pour la majorité des sels la dissolution est une réaction endothermique. La solubilité de ces sels conformément au principe de Lechatelier, doit augmenter avec l'accroissement de la température.

Au contraire dans le cas où la dissolution est exothermique, la solubilité diminue avec l'accroissement de la température. [6].

III - PARTIE EXPERIMENTALE

III-1 PRELEVEMENTS :

Pour la détermination des paramètres de pollution et afin d'avoir des prélèvements représentatifs nous avons jugé utile d'effectuer un échantillonnage intégré c'est à dire pour chaque point de prélèvement, on a mélangé les échantillons périodiques (tous les 2 heures) pour former un échantillon moyen.

Des prélèvements séparés ont été effectués aux points suivants (voir schéma ci-après) :

- Au niveau du bain de decapage A.
- Au niveau du bain de fluxage B.
- Au niveau du collecteur principal C.

Par la suite les prélèvements ont été effectués uniquement au niveau du collecteur principal, vu qu'à ce niveau le traitement est envisagé

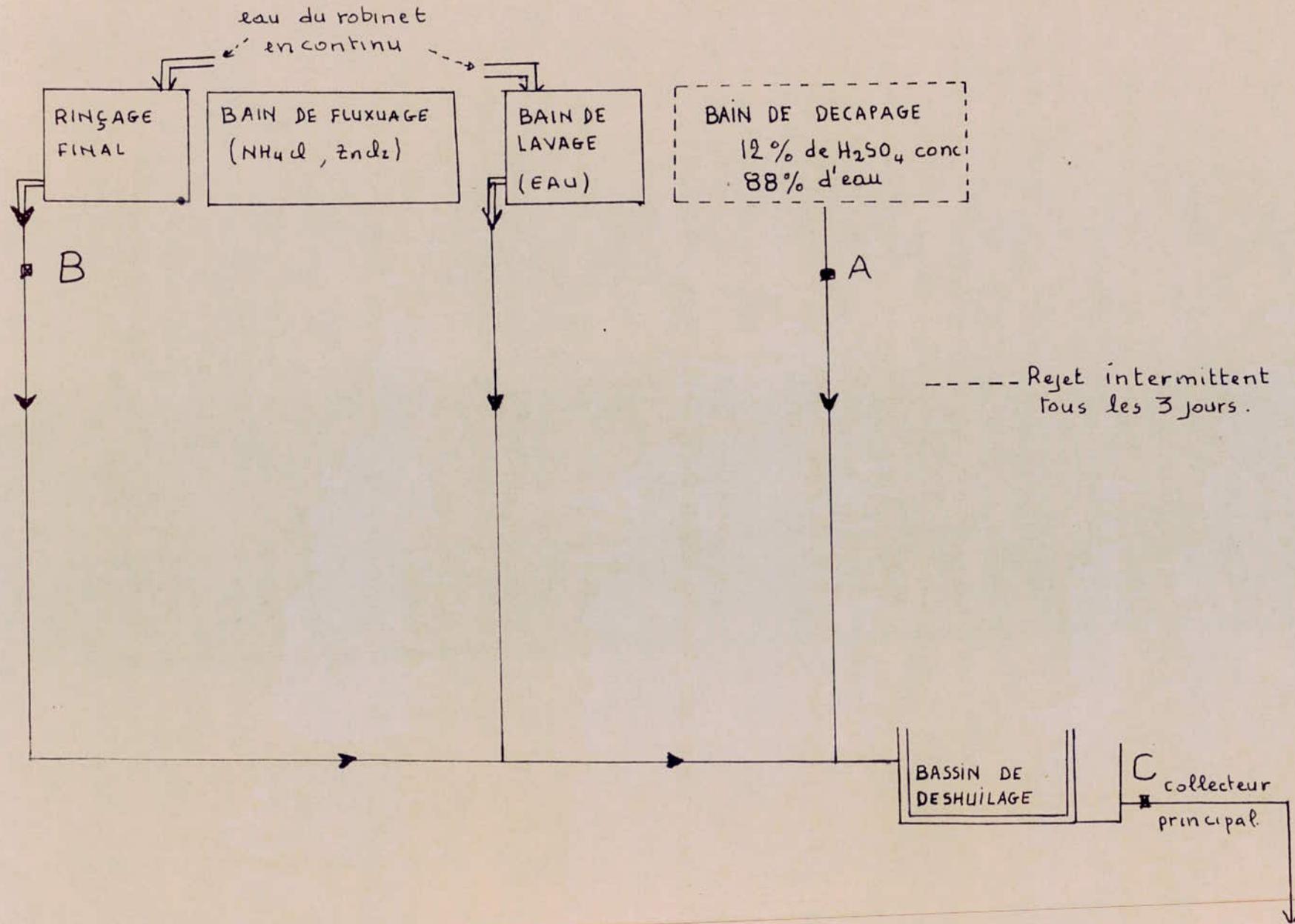
On a procédé à un prélèvement manuel, les solutions recueillies ont été transférées dans des fûts en PVC de capacité 2,5 litres après un ringage répété.

