



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

(17) 1996 FRAVAL, S

THESE

présentée à l'INPL

par

Sylvie FRAVAL

Ingénieur ENSG

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Matières Premières et Géosciences de l'Environnement

MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX DE LAVAGE DE FUMÉES D'INCINÉRATION

Soutenue publiquement le 25 octobre 1996 devant la commission d'examen

Membres du jury

Président : **J.M. CASES**

Rapporteurs : **W. STONE**

P. APTEL

Examineurs : **J.Y. BOTTERO**

I. BAUDIN

Y. MOTTOT

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

AVANT-PROPOS

Au terme de ces trois années de recherche, je voudrais exprimer ma reconnaissance à tous ceux et celles sans lesquels cette thèse n'aurait pas vu le jour.

Je tiens à remercier plus particulièrement Isabelle BAUDIN, ingénieur de recherche à la Lyonnaise des Eaux et Jean-Yves BOTTERO, directeur de recherche au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement, pour avoir suivi et encadré ce travail et pour la confiance qu'ils ont su me témoigner.

La présidence de ce travail sera assurée par Jean-Maurice CASES, directeur de recherche au Laboratoire Environnement et Minéralurgie. Je le remercie d'avoir accepté ce rôle.

Je remercie William STONE, professeur à l'Université de Louvain la Neuve et Philippe APTEL, directeur de recherche au Laboratoire de génie Chimique et Electrochimie, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier les personnes ayant accompagné ce travail depuis la naissance du projet, jusqu'à son aboutissement : Joël MALLEVIALE puis Patricia RENAUD, directeurs du Centre de Recherche sur l'Eau et l'Environnement de la Lyonnaise des Eaux pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire, ainsi que Christophe ANSELME et Jean-Michel LAINE responsables du département Procédé Eau Potable ; Francis MOSNIER adjoint au directeur de la recherche du groupe SITA, ayant en partie financé ce travail et Yves MOTTOT et Jean-Yves CHANE-CHING, ingénieurs de recherche au centre de recherche de Rhône-Poulenc à Aubervilliers. Je les remercie pour leurs conseils judicieux et les différentes aides qu'ils ont su m'apporter.

Je remercie aussi Michelle FRANCOIS du Laboratoire Environnement Minéralurgie à Nancy, pour le temps qu'elle a bien voulu consacrer à cette étude.

Je tiens à associer à cette thèse toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue dans ce parcours, trop nombreuses pour être citées, et qui, je l'espère se reconnaîtront ici.

Enfin, je tiens à remercier Alain qui m'a toujours encouragée et fait confiance pendant ces trois années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CADRE DE L'ETUDE.....	3
<u>PARTIE A</u> : L'ELIMINATION DES METAUX LOURDS.....	14
Chapitre I : Les techniques d'élimination des métaux dans les effluents industriels.....	16
Chapitre II : Elimination des métaux par les produits INCIPRO.....	46
Chapitre III : Etude des mécanismes de piégeage des polluants.....	78
<u>PARTIE B</u> : LA SEPARATION SOLIDE/LIQUIDE.....	131
Chapitre IV : Traitement de la suspension : la séparation solide/liquide.....	132
Chapitre V : Comparaison du matériau CS2B avec des réactifs connus.....	147
Chapitre VI : Tests de séparation par membrane.....	160
<u>PARTIE C</u> : LA DESHYDRATATION ET LA STABILITE DES BOUES.....	200
Chapitre VII : Traitement des boues : déshydratation et devenir.....	201
Chapitre VIII : Etude de la déshydratation des boues concentrées.....	213
Chapitre IX : Etude de la stabilité des boues déshydratées.....	224
BILAN DU PROCEDE.....	248
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	253
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	256
ANNEXES.....	267
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES.....	288
LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS.....	300

INTRODUCTION

Le développement industriel a conduit à l'augmentation de la production de déchets solides, liquides et gazeux dont les effets néfastes sur l'environnement, longtemps ignorés, sont aujourd'hui très préoccupants. Dans ce contexte, la législation française mise en place ces dernières années, incite les industriels à minimiser leur production de déchets, en imposant des normes sur les rejets en milieu naturel et en limitant les tonnages destinés au stockage en centre d'enfouissement technique.

Si l'incinération favorise la diminution du volume global des déchets, elle génère des sous-produits concentrés en éléments polluants. Ainsi, l'incinération des ordures ménagères ou des déchets industriels produit des fumées qui doivent être épurées avant leur rejet dans l'atmosphère. Le traitement par voie humide de ces fumées donne naissance à des effluents liquides fortement chargés en métaux et en sels, dont le rejet en milieu naturel doit répondre à des normes de plus en plus strictes. Cette destination finale n'est envisageable qu'après un traitement qui conduit, d'un côté à un liquide épuré et de l'autre, à la production d'un important volume de boues.

