

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

17/87

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE SANITAIRE

BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

INFLUENCE DE L'ACTIVATION
THERMIQUE SUR LA FIXATION DU
CHROME HEXVALENT PAR LA
BENTONITE — APPLICATION AUX
REJETS DE LA SNVI.

Proposé par :

Mr. BENAZOUZ

Etudié par :

L. MAHMOUDI

Dirigé par :

HAMDI
et
BENAZOUZ

PROMOTION : JUIN 87

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE - SANITAIRE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

INFLUENCE DE L'ACTIVATION
THERMIQUE SUR LA FIXATION DU
CHROME HEXVALENT PAR LA
BENTONITE — APPLICATION AUX
REJETS DE LA SNVI.

Proposé par :

Mr. BENAZOUZ

Etudié par :

L. MAHMOUDI

Dirigé par :

HAMDI
et
BENAZOUZ

PROMOTION : JUIN 87

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout d'abord à M^{lle} HAMDI
à Mr Benazoug, mon promoteur
je tiens à remercier Mr KARDACHI, chef de
département au génie de l'environnement.
Je remercie également tout ceux qui ont d'une
façon ou d'une autre contribué à l'aboutissement
de ce modeste travail qui sans eux, n'aurait
jamais vu le jour.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION :

- I Preambule.
- II Présentation de l'atelier de tolerie et d'Emballissage.
- III Description du procédé de traitement des eaux résiduaires à la SNVI.
- IV Objectif de l'étude.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

CHAPITRE 2 : TOXICITE DU AU CHROME ET NORMES

I/ Toxicite :

- effet biologique sur l'homme.
- effet biologique sur le monde aquatique.
- effet biologique sur les végétaux.

II/ NORMES

CHAPITRE 3 : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE :

A : CHROME :

- I/ Propriétés physiques et chimiques du Chrome.
- II/ Procédés de traitements des eaux chromiques.
 - Procédé statique et procédé en circulation continue
 - Procédé par échange ionique.

B : BENTONITE :

- I/ structure et composition
- II/ Echange ionique dans les argiles.

— Introduction

— facteurs agissant sur l'échangeabilité des cations

III/ Le Cristalle de Montmorillonite en suspension

IV/ Cinétique hétérogène et réaction d'échange :

— généralités.

— Processus d'échange et équilibre chimique

V/ Pouvoir d'adsorption

VI/ Propriétés thermiques de la bentonite.

VII/ Propriétés physicochimiques de la B₄.

CHAPITRE 4 :

I/ Préparation et dispositif d'étude d'échantillons de la bentonite (B₄)

II/ Rappel et généralités sur la fixation de protons sur la bentonite (B₄ séchée à 100°C).

CHAPITRE 5 : FIXATION DE PROTONS SUR LA BENTONITE (TEST SUR 4 ÉCHANTILLONS DE B₄)

I/ Cinétique de fixation en fonction du rapport $\frac{V}{m}$.

(V : volume de la bentonite, m : masse de B₄ introduite)

II/ Evolution de capacité de fixation en fonction de $\frac{V}{m}$.

III/ Influence de l'acidité sur la nature et sur la cinétique de fixation.

CHAPITRE 6: FIXATION DU Cr^{VI} SUR LA BENTONITE

(TEST SUR BENTONITE ACTIVE THERMIQUEMENT à 20°C)

- I/ MODE D'Analyse choisi pour le dosage du Cr^{VI} .
- II/ Influence de rapport $\frac{V}{m}$ sur le taux de fixation.
- III/ Cinétique de fixation.
- IV/ Influence de la Concentration sur la quantité de Cr^{VI} fixée sur, une masse de B₄ constante.
- V/ Influence du pH sur la capacité de fixation de la bentonite.

CHAPITRE 7: TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRE DE L'ATELIER TE.

- I/ Echantillonnage.
- II/ Analyses effectuées sur l'échantillon.
- III/ Résultats et Interpretation

CHAPITRE 8: DECANTABILITE DE LA BENTONITE

- I/ Mode opératoire
- II/ Résultats et Interpretation.

GÉNÉRALITÉS ET RECOMMANDATIONS.

CHAPITRE 1 :

INTRODUCTION

- I - Preamble .
- II - Présentation de l'atelier de tolérance et Emboutissage .
- III - Description du procédé de traitement des eaux résiduaires à la S.N.V.I .
- IV - Objectif de l'étude .

§1/ INTRODUCTION :

I. PREAMBULE :

- L'industrialisation a causé des problèmes sérieux à cause de la pollution qui a touché l'air, l'eau et l'environnement d'une façon générale.

Les sources de cette pollution sont nombreuses et diverses. En ce qui concerne la pollution des eaux, la plus grave est celle qui est due à l'intoxication par les métaux lourds, qui ne sont en aucun cas soumises à l'autoépuration, comme le mercure, le plomb, le cadmium et leurs dérivés.

Leurs effets varient selon leurs concentrations, leur forme chimiques et les caractéristiques physiques et chimiques de l'eau.

L'homme peut être intoxiqué, soit par voie directe : par la consommation de l'eau contaminée, soit indirectement par les aliments d'origine animale ou végétale contaminés par ces métaux.

Egalement elles ont (eaux contaminées) un effet nocif considérable sur l'environnement : généralement traduit par la diminution de rendement des sols agricoles. Il est évident, donc, que la pollution cause des dégâts économiques et pousse

la vie de l'humanité vers un véritable désastre.

Devant cette situation qui s'aggrave avec le développement industriel inconsistant et inconséquent, il est nécessaire d'arrêter des mesures et des méthodes scientifiques pour lutter contre la pollution afin d'assurer un milieu sain et une vie humaine décente.

II) PRESENTATION DE L'ATELIER TOLERIE ENBOUTISSAGE

- Notre but est d'étudier la pollution causée par le Bâtiment tolérie et emboutissage (TE).

- L'atelier est composé par :

① Ligne peinture cabines :

- des cabines fermées, complétées des éléments à peindre sont insonorisées ensuite aspergées du liquide dégraissant. Elle sont lavées, rincées abondamment avec le liquide rinçant phosphatant.

- L'étape suivante est le rinçage au lance chromantant. Il est désiré de procéder à un grosage si jamais la température ambiante est relativement élevée. Ainsi et enfin les cabines passent au séchage dans l'étuve (80°C). Tout ce procédé concernait le traitement des surfaces des cabines, à savoir le phosphatage, le dégraissage, le rinçage, et le séchage.

Deux produits principaux ^{sont} utilisés pour peindre les surfaces ; le Blarcomme et le valentine.

② Ligne peinture petites pièces :

- Elle comprend deux installations :

- a) Une installation de décapage des outillages et de désemillage des pièces, dont le processus est la trempe de ces derniers, dans un bassin de soude à 35% à 100°C.
- b) La suivante concerne le traitement de surface de ces pièces. La chaîne comprend huit bacs; chacun avec une capacité de 5000 l.

Bac	produits utilisés	Vidange.
Bac de dégraissage	Eau Industrielle	tout les 1 à 2 jours
Bac de décapage à froid	Acide chlorhydrique	En fonction de la teneur en fer
Rinçage à froid	Eau Industrielle	toute les 1 à 2 jours
Rinçage à chaud	Sels neutralisant + eau industrielle.	
Phosphatation	Bonderite 880	
Rinçage à froid	Eau Industrielle	tout les 1 à 2 jours
Chromatage	l'Acide chromique hebdomadaire	À la fin de la semaine.

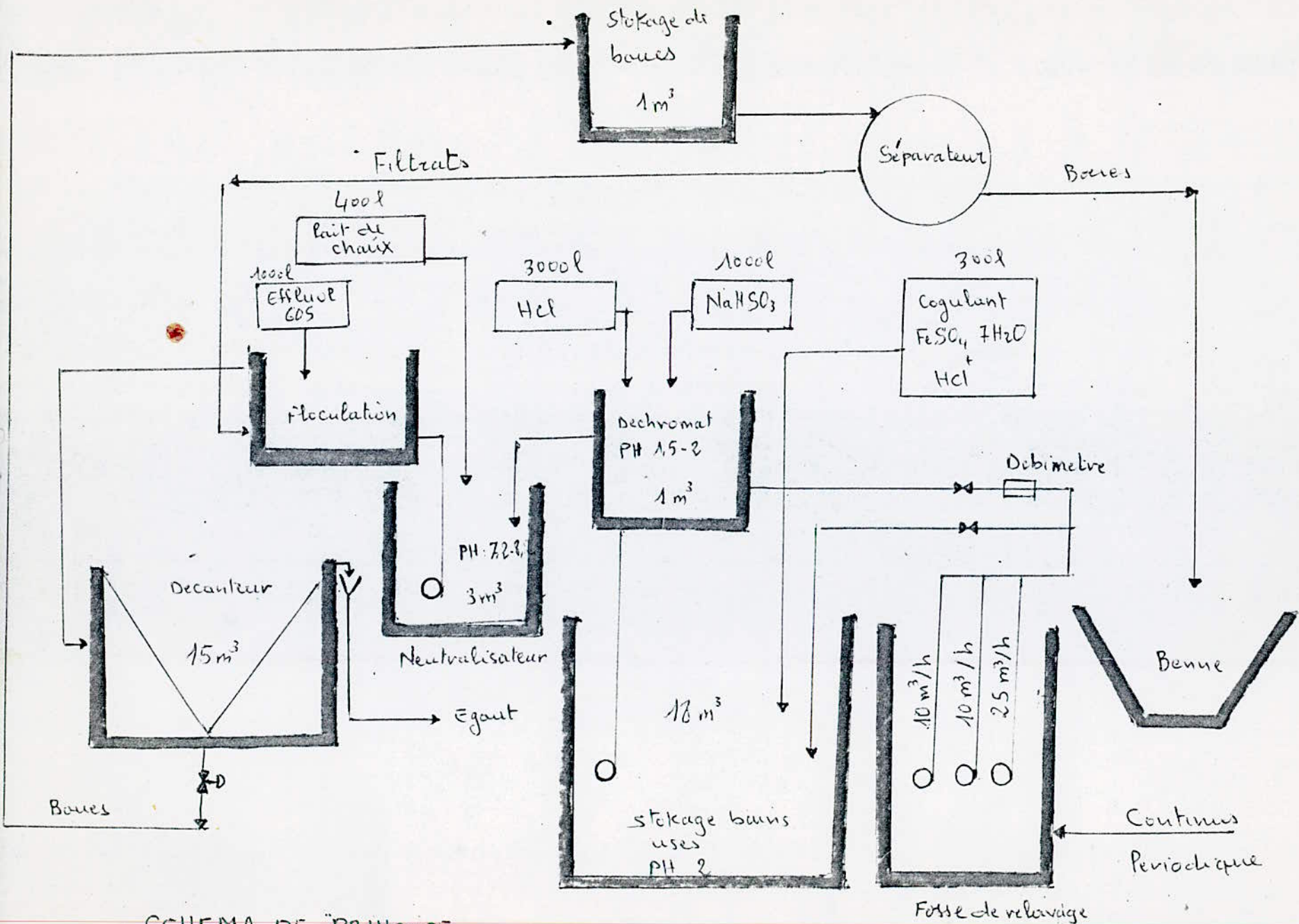
III. DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES EAUX À LA SNI VI

- Les eaux usées sont stockées dans une fosse de reprise. (A partir ^{Puis} du quoi) elles passent pour la coagulation. L'agent coagulant utilisé par l'entreprise est $[FeSO_4 + H_2O + HCl]$.

La déchromatation qui constitue la deuxième étape du traitement se déroule en milieu acide (PH < 2) acidifié par l'acide chlorhydrique à 35% et en présence d'un réducteur ($NaHSO_3$). La réduction du Cr^{VI} en $Cr(III)$ se fait en 15 minutes environ.

Elle permet de réduire le taux de toxicité. compte tenu que le $Cr(III)$ est beaucoup moins toxique que le $Cr(VI)$. Le $Cr(III)$ est récupéré sous forme de précipité de $Cr(OH)_3 \downarrow$. L'effluent est neutralisé soit par la chaux soit par H_2SO_4 suivant l'état de son PH. Après la neutralisation les eaux passent pour la flocculation, qui se fait à l'aide de l'effluol 605 et finalement elles passent à la décantation.

Le traitement des boues est réalisé à l'aide d'un séparateur rapide centrifuge (voir schéma).



SCHEMA DE PRINCIPLE

Station de purification

Les filtrats sortant du soperateur sont recyclés à l'entrée de floculation (voir schéma). Les boues rencontrées s'écoulent gravitairement dans une benne.

IV - OBJECTIFS DE L'ÉTUDE : (→ Introduction).

- Cette thèse s'inscrit dans le cadre des recherches visant à trouver des méthodes scientifiques, efficaces et économiques pour la lutte contre la pollution des eaux, et en particulier les eaux qui renferment des métaux lourds. Le sujet que nous allons traiter, consiste à connaître l'aptitude de fixation de Cr^{VI} sur une argile appelée bentonite symbolisée par B_4 , exploitée d'un gisement à Mostaganem. La B_4 considérée dans notre étude, est présentée par quatre échantillons activés thermiquement; chacun a une température différente.

Les températures du traitement sont les suivantes: $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$, $400^{\circ}C$ et $500^{\circ}C$.

(De ce qui a été dit se pose une question dont la réponse est l'objectif de notre étude.

Quel est l'échantillon qu'on utilise ainsi que le procédé, la durée du contact, et la masse du B_4 qu'on doit appliquer pour des concentrations en Cr^{VI} connues, afin d'avoir un bon rendement au point de vue technique et économique.

CHAPITRE 2 :

TOXICITE D'EAU CHROME et NORMES

I - Toxicite .

II - Normes

§ II TOXICITE DÛ AU CHROME, ET NORMES TOLEREES DANS LES EMISSAIRES :

- EFFET BIOLOGIQUE SUR L'HOMME (20.34):

- L'acide chromique, les chromates, et les dichromates alcalins, provoquent, des ulcérations nasales, ulcérations cutanées et dermites, eczématiforme chromique ou recidivante.

Ils provoquent, des problèmes respiratoires comme l'asthme ou dyspnée asthmatiforme.

La dose mortelle la plus faible de dichromate de potassium est 0,25 mg à 0,3 mg, 0,05 mg provoque déjà, des troubles gastriques et de l'eubrite (20).

Les travailleurs dans les fabriques du chromate et de dichromate ou dans les usines de bichromage électrolytique sont exposés à une intoxication chromique dont il en résulte différents troubles tel que la diminution du nombre des hématies qui peut atteindre 40%, l'état peut s'aggraver jusqu'à une profonde anémie.

L'effet, du chrome trivalent sur l'homme est expliqué par sa forte liaison avec les protéines, quand sa

concentration est suffisante.

TOXICITE VIS À VIS DU MONDE AQUATIQUE (20) :

- INTRODUCTION :

- D'une manière générale la toxicité des éléments métalliques vis à vis du monde aquatique varie suivant plusieurs facteurs dont principalement la forme sous laquelle se trouve, l'élément et les espèces cibles entrants en jeu, également les caractéristiques physiques et chimiques du milieu (dureté, température, pH, Turbidité, concentration en oxygène dissous et en gaz carbonique)

- LES EFFETS NOCIFS :

- La photosynthèse de certains algues par exemple *Cystis pyrifera* est très sensible au chrome hexavalent; pour une concentration de 1mg/l on constate une réduction de la photosynthèse de 10 à 20% après 5 jours de contact et de 20 à 30% après 7 à 9 jours une concentration de 5mg/l peut réduire la photosynthèse de 50% en quatre jours de contact par contre les algues sont moins sensibles au (Cr(III)).
[Micropolluant (20)]. Les bactéries sont plus résistantes.

que les algues, en effet Les concentrations bactéricides sont dans l'ensemble élevées et éloignées des taux normalement rencontrés dans les eaux (8 mg/l) pour Cr(VI) et 20 mg/l pour Cr(III). D'après le water Quality criteria (6, 700) les poissons sont plus résistants que les autres espèces aquatiques aux sels du chrome. Pour le dichromate la concentration mortelle varie entre 5 et 200 mg/l selon les différentes sortes de poissons, pour les chromates ^{cela} varie entre 9 et 250 mg/l.

EFFET BIOLOGIQUE SUR LES VÉGÉTAUX :

L'action toxique de sels chromiques sur les végétaux se manifeste par un dépérissement général de toutes les parties du végétal, et par une destruction graduelle de l'appareil chlorophyllien. Les composés du chrome trivalent sont toute fois infiniment moins toxiques que les acides chromiques. (34)

- Dans des essais de culture en sable avec des doses croissantes de chrome 10 à 100 mg $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ d'après Sharrer l'avoine et le seigle n'ont été affectés qu'à partir de 100 mg Cr. (34)

Le blé et le maïs se sont comportés de façon similaire, tandis que l'orge et le petit pois sont beaucoup plus sensibles vis à vis du chrome. Dans les cultures de maïs

dans l'eau, et jusqu'à concurrence de 1mg/l on a le plus souvent obtenu des augmentations des récoltes, des doses plus importantes ont provoqué une forte dépréciation de la croissance et de rendement.

II NORMES

Le tableau ci-dessous donne les tenues limites acceptées du rejet dans un émissaire (34)

Pays	substance et paramètre	teneur limite
Fédération Allemande	matière décantable	0,3 ml/l
	PH	6,5 à 9,0
	chrome total	2mg/l
Directive Suisse	matière décantable	0,3 ml/l après 2h
	PH	6,5 à 8,5
	Cr(III)	2mg/l
	Cr(VI)	0,1 mg/l

CHAPITRE 3 :

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

A : CHROME :

- I - Propriétés physiques et chimiques.
- II - Procédés de traitement des eaux chromiques

B : BENTONITE :

- I - Structure et composition
- II - Echange Ionique dans les argiles.
- III - Le cristalle de Montmorillonite en suspension.
- IV - Cinétique hétérogène et réaction d'échange.
- V - Pouvoir d'adsorption.
- VI - Propriétés thermiques de la bentonite.
- VII - Propriétés physico-chimiques de la B₄.

§ II PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

A CHROME

I - PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES (36)

Le chrome technique ordinaire est plus dur de tous les métaux. Il a une couleur blanche grisâtre sa densité relative est de 7,2 à 20°C.

Point de fusion 1800°C.

Point d'ébullition est à 2500°C.

Conductibilité électrique est 7 (36)

Dans les conditions normales le chrome est inerte vis à vis de l'air et de l'eau.

II - PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

symbole	structure électronique	état d'oxydation
Cr	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	I, II, III, IV, V, VI.

L'état d'oxydation zéro se manifeste dans les métaux carbonyles comme $\text{Cr}(\text{CO})_6$. [36]

Les composés chromiques Cr^{3+} sont les dérivés du chrome les plus stables, on les rencontre fréquemment dans les complexes (

de coordination. En milieu acide le Cr(III) s'oxyde malgré sa bonne stabilité en Cr(VI) , Il se réduit à son tour en présence du réducteur en Cr(III) . (1)

→ des propriétés basiques, des composés du chrome changent en sens inverse avec le degré d'oxydation. Elles diminuent avec l'augmentation du degré d'oxydation comme exemple les composés Cr^{2+} présente des propriétés basiques d'où la formation de Cr(OH)_2 , alors que les composés Cr(III) s'ionisent légèrement, donc ils sont amphotères. Enfin les composés Cr(VI) sont de caractère acide, avec les solutions alcalines ils réagissent pour former les chromates (CrO_4^{2-}).

→ de chrome forment des acides et des sels. Parmi les acides les plus importants nous avons l'acide chromique (H_2CrO_4) et l'acide dichromique ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), En matière de sel les plus fréquents sont $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et le $\text{NaCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui servent de matière première pour les préparations d'autres dérivés. (1)

→ des solutions des sels de chrome trivalent sont vertes ou violettes alors que celles de chromate sont jaunes et oranges pour celles des dichromates. (31)

II. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT

- Il existe le procédé statique, c'est celui - qui est utilisé au traitement des eaux résiduaires de (TE).

Les reducteurs utilisés sont surtout le bisulfate de sodium (Na_2SO_4), le pyrosulfate ou l'acide sulfureux.

Il existe aussi la detoxication avec circulation qui se fait de la même façon mais en ^{circulation} continu (34)

Ces procédés ont quelques inconvénients qui sont cités ci dessous (34) :

- Comme la dilution du rejet est importante, sa nécessité des réservoirs de grandes dimensions.