Les échantillons ont été conservés dans une glacière à 4°C durant le transport

L'analyse des paramètres tel que pH, conductivité, matières en suspension, ont été effectués immédiatement des l'arrivée au laboratoire. Pour l'analyse d'autres paramètres les échantillon furent conservés dans un réfrigérateur.

SCHEMA GENERALE DE L'ANABIB

(Points de prélèvement A, B, C)



III-2 CRITERES ANALYTIQUES :

Pour l'évaluation de la pollution des rejets de l'ANABIB et leur traitement nous avons opté pour l'analyse des paramètres suivants :

- Le pH
- La température
- La conductivité
- Les matières en suspension
- La demande biochimique en oxygène
- La demande chimique en oxygène
- LES Métaux lourds.

III-2-1 Le pH : [7]

Le pH est un facteur important car il détermine la limite d'une autoépuration biologique et définit le caractère agressif ou incrustant d'une eau. Un pH inférieur à 7 peut conduire à la corrosion du béton ou des métaux de canalisations avec entraînement de plomb par exemple.

Un pH plus élevé peut conduire à des dépôts incrustants dans les réseaux d'évacuations.

Pour les eaux résiduaires la mesure du pH doit s'effectuer sur place, par la méthode électrométrique.

Les mesures du pH ont été faites au laboratoire à l'aide d'un pH-mètre

III-2-2 LA TEMPERATURE [7]

c'est une caractéristique physique importante qui a une influence sur l'activité biologique, sur les réactions chimiques dans les différents traitements des eaux (cristallisation et solubilité de sels métalliques)

Les variations importantes de température affectent tous les processus biologiques où la température optimale pour l'activité se situe entre 25 et 30 °C

III-2-3 LA CONDUCTIVITE : [7]

La conductivité électrique de l'eau est la conductance d'eau comprise entre 2 électrodes métalliques de 1 cm² de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm.

La conductivité nous renseigne sur la minéralisation ou salinité globale de l'eau, et nous donne de nombreux renseignements sur l'eau à étudier. En effet, la valeur de la conductivité est influencée par la force de l'électrolyte, la nature des ions libérés et leur concentration dans la solution.

Les mesures de la conductivité ont été faites au laboratoire à l'aide d'un conductimètre : marque Tacussel type CD 810

III-2-4 LES MATIERES EN SUSPENSION: [7]

Des valeurs élevées en matières en suspension peuvent empêcher la pénétration de la lumière; diminuer l'oxygène dissous et limiter ainsi le développement de la vie aquatique.

L'asphyxie des poissons par colmatage des branchies, est souvent la conséquence d'une teneur élevée en MES.

Les matières en suspension interviennent dans la composition de l'eau par leurs effets d'échanges d'ions ou d'adsorption aussi bien sur les éléments chimiques à l'état de trace que sur les microorganismes.

Pour la détermination du taux des matières en suspension la méthode utilisée est la filtration (cf annexe n°1)

III-2-5 LA DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE

Elle représente la quantité d'oxygène consommée par l'eau usée pendant une certaine durée. Elle correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour décomposer par oxydation et avec l'intervention des bactéries, les matières organiques de l'eau usée. [8]

Cette quantité d'oxygène est exprimée en mg/l et consommée dans les conditions de l'essai (incubation à 20°C et à l'obscurité) pendant un temps donné. [5]

Pour la détermination de la demande biochimique en oxygène on utilise une méthode instrumentale (cf annexe n°2)

III-2-6 LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE [5]

La demande chimique en oxygène représente l'enveloppe de tout ce qui est susceptible de demander de l'oxygène, en particulier les sels minéraux oxydables (sulfures, hydroxydes, sels de métaux de valence inférieure) et la majeure partie des

composés organiques biodégradables ou non.