Le projet européen Eureka INCIPRO (pour INCInération PROpre) a été ainsi initié dans ce cadre, dans le but d'améliorer le traitement de ces effluents liquides tout en garantissant la production d'un effluent traité valorisable et d'une boue concentrée stockable en décharge.

Ce travail de thèse, financé, en partie, par l'industriel SITA, entité du groupe Lyonnaise des Eaux, partenaire du groupement européen, s'inscrit dans ce projet. Il a été orienté selon deux axes de recherche principaux : la définition des conditions de mise en oeuvre d'un nouveau procédé associant différentes techniques et l'étude de sa faisabilité, et, parallèlement, la compréhension des mécanismes qui conduisent au transfert des éléments polluants de la phase liquide à une phase solide facilement stockable.

La démarche suivie pour répondre à ces objectifs comporte trois niveaux d'investigation que sont les essais à l'échelle laboratoire, à l'échelle pilote et les analyses fines au niveau moléculaire.

En introduction de ce mémoire est décrit le cadre de l'étude. Le problème des eaux de lavage de fumées d'incinération dans le contexte législatif et environnemental actuel est exposé. Les grandes lignes du traitement envisagées pour résoudre ce problème sont présentées.

La première partie de ce mémoire a pour thème principal l'élimination des métaux dans les effluents industriels. Après un état de l'art des techniques chimiques, biologiques et physiques d'élimination des métaux, deux chapitres concernant le cas du traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération par de nouveaux matériaux synthétiques contenant un ou deux agents réactifs sont

présentés. Leurs conditions de mise en oeuvre sont déterminées à partir d'essais en laboratoire sur des eaux synthétiques représentatives des effluents réels. Les mécanismes de piégeage des métaux par ces matériaux sont étudiés au niveau moléculaire grâce à des techniques d'analyses fines.

La seconde partie concerne l'étape de séparation solide/liquide des suspensions obtenues par insolubilisation des métaux par les matériaux synthétiques ajoutés aux effluents. Les techniques de décantation (utilisée dans le traitement actuel) et de filtration sur membrane (proposée pour le nouveau procédé) sont brièvement décrites dans un premier temps. Des essais à l'échelle pilote de microfiltration d'effluents synthétiques traités par les différents matériaux permettent ensuite d'étudier les possibilités de mise en oeuvre de cette technique de séparation comme alternative à la décantation.

Le traitement de déshydratation et la stabilité physico-chimique des boues concentrées fait l'objet de la troisième partie de ce mémoire. Les principales techniques de déshydratation des boues utilisées au niveau industriel y sont présentées. Les traitements par filtration ou par décantation sont ensuite comparés en terme de comportement des boues concentrées obtenues : filtrabilité et aptitude à la déshydratation sur un filtre-presse. Les problèmes de stabilité et d'évaluation du potentiel polluant de ces boues sont enfin abordés grâce à différents essais de lixiviation effectués en laboratoire.

L'ensemble des résultats expérimentaux générés aux différents niveaux de cette étude permet de proposer un schéma global de traitement des eaux de lavage des fumées d'incinération alternatif au traitement actuel, qui est présenté avant la conclusion générale.

LE CADRE DE L'ETUDE

1. LE DEVENIR DES ORDURES MENAGERES ET DES DECHETS INDUSTRIELS	3
2. L'INCINERATION.....	4
2.1. Le principe.....	4
2.2. Les produits secondaires générés et leur devenir.....	5
2.2.1. Les déchets solides.....	5
2.2.2. Les fumées.....	7
3. LE TRAITEMENT DES EAUX DE LAVAGE DES FUMÉES D'INCINERATION.....	10
4. LE CADRE DE LA RECHERCHE : LE PROJET INCIPRO	12

1. LE DEVENIR DES ORDURES MENAGERES ET DES DECHETS INDUSTRIELS

Les déchets solides sont généralement divisés en quatre classes : municipaux, hospitaliers, industriels, et ceux provenant de l'agriculture et des industries agro-alimentaires. Le premier et le troisième type, soient les déchets municipaux et industriels, nous intéressent particulièrement. Ils sont d'origines diverses et peuvent être divisés en plusieurs sous-classes. Par exemple, la sous-classe des ordures ménagères représente les deux tiers des déchets municipaux, soit 20 Mt, en France en 1992 (HEULOT, 1993). En ce qui concerne les déchets industriels, on distingue, en production annuelle, les déchets inertes (100 Mt), les déchets banals (40 Mt), et les déchets spéciaux (7 Mt) (100 kt correspondent à des déchets toxiques en quantités dispersées). Ces productions tendent à augmenter en lien avec le développement industriel.