- Les besoins en réactifs chimiques sont considérablement élevés.

- Utilisation d'un excès des réactifs chimiques et risque par suite de provoquer un ^{ne} empoisonnement des eaux résiduaires.

Le tableau ci-dessous donne les consommations théoriques de réactifs chimiques pour la réduction de 100 kg d'acide chromique.

reducteur	consommation théorique
Sulfure ferreux cristallisé.	843 kg $FeSO_4 + H_2O + 254$ kg H_2SO_4
Sulfure ferreux anhydre.	456 kg $FeSO_4 +$ // // //
fer métallique.	56 kg $Fe +$ // //
Sulfite de sodium.	189 kg $Na_2SO_3 +$ 147 //
Pyrosulfite de sodium.	156 kg $NHSO_3 +$ 74 //
acide sulfureux	96 kg de SO_2 .

METHODE D'ECHANGEURS D'IONS : (32 et 34)

- La technique repose sur l'échange d'ions qui peut s'effectuer entre des ions en solution et ceux liés à certaines fonctions chimiques que contient l'échangeur

La plus part des échangeurs utilisés actuellement sont des résines polymères constitués d'un squelette hydrocarboné sur lequel sont fixées les fonctions chimiques assurant la permutation des ions.

Les résines sont utilisées pour le traitement des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie en vue de la récupération d'acide chromique et d'eau déminéralisée. (

B. BENTONITE :

I. - STRUCTURE ET COMPOSITION :

- La Bentonite est constituée de plus de 75% de la montmorillonite. Cette dernière est une famille des minéraux dont la structure est constituée des feuillets d'une épaisseur de 10 \AA . La différence d'une famille à une autre s'exprime par l'épaisseur des feuillets et par la concentration des ions qu'elles contiennent.

La formule de la montmorillonite est donnée par CAHILLER et HENIN (14) sous forme de :



La montmorillonite est constituée par des cristaux très petits qui ne sont pas visibles aux rayons X.

La maille du réseau montmorillonitique donnée par :

HOFFMAN et ENDEL est décrite comme suit :

- Une structure centrale d'octaèdres d'aluminium disposée entre deux couches tétraédrique de silicium (fig. 2.1)

- La disposition des deux couches de tétraèdres

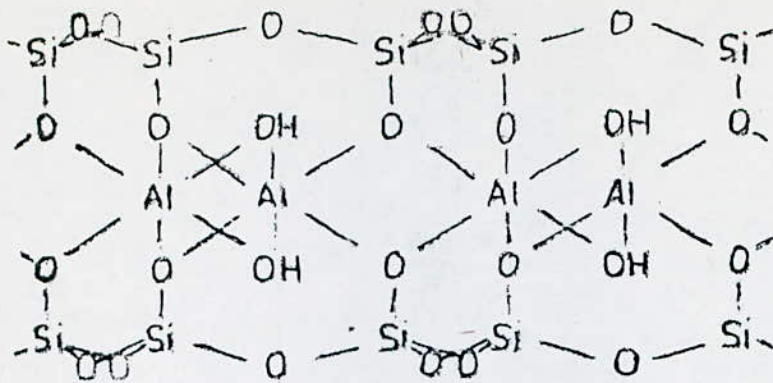


fig. 2.1.
Schéma structural de la montmorillonite, d'après Hofmann et Hendricks.

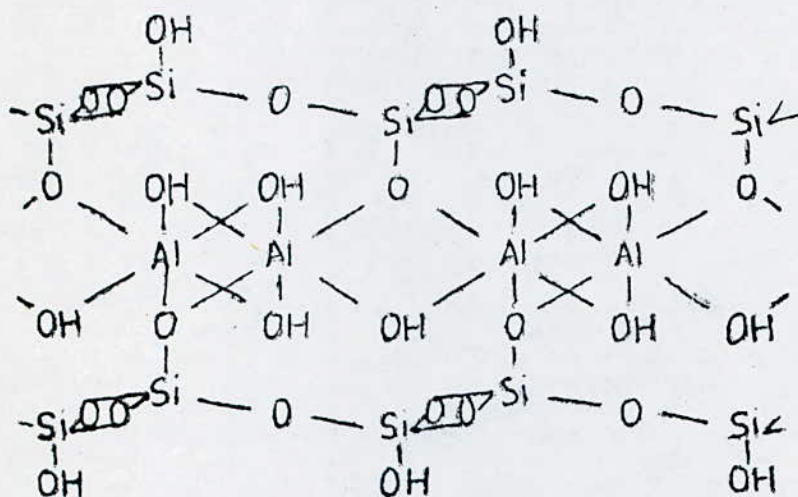


fig. 2.2 Schéma d'Edeiman et Fanelet.

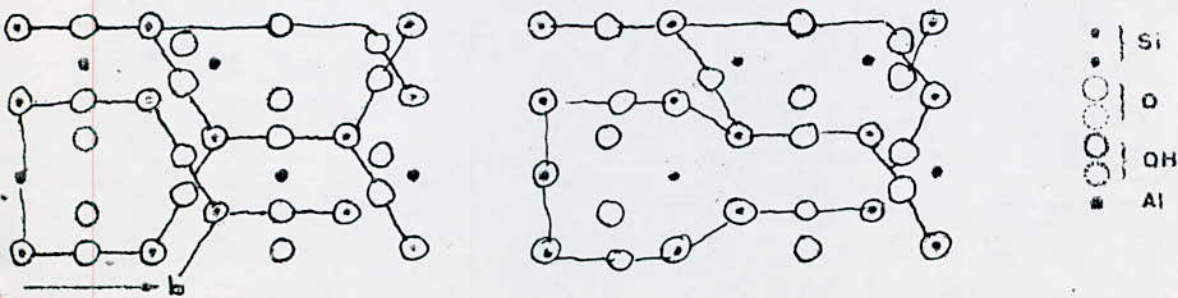


fig. 2.3. Projection sur le plan a, b des atomes de la maille : groupe de symétrie C_{2v} (voir schéma) : C_{2v} (voir schéma).

et de ^{est} octaèdre de telle façon que les sommets de chacune d'elles sont occupés par les atomes d'oxygène.

— Cette structure donne lieu à des liaisons fortes dans un plan et faibles dans un autre.

Les liaisons faibles permettent à l'eau de provoquer un écartement entre les feuillets ou un gonflement qui peut aboutir à un éclatement du réseau et par suite à une dispersion des feuillets en suspension colloïdale.

La bentonite, comme ~~l'on~~ la déjà signalé, elle est constituée de 75% de Montmorillonite, le reste représente d'autres argiles de structures différentes à savoir l'illite et la kaolinite.

Le pourcentage varie d'une bentonite à une autre selon le gisement. Les différentes analyses (9) de Roussel, et de Magnin à l'état naturel sont illustrées dans le tableau suivant :

Composé	Roussel	Maghnia ¹	MZILA Mustajenem
SiO ₂	58,58%	51,52	65,83
Al ₂ O ₃	20,87%	19,03	12,22
Fe ₂ O ₃	2,22%	1,08	3,44
CaO	1,42%	3,09	4,97
MgO	5,05%	0,16	2,45
TiO ₂	0,19%	.	0,48
Na ₂ O	1,50%	1,17	1,76
K ₂ O	0,56%	0,36	1,76
PHF	9,35%		6,89

II. ÉCHANGE IONIQUE DANS LES ARGILES :

INTRODUCTION :

- Toutes les argiles ont plus ou moins un pouvoir d'échange, celui-ci est particulièrement notable dans le cas des zéolites naturelles; On peut mieux comprendre cette propriété des alimino-silicates si l'on considère d'une part la molécule hydratée de la fig (a) qui n'a pas de pouvoir d'échange, et d'autre part l'entité chargée de la fig (b) qui résulte de la substitution d'un atome d'aluminium à un atome de silice dans ^{une} structure isomorphe;

cette excité du fait de sa charge retient plus ou moins lâchement les cations disponibles Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} etc. Les argiles sont des aluminosilicates ayant des structures cristallines « poreuses » comportant de tel cations: (7)

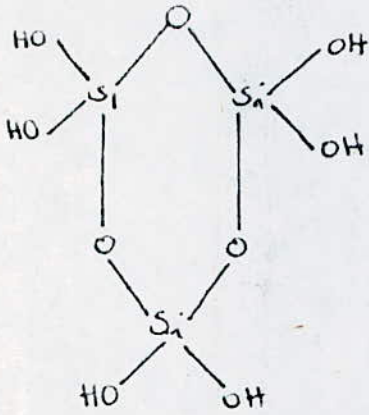


fig (a)

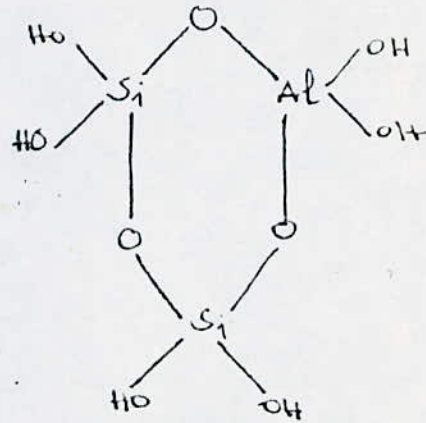


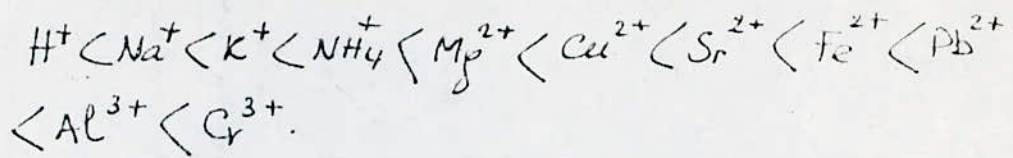
fig (b)

FACTEURS AGISSANTS SUR L'ÉCHANGÉABILITÉ DES CATIONS :

Il ya plusieurs facteurs qui determinent l'échange des cations. on les resumeri comme suit :

① L'affinité du cation (4) : l'affinité de l'ion échargé joue un rôle important dans la fixation par le substrat. L'ordre donné en ce qui concerne différents cations montre la possibilité de fixation de proton à

l'égard d'autres cations :



De même dans le cas d'échangeur d'anion fortement basique on a établi le classement de différents anions comme suit :



② Nature du Sorbant (5) :

L'influence du sorbant sur l'échangeabilité du cation serait due à la capacité d'échange aux accidents de surface telles que les cavités hexagonales et la distribution des fonctions acides.

③ La Concentration :

plus la mobilité des cations en solution est élevée plus que la concentration est élevée. A faible concentration, l'ion de valence la plus élevée est plus accessible à la fixation. En revanche à concentration élevée le cation de valence inférieur l'emporte. Le phénomène est approuvé par WIKLADER et KILLER

d'une part et par RUELLAN et DULLELANG, d'autre part.

④ Nature des cations préexistants :

Le pouvoir de remplacement des cations en solution dépend des cations préexistants sur l'argile (10), certaines différences existent lorsqu'il s'agit de remplacer les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

⑤ Le degré de saturation et nature de l'ion complémentaire :

Selon WIKLADER (10) l'échangeabilité ou le pourcentage de remplacement d'un ion quelconque après addition d'une petite quantité d'un électrolyte est déterminé par :
→ la facilité avec laquelle l'ion est libéré qui s'exprime par le coefficient d'activité de l'ion. Il est difficile de faire échange quand le coefficient d'activité est faible.

- la capacité d'échange cationique.
- la quantité d'ion remplacé.

⑥ Température :

D'après KELLY et BROWN (10) les réactions

d'échange sont un peu accélérés par une augmentation de température.

III. LE CRISTALE DE MONTMORILLONITE EN SUSPENSION

AQUEUSE :

- La montmorillonite se disperse dans l'eau .

On obtient une suspension dont les propriétés sont fonction des caractéristiques suivantes (9) .

- l'hydratation
- la granulométrie .
- l'absorption .
- l'échange chimique .

IV. CINÉTIQUE HÉTÉROGÈNE ET RÉACTION D'ÉCH-

ANGE :

- généralité :

Quand la réaction se déroule entre phases différentes on dit qu'elle est hétérogène . En fait, il est souvent difficile de savoir dans quelle mesure une cinétique est homogène ou pas . Un mécanisme cinétique comprend souvent des étapes se faisant en phase homogène, et d'autres

en se faisant à la frontière de phases différentes.
 Aussi dans le cas d'une transformation hétérogène, l'avancement de la réaction est la conséquence, du déplacement de l'interface réactionnel. Aussi le milieu réactionnel, et la diffusion qui doit se faire à travers les produits jusqu'à l'interface sont de telle importance dans cette réaction.

PROCESSUS D'ÉCHANGE ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE :

Soit la réaction d'échange entre la phase solide présentée par RM dont R^- est le substrat et M^+ le cation échangeables, et la phase liquide contenant par exemple le cation B^{2+} .

En milieu statique il s'établit un équilibre qu'on représente par l'équation chimique suivante :



dans laquelle R^- représente une fonction active de surface de l'échangeur.

Le facteur sélectivité est défini par l'équation :

$$\frac{[R_2^-B^{2+}][M^+]^2}{[R^-M^+][B^{2+}]} = k(RM \rightarrow R_2B)$$

k varie entre 1 et 5 pour des cations monovalents et de 20 à 40 s'il ya presence d'un cation monovalent et d'un cation bivalent. (32, 24).

V. POUVOIR D'ADSORPTION :

La quantité de substance adsorbée est fonction de la surface du solide adsorbant. Donc l'adsorption est d'autant plus importante que la surface est grande. Les meilleurs adsorbants connus de nos jours sont les adsorbants à grande surface spécifique, le cas des poudres fines, comme le noir de platine ou le charbon actif dont leurs surfaces spécifiques varient entre 1000 à 1500 m²/g.

Les argiles et les zeolithes presentent des surfaces de l'ordre de 50 à 200 m²/g (32 et 4).

D'après les analyses faites par monsieur Benjamaq (thes majuster 82); la surface spécifique pour les Bentonites Algeriennes sont comme suit:

B₁ = () B₂ = () B₃ = () B₄ = ()

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est fonction non seulement de sa surface spécifique et de la nature

de la substance adsorbée, mais aussi de la concentration de celui-ci dans le milieu ambiant. en condition statique, il s'établit un équilibre entre sa concentration dans les particules de l'adsorbant et sa concentration dans le liquide entourant les particules de l'adsorbant; cet équilibre est décrit par la courbe d'adsorption appelée aussi isotherme d'adsorption du fait qu'elle dépend de la température ambiante.

VI. PROPRIÉTÉS THERMIQUES :

Les analyses thermiques (ATD) et (ATG) [9] montrent que la montmorillonite est caractérisée par un 1^{er} premier départ d'eau hygroscopique et interfoliaire très important entre 20 et 250 suivi d'un palier puis par une déshydratation importante entre 380 et 580°C qui correspond au départ de l'eau de constitution enfin une 3^e perte entre 650 et 750 °C (4 . 36).

(4) C.A JOUËNNE . . Traité de céramique et matériaux minéraux.

(36) N.K NDIROV

CHAPITRE 4 :

I/ Préparation et dispositif d'étude
d'échantillons de la Bentonite (B_4)

II/ Rappel et généralités sur la
fixation de protons sur la Bentonite
(B_4 séchée à 100°C).

I/ PRÉPARATION ET DISPOSITIF D'ÉTUDE D'ÉCHANTILLON DE LA BENTONITE :

— Préparation de l'échantillon :

- Cette étude a été faite avec une bentonite symbolisée par (B₄). On s'est intéressé aux températures 200°C, 300°C, 400°C et 500°C : 4 échantillons ont été mis dans le four chacun à la température désirée pendant 2 heures.

Après l'activation, les échantillons sont gardés dans un dessiccateur contenant un absorbant.

Le dessiccateur bien clos assure la protection de l'échantillon contre l'humidité.

— Dispositifs d'étude de la bentonite :

- Pour les manipulations nous avons basé notre travail sur deux types de contact.

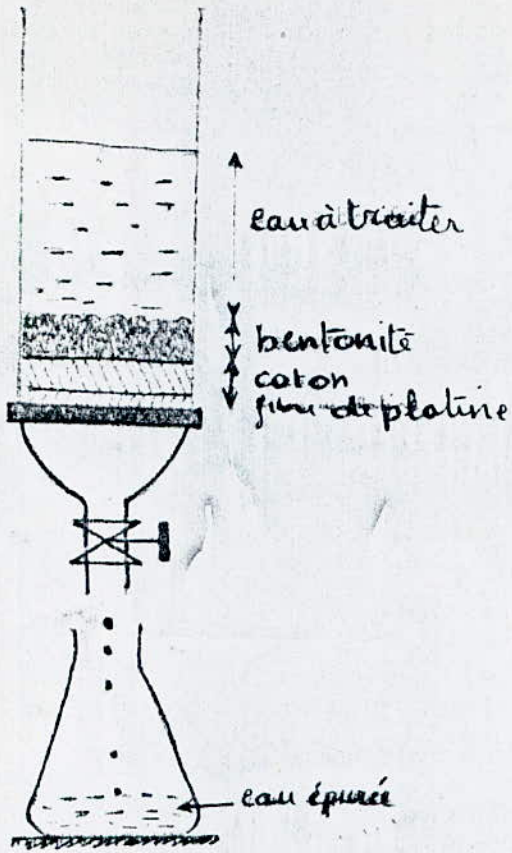
— Contact statique.

— Contact dynamique.

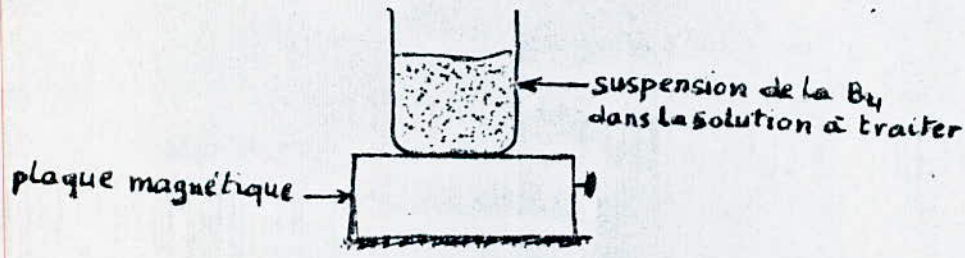
Nous signalons ici que le contact dynamique n'est utilisé que pour la partie analyse du Cr^{VI} avec la bentonite.

• Contact statique :

Le contact statique consiste à introduire une masse donnée de la B₄ dans un becher déposé sur une plaque magnétique et contenant la solution à traiter.



b) contact dynamique



a) Contact statique:

Fig. 3.3. Schéma du dispositif d'élimination des ions C_6^{+} par la bentonite

L'agitation est modérée et représentée à la fig (b)

• Contact dynamique :

Il s'agit d'introduire dans une colonne cylindrique maintenue verticale et munie d'un filtre sur lequel repose la B_4 , un volume de la solution à traiter. Cette solution s'écoule à travers la masse de la bentonite. Le filtrat est analysé par la suite.

II RAPPEL ET GÉNÉRALITÉ SUR LA FIXATION DE PROTONS SUR LA BENTONITE (B_4 séchée à 100°C)

- La fixation de protons sur la B_4 séchée à 100°C a été étudiée par MAMAN (thèse de fin d'étude 1/77). Ce dernier s'est intéressé à la fixation des protons provenant de solution d'acides [H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH et H_3PO_4] 1N.

Les résultats qu'il a obtenus affirment que la B_4 fixe les H^+ . La cinétique de fixation diffère selon la nature et la force de l'acide. Il a trouvé certaines analogies entre la cinétique de fixation des protons H^+ de (H_2SO_4) et des protons H^+ de HCl ainsi qu'entre les protons H^+ de CH_3COOH et les H^+ de H_3PO_4 . C'est pourquoi nous avons choisie de travailler sur deux acides différents, en nature et en force d'acidité. Ce sont l'acide acétique (acide organique faible) et l'acide sulfurique (acide minéral fort).

Nous avons vu l'intérêt de faire l'étude de la fixation des protons, sachant qu'elle pouvait nous apporter une explication sur la nature de fixation des cations.

L'efficacité et la facilité de cette étude sont liées à la possibilité de suivre avec précision la cinétique des H^+ grâce à l'évolution du pH en fonction du temps.

Puis nous étudierons l'influence du rapport $\frac{v}{m}$ sur la vitesse de fixation et sur le taux de fixation.