La détermination de la valeur de la demande chimique en oxygène est faite par la méthode au bichromate de potassium :

L'échantillon est porté à reflux en milieu sulfurique concentré en présence d'une quantité et en excès de bichromate de potassium. Une fois la réaction terminée, nous dosons le bichromate de potassium résiduel par addition de sulfate ferreux d'ammonium, de normalité connue en présence de ferroïne comme indicateur (cf annexe n° 3)

III-2-7 LES METAUX LOURDS [9]

Certains métaux lourds ont des effets bénéfiques, du moins à faible concentration (cas des oligo-éléments). Cependant à concentrations plus élevées, ils peuvent devenir toxiques. Parmi les métaux les plus toxiques et les plus dangereux je peux citer l'argent, le sélénium, le mercure, le plomb, le chrome. Il importe de doser ces éléments avec précision dans les eaux naturelles ou usées, ainsi que dans l'eau potable afin de s'assurer que les normes sont respectées.

Une analyse qualitative des métaux lourds doit être toujours effectuée avant d'entamer l'analyse quantitative

III-2-7-1 ANALYSE QUALITATIVE :

L'analyse qualitative des métaux lourds dans la solution à étudier est une opération qui nous permettra d'éviter les dosages inutiles, pour cela nous avons analysé qualitativement tous les éléments qui peuvent être présents dans notre eau résiduaire.

Les analyses qualitatives ont été faites par des méthodes classiques (cf annexe n° 4)

Ces analyses nous révèlent la présence du chrome, du zinc et du fer.

III-2-7-2 ANALYSE QUANTITATIVE :

Pour la plupart des métaux lourds, il existe des méthodes de dosages colorimétriques et instrumentales. Ces dernières sont souvent préférables, car elles sont rapides et nécessitent moins de séparation préliminaire. Elles exigent un appareillage plus sophistiqué.

Parmi ces méthodes, les plus utilisées et les plus précises dans le cas des métaux lourds sont la polarographie et la photométrie de flamme.

Dans notre étude, la détermination des teneurs en métaux lourds (chrome, fer, zinc) a été faite par la méthode de spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma ICP (cf annexe n° 5).

Au niveau du bain de décapage la teneur en fer étant très élevée, nous avons préféré l'analyse volumétrique par manganométrie. (cf annexe n° 6)

III-3 RESULTATS DES ANALYSES

Les resultats obtenus sont recapitulés dans les tableaux 1, 2 et 3 les valeurs y figurant donnent les moyennes à partir de 3 mesures. On note que la détermination des paramètres DBO et DCO n'ont été faites qu'une seule fois pendant toutes nos analyses, sur le prelevement du : 25/04/1986.

TABLEAU N° 1 PRELEVEMENT DU : 03/04/1986

	pH	TEMPERATURE °C	conductivité (ms/cm)	MES (mg/l)	teneur en fer [mg/l]	teneur en ZINC [mg/l]	teneur en CHROME [mg/l]
BAIN DE DECAPAGE	0	—	433,8	—	$36,3 \cdot 10^3$	413	913
BAIN DE FLUXUAGE	7,9	—	1,616	—	1,70	14	1,68
COLLECTEUR PRINCIPAL	4,8	26	2,130	89	159	18	5,31

TABLEAU N° 2 PRELEVEMENT DU : 08/04/1986

	pH	TEMPERATURE °C	CONDUCTIVITÉ (ms/cm)	MES (mg/l)	teneur en fer [mg/l]	teneur en ZINC [mg/l]	teneur en chrome [mg/l]
BAIN DE DECAPAGE	0	—	422,7	—	$36,3 \cdot 10^3$	363	810
BAIN DE FLUXUAGE	7,8	—	1,5	—	0,8	13,2	1,57
COLLECTEUR PRINCIPAL	4,5	24	2,200	96	167	19,5	6,52

TABLEAU N° 3

RESULTATS DES ANALYSES FAITES UNIQUEMENT SUR DES ECHANTILLONS
PRELEVES A U NIVEAU DU COLLECTEUR PRINCIPAL

	TEMPERATURE °C	pH	CONDUCTIVITE (ms/cm)	MES [mg/l]	TENEUR en Fer [mg/l]	TENEUR en ZINC [mg/l]	TENEUR en CHROME [mg/l]
03/04/86	25	4,8	2,514	89	159	18	5,31
08/04/86	25	4,5	2,200	96	167	13,5	6,52
13/04/86	24	5,8	1,492	102	38,8	13,31	4,88
15/04/86	26	6,2	1,607	105	26,5	11,40	3,78
21/04/86	24	5,7	1,492	98	68	13,71	4,60
25/04/86	25	5,9	2,673	91	69,7	12,57	4,44

Les valeurs de la DBO et la DCO obtenues sont:

DBO = 291,2 mg/l d'oxygène.

DCO = 90 mg/l d'oxygène.