Il existe différents types de traitement de ces déchets. Les principaux sont:

- le stockage en centre d'enfouissement technique (C.E.T.)
- l'incinération
- le recyclage

Le tableau 1.1 présente la répartition (% massique) des ordures ménagères et des déchets industriels selon les divers types de traitements.

Tableau 1.1 : répartition (%) des différents traitements des ordures ménagères et des déchets industriels (HEULOT , 1993)

Modes de traitement	Ordures ménagères	Déchets industriels	
		Banals	Spéciaux
C.E.T.	46	60	51
Compostage	7	-	-
Recyclage	5	35	32
Incinération	42	5	
Autres traitements			17

(- : pas de données)

Actuellement, la politique de gestion des déchets est clairement affichée tant au niveau européen qu'au niveau français. Elle passe par : (1) la prévention des risques pour l'environnement, ayant pour objet de réduire la quantité et la nocivité des déchets, (2) la valorisation et en particulier le recyclage, (3) le traitement maximal des fractions résiduelles et enfin (4) la mise en décharge réservée aux seuls déchets ultimes, après traitement. Les prix de mise en décharge pourraient devenir donc prohibitifs et l'accent est placé sur la réduction du volume des ordures ménagères et

des déchets en général. La loi du 13 Juillet 1992⁽¹⁾ incite donc à la valorisation des déchets liée à une réduction significative des tonnages mis en décharge.

D'autre part, à partir du 1er Juillet 2002, seuls les déchets ultimes, c'est-à-dire ceux qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions économiques et techniques du moment, seront admis en stockage. Les mutations qui s'opèrent au sein de la filière de mise en décharge impliquent donc la suppression des CET de classe II et III (c'est à dire les décharges n'acceptant pas les déchets dangereux), une réduction globale des tonnages admis en CET de classe I et leur stabilisation (loi du 18 Décembre 1992⁽²⁾). Des techniques doivent donc être développées pour que les industriels et les collectivités locales puissent appliquer les nouvelles directives de diminution du volume de déchets.

Dans ce sens, les traitements thermiques qui prennent actuellement en charge 40 % des déchets ménagers et 10 % des déchets industriels (GERY et al, 1995) peuvent apporter une réponse aux problèmes de réduction de volume soulevés ci-dessus.

2. L'INCINERATION

2.1. Le principe

L'incinération, appliquée à tous types de déchets permet la réduction au dixième du volume des déchets solides. Ces déchets sont transformés en gaz, chaleur et résidus. Une combustion maximale des déchets doit contrôler trois facteurs : la température de combustion, le temps de séjour et la turbulence dans la chambre de combustion. D'autre part, la connaissance du pouvoir calorifique inférieur, PCi, (qui ne comprend pas la chaleur de condensation de la vapeur d'eau contenue dans les fumées) des déchets est un paramètre important de la conduite d'un incinérateur. Les produits ayant un PCi supérieur à 3500 kcal/kg sont considérés comme autocombustibles. Le PCi moyen des déchets ménagers se situe entre 1200 et 2500 kcal/kg (CPE, Techtendance, 1992). Les équilibres thermodynamiques de la combustion sont favorisés par les hautes températures. La seule limitation à la température de combustion réside dans la tenue des matériaux constituant la chambre. La combustion s'effectue donc à environ 1000 °C mais peut varier de 500 -600 °C à 1400 °C suivant la composition des produits incinérés. Le temps de séjour dans le four est fonction de la taille de la chambre et du volume de gaz produit. Il est compris entre 30 minutes et 3 heures. La turbulence assure le mélange intime entre les combustibles et l'air.

La combustion se déroule en trois phases :

- une phase de séchage durant laquelle se dégagent les matières volatiles
- une phase de combustion proprement dite (ou pyrolyse)
- une phase de gazéification des composés carbonés jusqu'à combustion totale du carbone.

Les matières combustibles, constituées essentiellement des éléments C, H, Cl, S, et N, subissent une dégradation thermique conduisant à la génération de CO₂, H₂O et en quantité moindre de HCl,

SO_x, NO_x qui se trouvent dans les effluents gazeux. Les fumées produites sont donc riches en poussières et gaz polluants. La variété de composition des combustibles est liée à une grande variété de composés émis au cours de l'incinération.