Une comparaison entre les différentes courbes $[pH = f(m)]$ et les courbes $[pH = f(t)]$ nous conduira peut être à déterminer l'influence du traitement thermique sur le pouvoir de fixation.

CHAPITRE 5 :

FIXATION DE PROTONS SUR LA BENTONITE (Test sur les 4 échantillons actives différemment)

I - Cinétique de fixation en fonction de
rapport $\frac{V}{m}$ (V : volume de la solution, m (masse de B_4) Introduit)

II - Evolution de la capacité de fixation en
fonction de $\frac{V}{m}$.

III - Influence de l'acidité sur la nature
et sur la cinétique de fixation.

I. CINÉTIQUE DE FIXATION EN FONCTION DU RAPPORT

- Pour une solution de CH_3COOH 1N, nous avons suivi l'évolution du pH en fonction du temps pour différentes valeurs de $\frac{V}{M}$ pour 4 échantillons actifs différemment. Les valeurs obtenues figurent sur les tableaux (1, 2, 3, 4 et 5). Les courbes obtenues sont représentées sur les figures (1, 2, 3, 4, 5)

RESULTATS D'EXPÉRIENCE AVEC CH_3COOH (1N).

Volume de la solution à traiter: 500 mL

masse de la bentonite $B_4 = 2\text{g}$.

$T = 20^\circ\text{C}$

Contact statique.

Phase	Temps [minute]	pH ₂₀₀	pH ₃₀₀	pH ₄₀₀	pH ₅₀₀
fixation rapide	0	2,50	2,50	2,50	2,50
	0,66	2,68	2,64	2,55	2,55
	1	2,72	2,68	2,60	2,58
	3	2,80	2,75	2,70	2,67
fixation lente.	10	2,84	2,80	2,74	2,72
	30	2,88	2,85	2,80	2,80
	120	2,90	2,90	2,85	2,85
	6 heure	2,90	2,90	2,85	2,85
	24 heure	2,95	2,95	2,95	2,95

Remarque: pH₂₀₀ correspond à l'échantillon active thermiquement à 200°C

Tableau n° 1

variation du PH en fonction du temps

Solution à traiter $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_4\text{N}$

volume : 500 ml

masse de bentonite : 3g

température : 20°C

	temps [min]	PH ₂₀₀	PH ₃₀₀	PH ₄₀₀	PH ₅₀₀
fixation rapide	0	2,5	2,5	2,5	2,5
	·	2,70	2,68	2,65	2,60
	1	2,80	2,72	2,70	2,65
	2	2,95	2,90	2,82	2,75
fixation lente	4	3,00	2,95	2,90	2,80
	10	3,05	3,00	2,92	2,82
	60	3,10	3,10	3,00	3,00
	120	3,10	3,10	3,00	3,10
	6 ^h	3,12	3,15	3,10	3,15
	24heures	3,15	3,20	3,15	3,20

Tableau n° 2

Variation du PH en fonction du temps

Solution de CH_3COOH 1N

Volume 500 ml

masse de bentonite : 4g

T = 20°C

	temps [min]	PH ₂₀₀	PH ₃₀₀	PH ₄₀₀	PH ₅₀₀
fixation rapide	0	2,50	2,50	2,50	2,50
	0,5	2,85	2,80	2,75	2,70
	x	2,95	2,90	2,85	2,78
	1	3,00	2,95	2,90	2,85
fixation lente	4	3,00	3,00	2,90	2,90
	10	3,05	3,05	2,95	2,95
	60	3,10	3,10	3,00	3,00
	120	3,15	3,10	3,10	3,15
	6 heures	3,20	3,20	3,15	3,20
	24h	3,25	3,20	3,20	3,20

Tableau n°:3

Variation du pH en fonction du temps.

Solution à traiter: CH_3COOH 1N

Volume: 500 ml

Masse de bentonite: 5g

T = 20°C

	temps [min]	pH ₂₀₀	pH ₃₀₀	pH ₄₀₀	pH ₅₀₀
fixation rapide	0	2,50	2,50	2,50	2,50
	0,5	2,85	2,80	2,70	2,66
	1	3,05	3,00	2,95	2,85
fixation lente	4	3,15	3,10	3,05	2,95
	10	3,15	3,15	3,05	2,95
	60	3,20	3,20	3,10	3,00
	120	3,20	3,20	3,20	3,10
	4h	3,25	3,25	3,25	3,20
	6h	3,25	3,25	3,25	3,25
	24h	3,25	3,25	3,20	3,20

Tableau n° 4

Variation du pH en fonction du temps

Solution : de CH_3COOH 1N

Volume : 500 ml

Masse de bentonite : 6g

T = 20°C

	temps [mn]	pH_{200}	pH_{200}	pH_2	
fixation rapide	0	2,50	2,50	2,50	2,50
	0,5	3,10	3,05	2,95	2,88
fixation lente	1	3,15	3,08	3,00	2,90
	4	3,15	3,10	3,02	3,00
	10				
	60	3,20	3,15	3,10	3,10
	120	3,25	3,20	3,20	3,20
	6h	3,30	3,30	3,30	3,30
	24h	3,30	3,30	3,30	3,30

Tableau n° : 5

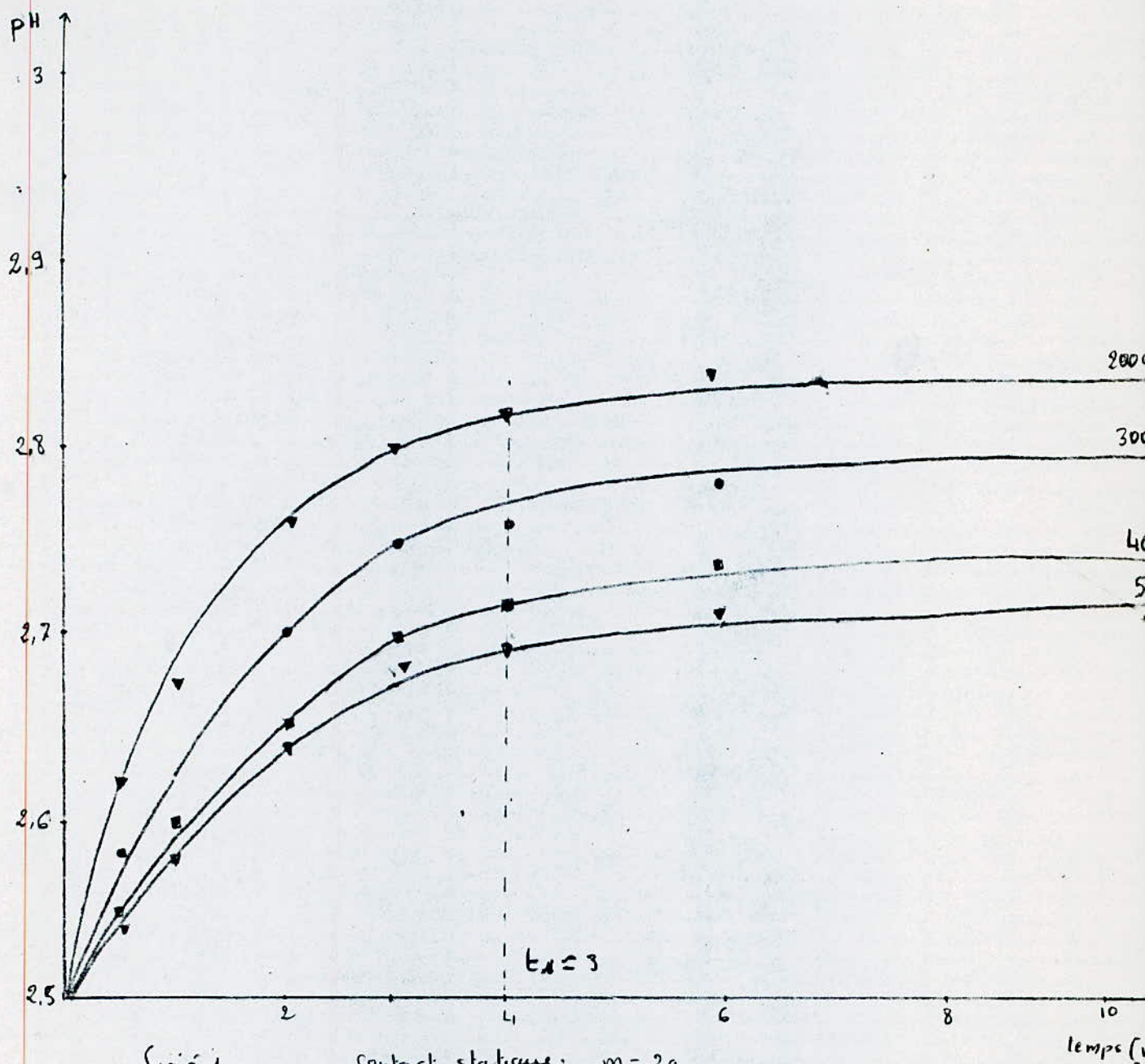


fig. 1

Contact statique: $m = 2g$ $v = 500ml$ Concentration de CH_3COOH : $c = 1N$ Variation du pH en fonction du temps

Variation du pH en fonction du temps

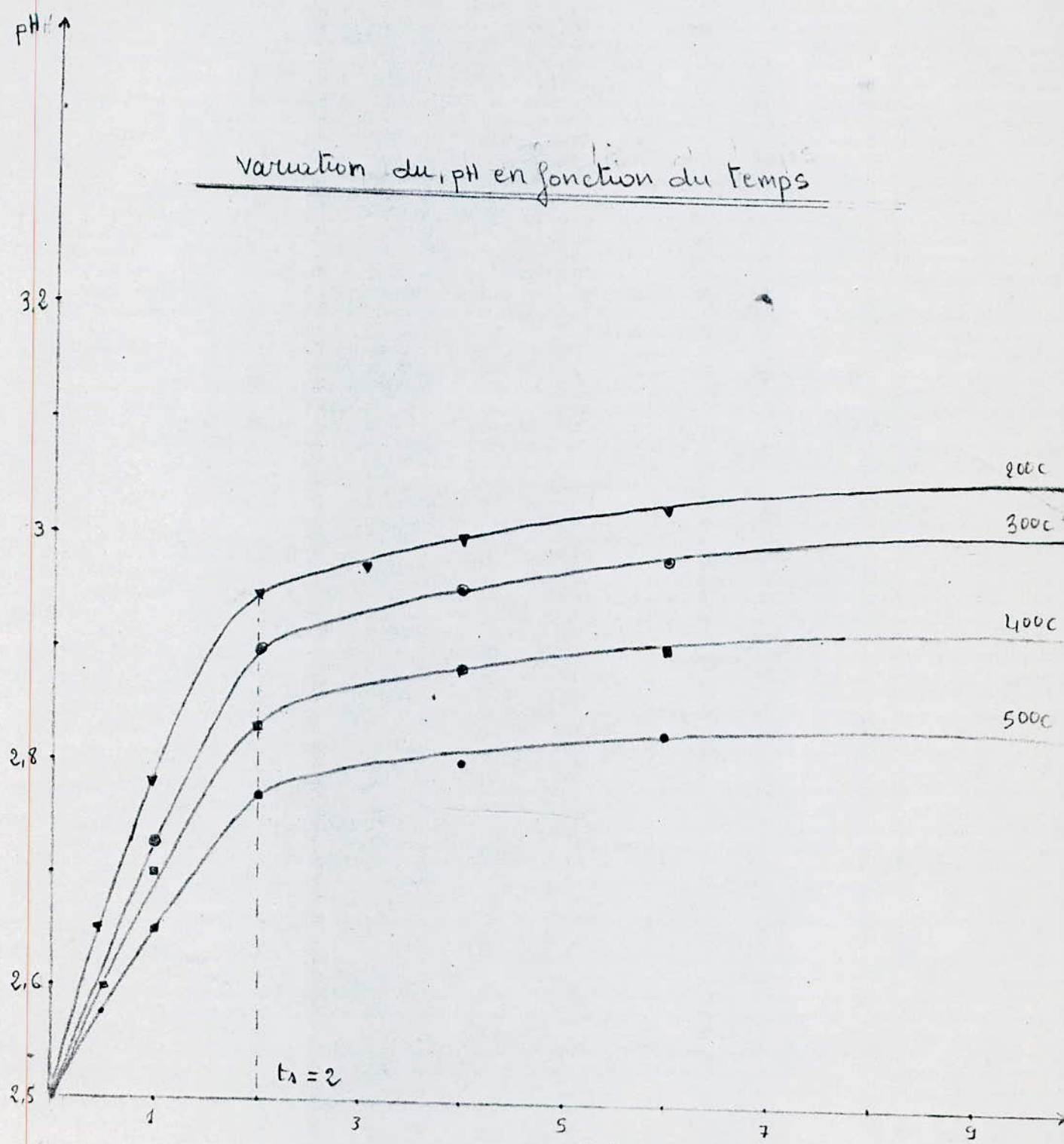
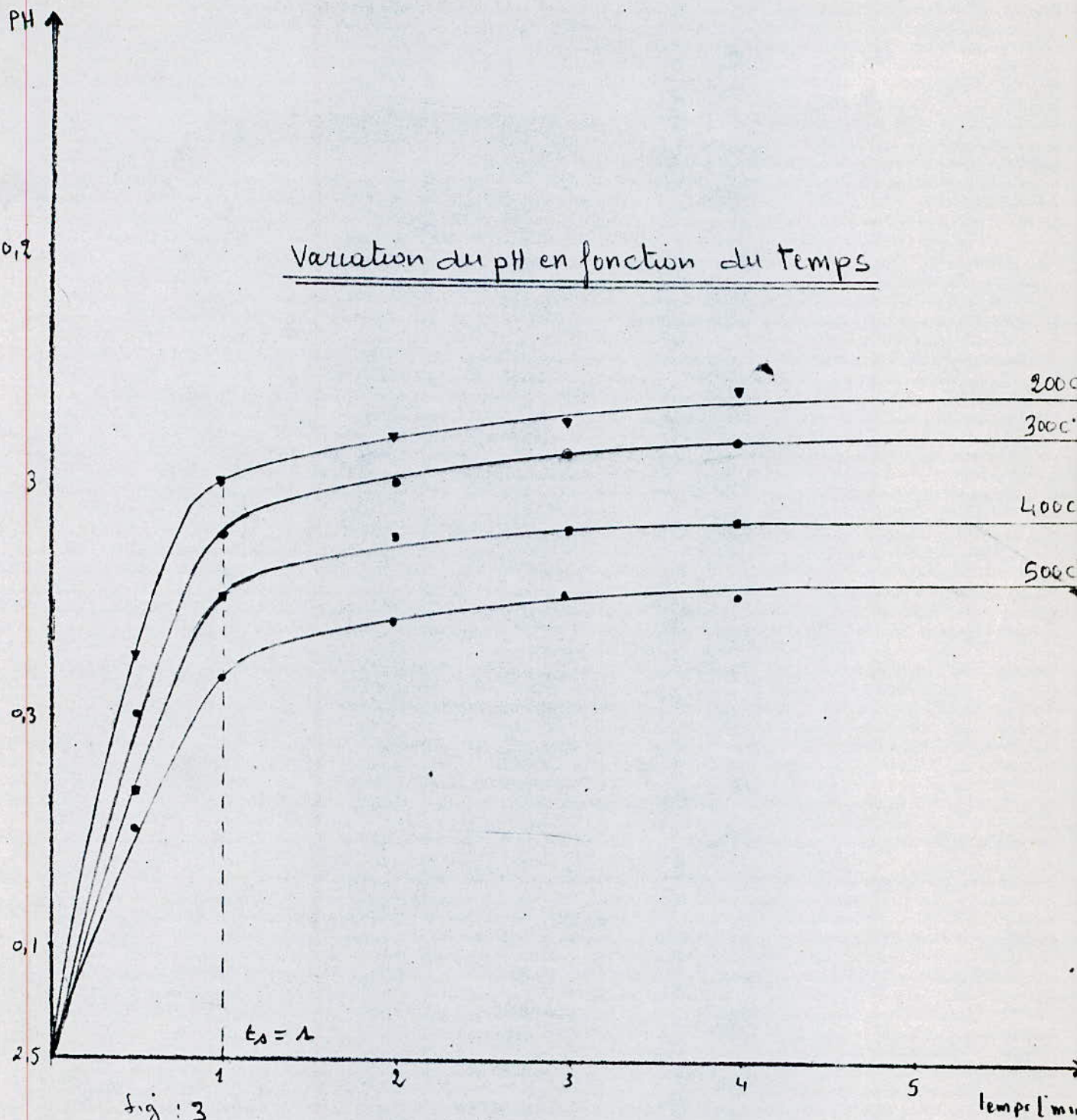


Fig: 2

Condition station :

masse de la bentonite 3g
 V = 500ml
 c = 1N (CH₃COOH)
 T = 17°C

temps [min]



Contact statique :

masse de la bentonite : 4g

V = 500ml

C = 1 N [CaCl₂·2H₂O]