III-4 INTERPRETATIONS DES RESULTATS :

- LA TEMPERATURE :

La température se situe entre 24 et 26 °C, celle-ci ne présente aucun effet sur les réactions chimiques dans les différents traitements des eaux, et favorise l'auto-épuración dans les cours d'eau.

- LE PH :

pendant que le pH de l'eau de rinçage final du point de vue rejet est acceptable, le pH des eaux provenant du bain de décapage est si fortement acide que le mélange de ces 2 eaux donne une eau de pH toujours acide qui nécessitent une neutralisation avant le rejet.

- LES MES :

Les MES présentes dans notre eau résiduaire se composent essentiellement des hydroxydes métalliques, les faibles valeurs des MES déterminées au niveau du collecteur principal sont dues au fait que ces hydroxydes métalliques se déposent facilement sur les parois de la conduite qui véhicule l'eau résiduaire vers le collecteur principal.

- LA CONDUCTIVITE :

La conductivité de notre ^{eau} résiduaire est élevée (1492 à 2673 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ce qui prouve que cette eau possède une minéralisation élevée par rapport à une eau non usée dont la conductivité est de l'ordre de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 20 °C.

- LA DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGÈNE ET LA DEMANDE
CHIMIQUE EN OXYGÈNE

La demande biochimique en oxygène qu'on a obtenue n'est en fait qu'une consommation physico-chimique de l'oxygène atmosphérique utilisé par les composés du fer (II) entre autres.

De même pour la demande chimique en oxygène avec une seule différence qui réside dans la grande puissance de l'oxydant utilisé (bichromate de potassium en milieu acide, Température). La vraie demande biochimique en oxygène est exclue dans ce cas, dues à la concentration élevée des métaux lourds d'une part et d'autre part par l'absence totale de la matière biodégradable.

Il faut noter que dans de les conditions naturelles si les eaux résiduaires contenant du Fer (II) sont rejetés sans épuration, ils pourraient présenter un danger pour les milieux récepteurs en diminuant l'oxygène dissout de celui-ci.

- METAUX LOURDS :

Comme attendu, dans le bain de fluxage le fer n'existe qu'à l'état de traces, par contre la valeur du zinc est assez élevée bien que le ringage à ce niveau se fait continuellement (ce qui donne des solutions constamment diluées).

Au niveau du collecteur principal on trouve des teneurs élevées en fer, zinc et en chrome, dont seul le zinc provient aussi bien

du bain de fluxage, que du bain de décapage, le fer et le chrome essentiellement du bain de décapage.

On note la faible proportion du chrome par rapport au fer, dû vraisemblablement à la composition de l'alliage utilisé, ces rapports chrome-fer se retrouvent approximativement au niveau du collecteur principal.

Les concentrations relativement faible au niveau du collecteur principal, sont dues principalement, d'une part à la dilution provenant du ringage final et d'autre part à une précipitation partielle d'hydroxyde de fer, en effet le fer (II) s'oxyde facilement en fer (III) qui en milieu acide précipite partiellement avant son arrivé au collecteur principal, chose qui a été constatée lors de nos prélèvements.

Il est important de mentionner que les concentrations en chrome et en fer sont soumises à des fortes fluctuations parce que le bain de décapage est vidé tous les 2 à 3 jours donc il est certain que pendant les heures de vidange des solutions d'acide sulfurique épuisées du bain de décapage, les teneurs en fer, en chrome et même en zinc sont beaucoup plus élevées que celles que nous avons mesurées.

III-5 TRAITEMENT

Amener le pH à la neutralité et éliminer les métaux lourds de l'eau résiduaire de notre unité est notre objectif

Le traitement de ces eaux résiduaires consiste à une neutralisation qui provoque toujours la précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes.

La neutralisation des eaux résiduaires acides et contenant des métaux lourds se fait au moyen d'alcalis que l'on peut mettre en œuvre sous les formes les plus diverses ; lors de notre traitement les alcalis utilisés sont les suivants :

- LA SOUDE CAUSTIQUE : NaOH

La soude caustique peut être utilisée sous forme solide (blocs, paillettes) ou liquide (lessives de différentes concentrations). Elle doit être manipulée avec précaution et sa mise en solution s'accompagne d'un dégagement important de chaleur :

1,066 kJ/kg de NaOH pour une concentration finale de 5%.

Son utilisation pour la neutralisation des eaux résiduaires acide et chargées en métaux lourds est préférée malgré son prix élevé, étant donné leur meilleure solubilité et leur faible production de boue.

Dans nos essais de traitement, on a utilisé NaOH à 30%.