Les incinérateurs de déchets solides de type ordures ménagères, sont de deux sortes : les foyers à grille fixe et ceux à grille mécanique où le brassage continu des déchets est assuré.

L'incinération, si elle réduit le poids et le volume des déchets, fractionne et concentre les polluants dans des résidus finaux (gaz et résidus solides essentiellement).

2.2. Les produits secondaires générés et leur devenir

Les déchets bruts sont globalement constitués de matières minérales, de matières organiques et d'eau. L'état libre ou composé des éléments minéraux déterminera leur répartition entre gaz, mâchefers, cendres ou résidus d'épuration des fumées. La figure 2.1 présente un exemple de répartition de ces éléments dans les produits d'incinération d'ordures ménagères (BRUNER et MONCH, 1985 - MARAVAL, 1990).

On peut donc connaître approximativement les compositions des différents résidus issus de l'incinération.

2.2.1. Les déchets solides

Les cendres et les mâchefers sont les deux produits solides formés directement à la suite de l'incinération. Ils proviennent des matières minérales contenues dans les déchets. Une tonne d'ordures ménagères produit 200 à 250 kg de mâchefers et 24 à 35 kg de cendres (TROESH, 1991). Les mâchefers sont constitués de scories essentiellement siliciques (80 à 90 %), de métaux engagés dans des combinaisons chimiques peu solubles principalement magnétiques (10 à 15 %) et d'imbrûlés (1 à 5 %). Le tableau 2.1 donne la composition chimique moyenne des scories (MAES, 1990).

Les mâchefers peuvent faire l'objet d'une récupération et d'un réemploi, après traitement, dans différentes applications :

- la valorisation par déferrailage in situ en tri manuel
- comme adsorbant pour la désodorisation des biogaz de décharge et pour l'épuration des lixiviats de décharge
- comme matériaux pour techniques routières

Lorsqu'ils ne sont pas valorisés, ils sont placés pour l'instant en CET de classe II.