Volume de la solution $[\text{CH}_3\text{COOH}/\text{AN}]$: 500 ml
 m : 5g

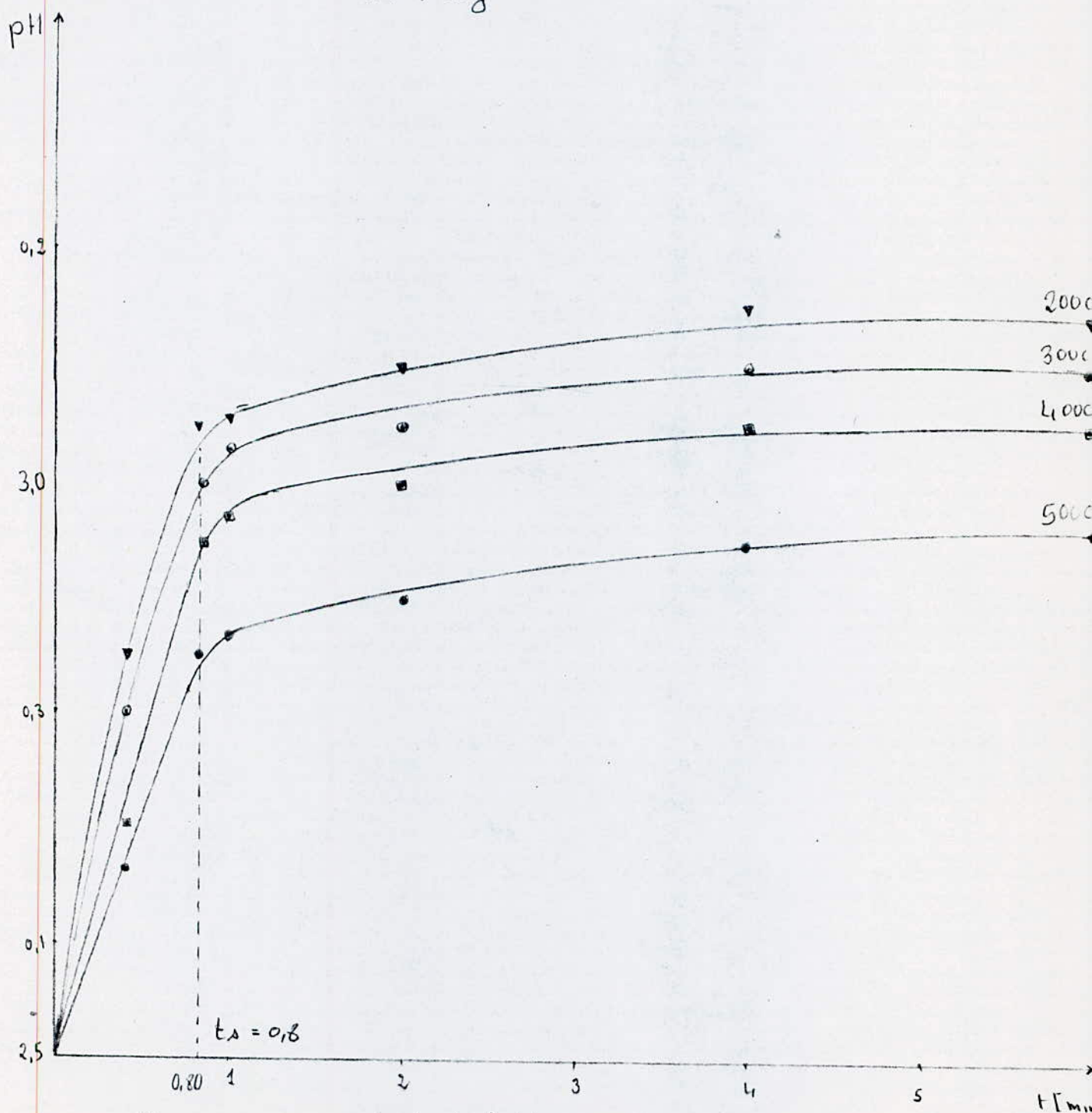


fig : 4

contact statiqueVariation du pH en fonction du temps

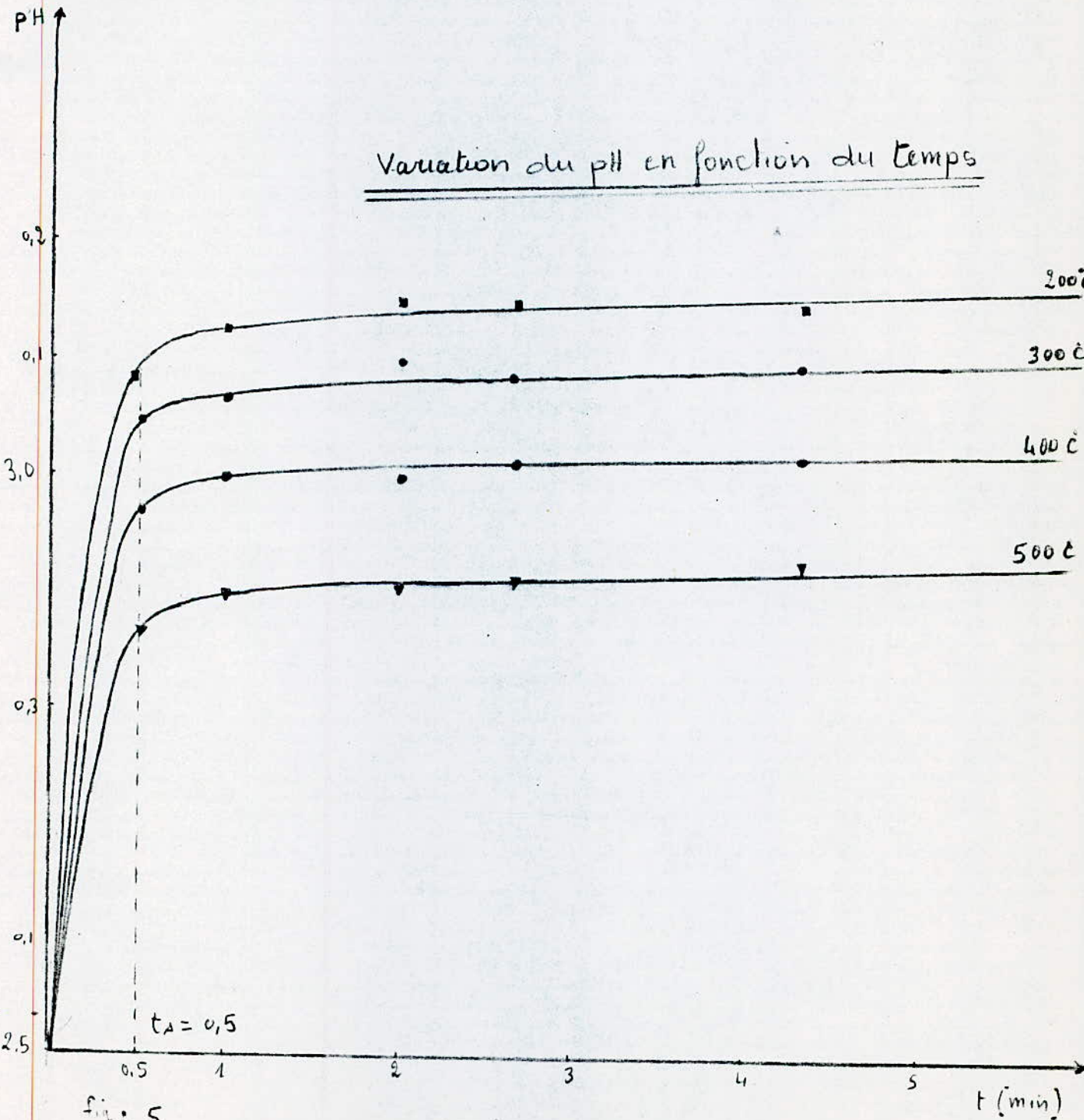


fig: 5

contact stat repue : $m = 6g$
 CH_3COOH $v = 500ml$
 $c = 1N$

COMMENTAIRE :

• L'étude des courbes des figures (1, 2, 3, 4 et 5) montre qu'il existe deux phases de fixation :

une phase très courte où la fixation est très rapide et une phase longue où le taux de fixation est relativement faible. Cette dernière est représentée par un palier dont la pente diminue progressivement.

• La fixation ^{rapide} s'explique par la grande affinité de la bentonite (B_4 activée) à l'adsorption des protons, ainsi que par la grande mobilité de ces derniers dans le milieu aqueux.

• La 2^{ème} phase correspond à une faible concentration des H^+ dans la solution et à une occupation maximale des sites de la B_4 par les H^+ . Il est probable que certains protons adsorbés sur la surface de la bentonite, s'échangent avec d'autres cations échangeables de la bentonite et en pénétrant dans la couche interne et ainsi laissent leur place à d'autres protons. Donc il y a simultanément une adsorption et une réaction d'échange.

Un équilibre chimique s'établit après une quinzaine de minutes, après quoi la fixation devient pratiquement nulle.

• On constate aussi que le temps de saturation (t_s) ou plus exactement le temps correspondant à la fin de la 1^{ère} phase

de fixation, est pratiquement le même pour un rapport $\frac{V}{m}$ fixe, pour les quatre échantillons (B_{200} , B_{300} , B_{400} , B_{500}). Le temps t_s varie dans le même sens que la rapport $\frac{V}{m}$. Il diminue quand $\frac{V}{m}$ diminue. En effet si la concentration du B_4 dans la solution est élevée, le nombre des sites est élevé et par conséquent, les distances entre les protons H^+ et les particules de B_4 (sites) sont faibles c'est à dire le parcours de diffusion des H^+ de la solution à la surface des feuillets de la bentonite, diminues, Ainsi on favorise le contact des protons avec les sites de la bentonite, par conséquent l'équilibre statique s'établit rapidement. Donc il est évident que la concentration des sites d'adsorption ou d'échange de la bentonite présentes dans la solution, influence directement sur la vitesse de fixation.

Le tableau (a) donne le temps de saturation en fonction du rapport $\frac{V}{m}$

$\frac{V}{m}$ mg/mg	500	250	$\frac{500}{3}$	125	100	$\frac{500}{6}$
t_s (minute) Temps de saturation	4	3	2	1	0,8	0,5

Tableau n° (6)

II/ INFLUENCE DU RAPPORT $\frac{V}{m}$ SUR LE TAUX DE FIXATION :

- Nous avons choisi pour cette étude deux durées de contact statique :

- ① - Une durée égale au temps appelé temps de saturation celui-ci varie en fonction de $\frac{V}{m}$.
- ② - Une durée égale à 24 heures.

Pour la 1^{er} cas nous avons tiré les valeurs à partir des courbes $pH = f(t)$ représentées par les figures : 1, 2, 3, et 5.

Le tableau ci-dessous résume toutes ces valeurs.

Temps de saturation et pH correspondants.

masse du Bentonite [g]	Temps de saturation	pH ₂₀₀	pH ₃₀₀	pH ₄₀₀	pH ₅₀₀
2	3	2,80	2,75	2,72	2,68
3	2	2,95	2,90	2,80	2,75
4	1	3,00	2,95	2,90	2,80
5	0,66	3,05	3,00	2,95	2,85
6	0,5	3,10	3,05	2,98	2,88

fig n° (7)

Temps de saturation et le pH correspondant.

masse [g]	temps de saturation	pH ₂₀₀	pH ₃₀₀	pH ₄₀₀	pH ₅₀₀
2	3	2,80	2,75	2,72	2,68
3	2	2,95	2,90	2,80	2,75
4	1	3,00	2,95	2,90	2,80
5	0,66	3,05	3,00	2,95	2,85
6	0,5	3,10	3,05	2,98	2,88

Tableau n° 7

Le pH en fonction de la masse après 24 heures de contact

Solution de CH₃COOH (1N)

Volume : 500 ml

T = 20°C pH_{initial} : 2,50

masse de Ba [g]	pH ₂₀₀	pH ₃₀₀	pH ₄₀₀	pH ₅₀₀
1	2,75	2,75	2,75	2,75
2	2,95	2,95	2,95	2,95
3	3,15	3,20	3,15	3,15
4	3,25	3,25	3,25	3,25
5	3,28	3,30	3,30	3,30
6	3,25	3,30	3,30	3,28
7	3,30	3,35	3,30	3,30

pH ↑

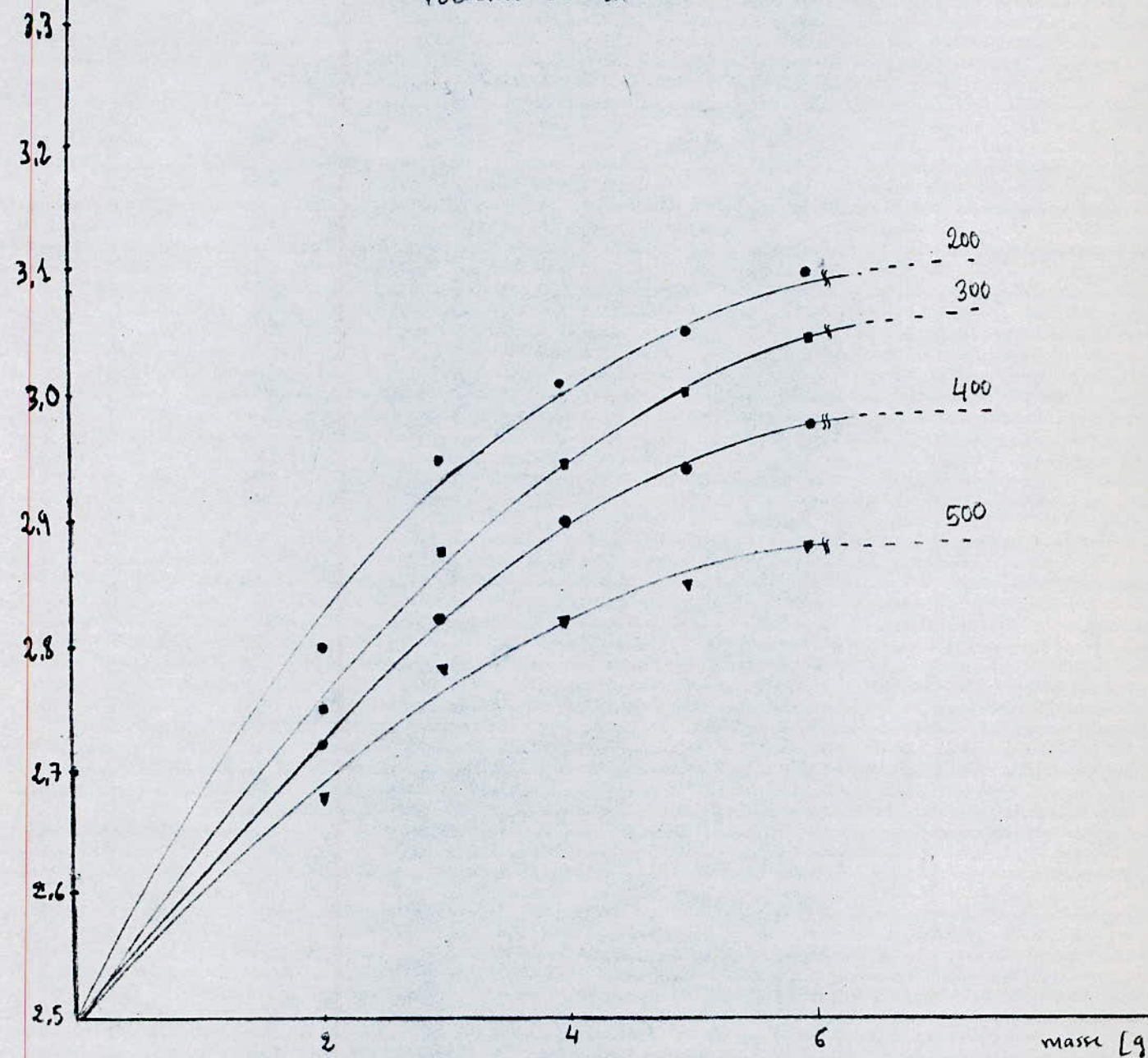
temps de contact: (t_s)Volume de la solution ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{N}$) : 500 ml

fig n° 6

Variation du pH en fonction de la masse

COMMENTAIRES

• L'étude des courbes de la fig (6) montre qu'il y a une différence remarquable entre les taux de fixation des différents échantillons de la bentonite (B4).

La variation du pouvoir de fixation (P_f) est telle que $P_f 200 > P_f 300 > P_f 400 > P_f 500$ Les valeurs 200, 300, 400 et 500 indiquent les températures d'activation.

• Il est considéré dans le chapitre (4), paragraphe (VII B) que la montmorillonite perd à 200°C son eau adsorbée (hygroscopique). Au delà de cette température il est probable qu'il y ait disparition de l'eau de constitution. La disparition de l'eau adsorbée libère de nouvelles surfaces qui peuvent contenir des sites d'adsorption (4).

Par contre la disparition de l'eau des cations échangés (l'eau de constitution) peut influencer la nature des liaisons des cations ainsi que leur champ électrostatique et par conséquent l'affinité à l'échange ou à l'adsorption diminue comme il est affirmé par les résultats obtenus ($P_f 200 > P_f 500$)

Variation du pH (pris après 24 heures) en fonction
de la masse de la bentonite

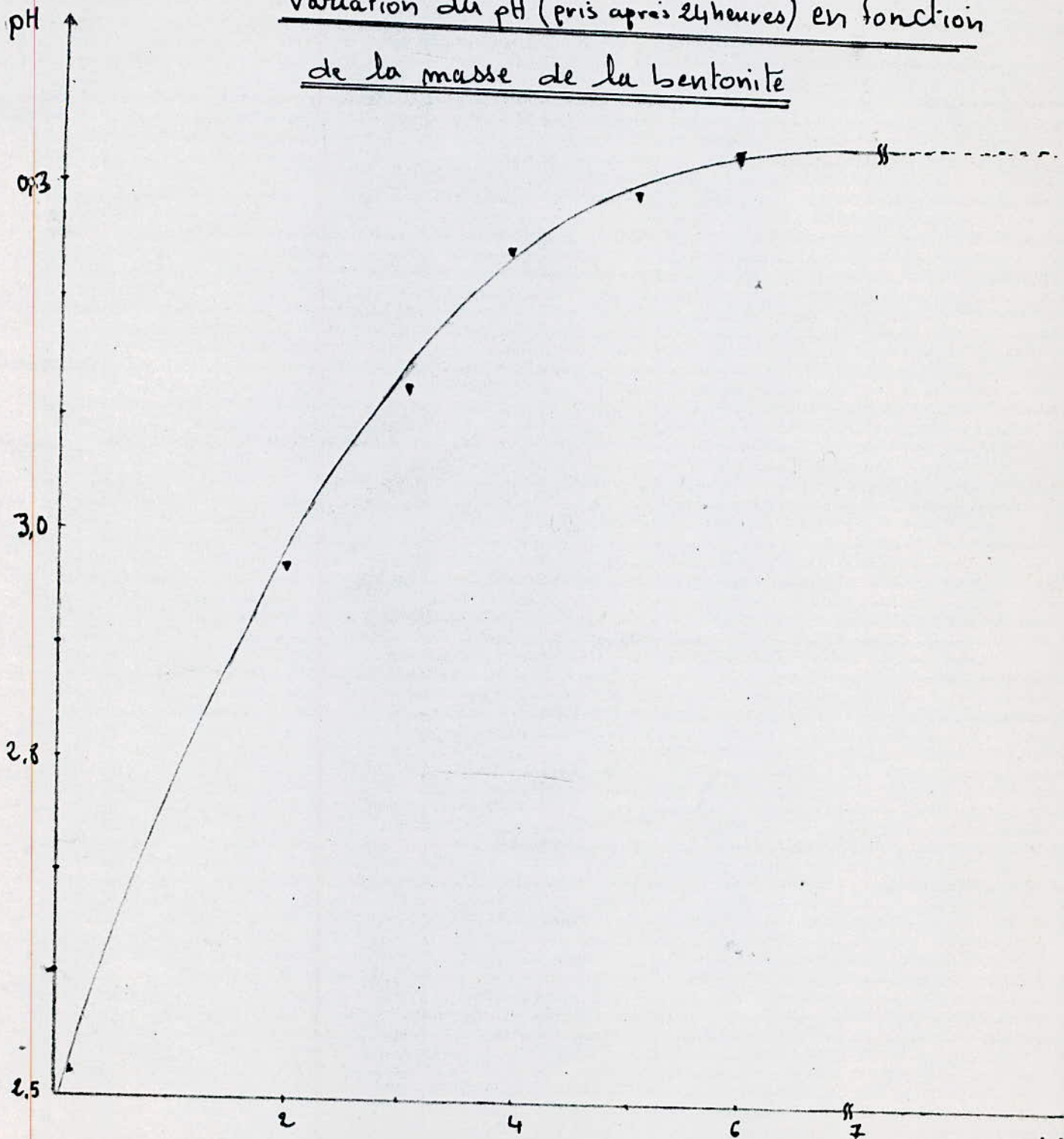


fig : n° 7

Contact statique

Volume de la solution acide : 500 ml

COMMENTAIRES :

- 0 Après 24 heures de contact statique le taux de protons H^+ fixés pour un rapport $\frac{V}{M}$ fixe, est le même pour les quatre échantillons (B_{200} , B_{300} , B_{400} , et B_{500}) ; Donc P ne dépend que de la concentration de la B_4 dans la solution. Cela peut être expliqué par le fait qu'après 24 heures de contact, les 4 échantillons représentent la même nature (physique et chimique) après qu'ils aient récupéré les deux types d'eau (eau hygroscopique et eau liée au cation échangeables) évaporées lors du traitement thermique.
- 0 L'étude de la courbe (7) montre aussi qu'il existe une concentration limite de la B_4 pour laquelle la fixation est maximale. Une fois ce maximum est atteint il reste pratiquement constant quelque soit la masse de B_4 rajoutée par la suite. Cela est traduit par la stabilité d'un équilibre entre les H^+ de la solution et des cations échangeables, dans la bentonite. Cette stabilité résulte d'une réaction d'échange qui se fait dans deux sens avec la même vitesse, c'est à dire il ya autant de M^+ fixés que H^+ libérés dans un sens et autant de M^+ fixés que H^+ libérés dans l'autre sens. En fait il ya toujours possibilité d'existence simultanée

ou par d'un échange ionique ainsi qu'une adsorption.

- Dans le cas où il n'y a pas d'échange ionique, on ne parle pas d'un équilibre entre les M^+ et les H^+ mais seulement de la nature des H^+ et des sites non occupés qui interviennent dans cet équilibre. En effet il résulte de la fixation des H^+ , des anions libres (CH_3COO^-) qui donnent par conséquent à la solution une charge négative. Cette charge par son importance empêche les H^+ de se fixer sur la bentonite quelque soit la masse de celle-ci rajoutée.

III - INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR LA NATURE ET SUR LA CINÉTIQUE DE FIXATION

- CONTACT STATIQUE AVEC L'ACIDE SULFURIQUE

- Dans cette étude on ne s'intéresse pas à l'influence du rapport $\frac{V}{m}$ sur la fixation des H^+ mais à l'influence de la concentration de H_2SO_4 . Les concentrations de H_2SO_4 choisies pour l'analyse sont :

1N, 0,5N, 0,1N, 0,01N et 0,05N.