- LA CHAUX VIVE : CaO

La chaux vive est utilisée dans le traitement des eaux sous forme de poudre ou en solution (lait de chaux)

La solubilité de la chaux vive diminue quand la température augmente.

Dans le cas des eaux résiduaires chargées d'acide sulfurique et de métaux lourds l'utilisation de la chaux sous ses diverses formes provoque la formation de grosses quantités de boue, ce phénomène n'apparaît pas dans le cas des eaux résiduaires diluées par contre il est fréquent dans le cas des eaux résiduaires concentrées ou semi-concentrées. L'emploi de la chaux sous forme de morceaux est déconseillé car ces derniers se recouvrent d'un dépôt imperméable du sel de calcium correspondant et ainsi la réaction ne peut pas se poursuivre. Dans nos essais de traitement on a utilisé une solution de lait de chaux à 2%.

- CARBONATE DE SODIUM : Na_2CO_3 .

C'est une poudre anhydre soluble dans l'eau, sa solubilité est assez faible : 100 g/l environ à 20°C, il est facilement décomposable par la plupart des acides.

Son utilisation dans la neutralisation des eaux résiduaires chargées d'acides sulfuriques et de métaux lourds, présente les mêmes avantages et inconvénients que pour la soude caustique.

Lors de nos essais de traitement on a utilisé le carbonate de sodium sous forme de solution à une concentration de 2%.

III-5-1 EXECUTION DU TRAITEMENT

Les essais de traitement par la neutralisation ont été effectués au laboratoire de l'école sur des prises d'essais de 1 litre

- MATERIELS UTILISES :

- pH-metre
- burette de 25 ml
- 1 becher de 1 litre
- 1 agitateur magnetique.

- METHODOLOGIE :

A une prise d'essai de 1 litre d'eau résiduaire, on ajoute des petites quantités de l'alcalis utilisé, tout en maintenant une agitation modérée qui permettra le brassage continu.

On ajoute par petites quantités d'alcalis jusqu'à la formation du précipité, tout en respectant les valeurs de pH de précipitation des différents métaux présents dans notre eau résiduaire (fer, zinc, chrome) sans perdre de vue les normes de rejet du pH des eaux dans l'émissaire.

Le traitement a été effectué sur un échantillon moyen dont les caractéristiques sont les suivantes :

- pH = 4,6
- Temperature : 26 °C
- conductivité : 2,214 ms/cm
- MES : 96 mg/l
- teneur en fer : 163 mg/l

teneur en zinc : 15 mg/l .

teneur en chrome : 6,31 mg/l .

III-5-2 RESULTATS DES ANALYSES APRES TRAITEMENT

- TRAITEMENT EFFECTUE PAR NaOH à 30% :

Le volume de soude utilisée pour traiter un 1 litre d'eau résiduaire est de : 0,3 ml

Après une décantation des boues formées et qui a duré 2 heures les mesures physico-chimiques de l'eau traitée ont donné les résultats suivants :

- pH : 9
- conductivité : 1,280 ms/cm
- MES : 18 mg/l .
- teneur en fer : en trace
- teneur en zinc : en trace
- teneur en chrome : 3,61 mg/l

- TRAITEMENT PAR LA CHAUX VIVE à 2% .

Le volume de la solution du lait de chaux utilisée pour traiter 1 litre d'eau résiduaire est de : 3 ml

Après une décantation des boues formées qui a duré 2 heures les mesures physico-chimiques de l'eau traitée ont donné les résultats suivants :

- pH : 8,8
- conductivité : 1,312 ms/cm
- MES : 15 mg/l .

- teneur en fer : des traces
- teneur en zinc : des traces
- teneur en chrome : 1,38 mg/l

Il est important de noter que dans ce cas la quantité de boues formées est importante, ceci est dû à la formation supplémentaire de sulfate de calcium.

- TRAITEMENT PAR LE CARBONATE DE SODIUM à 2%.

Le volume de la solution de carbonate de sodium utilisé pour traiter 1 litre d'eau résiduaire est de 9ml

Après une decantation des boues formées qui a duré 2 heures les mesures physico-chimiques de l'eau traitée ont donné les résultats suivants :

- pH : 8,5
- conductivité : 1,422 ms/cm
- MES : 20 mg/l
- teneur en fer : des traces
- teneur en zinc : des traces
- teneur en chrome : 4,33 mg/l

III-5-3 EFFICACITE DU TRAITEMENT :

Dans notre cas, seule l'élimination de la teneur en métaux lourds prouvera l'efficacité de notre traitement, celle-ci est calculée par l'expression suivante :

$$\text{Eff} (\%) : \frac{X_e - X_s}{X_e} \times 100 \quad \text{ou} :$$

X_e : teneur en métaux lourds avant le traitement.