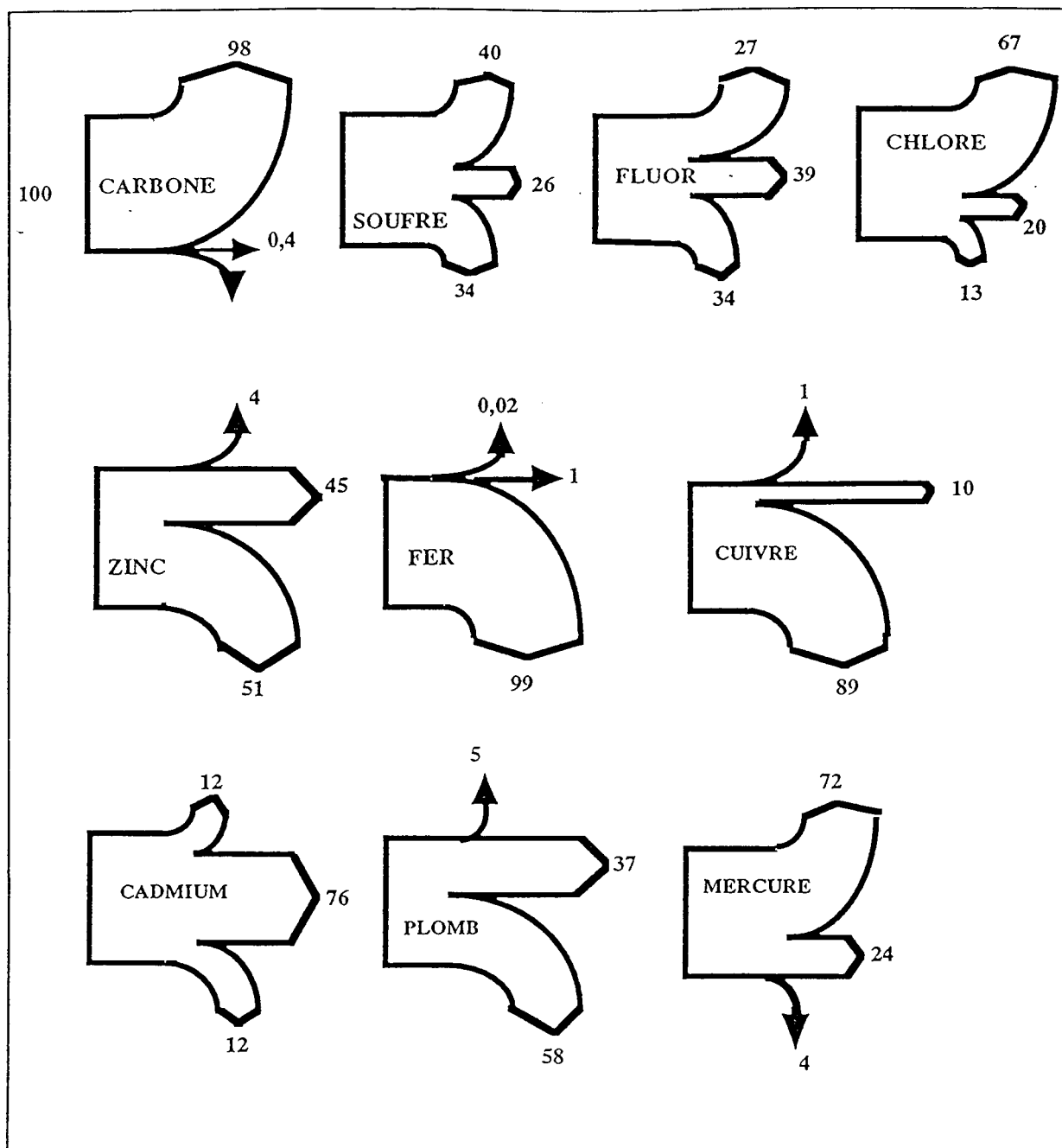


Figure 2.1 : exemple de répartition des éléments minéraux dans les produits d'incinération d'ordures ménagères - ↑ : effluents gazeux - → : cendres d'électrofiltres - ↓ : mâchefers (BRUNNER et MONCH, 1985)

Tableau 2.1 : composition chimique moyenne des scories en pourcentage de MS (MAES, 1990)

Carbonates	1,85	Oxyde ferrique	9,76
Chlorures	0,01	Plomb	0,17
Sulfates	0,83	Zinc	0,21
Anhydre phosphorique	0,75	Chrome	0,02
Chaux	11,23	Cuivre	0,2
Magnésie	1,97	Manganèse	0,17
Oxyde de potassium	0,91	Nickel	0,02
Oxyde de sodium	7,88	Etain	0,06
Silice	53,61	Titane	0,12
Alumine	6,14		

Les cendres volantes, issues du dépoussiérage des fumées, se présentent sous forme de fines particules et peuvent présenter lors de leur élimination des risques de dispersion dans les milieux environnants. Elles contiennent de fortes teneurs en métaux et en chlorures et de faibles concentrations en dioxines et furannes. Depuis le 1^{er} Avril 1995⁽²⁾, ces cendres sont sous le coup de la réglementation concernant les déchets industriels spéciaux de la catégorie A (c'est à dire les résidus de l'incinération, de la métallurgie et de forage) : elle nécessitent donc une stabilisation avant leur élimination en CET de classe I.

La séparation entre les mâchefers et les cendres volantes doit être systématique sinon la totalité des résidus est éliminée comme les cendres (loi du 9 Juin 1986⁽³⁾). D'autre part leur toxicité n'est pas la même. En résumé, une tonne de déchets incinérés produit 300 kg de résidus solides et 700 kg de gaz (GERY et al, 1995).

2.2.2. Les fumées

Le chapitre 1.1 a montré que les fumées d'incinération, incluant les cendres volantes et les gaz, concentrent une partie des polluants contenus dans les déchets. La composition moyenne des fumées d'incinération d'ordures ménagères est présentée dans le tableau 2.2.

Les fumées d'incinération sont dépoussiérées, refroidies et épurées avant d'être rejetées dans l'atmosphère. La circulaire du 9 Juin 1986⁽³⁾ et l'arrêté du 25 Janvier 1993⁽⁴⁾ relatifs aux installations d'incinération des résidus urbains fixent les conditions de combustion et les normes de rejets gazeux dans l'atmosphère. Les projets de directives européennes actuellement à l'étude resserrent toujours plus les limites d'émission des polluants déjà visés et introduisent des restrictions sur des composés nouveaux (oxydes d'azote, dioxines et furannes).

Les systèmes d'épuration des fumées, actuellement mis en oeuvre industriellement, permettent de répondre à la législation en vigueur. Une première étape consiste en un dépoussiérage des fumées par voie électrique ou mécanique. Dans le premier cas, un champ électrique est appliqué sur les fumées ; il agit par ionisation et coagulation électrostatique provoquant ainsi la séparation entre les poussières et les gaz. Les poussières ainsi récupérées sont les cendres.

Tableau 2.2 : composition moyenne de fumées d'incinération d'ordures ménagères (OM)
(MANERO, 1993).