Sur les tableaux suivants figurent les résultats des analyses effectuées :

- la masse de bentonite est de 2g.
- Volume de la solution: 500ml
- $T = 20^{\circ}\text{C}$.

temps []	PH 0,01	PH 0,05	PH 0,1	PH 0,5	PH 1N
0	2,30	1,80	1,5	0,90	0,40
0,25 min	2,47	1,85	1,55	0,85	
10 min		1,85	1,55	0,85	0,35
1 heure	2,50	1,90	1,55	0,80	0,30
4 heure	2,55	1,95			0,40
7 heure	2,60	2	1,60	0,95	0,75

Tableau n° 9

Remarque:

PH 0,1, PH 0,5 ... etc indiquent pH correspondants aux concentrations 0,1N, 0,5N ... etc

Contact: Statique

Volume de H_2SO_4 : 200 ml

masse de $B_4(200)$ Introduite: 1g

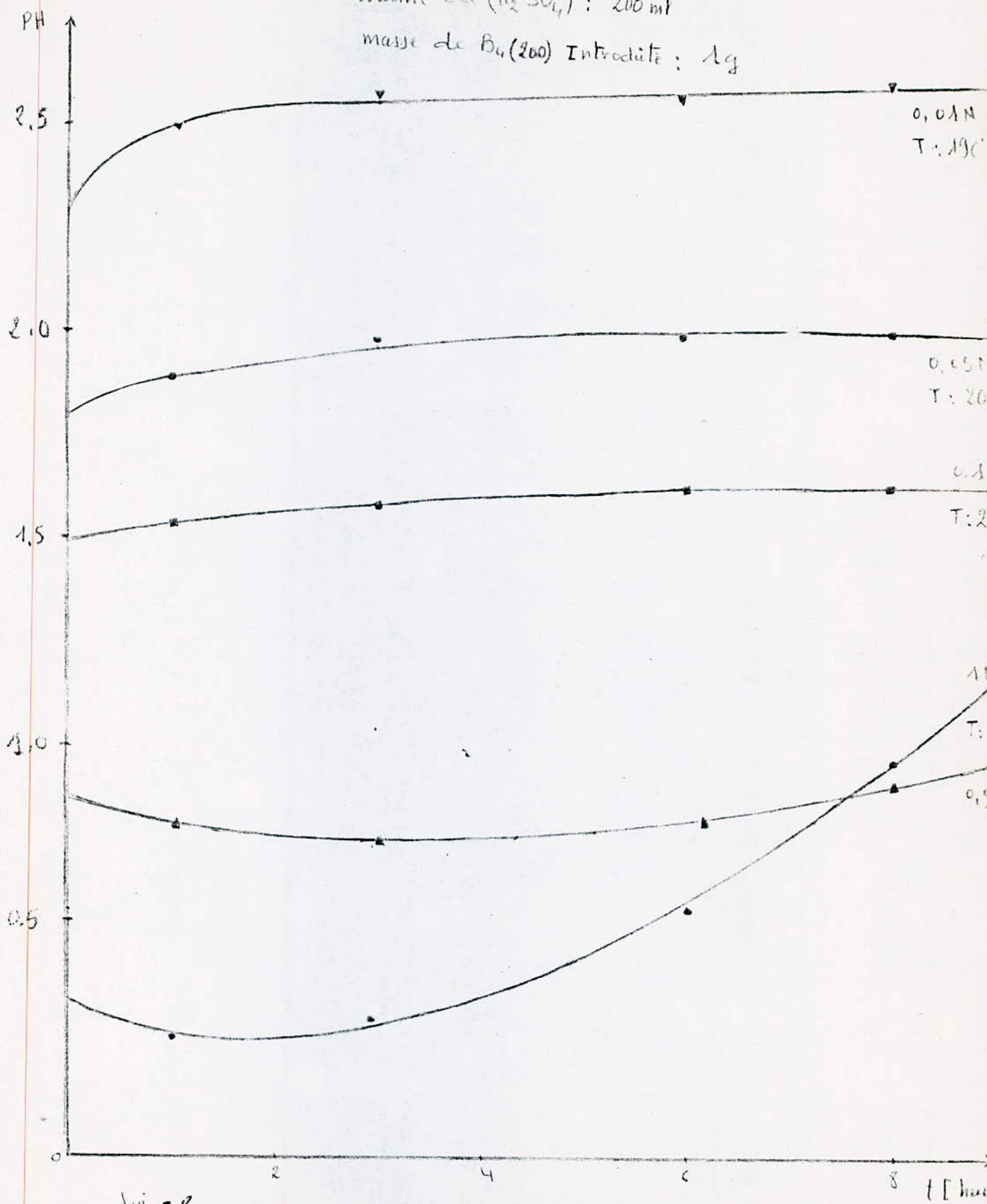


Fig: 8

Influence de la concentration d'acide dans la solution sur la cinétique de fixation

INTERPRETATION DES RESULTATS :

- L'étude des courbes de la fig (8) montre qu'il ya une certaine analogie entre les courbes de 0,5N et 1N de même entre les 3 courbes de 0,1N, 0,01N et 0,05N.
- Pour les deux premières on constate une diminution du ptt qui peut être due à une libération des H^+ par la bentonite. Après un certain temps une augmentation de ptt est aperçue. [voir fig (8)]. Les 3 autres courbes (0,01, 0,05, 0,1) présentent des allures semblables à celle de l'acide acétique (1N), on en conclut que plus la concentration de l'acide H_2SO_4 est faible dans la solution plus la fixation est importante.
- De ces observations, il est clair que la fixation des H^+ dépend de leur activité. En effet quand la concentration augmente la mobilité des H^+ diminue à cause des interactions électrostatiques entre les cations, par conséquent leur pouvoir de fixation diminue lui aussi.
- Une hypothèse (14) vient peut être compléter ce qui a été dit précédemment, suivant laquelle, la diminution du ptt peut provenir de l'oxydation de certains cations de la couche octaédrique de la bentonite (Fe^{2+} Mn^{2+} ...), Après cette oxydation les charges de la bentonite doivent se rééquilibrer par perte d'un proton. On soupçonne aussi que les cations oxydés ainsi que d'autres cations échangeables diffusent peu à peu dans la solution en

laissant leurs places aux cations H^+ .

Cela peut être une explication à l'augmentation de pH après qu'il passe par un minimum.

CHAPITRE 6:

FIXATION DU G^{VI} SUR LA BENTONITE
(TEST SUR BENTONITE ACTIVÉE THERMIQUEMENT.
A 200)

METHODE D'ANALYSE UTILISEE POUR LE DOSAGE DU Cr^{VI} :

- Le dosage du Cr^{VI} est effectué par la méthode colorimétrique dont le mode opératoire est le suivant :
Après la filtration de la solution à doser (voir Annexe) on prend 50 ml du filtrat et on y ajoute 3 ml d'Acide Sulfurique (voir Annexe). on l'agite et on laisse reposer pendant 10 min ou une coloration rouge violette apparaisse après quoi la solution est prête pour le dosage. La longueur d'onde spécifique au Cr^{VI} est de 540 nm.

PRINCIPE DE LA COLORIMÉTRIE (PHOTOMETRIE)

- La colorimétrie est l'une des méthodes photométriques, basées sur l'interaction de l'énergie rayonnante (ou radiante) avec la matière. La photométrie est en fait une mesure directe de la propagation d'énergie rayonnante absorbée par un échantillon. La lumière a un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Autrement dit une radiation électromagnétique est caractérisée soit par longueur d'onde (λ) soit par l'énergie associée aux photons correspondants (ou garni d'énergie $h\nu$) Le spectre électromagnétique complet est divisé en régions spectrales, de limite assez floue, selon la valeur de cette

énergie, et s'étend des rayons X jusqu'aux ondes kilométriques. En analyse de l'eau on travaille principalement dans la région visible ($400 \text{ \AA} < \lambda < 750 \text{ nm}$), dans l'ultraviolet proche ($200 \text{ \AA} < \lambda < 400 \text{ nm}$) ou dans le proche infrarouge ($750 \text{ \AA} < 2500$).

La première étape d'un dosage photométrique consiste donc à déterminer la meilleure longueur d'onde c'est à dire la plus spécifique et celle qui correspond à l'absorption maximale.

Il s'agit ensuite de mesurer la fraction d'énergie ou d'intensité lumineuse) absorbée par l'échantillon, or d'après la loi de BEER l'intensité d'une radiation monochromatique décroît exponentiellement avec la concentration du corps absorbant :

$$I_t = I_0 \exp - kC$$

pour une épaisseur déterminée d'échantillon)

I_0 = Intensité de la lumière avant la traversée de l'échantillon.

I_t = Intensité de la lumière transmise (ou résiduelle)

C = concentration de la substance absorbante.

$$\text{D'où } \ln \frac{I_t}{I_0} = -kC$$

$$\text{et } \log \frac{I_0}{I_t} = k.C$$

le rapport I_t/I_0 est la transmission, on l'exprime généralement en pourcentage.

$\log \frac{I_0}{I_t}$ est l'absorbance présente l'avantage d'augmenter linéairement avec la concentration $Abs = K.C$.

Loi de LAMBERT:

L'expérience montre également que l'intensité d'une radiation monochromatique décroît exponentiellement avec l'épaisseur (b) de l'échantillon. $I_t = I_0 \exp - K'b$.

(pour une concentration déterminée du corp adsorbant d'où finalement on exprime la loi de BEER LAMBER sous la forme $Abs = a_d \times b \times c$.

- a_d Coefficient d'adsorption (ou d'extinction) sa valeur dépend
- de la nature de la substance absorbante
 - de la longueur d'onde.
 - des unités utilisées pour exprimer (b) et (c).

Numero de fioles	T	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
solution etalon de chrome à 5mg/l [ml]	0	0,5	1	2	3	4	10	20	25
Eau distillée [ml]	50	49,5	49	48	47	45	40	30	25
correspondance Cr ^{VI} [mg/l]	0	0,013	0,027	0,053	0,080	0,134	0,268		0,67
DO	0,000	0,005	0,014	0,037	0,042	0,072	0,142		0,325

Tableau N°

Une representation graphique est donnée par la fig (A).

Courbe d'étalonnage du chrome

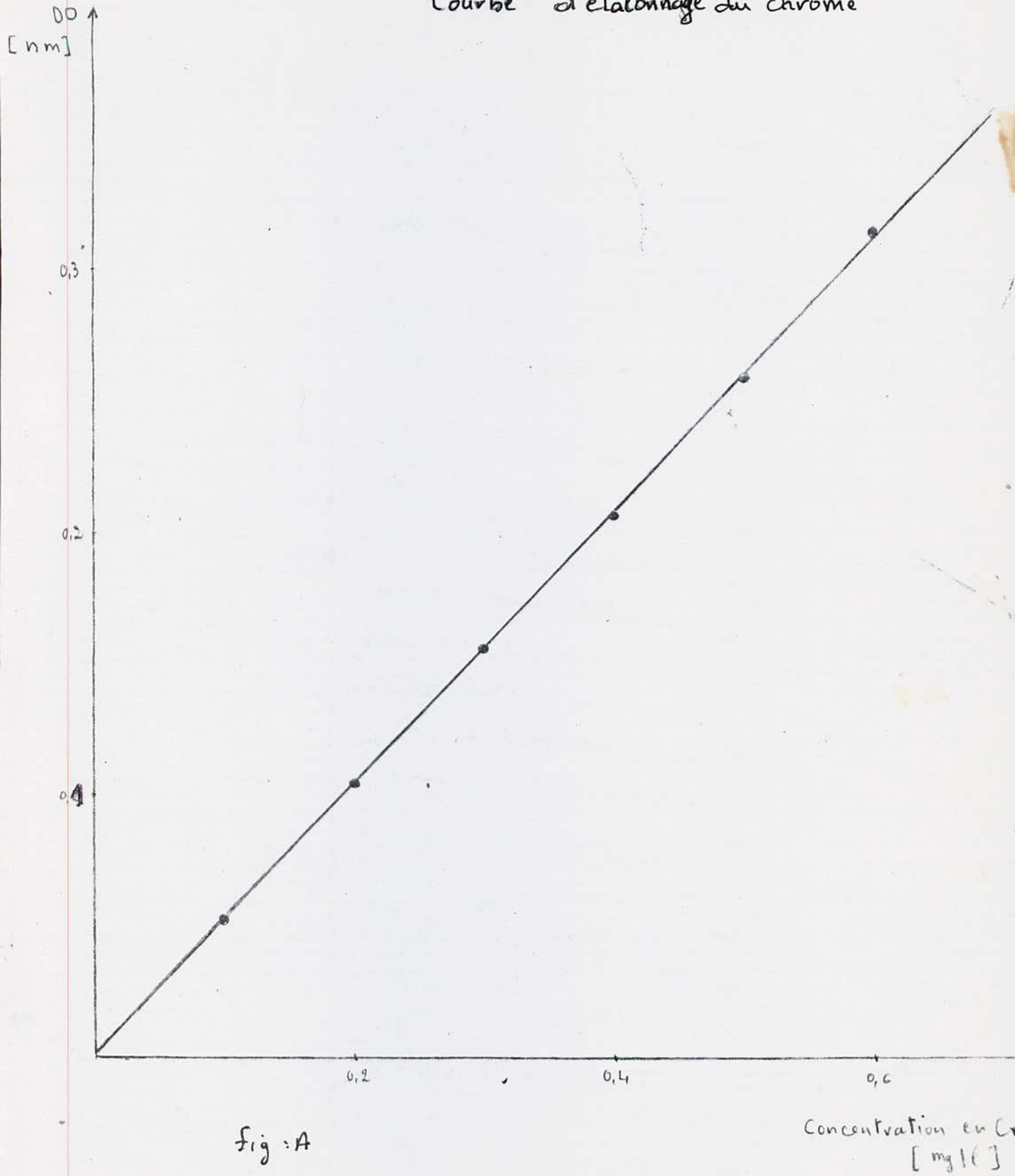


fig : A

Concentration en Cr
[mg/l]

ANALYSES DU CHROME HEXAVALENT EN LABORATOIRE GÉNÉRALITÉS

- Dans ces analyses nous ^{nous} sommes intéressés à savoir les paramètres suivants:

- I) L'Influence du rapport $\frac{V}{m}$, et de la concentration en Cr^{VI} dans la solution, sur le taux de fixation du Cr^{VI} sur la masse de la bentonite
- II) Cinétique de fixation et influence de la concentration en Cr^{VI} sur celle-ci.
- III) L'Influence du pH sur le taux de fixation
- IV) La saturation de la bentonite en fonction de la concentration du Cr^{VI} dans la solution à traiter.

* REMARQUES

* L'échantillon de la bentonite choisi pour toutes les analyses du Cr^{VI} , est celui qui a donné la meilleure fixation des protons H^+ , c'est à dire celui qui est activé thermiquement à $200^{\circ}C$.

* La concentration du Cr^{VI} non fixé est tirée directement de la courbe d'étalonnage: $DO = f(c)$ où "DO" est la densité optique et "c" est la concentration du Cr^{VI} non fixe.

* La concentration du Cr^{VI} fixé est égale à la concentration du Cr^{VI} initiale dans la solution moins la concentration du Cr^{VI} non fixé.

* Le rendement (r) est égal au rapport de la concentration du Cr^{VI} fixé sur la concentration du Cr^{VI} initiale dans la solution.

$$r = \frac{Cr^{VI} \text{ fixe sur la bentonite}}{Cr^{VI} \text{ initial present dans la solution.}}$$

CHOIX DES CONCENTRATIONS EN Cr^{VI} DANS LES SOLUTIONS CHOISIES POUR LES ANALYSES

- Nous avons choisi 3 concentrations en Cr^{VI} pour toutes les analyses soient respectivement : 0,92 mg/l, 0,50 mg/l et 0,12 mg/l. Les valeurs 0,92 mg/l et 0,50 mg/l correspondent respectivement aux concentrations des échantillons 1 et 2 d'eaux usées prises au niveau de l'atelier TE (avant traitement) (voir chapitre 6 tableaux 10, 11 et 12).

Ces deux concentrations nous permettent par conséquent de comparer l'efficacité de la bentonite (activée thermiquement à 200°C) à fixer le Cr^{VI} présent dans des solutions préparées en laboratoire (le solvant c'est l'eau distillée) avec son efficacité à fixer le Cr^{VI} que renferment les eaux usées provenant de l'atelier TE.

Nous avons jugé utile d'utiliser une 3^{ème} concentration qui est égale à 0,12 mg/l.

I: INFLUENCE DU RAPPORT $\frac{V}{m}$ ET DE LA CONCENTRATION EN Cr^{VI} DANS LA SOLUTION, SUR LE TAUX DE FIXATION ϕ

- CONDITIONS OPERATOIRES ϕ

- concentration en Cr^{VI} sont utilisés, sont respectivement 0,92 mg/l, 0,50 mg/l et 0,12 mg/l. Le volume de la solution chromée est pris égal à 400 ml.

La température ambiante est de $15^{\circ}C$. Le temps de contact statique étant pris égal à 30 min.

Dans ces conditions nous avons fait varier la masse de la bentonite.

MODE OPERATOIRE ϕ

- La solution chromée contenue dans un bœcher est posée sur un agitateur. celui-ci assure une agitation énergique continue. A un instant zero on introduit la masse de la bentonite dans la solution. Après 28 min on arrête l'agitation et on filtre la solution, on garde soin que la durée de filtration par la méthode montrée à l'annexe (3) soit égale à 4 min.

On récupère le filtrat et on en dose 50 ml.

Résultats ϕ

Les résultats des expériences figurent sur les tableaux ()
(10, 11 et 12)

tableau n° (10)

- Concentration du Cr^{VI} : $c = 0,92 \text{ mg/l}$

Volume de la solution chromée: 400 ml.

temps de contact: 30 minutes.

pH initial 6,2: Contact statique.

masse (g)	V/m [ml/g]	densité oblique DO	Cr^{VI} fixé [mg/l]	rendement %	pH final
0,25	800	0,108	0,710	77	7,2
0,50	400	0,064	0,790	86,78	7,8
1	200	0,056	0,812	88,40	6,4
1,5	133	0,052	0,829	89,18	7,7
2	100	0,053	0,819	88,15	7,8

tableau n° (11)

- Concentration du Cr^{VI} est de 0,50 mg/l

pH initial 6,4.

temps de contact 30 minute.

température 20°C

- Contact statique.

V/m mg/l	DO	$[Cr^{VI}]$ non fixe [mg/l]	$[Cr^{VI}]$ fixe (mg/l)	rendement	pH final
800	0,031	0,070	0,429	85,96	7,9
400	0,033	0,064	0,435	87,16	8
200	0,031	0,059	0,440	88,18	8,1
133	0,030	0,059	0,440	88,00	8,1
100	0,036	0,070	0,429	85,96	8,2

tableau n° (12) :

- Concentration en Cr^{VI} est de 0,12 mg/l

pH initial = 6,5

temperature = 20°C

temps de contact 30 minute.

contact statique.

V/m [mg/l]	DO densité optique	$[Cr^{VI}]$ non fixe [mg/l]	$[Cr^{VI}]$ fixe [mg/l]	rendement %	pH final
800	0,012	0,024	0,096	80	7,5
400	0,011	0,021	0,098	82	7,9
200	0,013	0,025	0,094	79	8,0
133	0,013	0,025	0,094	79	7,9
100	0,013	0,025	0,094	79	8,0

les résultats sont représentés par les figures (9) est).