X_s teneur en métaux lourds après le traitement.

TABLEAU N°4 .

Le tableau suivant donne les valeurs de l'efficacité de notre traitement par chacun des alcalis utilisés

	pH	élimination de la teneur en fer (%)	élimination de la teneur en zinc (%)	élimination de la teneur en chrome (%)
eau traitée par NaOH à 30%	9	100	100	42,8
eau traitée par CaO à 2%	8,8	100	100	78,2
eau traitée par Na ₂ CO ₃	8,5	100	100	31,4

Les résultats des analyses qu'on a fait après le traitement nous montrent que l'élimination de la teneur en fer et la teneur en zinc est pratiquement totale quelque soit le reactif neutralisant utilisé . Par contre une quantité résiduelle du chrome toujours présente , et ceci est principalement du au fait que l'hydroxyde de chrome est un corps amphotère qui peut se redissoudre dans un excès d'alcali , de plus il est à noter qu'avec le carbonate de sodium le chrome forme des complexes assez solubles , et enfin il est aussi possible que ceci est du à la présence de Cr(VI) qui n'a pas été réduit avant la précipitation .

Les eaux traitées possèdent toujours une salinité importante , mais composées d'ions pratiquement inoffensif même à haute concentration elles peuvent donc être rejetées directement dans l'émissaire .

IV CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS :

A la lumière des résultats obtenus sur l'analyse des eaux résiduaires de l'ANABIB, unité petit tube, il ressort clairement que cette dernière contribue considérablement à la pollution du lac de REGHAIA ceci par son important débit d'eau résiduaire chargée d'acide sulfurique et de métaux lourds en l'occurrence le fer, le chrome et le zinc.

Afin de préserver et de protéger cet écosystème récepteur, un traitement des eaux résiduaires rejetées par cette unité est impératif.

Le traitement par neutralisation-précipitation a donné à l'exception du chrome, une très bonne efficacité quand le traitement est exécuté par la chaux ou la soude.

Il est nécessaire d'installer un bac d'homogénéisation et un bac de mélange où la précipitation peut être effectuée au cas le plus simple par méthode statique. Les quantités de réactifs nécessaires à la précipitation peuvent être calculés à partir de la concentration en métaux lourds, il est toutefois nécessaire pour avoir une précipitation totale (moins de 10^{-5} mole/litre c'est à dire 1 mg/l) d'ajouter un excès en réactif s'élevant à 10%.

La decantation des boues formées au niveau du laboratoire a duré 2 heures, mais il faut compter une durée plus longue à l'échelle pratique (industrielle) (4 à 5 heures) pour cela

on doit concevoir la construction de plusieurs bassins de decantation qui seront alternativement remplis, epurés et vidangés.

Il est necessaire d'accorder une grande importance aux boues formées, signalons d'abord que dans notre cas en presence du fer (III) la decantation est relativement rapide car cet hydroxyde metallique precipite simultanement d'autres hydroxydes par adsorption, les boues ainsi formées sont volumineuses et contiennent environ 98% d'eau, une concentration élevée en metaux lourds, leur stockage pose toujours un problème aussi bien du point de vue occupation de l'espace dans l'unité que du point de vue pollution qui peut être causé par une éventuelle redissolution. Pour éviter tout risque de toxicité ces boues doivent subir dans tous les cas, un épaissement, une déshydratation et un séchage rentrent en ligne de compte avant que ces boues soient valorisées sous forme d'oxydes de fer qui peuvent être avantageuses vu son domaine d'utilisation large tel que la fabrication de la peinture (le rouge venetien)

La detoxication étant totale il serait même très utile d'envisager un éventuel recyclage des eaux traitées. La possibilité de les reintroduire dans le systeme de transformation

galvanotechnique est tout indiqué si les caractéristiques de cette eau correspondent à la qualité de l'eau d'appoint exigée par la galvanotéchnique. Bien que des études plus spécifiques doivent être faites sur ce point il nous est d'ores et déjà possible de recommander la réutilisation de ces eaux pour les bains de décapage et les bains de lavage, vu la basicité de l'eau il y aura consommation supplémentaire en acide qui sera largement compensée par l'économie de l'eau.

Etant donné les grandes quantités de fer présentes dans les bains de décapage, il serait très intéressant de se pencher d'une manière sérieuse sur le problème de récupération du fer à l'état solide en tant que sulfate de fer et de l'acide sulfurique.