HCl	1 000 à 2 000 mg/Nm ³ , soit 7 kg/t d'OM
HF	10 mg/Nm ³
SO ₂	100 à 300 mg/Nm ³
NO _x	250 mg/Nm ³
Hg + Cd vapeur	4 mg/Nm ³
Dioxines et furannes	2 à 3 ng/Nm ³
Métaux lourds solides	40 mg/Nm ³
Poussières	3000 mg/Nm ³ , soit 20 à 50 kg/t d'OM
Débit	6 000 à 7 000 Nm ⁻³ /t d'OM
Température	850 °C en sortie de four

A la suite de ce dépoussiérage et pour respecter les normes de rejets en HCl, SO_x et métaux lourds, les effluents gazeux sont épurés. On distingue cinq méthodes d'épuration des fumées dont la répartition en pourcentage du tonnage d'OM traitées est donnée sur la figure 2.2.

* *la voie sèche* : elle s'effectue par injection de chaux pulvérulente ou bicarbonate de sodium dans les gaz. Les particules de chaux se combinent aux produits acides en donnant des précipités de chlorures et sulfates de calcium. Les produits formés, à l'état solide, sont entraînés par les fumées et captés par un dépoussiéreur. Lors du refroidissement des fumées, les métaux lourds volatils (Cd et Hg), les dioxines et les furannes sont condensés (à moins de 230 °C) sous forme de fines particules et agglomérés avec les autres poussières. La chaux légèrement humidifiée augmente la réactivité vis à vis des SO_x. Le rendement de ce procédé dépend essentiellement de la température (pour le captage des métaux lourds), de la granulométrie du réactif et du temps de contact. La consommation de chaux est de l'ordre de 15 à 25 kg/t d'ordures ménagères (MANERO, 1993). Cette technique engendre une production de solide de 50 kg/t de déchets incinérés.

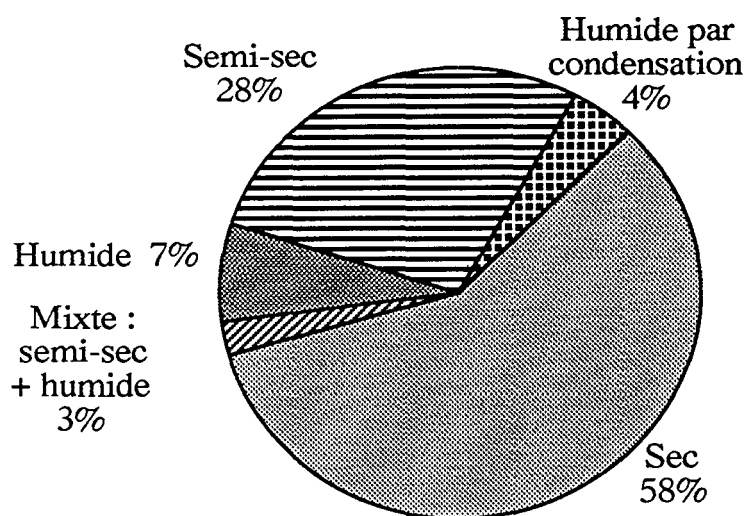


Figure 2.2 : répartition des procédés d'épuration des fumées (en France pour l'année 1993) en pourcentage du tonnage traité.

* *la voie semi-sèche (semi-humide)* : la chaux est injectée dans les fumées sous forme de gouttelettes de lait de chaux. Les gaz acides sont absorbés par le lait de chaux puis l'eau s'évapore laissant un résidu solide qui est récupéré par un dépoussiéreur. La quantité de chaux utilisée est de 10 à 20 kg/t d'ordures ménagères et 40 à 45 kg de résidus solides sont produits par tonne de déchets incinérés.

* *la voie humide par condensation* : cette voie est basée sur l'emploi d'un échangeur de chaleur à condensation. Les fumées sont refroidies à une température inférieure à leur température de rosée.

* *la voie humide* : les fumées prédépoussiérées sont lavées par un mélange d'eau et de lait de chaux qui permet une bonne neutralisation des gaz acides. Le liquide récupéré dans la tour de lavage est recyclé en tête de tour. La figure 2.3 présente le principe du lavage des fumées par voie humide.