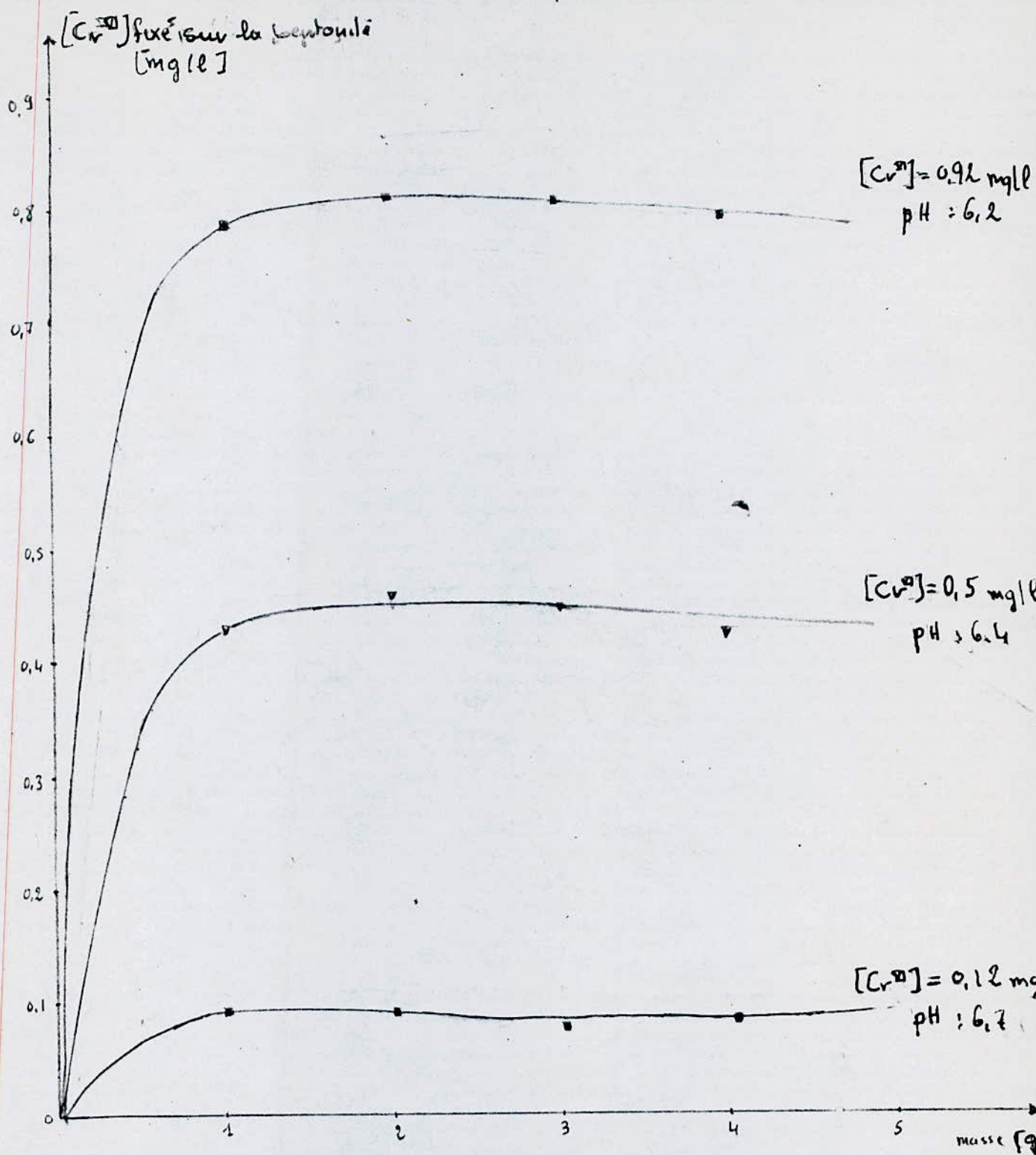


fig n°: 9

Contact: statique. Temps de contact: 30 min
 V = 400 ml
 T = 22°C

Influence de la masse de la bentonite sur le taux de fixation

INTERPRÉTATION :

* Nous remarquons sur les courbes (g.) que le taux du chrome fixé sur une masse constante de bentonite, augmente avec la concentration du Cr^{VI} en solution. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une forte concentration en Cr^{VI} s'accompagnera d'une augmentation en force ionique et d'une importante diffusion des ions du Cr^{VI} du milieu aqueux vers les bordures des sites de bentonites (29)

* On constate aussi que chaque concentration en Cr^{VI} donnée, il existe un rapport $\frac{y}{m}$ (maximale) correspondant au taux de fixation le plus élevé. Il est par exemple égal à 400 ml/g pour une concentration en Cr^{VI} égale à 0,50 mg/l et 200 ml/g pour 0,925 mg/l. Il apparaît donc que la fixation des ions du chrome ne dépend pas seulement du nombre de sites dans la bentonite présente dans la solution mais aussi des ions du Cr^{VI} résiduels dans celle-ci, ainsi que du nombre de sites non occupés et de leur nature géométrique et chimique (31).

* Si la fixation est une conséquence d'un échange ionique, la concentration des ions M^+ libérés par la bentonite (qui se trouvent au sein de la solution) influent aussi sur le taux du Cr^{VI} fixé

En conclusion on peut dire qu'une concentration de 5 g/l de bentonite activée thermiquement à 200 °C, donne le taux de fixation le plus élevé, pour des concentrations en Cr^{VI} inférieures à 1 mg/l environ.

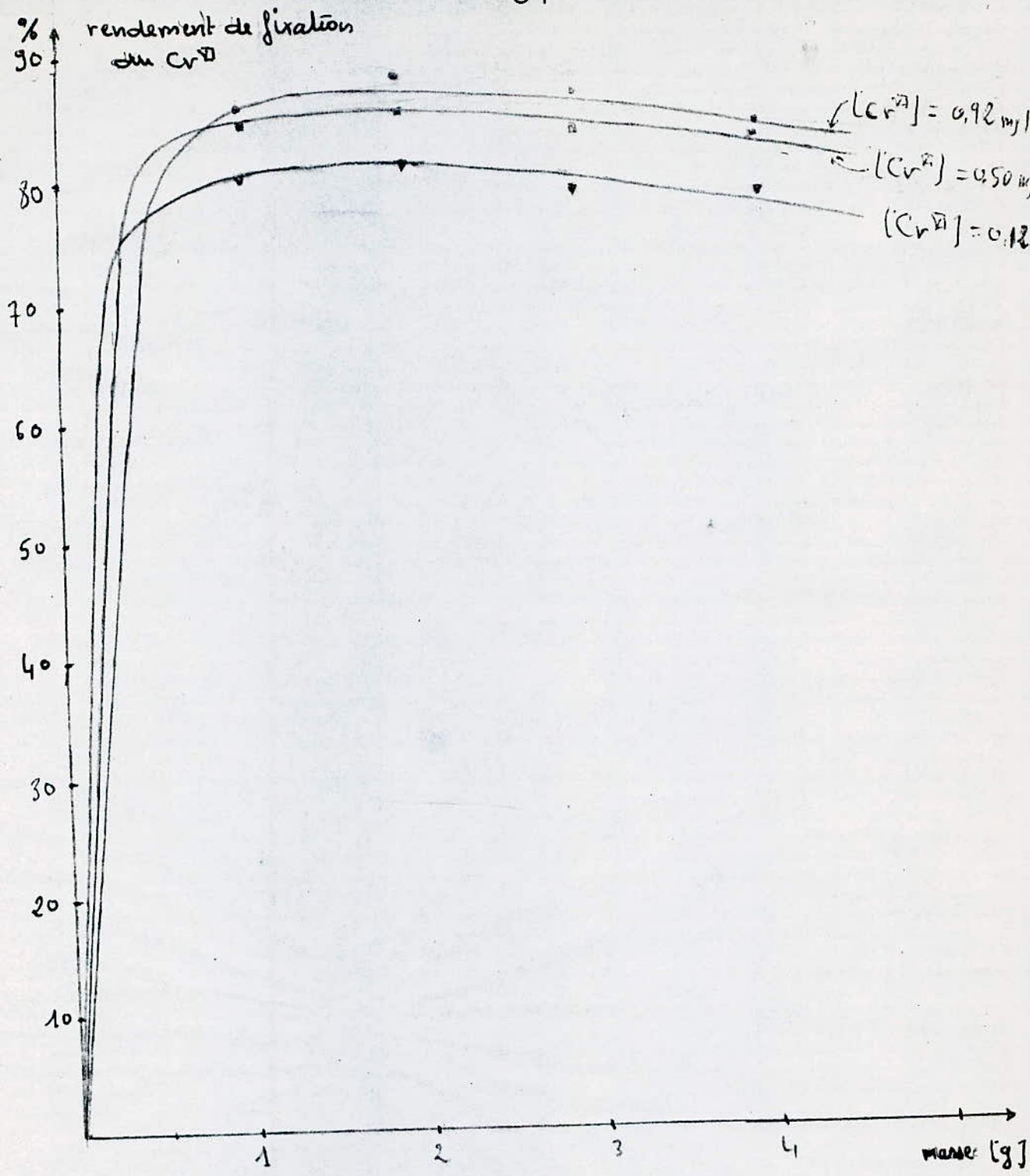


fig n°10 contact statique ; $V = 400 \text{ ml}$
 pH : varie entre 6 et 7
 temps de contact : 30 min

Influence de la masse de la bentonite
sur le rendement

INTERPRETATION

- La fig (10) montre que le rendement de fixation du Cr^{VI} ne dépend pas seulement du rapport $\frac{V}{M}$ mais aussi de la concentration initiale en Cr^{VI} dans l'eau.

Par exemple pour la concentration $c = 0,92 \text{ mg/l}$ on a le rendement $r = 89\%$, pour $c = 0,50 \text{ mg/l}$ on a $r = 87,9\%$ et pour $c = 0,12 \text{ mg/l}$ on a $r = 80\%$. Le rendement augmente relativement avec la concentration. Cela peut s'expliquer par la grande diffusion du Cr^{VI} du milieu aqueux vers les sites d'échange, qui (diffusion) augmente avec la concentration.

En conclusion: on peut dire, que la concentration du chrome résiduel après fixation sur bentonite est dans les normes.

par exemple pour une concentration de $0,92 \text{ mg/l}$ on trouve $0,097 \text{ mg/l}$ du Cr^{VI} résiduel, pour $c = 0,5 \text{ mg/l}$ on trouve ($0,059$) et pour $c = 0,12 \text{ ng}$ on trouve ($0,029$) mg/l .

CONTACT DYNAMIQUE :

- Les conditions opératoires ont été prises les mêmes que pour le contact statique. Le temps de contact n'est pas le même pour les différentes opérations; il varie entre 28 et 36 minutes. Le diamètre des grains de bentonite (B_{200}) est de 1mm. Comme il est signalé ci dessus, le temps de contact n'est pas pris constant pour toutes les opérations à cause du colmatage que présente la bentonite après son hydratation. Cela augmente les pertes de charge et par suite le débit de filtration. plus la couche de la bentonite dans la colonne est épaisse, plus cet effet est important

MODE OPÉRATOIRE :

Il est décrit au chapitre (4).

RESULTATS :

- Les résultats figurent sur les tableaux (16, 17 et 18)

Volume de la solution chromée : 500 ml

pH de la solution : 6,3

Température : 19,5

temps de contact l'opération est variable

concentration en Cr^{VI} est de 0,92 mg/l

masse de bentonite (g)	DO	$[Cr^{VI}]$ non fixé (mg/l)	$[Cr^{VI}]$ fixé (mg/l)	rendement %
0,5	0,136	0,260	0,660	28,12
1	0,057	0,109	0,810	88,11
2	0,054	0,103	0,816	88,70
3	0,048	0,093	0,827	89,92
4	0,047	0,092	0,828	90,00

tableau n° (13)

Contact dynamique

Volume de la solution chromée : 400 ml

pH de la solution : 6,4

Température : 19,5

temps de l'opération variable

concentration en Cr^{VI} est de 0,50 mg/l

masse de B_4 (g)	DO	$[Cr^{VI}]$ non fixé	$[Cr^{VI}]$ fixé	rendement %
0,5	0,090	0,180	0,320	36
1	0,034	0,065	0,435	87
2	0,031	0,060	0,440	88
3	0,030	0,059	0,439	88,81
4	0,029	0,057	0,442	89,21

tableau n° (11)

Contact dynamique

Volume de la solution chromée : 400 ml

pH de la solution : 6.6

température : 20°C

temps de l'opération variable

Concentration en Cr^{VI} est de 0,92 mg/l 0,12

masse de B_4 (g)	DO	$[\text{Cr}^{VI}]$ fixé (mg/l)	$[\text{Cr}^{VI}]$ non fixé (mg/l)	rendement %
0,5	0,035	0,051	0,068	43,12
1	0,010	0,099	0,020	83,00
2	0,011	0,098	0,021	82,00
3	0,012	0,097	0,022	81,80
4	0,012	0,097	0,022	81,87

Tableau n° 15 Contact dynamique

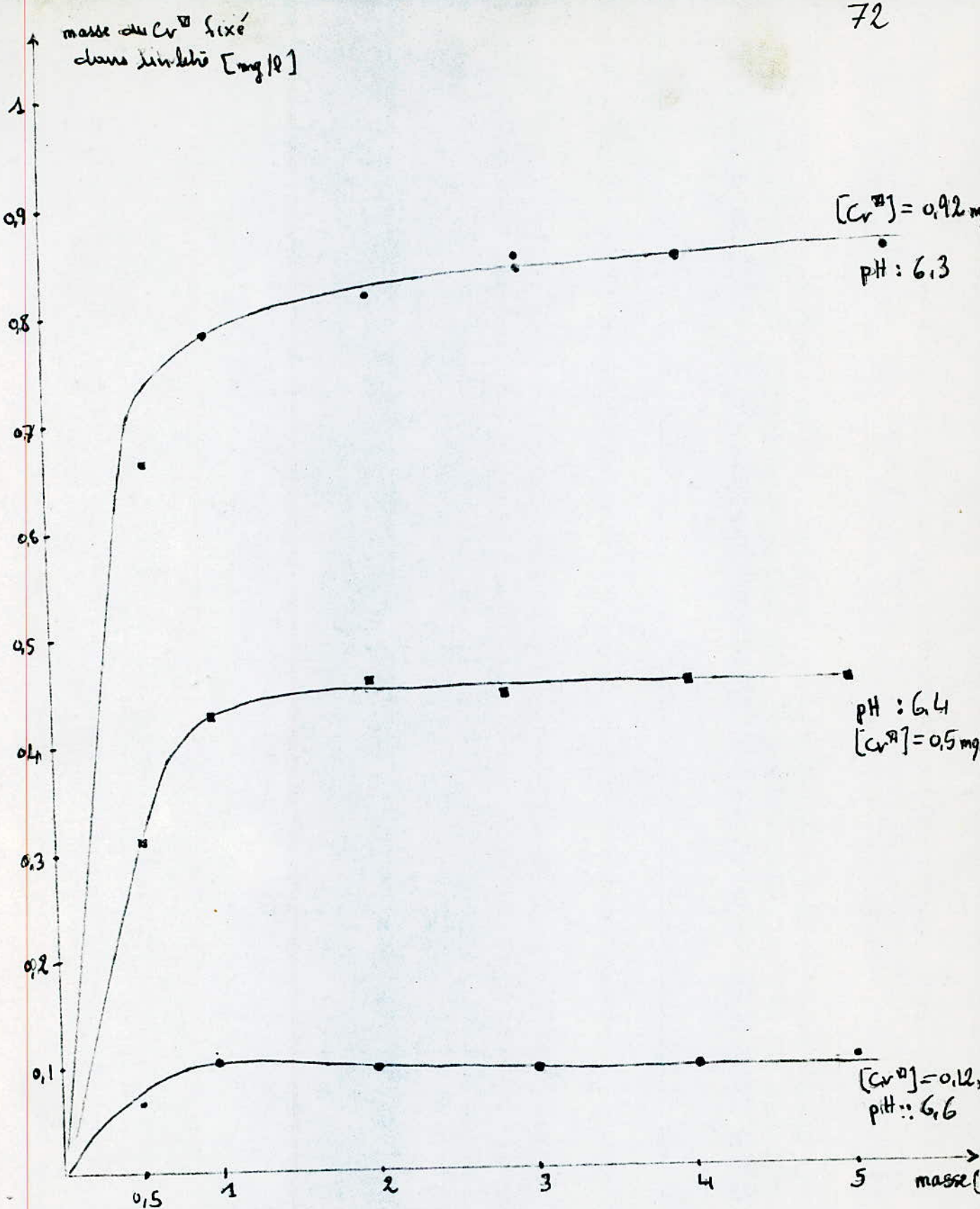


fig: 1.1

Contact dynamique: $V = 400$ ml
 temps varié entre 25 et 30 min
 $T = 28^{\circ}C$

Influence de la masse de la bentonite sur le taux de fixation

III ETUDE DE LA CINÉTIQUE :

Cette étude est principalement réalisée pour déterminer la durée de la réaction de fixation.

CONDITIONS OPERATOIRES :

- La masse de bentonite est prise 1g et les solutions ont des concentrations initiales en Cr^{VI} 0,92, 0,50 et 0,12 mg/l. Le volume de la solution traitée est 200 ml.

Les mesures ont été faites pour différents temps de contact 3, 5, 10, 15, 20, 30 minutes 1 - 2 - ~~4~~ - 6 - 7 heures.

Les résultats sont représentés graphiquement sur la fig (11)

TABLEAU n° (19) :

• Taux du chrome fixé en fonction du temps :
volume de la solution 400 ml.

$$\text{pH} = 7,2$$

masse de la bentonite 1g.

$$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 0,12 \text{ mg/l.}$$

$$\text{Rapport} = \frac{V}{m} = \frac{200}{1} = 200 \text{ ml/g}$$

concentration en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est

(Concentration en Cr^{VI} : $C = 0,92 \text{ mg/l}$)

REMARQUES :

- Les courbes de la fig (12) montrent que le rendement de fixation pour un contact ^{dynamique} est un peu plus élevée que celui du contact statique. Le tableau ci dessous donne une comparaison entre les deux types de contact.

Concentration Cr^{VI} [mg/l]	contact dynamique		contact statique	
	rendement %	Cr^{VI} non fixe mg/l	r%	$[Cr^{VI}]$ non fixe mg/l
0,92	90	0,092	89,18	0,117
0,50	88	0,060	88,18	0,059
0,12	83	0,020	82	0,021

On constate que la difference n'est pas significative.

La deuxième methode presente des inconvenients à cause du colmatage de bentonite. Le colmatage de la bentonite dans la colonne empêche la percolation de l'eau à travers la couche solide.

En conclusion : On peut dire que ce type de contact n'est ^{pas} pratiquement possible, sauf peut être si la bentonite est mélangée avec un autre solide granulaire indeformable au contact de l'eau, comme la silice pure par exemple, assurant ainsi une percolation continue et régulière de la solution à traiter à travers le lit.

Rapport $\frac{V}{m} = 200 \text{ ml/g}$

Concentration en Cr^{VI} $C = 0,12 \text{ mg/l}$

temps de contact [heures]	0,083	0,16	0,25	0,34	1	2	2,1	7	16
DO	0,012	0,013	0,014	0,114	0,013	0,015	0,014	0,014	0,013
chrome fixé [mg/l]	0,096	0,094	0,095	0,095	0,094	0,09	0,095	0,095	0,094
rendement %	80	79,00	79,32	79,00	79	77	79,32	79,32	79

tableau n° (16)

$$[Cr^{VI}] = 0,92 \text{ mg/l}$$

$$\frac{V}{m} = 200 \text{ ml/g}$$

temps de contact [heure]	0,083	0,16	0,25	0,34	1h	2h	4h	7h	16h
DO	0,056	0,057	0,053	0,055	0,056	0,057	0,053	0,057	0,057
chrome fixé [mg/l]	0,81	0,80	0,818	0,815	0,813	0,80	0,818	0,810	0,807
rendement	88,20	88	89	88,60	88,40	88	89	88	88,13

TABLÉAU N° (20) 17

Rapport: $\frac{V}{m} = \frac{200}{1} = 200 \text{ ml/g}$.