Le remplacement des procédés de décapage par un traitement mécanique, thermique ou électrique du matériau, conduit à une limitation très importante, et parfois même à une suppression totale de la consommation d'acides et du rejet de bain résiduaire de décapage.

ANNEXE N° 1

DETERMINATION DE LA TENEUR

EN MATIERE EN SUSPENSION. [7]

MATERIELS UTILISÉS :

- . papier filtre
- . balance analytique
- . étuve réglée à 105 °c
- . dessiccateur
- . appareil de filtration, büchner relié a un dispositif d'aspiration.

MODE OPERATOIRE

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

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

EXPRESSION DES RESULTATS

La teneur en matières en suspension de l'échantillon exprimée en mg/l s'obtient par l'expression : $\frac{M - M_0}{V} \cdot 1000$

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

ANNEXE N° 2

DETERMINATION DE LA DEMANDE

BIOCHIMIQUE EN OXYGÈNE (DBO) [10]

Méthode manométrique

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

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

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

ANNEXE N° 3

DETERMINATION DE LA DEMANDE

CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO) [7]

REACTIFS UTILISES :

- . Eau distillée
- . Acide sulfurique ($d = 1,84$)
- . Sulfate de mercure cristallisé
- . Sulfate d'argent
- . Sulfate de fer et d'ammonium
- . bichromate de potassium
- . Solution de ferroïne

MODE OPERATOIRE :

Introduire 50 ml d'eau à analyser dans un ballon de 500 ml.

Ajouter successivement 1 gramme de sulfate de mercure cristallisé, 5 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent, 25 ml d'une solution de bichromate de potassium 0,25 N et 70 ml d'une solution sulfurique de sulfate d'argent.

Porter l'ensemble à ébullition pendant 2 heures en adoptant au ballon un réfrigérant à reflux

Laisser refroidir, diluer à 350 ml avec de l'eau distillée, ajouter quelques gouttes de ferroïne

Déterminer la quantité nécessaire de sulfate de fer et d'ammonium pour observer un virage au rouge violacé, procéder aux mêmes opérations sur un échantillon d'eau

distillée pris comme référence.

EXPRESSION DES RESULTATS :

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

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

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

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

V : le volume de la prise d'essai.

ANALYSE QUALITATIVE [11]

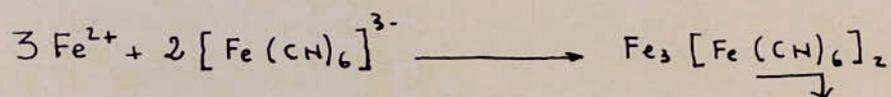
IDENTIFICATION DU FER

- ION Fe^{3+} :

A 1 ml de la solution à analyser on ajoute environ 1 ml d'une solution de thiocyanate de potassium 0,1 N (ou 1%), les ions Fe^{3+} donnent une coloration rouge - orange à rouge-brune dû à la formation de thiocyanate de fer (III).

- ION Fe^{2+}

A 1 ml de la solution à analyser on ajoute 1 ml d'une solution de ferricyanure de potassium 1%, en fonction de la concentration, les ions fer (II) donnent un précipité bleu foncé ou bleu-noir dû à la formation du bleu de PRUSSE



le précipité formé est insoluble dans les acides, mais il est décomposé par les bases.

IDENTIFICATION DU ZINC

Sur une plaque à godets, ajouter à une goutte de solution à étudier, une goutte de la solution de sulfate de cuivre à 5g/l et 2 gouttes d'une solution de mercurithiocyanate on obtient un précipité violet, noir ou vert.

Ion gênant dans l'identification du zinc par le mercurithiocyanate

est: l'ion Fe^{3+} , dans notre cas le Fe^{3+} a été complexé par le fluorure de sodium

Le mercurithiocyanate est une solution de:

- 100 g d'eau distillée
- 30 g de chlorure de mercure (II)
- 33 g de thiocyanate ammonique

IDENTIFICATION DU CHROME

A quelques gouttes de la solution à étudier, préalablement acidifiée, on ajoute 2 à 3 gouttes de Diphenylcarbазид. L'apparition de la couleur rouge-violet indique la présence du chrome

On utilise du Diphenylcarbазид saturé dans l'alcool.