Ce procédé ne nécessite pas de refroidissement des fumées et il apparaît comme l'un des plus efficaces sur de larges gammes de concentrations en acides. La consommation en réactifs est de 5 à 10 kg/t d'ordures ménagères incinérées. Un tel procédé génère un effluent liquide (0,5 à 2,5 m³/t de déchets incinérés) chargé en métaux possédant un pH compris entre 1 et 2. Cet effluent, appelé par la suite eaux de lavage des fumées d'incinération ELFI, doit répondre aux normes de rejet en milieu naturel (arrêté du 25 Janvier 1991⁽⁵⁾ et du 3 Mars 1993⁽⁶⁾) : il doit donc être traité avant rejet.

Les voies sèches et mixtes conduisent à la formation de cendres volantes possédant de fortes teneurs en métaux et en sels et qui sont difficilement traitables. L'intérêt de la voie humide est de limiter le volume de cendres produit (et ainsi diminuer leur coût de stockage en décharge) et de concentrer les polluants dans une phase liquide.

3. LE TRAITEMENT DES EAUX DE LAVAGE DES FUMÉES D'INCINÉRATION

Les ELFI correspondent donc à la seconde génération de résidus de l'incinération (la première étant les fumées). Le traitement actuel de ces effluents, appliqué à l'échelle industrielle est présenté sur la figure 3.1. Les trois premières étapes sont les suivantes : (1) une neutralisation à la chaux pour précipiter les métaux contenus dans les ELFI, (2) une coagulation - floculation par ajout de chlorure ferrique et de polymère organique, (3) l'ajout de TMT15 (trimercapto-s-triazine : une molécule organique possédant une fonction sulfure) permettant l'élimination du mercure par précipitation de HgS. Ensuite, les boues issues du traitement précédent sont concentrées dans un décanteur puis déshydratées sur un filtre-pressé. Le résidu final est un gâteau de 30 % de siccité (c'est à dire 70 % d'humidité) (arrêté du 25 Janvier 1993⁽⁴⁾ imposant le taux d'humidité du résidu de filtration). Une tonne d'ordures ménagères produit 2 à 5 kg de résidus de déchloration (c'est à dire le gâteau de filtration).

Les effluents épurés sont rejetés dans le milieu naturel (dans la mesure où ils répondent aux normes) et le gâteau de filtration est actuellement placé en décharge de classe I après stabilisation (avec des ciments, ou des plastiques). Ce gâteau est considéré comme un déchet ultime et est donc soumis à la loi du 18 Décembre 1992⁽²⁾.

En résumé, l'incinération contribue à diminuer le volume et le poids des ordures ménagères ou des déchets industriels ce qui va dans le sens des directives européennes concernant le traitement des déchets et la protection de l'environnement.

Par cette technique, la charge polluante initiale contenue dans les ordures ménagères ou les déchets industriels se trouve déplacée et concentrée dans les différents résidus solides (mâchefers, cendres, résidus de traitement des ELFI). La solution actuelle de stockage final pour certains de ces déchets, en C.E.T. de classe I, nécessite à la fois une stabilisation et une réduction maximale du volume de ces derniers.

Dans le cas du traitement humide des fumées d'incinération, décrit rapidement dans le paragraphe précédent, ceci est rendu possible par l'optimisation des différentes étapes du procédé.