Concentration en K_2CrO_4 est:

concentration en Cr^{VI} : $c = 0,5 \text{ mg/l}$.

temps de contact	0,083	0,16	0,25	0,34	1h	2h	4h	7	16
DO	0,040	0,032	0,036	0,037	0,036	0,034	0,033	0,32	
chrome fixé [mg/l]	0,423	0,438	0,439	0,429	0,439	0,435	0,437	0,438	
rendement	84,68	87,64	86,28	85,90	86,90	87	87,42	87,44	86,82

TABLÉAU N° 18

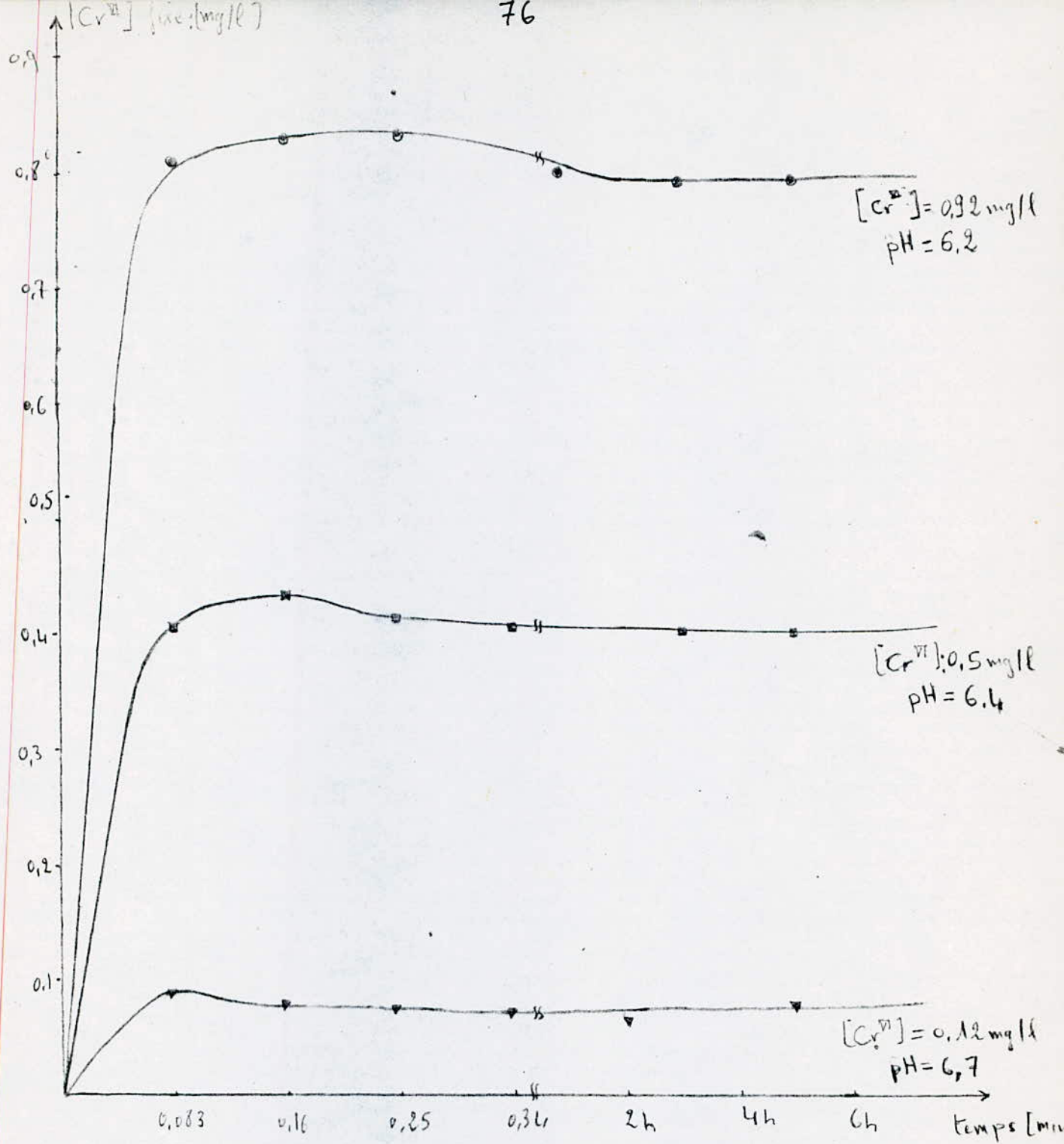


fig : 12

Contact statique: $\frac{V}{m} = 200$ ml/g

Cinétique de fixation

INTERPRETATION:

- la fixation du Cr^{VI} en fonction du temps est représentée sur la figure (12), montrant que l'opération de fixation est très rapide. Pour une masse de 1g du S_4 , dans un volume de 200ml de solution chromée, la fixation est pratiquement totale au bout de quelques minutes. Elle se fait au bout d'environ 15 minute pour une concentration $c = 0,925 \text{ mg/l}$ 10 minute pour $c = 0,5 \text{ mg/l}$ et environ 5 minute pour $c = 0,12 \text{ mg/l}$.

Après le temps correspondant à la fixation maximal on constate une légère diminution du taux de Cr^{VI} fixé, dû probablement au repassage de quelques cations fixes sur le solide en solution, et cela quelque soit la concentration du Cr^{VI} choisi en solution.

Puis la fixation cesse et un équilibre s'établit traduisant ^{ainsi} la stabilité de la phase solide par rapport à la phase liquide.

En conclusion on peut dire qu'une durée de 15 minute est suffisante pour une fixation complète du Cr^{VI} . Cela pour un rapport égal à 200ml/g et une concentration inférieure à 1mg/l en Cr^{VI} .

INFLUENCE DU PH SUR LE TAUX DE FIXATION

— Pour l'acidification et l'alcalinisation des solutions à traiter on a utilisé les solutions de H_2SO_4 (1N) et NaOH (1N). L'examen a été réalisé avec deux concentrations initiales en Cr^{VI} : 0,92 mg/l et 0,50 mg/l.

CONDITIONS OPÉRATOIRES

— Le volume de la solution à traiter est de 200 ml
 La durée de contact est de 30 minutes
 quantité de la bentonite est de 1g.
 Les résultats sont représentés graphiquement sur la fig (13)

TABLEAU N° (22) :

Influence du pH sur le taux de fixation.

$$\frac{V}{m} = 200 \text{ ml/g.}$$

$$(Cr^{VI}) = 0,92 \text{ mg/l}$$

$$T = 22^\circ C.$$

Temps de contact : 30 minutes.

pH initiale	DO	[mg/l] Cr^{VI} fixé	rendement %	pH final
2	0,028	0,055	94	2
3,5	0,053	0,101	89	7,9
5,2	0,057	0,109	88,13	8
6,2	0,054	0,103	88,75	7,2
8,5	0,053	0,101	89	10,2
11,5	0,048	0,022	90	11,3

$$\frac{V}{m} = 200 \text{ ml/g}$$

$$C = 0,5 \text{ mg/l}$$

$$T = 21^\circ\text{C}$$

Temps de contact 30 min.

PH initial	DO	$C_{r^{II}}$ non fixe [mg/l]	$C_{r^{II}}$ fixe [mg/l]	rendement %	PH final
2	0,010	0,020	0,480	96	2
3,5	0,038	0,073	0,427	85,40	8
5,2	0,040	0,077	0,423	84,60	8,2
6,4	0,040	0,076	0,423	84,60	7,9
8,5	0,039	0,074	0,425	85,10	10,2
11,3	0,033	0,063	0,436	87,30	11,0

tableau n° 20

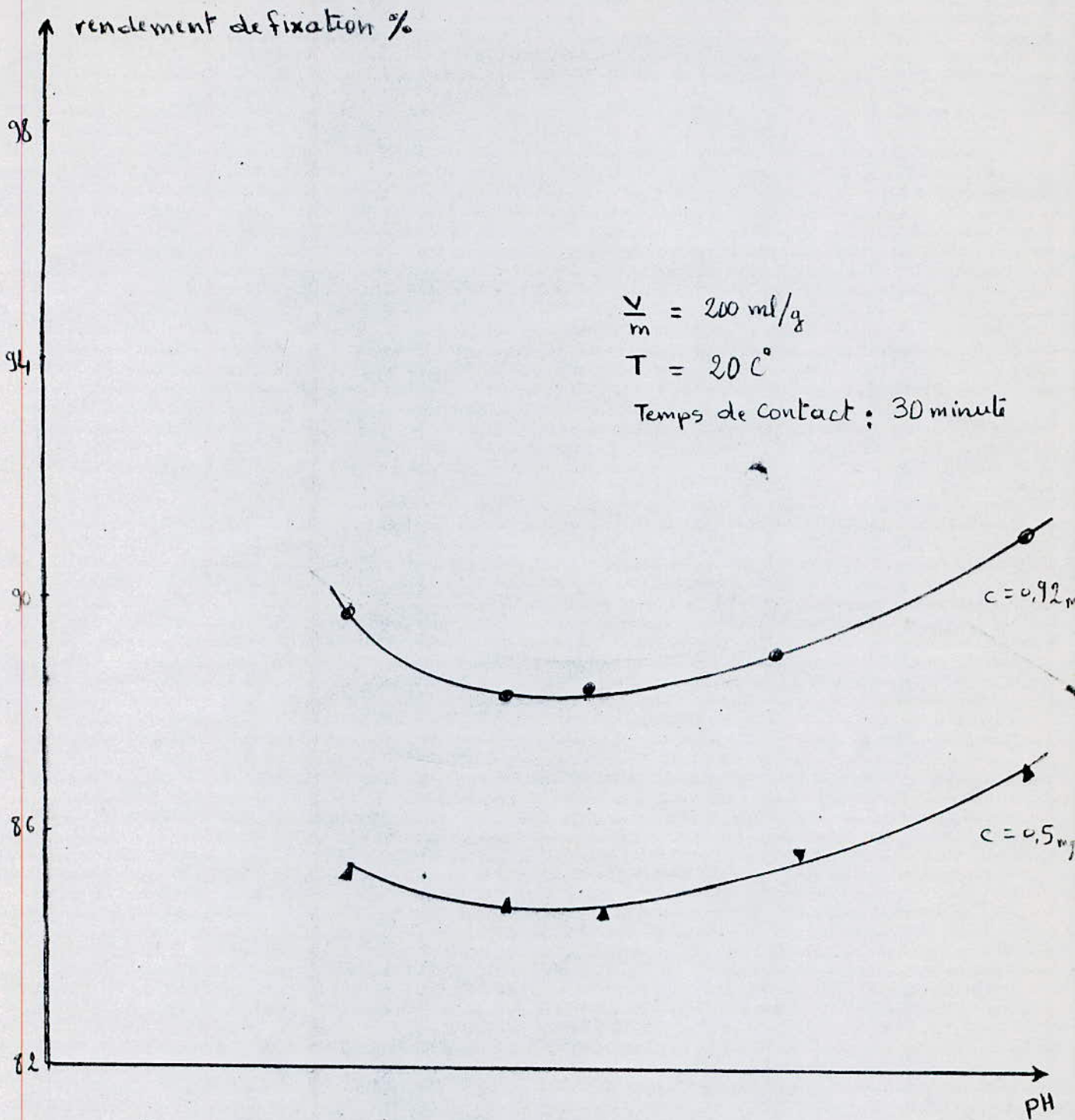


fig n°: 13.

contact statique :

Influence du pH sur la fixation du Cr^{VI}

INTERPRÉTATION:

— Il apparait de l'examen des Courbes de la fig (13) que la fixation est favorisée aussi bien dans un milieu fortement alcalin que dans un milieu fortement acide.

En revanche elle est faible dans un milieu très peu acide ou très peu alcalin.

* On remarque que le pH reste pratiquement constant lors de la réaction pour un milieu très acide ou un milieu fortement alcalin (voir tableau (13)).

Par contre dans un milieu peu acide ou peu alcalin le pH final augmente considérablement. On en déduit que dans les milieux très alcalins ou très acides la fixation des H^+ est pratiquement nulle puisque le pH reste presque inchangé après l'opération de fixation.

La fixation des H^+ dans les milieux peu alcalin ou peu acide empêche par conséquent la fixation des ions du chrome; par contre dans les milieux très acides ou très alcalins la non fixation des H^+ laisse l'avantage au Cr^{VI} de se fixer.

Une autre hypothèse peut se poser, suivant laquelle:

Dans un milieu très alcalin, la bentonite libérée des H^+ qui laisse au Cr^{VI} la possibilité de se fixer pour rééquilibrer la charge totale de la maille de la bentonite (31).

ANALYSES EFFECTUÉES SUR LES EAUX RESIDUEES DE L'ATELIER TE :

- Notre étude s'intéresse plus particulièrement au traitement du chrome. Mais en vue de savoir les caractéristiques physiques et chimiques des eaux résiduelles provenant de l'atelier TE qui peuvent intervenir plus ou moins dans l'efficacité d'un tel traitement, nous avons dressé une liste des paramètres à analyser que nous avons jugés importants. Ces paramètres sont les suivants :

- Couleur.
- Odeur
- Matière en suspension MES.
- Demande chimique en oxygène DCO
- La température
- Le pH.
- La conductivité.

INTERETS ET MESURES DE QUELQUES PARAMETRES :

- Le pH est par définition une mesure de l'activité des ions H^+ contenus dans une eau :

$$pH = - \log(H^+)$$

L'échelle de pH, logarithmique s'applique pour des activités comprises entre 10^{-14} ($pH = 14$) et 1 ($pH = 0$)

il faut rappeler que le pH est un facteur extensif fonction des seuls ions H^+ présents.

Du fait de l'équilibre de dissociation de l'eau le pH est relié à la teneur en ions OH^- ; il est aussi à l'acidité et l'alcalinité de l'échantillon. plus généralement, les ions H^+ interviennent dans nombreux équilibres si bien que le pH du milieu influence la position de ces équilibres comme nous l'avons affirmé nous aussi, dans la partie précédente de fixation du Cr^{VI} en laboratoire.

TEMPERATURE :

- La température est un paramètre qui intervient dans toutes les sortes d'activités, qu'elles soit^{ent} biologique ou chimique elle est l'un des paramètres à mesurer et noter sur place, au moment du prélèvement et cela quelles que soient les analyses à effectuer par la suite.

MATIERE EN SUSPENSION MES :

- On détermine la quantité de MES par pesée du filtre en fibre de verre utilisé pour filtrer un volume donné d'échantillon (après assèchement de ce filtre à $105^{\circ}C$). Cette quantité de matière est une caractéristique beaucoup plus importante des eaux usées.

$$\text{MES (mg/L)} = \frac{P \left(\begin{array}{l} \text{filtre + retenu} \\ \text{sechés à } 105^{\circ}\text{C} \end{array} \right) - P \left(\begin{array}{l} \text{filtre séché à } 105 \\ \text{Jusqu'à poids constant} \end{array} \right)}{V/1000}$$

P : poids exprimé en mg.

V : volume de l'échantillon filtré.

DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE DCO :

— La DCO est une mesure de toutes les matières organiques (ou presque) contenues dans les eaux naturelles ou usées qu'elles soient ou non biodégradables. La DCO constitue un paramètre important, c'est un test rapide très utile pour la surveillance des rejets industriels (surtout ceux à caractère toxique qui se prêtent mal aux mesures de DBO).

En ce qui concerne la méthode d'analyse (voir Annexe)

LA CONDUCTIVITÉ :

— Par définition la conductivité k (Koppa) est l'inverse de la résistivité et elle est uniquement fonction de la nature de solution (chimie des eaux). L'unité de conductivité est $\ell(\text{ohm} \times \text{m})^{-1}$ ou le siemens/m (S/m). Les conductivités des solutions, généralement faibles sont souvent exprimées en microsiemens/m ou en $\mu\text{S/cm}$ ($1 \mu\text{S/cm} = 10^{-4} \text{S/m}$).

La conductivité est une mesure rapide de la teneur globale en électrolytes d'une solution. Sa mesure est effectuée à l'aide de conductimètre avec une cellule d'une constante connue k . Donc, pour calculer la conductivité K d'un échantillon quelconque, il suffit alors de multiplier sa conductance C lue sur l'appareil par la constante k de la cellule : $K = kC$.

ECHANTILLONAGE :

INTRODUCTION :

- Quelle que soit la qualité d'une analyse son résultat n'est valable que dans les conditions suivantes.

→ L'échantillon analysé n'est pas altéré entre le moment de prélèvement et celui de l'analyse.

→ L'échantillon analysé est bien représentatif de la masse d'eau considérée.

TYPE D'ECHANTILLONAGE :

- Selon la fréquence d'échantillonnage on a : échantillonnage ponctuel, échantillonnage cont. nu, échantillonnage périodique et finalement échantillonnage Intégré (voir chimie des eaux). (32)

A cause des moyens limités, nous avons effectué un

échantillonnage intégré; car celui-ci permet de réduire le nombre d'analyses.

On mélange les échantillons périodiques on prélève à différents endroits pour former un seul échantillon moyen. (chimie des eaux).

CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS:

- Pour stabiliser nos échantillons, ou du moins pour ralentir les réactions éventuelles, on a pris pour chaque analyse des précautions particulières (tableau 1).

Dans les cas mes échantillons ont été réfrigérés à 4

Analyse	contenant	Précaution	Délai max
Matière solide (MES)	PV	Ref 4	7 jours
DCO	PV	H ₂ SO ₄ PH < 2	7 heures
Cr ^{VI}	PV	HNO ₃ PH < 2	6 mois
odeur	V	Ref 4°	24 jours
couleur	V	Ref 4	24 heures
chlorure	PV	Ref 4	7 jours
Phosphate	V	Ref 4	7 jours

legende V: flacon en verre P: flacon en plastic

Ref: " réfrigéré

POINT DE PRELEVEMENT⁵

- Les prélèvements ont été effectués en amont (à l'entrée) et en aval (à la sortie) de la station d'épuration qui existe au complexe.

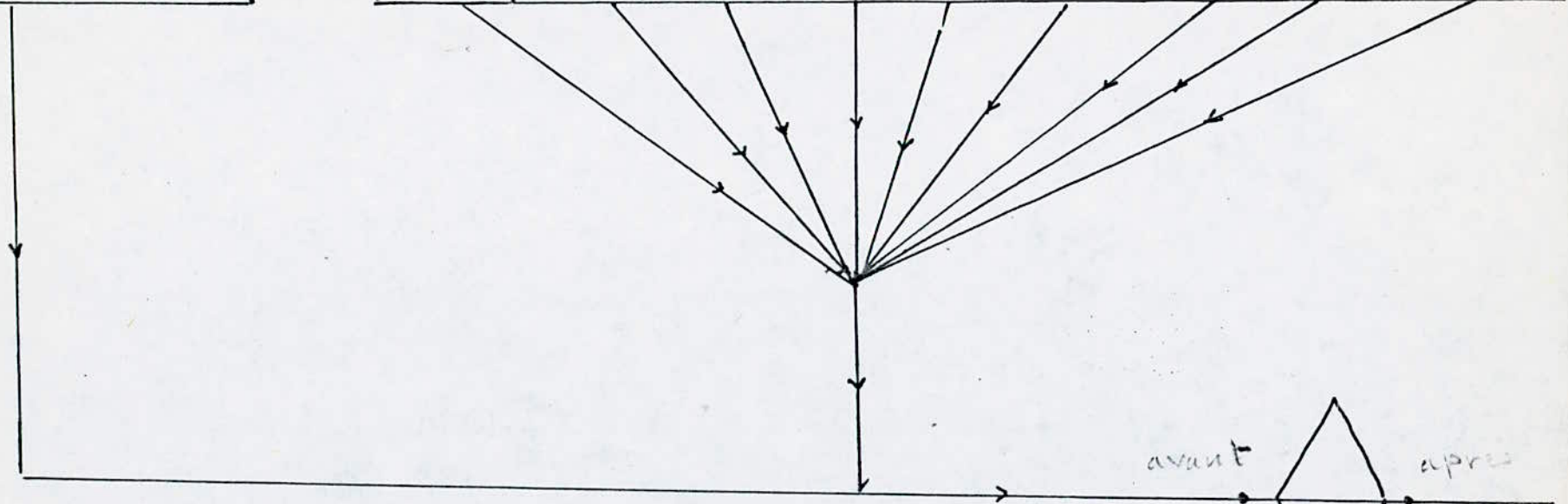
MESURES SUR PLACE

- Certaines de nos analyses ont été effectuées sur place immédiatement après le prélèvement. C'est le cas de la mesure de la température et du pH.

Peintures
Cabines
BLANCOMME VALENTINE

bain decoupage NaOH 35-100°C	1915 150kg/300l d'eau 95%	bain rinsage	HCl 80%		neutrali- sant 40kg	bain Berdou- sation	bain rinsage	bain Chromatag Parcalene
---------------------------------------	------------------------------------	-----------------	------------	--	---------------------------	---------------------------	-----------------	--------------------------------

← bacs de dematillage →



BATIMENT TOLERIE EMBOUTISSAGE

Points des Prelevements

Fig ()

Station de purification

RESULTATS DES ANALYSES :

1er echantillon 29/03/87

Parametre	Avant traitement	Apres traitement
Odeur	Mazoute	Mazoute
Couleur	grise	grise
T (c)	19	18
pH	7,2	8,1
Conductivité ($ms\ cm^{-1}$)	1,85	2,00
MES (mg/l)	92	120
DCO	572	602
Cr ^{VI} mg/6,0	0,925	0,40

2eme echantillon 7/04/87

Echantillon	Avant traitement	Apres traitement
Odeur	Mazout	Mazout
Couleur	grise	grise
Temperature	20,0	18,0
pH	7	7,3
MES (mg/l)	130	35,5
Chlorure	9	traces
DCO (mg/l)	187	175
Cr ^{VI} (mg/l)	0,508	traces

3^{eme} echontillon 14/04/87

echontillon	Avant traitement	opres traitement
odeur	Mazout	Mazout
couleur	blanche	blanc sale
Temperature	19	19,5
pH	7,2	7,2
conductivite	2	2
MES (mg/l)	150	85
Cr ^{VI}	0,092	0,00

Echontillon n°4 20/04/87

Parametre	Avant traitement	Station en panne
Odeur	Mazout	,
couleur	blanche	
T	22°C	
pH	6,9	
Conductivité (ms/cm)	1,65	
MES	811	
Cr ^{VI} (mg/l)	0,30	
DCO	732	

Analyses faites à la EREMEchantillon n°5 /

Parametre	Avant traitement	Après traitement
Odeur	Mazoute	Mazoute
Couleur	gris-roug brique	grise
T	18	18,5
PH	10,6	7,6
Cr ^{VI} (mg/l)	traces	1
Fer (mg/l)	0,85	0,17
*		
*		

Echantillon n°6 29/04/87

Parametre	Avant traitement	Après traitement
Odeur	Sans	1
Couleur	Blanche	Blanc sale
T (C)	20	19
PH	7,4	6,9
Cr ^{VI} (mg/l)	0,75	0,00
Fer (mg/l)	0,60	0,14

DECHROMATATION D'ECHANTILLON PAR LA BENTONITE (B₂₀₀).