ANNEXE N° 5

SPECTROMETRIE D'EMISSION A L'AIDE

D'UN GENERATEUR INDUCTIF DE PLASMA [7]

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

Son principe est le suivant :

Les éléments à analyser sont introduits par un nébuliseur dans le plasma a une température de 13000 °c, ou ils seront atomisés. En se déséxcitant ils émettent un rayonnement caractéristique pour chaque élément. La séparation spectrale des divers longueurs d'ondes se fait à l'aide d'un monochromateur

On entend par plasma un mélange gazeux à haute température de particules neutres (atomes, molécules) et des particules chargées (électrons, ions) ces derniers apportant au plasma ses propriétés.

Le gaz utilisé est l'argon : $Ar \rightleftharpoons Ar^+ + 1e^-$

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

Ils sembleraient que ce transfert d'énergie soit essentiellement collisionnel et est dû aux atomes d'argon metastables.

En effet certains atomes d'argon excités ne repassent pas à l'état fondamental par désexcitation radiative mais passent par un état métastable de grande durée de vie ($\approx 1s$). Leur désexcitation radiative étant impossible (règle de sélection du nombre quantique) seule une désexcitation collisionnelle interviendra.

Les longueurs d'ondes des éléments analysés sont :

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

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

- chrome : $\lambda = 2843,25 \text{ \AA}$.

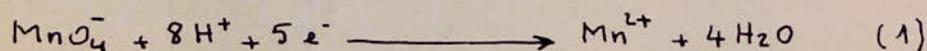
ANNEXE N°6

DOSAGE DU FER PAR LA METHODE MANGANOMETRIQUE [6]

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

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

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



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



Dans les 2 cas les électrons sont fournis par le réducteur

Aussi peut-on doser les solutions de Fe^{2+} d'après la réaction globale :



Cette réaction aura lieu en milieu H_2SO_4

D'après la réaction (3) on voit que Fe^{2+} sera oxydé au Fe^{3+} .

① - DOSAGE DE Fe^{2+}

à 10 ml d'eau résiduaire ajouter 10 ml de H_2SO_4 dilué
(H_2SO_4 concentré qu'on diluera 4 fois) et porter le tout
sur un volume de 200 ml

On chauffe un peu la solution et on commence la titration
avec KMnO_4 (0,1 N). La fin de la titration est donnée lorsque
une goutte de KMnO_4 ajoutée donne à la solution une

couleur orange qui persistera pendant une minute

La couleur orange résulte du jaun de Fe^{3+} et du violet de KMnO_4 en excès.

La quantité de Fe^{2+} est déterminée à partir du volume de KMnO_4 (0,1 N) utilisé lors de la titration, en connaissant la relation suivante : 1 ml de KMnO_4 (0,1 N) $\hat{=}$ 5,585 mg de Fe^{2+}

② - DOSAGE DE Fe^{3+}

Prendre de la même manière que précédemment 10 ml d'eau résiduaire qu'on lui ajoute 10 ml de H_2SO_4 dilué.

Avant de commencer la titration il faut réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} , la réduction se fait par SnCl_2 (le Sn^{4+} formé sera réduit par HgCl_2), ainsi la solution ne contiendra que Fe^{2+} qui seront dosés comme décrit ci-haut.

La quantité de Fe^{2+} est déterminée de la même manière que précédemment.

La quantité de Fe^{3+} est donnée par la différence entre le dosage ② et le dosage ①

On obtient ainsi :

$$\text{Fe}^{2+} : 31,7 \cdot 10^3 \text{ mg/l}$$

$$\text{Fe}^{3+} : 4,6 \cdot 10^3 \text{ mg/l.}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. DUMONT, Encyclopedie de l'ecologie, PARIS, Ed Larousse, 1978
- [2] R. WEINER, Epuration des eaux residuaires dans la transformation et la galvanisation des metaux, PARIS, Ed EYROLLES 1975
- [3] F. MEINCK M. STOOFF H. KOHLSCHUTER, Les eaux residuaires industrielles, PARIS, Ed Masson 1980
- [4] P. PASCAL, Nouveau traite de chimie minerale, tome 5, PARIS, Ed Masson 1962
- [5] DEGREMENT, Memento de l'eau, PARIS, Ed Degrement, 1978
- [6] V. ALEXEEV, Analyse quantitative, Moscou, Ed MIR, 1980
- [7] J. RODIER, Analyse de l'eau, PARIS, Ed Dunod, 1978
- [8] W. WESLEY - J.R. ECKENFELDER, L'eau dans l'industrie, PARIS, Ed technique et documentation, 1972
- [9] M.T HENRY, Chimie des eaux, CANADA, Ed le griffon d'argile, 1984
- [10] S. JANKOVIC, Manuel de chimie de l'environnement, MAROC, oms, 1977
- [11] V. ALEXEEV, Analyse qualitative, Moscou, Ed MIR 1980