MODE OPERATOIRE :

- On filtre l'échantillon. On prend ensuite 20ml de filtrat. On le traite avec 1g de B₂₀₀.

La detoxication est faite par contact statique. Après 20 minutes on arrête l'agitation et on filtre la solution sous vide, par un filtre de verre fritté.

A 50 ml du filtrat, on ajoute 2,5 ml d'acide carbonique. Après 10 minutes, il sera prêt au dosage colorimétrique.

Les résultats figurent sur le tableau suivant :

pH initial	N° d'échantillon	[Cr ^{VI}] initial [mg/L]	[Cr ^{VI}] résiduelle [mg/L]	rendement %	pH final
7,2	1	0,925	0,104	88,67	8,1
6,9	4	0,301	0,023	86,16	1,5
7	2	0,508	0,031	87,50	8
7,2	3	0,092	0,009	80,22	7,8
7	5	0	/	/	/
8,7	6	0,750	0,093	87,58	7,9

Tableau n° 27.

REMARQUES

- On constate que les pH des solutions après traitement par la bentonite (B_{200}), sont conformes aux normes Internationales ($6,5 < \text{pH} < 8,5$). Cela est dû au caractère alcalin de la By.

L'examen des valeurs du Cr^{VI} résiduelles après traitement, nous conduit à estimer que 0,8 mg/l est la concentration maximale qui donne après fixation sur la bentonite, une concentration en Cr^{VI} résiduel conforme aux normes. ($< 0,1 \text{ mg/l}$).

CHAPITRE 8 :

DECANTABILITE DE LA BENTONITE

I/ Mode opératoires

II/ Résultats et Interprétation.

ETUDE SUR LA DECANTATION DE LA BENTONITE

- L'efficacité d'un traitement par la bentonite (B4) dépend beaucoup de sa decantabilité, et aussi de la concentration de ses particules qui restent en suspension. En effet, les particules du B4 présentent dans les surnageants portés par fixation une quantité de Cr^{VI}. De ce fait, le degré de detoxication diminue.

MODE OPERATOIRE :

- Dans une colonne de verre, graduée, on introduit 5g du B200 dans un litre d'eau. On agite la solution pendant quelques minutes pour qu'elle soit homogène, à un instant zéro on commence à suivre la descente de la phase en fonction du temps (voir schéma).

Les résultats figurent sur le tableau n° (28).

• Quand la decantation est terminée, on prélève 100 ml de la solution surnageante, prenant soin de ne pas agiter les boues déposées au fond de la colonne.

On filtre sur papier filtre plissé. On met le papier filtre à sécher dans l'étuve. Après 2h, on pèse et on détermine la quantité de matière en suspension retenue par le filtre. voir tableau n° (28).

REMARQUE :

- On a fait l'expérience pour deux types d'eau :

L'eau de robinet (pH=7,3) et l'eau usée chromée (pH=7,2)

Eau de robinet				Eau usée			
1 ^{er} essai		2 ^{em} essai		1 ^{er} essai		2 ^{em} essai	
temps [min]	H [graduation]	temps [min]	H [graduation]	temps [min]	H [grad]	temps [min]	H [gra]
0	0	0	0	0	0	0	0
5	200	5	150	1	150	1	200
10	500	10	400	2	500	2	400
12	600	12	500	3	700	3	500
15	700	15	750	4	750	4	700
17	800	18	800	5	780	5	760
20	820	20	880	6	800	6	810
22	860						
MES [mg/l]	14,5	15		4		3,5	

tableau n°(28)

REMARQUES ET INTERPRETATIONS

- La bentonite dans l'eau est facilement séparable par décantation. Elle se decante presque totalement au bout de 20 minutes dans une eau ordinaire et au bout de 6 minutes environ dans les eaux usées chromées.

Dans les eaux usées chromées la bentonite forme un précipité

volumineux très adsorbant; On assiste ainsi à une decantation très rapide. On déduit de cela que les eaux résiduaires chromées de la SNVI contiennent des cations flocculants. Il y a une forte possibilité qu'il s'agisse des cations ferriques tel que $FeCl_3$.

On remarque aussi que la masse de bentonite en suspension dans les eaux usées chromées après la decantation est beaucoup plus faible que celle dans l'eau ordinaire. Cela ^{est} traduit par une ^{bonne} flocculation.

Notons que le phénomène de flocculation est dû à deux processus successifs :

Il faut tout d'abord une diminution de la charge électrique qui permette à deux particules se heurtant sous l'influence du mouvement brownien, de rester accolées l'une à l'autre. Le deuxième processus concerne le mécanisme de l'association des particules (32).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

- ① - Les normes imposent pour les rejets un pH compris entre 6,5 et 8,5. Les eaux chromées sont souvent acides et elle exigent une neutralisation avant leur rejet. Cela ne sera pas nécessaire si ces eaux sont traitées par la bentonite B4 a caractère alcalin (chap 5).
- ② - L'avantage que nous avons d'utiliser la bentonite, est qu'elle est separable rapidement, et ceci par decantation.
- ③ - La bentonite presente quand même quelques inconvénients pour son utilisation, soit en contact statique ou son volume augmente ce qui demande des grands decanteurs soit en contact dynamique ou la percolation devient faible très rapidement.
- ④ - En basard sur nos resultats et sur ceux de MAMAN (35) nous pouvons dire que la bentonite activée thermiquement à 200°C est plus efficace que celle activée à 100°C qui est elle même meilleur que la bentonite naturelle. Nous nous posons la question de savoir si il est vraiment rentable pour nous d'utiliser l'activation thermique comme source d'amélioration de capacité de fixation; le coût économique dû à cette activation étant élevé par rapport à la faible amélioration de la fixation engendrée. Le choix pour l'utilisation d'une bentonite est lié directement

, au degré d'épuration qu'a subi l'eau, car la concentration du chrome résiduel est proportionnelle à la concentration de chrome présent dans la solution avant la fixation. Notons que dans une unité industrielle l'affluent chromé est souvent dilué par d'autres affluents de nature polluante différente.

La B_{200} a un rendement de fixation d'environ 88%, celui de la B_{100} 85% environ [cela pour une concentration à raison $0,5 \text{ mg/l}$].

Une solution d'une concentration inférieure à $0,8 \text{ mg/l}$ traitée par la B_{200} aura une concentration résiduelle conforme aux normes ($< 0,1 \text{ mg/l}$) il est de même pour une solution de concentration inférieure à $0,6 \text{ mg/l}$ traitée par la B_{100} . Nous ne nous voyons ^{pas} l'intérêt de préférer la B_{200} à la B_{100} , quand il suffit simplement de diluer les solutions chromées.

→ (5) - Nous suggérons à ceux qui continueront notre travail de faire une étude sur la régénération de la bentonite. Si le taux de régénération est faible, des questions sur l'utilité de la bentonite pour l'élimination du chrome restent ^{en} posées.

→ (6) - théoriquement 1 kg de chrome nécessite pour le traitement $0,74 \text{ kg}$ de H_2SO_4 et $1,56 \text{ kg}$ de réducteur (NH_2SO_3). Un traitement à la bentonite nécessite 500 kg de bentonite toujours pour traiter 1 kg [c.a.d un litre d'une solution chromée d'une concentration de $0,5 \text{ mg/l}$].

demande 2,5 g de bentonite, ce qui fait 1g du chrome
demande 5000g de O_4 et 1kg demande 5 tonnes].
Donc pour savoir si l'utilisation de la bentonite est
rentable il faut faire une evaluation economique.

ANNEXE 1:

PRÉPARATION DE SOLUTIONS ACIDES :

- Pour préparer une solution 1N de CH_3COOH à partir d'un acide acétique concentré dont $d = 1,05$ et pourcentage en acide est 99% on fait le calcul suivant :

$$\text{de l'acide} = \frac{1050 \times 99}{100} \text{ (g/l)} = 1039,5 \text{ g/l}$$

- masse d'un équivalent gramme :

$$eg = \frac{\text{masse molaire}}{\text{valence}} = \frac{60}{1} = 60 \text{ g}$$

nbre d'équivalent gramme par litre (Normalité)

$$N = \frac{\text{masse de l'acide dans un litre.}}{\text{masse d'équivalent gramme.}} = \frac{1039,5}{60} = 17,32$$

donc l'acide est 17,32 fois normale.

pour préparer 1 l une fois normale on prend :

$\frac{1000 \text{ ml}}{17,32}$ de l'acide acétique concentré et on le remplit à un litre.

La même opération se fait ^{avec} les autres acides, prenant en considération la valence.

ANNEXE 2

PRÉPARATION DE L'ACIDE DIPHÉNYLE CARBAZIDE :

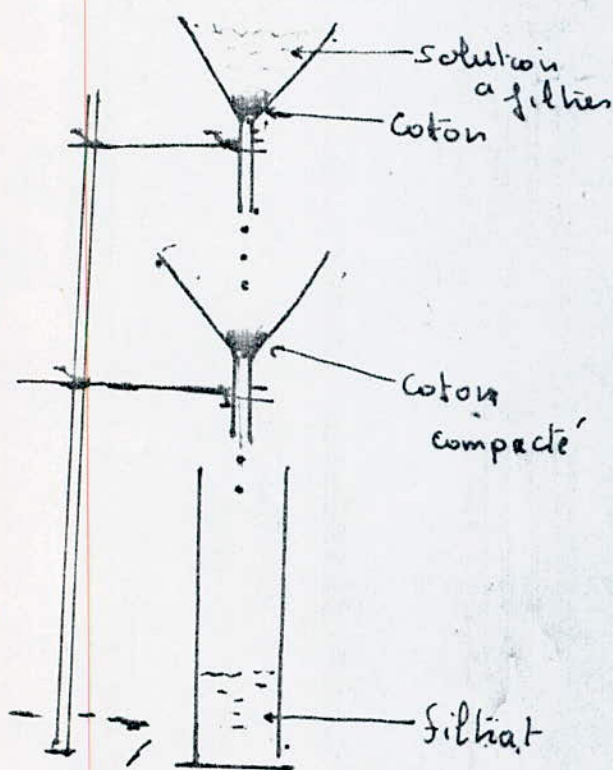
- On introduit 2g de diphenyle carbazide dans

100 ml de l'alcool éthylique et 400 ml de l'acide sulfurique 2N. (L'ensemble doit être mis dans un flacon coloré)
 On agite la solution jusqu'à la dissolution complète de diphénylcarbamide. après quoi il est prêt à l'usage.

ANNEXE 3 :

FILTRATION :

- Pour l'analyse du C_r^{VII} en laboratoire nous avons utilisé le système de filtration suivant. (Schéma 1)



(Schéma 1)

Cette méthode nous permet de contrôler le temps de filtration.

par exemple pour récupérer 50 ml de filtrat il faut un temps maximum de 4 min environ. On estime dans ce cas que le temps de contact supplémentaire dû à la filtration par :

$$\left(\frac{4}{2} = 2 \text{ minutes} \right)$$

temps de contact = temps de dilution + temps de filtration (2 min)

par exemple si on veut un temps de contact de 5 minutes on donne à l'agitation (contact statique) 3 minutes et on donne à la filtration 4 minutes.

✱ pour la filtration de l'échantillon nous avons utilisé la filtration sous vide par un filtre de fibre en verre.

ANNEXE.4

MESURE DE LA DCO:

REACTIFS:

- Solution de bichromate de potassium

$K_2Cr_2O_7$ 0,25 eq/dm³

- Dissoudre dans l'eau distillée 12,259 g de $K_2Cr_2O_7$ de qualité étalon primaire, séché 2 heures à 100°C et ajusté à 1 dm³.

- Acide concentré $H_2SO_4 - Hg_2SO_4$: Ajouter g de sulfate d'argent Hg_2SO_4 à une bouteille de H_2SO_4 concentré (≈ 2 kg) (la dissolution prend 1 à 2 jours).

- Solution de SFA $\approx 0,1000$ eq/dm³:

Dissoudre g de sulfate ferreux d'ammonium $Fe(SO_4) \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$ dans l'eau distillée ajouter 20 cm³ de H_2SO_4 concentré, refroidir et diluer à 1 dm³. Déterminer le titre exact de cette solution chaque jour (voir mode opératoire).

- Dissoudre 1,485 g d'orthophosphoriline monohydraté et 695 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau distillée Diluer à 100 cm^3 .

- Sulfate mercurique HgSO_4 :

En cristaux

- Acide sulfurique :

pour déterminer l'interférence due aux nitrates, ajouter, dans le ballon, 10 mg d'acide sulfurique par mg de Nitrates (en mg de N)

H_2SO_4 concentré :

- A ne pas confondre avec celui contenant Hg_2SO_4 .

Mode opératoire :

Détermination du titre exact du S.F.A (voir chimie des eaux)

Oxydation :

Dans un ballon rodé de 250 cm^3 à fond plat de référence, introduire 0,4 g de HgSO_4 (attention, HgSO_4 est toxique). Ajouter 20 cm^3 de l'échantillon étudié ou une portion diluée. L'eau est très riche en matière organiques. Ajouter $10,0 \text{ cm}^3$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et 30 cm^3 d'acide $(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{As}_2\text{SO}_4)$ l'addition de l'acide doit être lente, par portions et en refroidissement au besoin. Agiter par rotation pour bien homogénéiser le mélange avant.

- de commencer à chauffer : vérifier qu'il n'y a qu'une seule couche. Ajouter des billes de verre propre pour régulariser l'ébullition. Lors de l'introduction des réactifs et en particulier de H_2SO_4 éviter de solir le rodage du ballon. Ne pas appliquer de graisse sur le rodage du réfrigérant. Au besoin, utiliser un peu d'acide sulfurique concentré sur une arête, fermer le montage et tourner le ballon pour répartir l'acide. La circulation de l'eau dans le réfrigérant doit être ascendante. Faire le montage au dessus, du centre d'une plaque chauffante : l'ensemble doit être stable, vertical et compacter suffisamment de pinces.
- faire un deuxième montage identique pour le témoin opérer comme ci-dessus mais remplaçant l'échantillon par un égal volume d'eau distillée.
 - partir à reflux pendant 2 heures ; surveiller le chauffage tant que l'ébullition n'est régularisée.

DOSAGE :

- Refroidir, rincer l'intérieur du réfrigérant avec quelques jets d'eau distillée. Ouvrir le montage. Ajouter de l'eau distillée dans le ballon jusqu'à un volume total de 140 cm^3 environ. Quand le tout est bien refroidi ajouter 3 gouttes de ferri et titrer lentement le bichromate

residuel par S.F.A contenu dans la burette, noter les chutes de barettes.

a) pour le témoin et b) pour l'échantillon mesurer ainsi la DCO = $\frac{(a-b) \times N_{SFA}}{V_{ech}} \times 8000$ en mg/l.

ANNEXE 5:

Dosage du Fer par spectrométrie d'adsorption atomique (2)

Conditions opératoires:

longueur d'onde 221,3 nm

Flame Air / Acétylène Air 5L/mn
acétylène 1L/mn

ANNEXE 6

Concentrations limites du rejet après traitement

Milieu receveur : eau de surface

Paramètres	valeurs limites maximales
pH	6,5 à 8,5
température (C)	30
matière en suspension mg/l	20,000
DBO ₅ mg/l	30,000
DCO mg/l	90,000
teneur en chrome mg/l	0,10
teneur en fer (mg/l)	1,00

* D'après le centre d'étude et de réalisation en urbanisme (URBASE) : norme de rejet

BIBLIOGRAPHIE

1. AROUA - A - Carte et environnement ALGER ENL 1985 .
2. ALEXEEV. V - Analyse qualitative Moscou Ed MIR 1980 .
3. ALEXEEV. V - Analyse quantitative Moscou Ed MIR 1980 .
4. AUSTERWELL " L'échange d'ions et les échangeurs"
GAUTIER VILLARS Editeurs
- 5 AUSTERWELL & R VINCENT " Echange d'ion technique de
l'ingénieur J2750 1977.
- 6 N. ABSI et D. HARIK : Utilisation des bentonites comme
catalyseurs de reforming - Projet de fin d'étude 2/1988
- 7 BEAUDRY. J. P " Traitement des eaux" Le griffon d'argile inc 1980
8. BELAROUSSI. S & LAKSRI. A : Contribution à l'étude de la
capacité sportive des menéraux Argileux de
l'oued REGHAÏA .
Projet de fin d'étude janvier 1987.
- 9 BENDJAMAA. " Etude des bentonites Algériennes - Application
à la décoloration des huiles.
Thèse de Magister Juin 1981.
- 10 BENDJAMAA. " Sorption du mercure par les bentonites
Algériennes activées.
Thèse Magister Juin 1982.
- 11 M. BENADJI " Capacité d'une bentonite Algérienne à fixer l'uranium
- Projet de fin d'étude janvier 1984.

12. BELHOCINE - "Fixation du cadmium sur la bentonite."
Projet de fin d'étude Juin 1983.
13. F. BENRESSIOUER "Étude de la fixation du plomb dissous par une bentonite - Projet de fin d'étude 1/1984
14. CAILLER et S. HENIN "minéralogie des argiles"
Masson et C^{ie} Editeur 1960.
- 15 S. CHITOUR - "chimie physique des phénomènes de surface"
Alger OPU 1979.
- 16 S. CHITOUR et J. UVERGN "Chimie moderne"
- 17 DERYCHIAN B.G.G.R (1944) 219679.
- 18 ECHENFELDER. W.W "gestion des eaux usées urbaines et industrielles - Technique et documentation
Lavoisier 1982
- 19 JANCOVIC (OMS): Manuel de chimie de l'environnement
(OMS 1974 Geneve)
- 20 LEVÈSQUES - L "Micropolluant minéraux dans les eaux superficielles. (Cr, Cu, Ni) n°6
AFEE PARIS 1979.
- 21 A MAMAN : "Étude de fixation du Cr^{VI} sur une bentonite Algérienne"
Projet de fin d'étude janvier 1987
- 22 MOHALBI : "Contribution à l'étude des bentonites et échange de cation Cu⁺⁺ et Zn⁺⁺"
Thèse magister janvier 1983.

- 23 B NEKRASSON "Precis de chimie minerale"
- 24 OUCHARENCO F-D "Propriete des argiles et mineraux argileux"
A-N USSR KIEV 1969.
- 25 RODIER -J "Analyse de l'eau eaux naturelles eaux residuaires
et eaux de mer"
- 26 SAVIDAN "Des resines echangeuses d'ions"
Paris DUNOD 1965.
27. S. SEMSARI "Etude de la fixation du plomb dissous par
une bentonite activee thermiquement a 320°C"
Projet de fin d'etude.
- 28 SOUCHAY "Ions mineraux condensés"
Masson et Cie editeur 1964.
- 29 SOUCHAY "Polyanion et polycation" Gautier VILLARD P
Paris 1963
- 30 SCHLÜCKE. H-M "Application des ferrites et ceramique"
TRAD Paris 1965.
- 31 DANNETIER G "SOUCHAY (P) "Chimie generale cinetique
chimique" Paris masson 1964
32. TARDAT HENRY. M BAUDRY J.R - "chimie des eaux"
Griffon d'argil inc 1984
- 33 P. PASCAL "Nouveau traite de chimie mineral) Vol III
- 34 WEINER. R "Epuracion des eaux residuaires dans la
transformation et la galvanisation des metaux"
EYROLLES 1975.