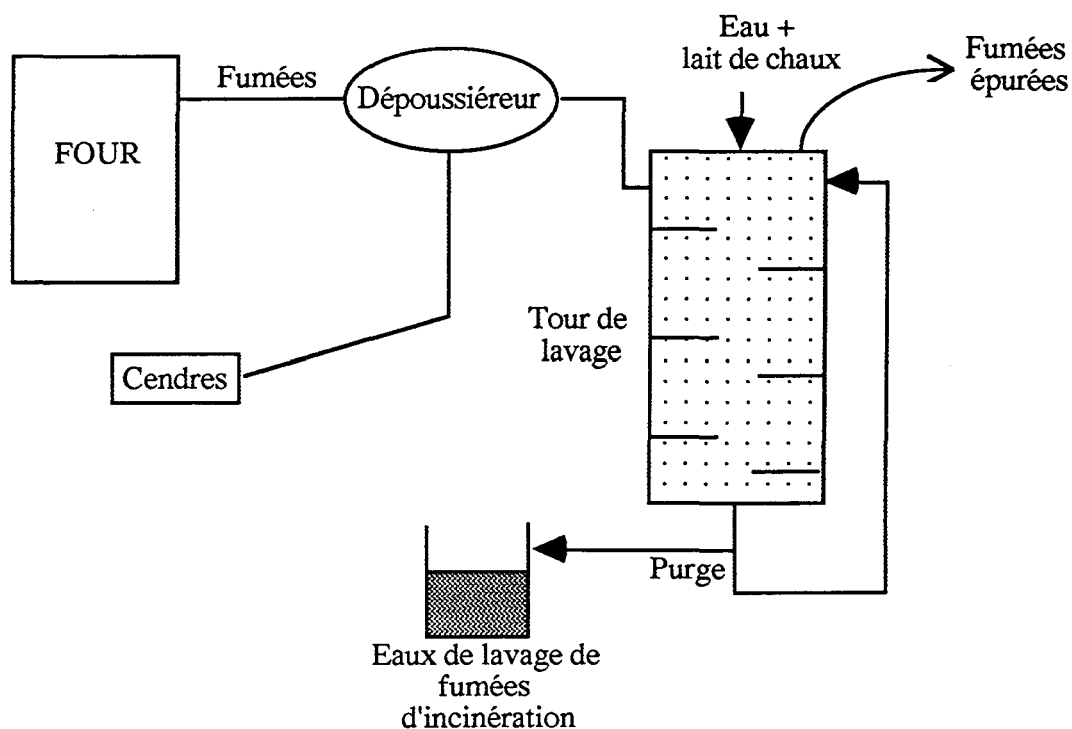


Figure 2.3 : principe simplifié de l'épuration des fumées d'incinération par voie humide

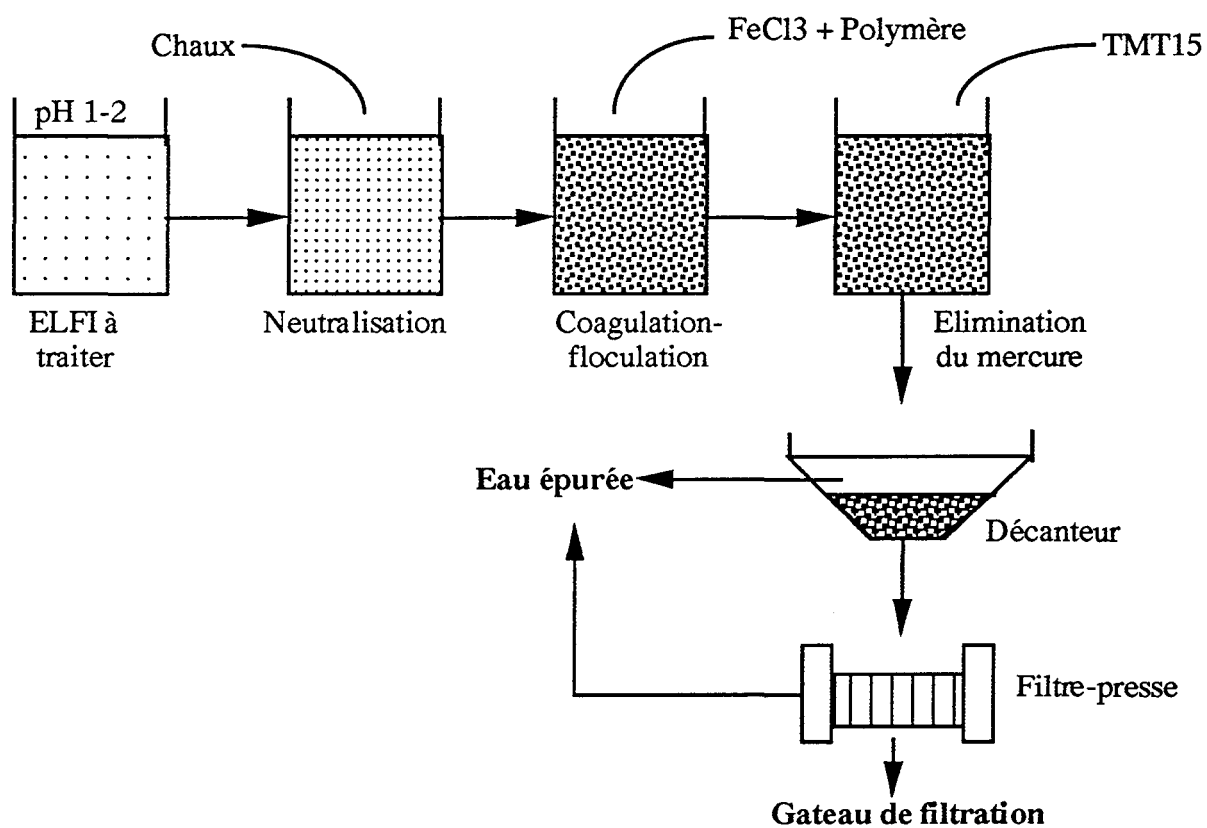


Figure 3.1 : schéma du traitement actuel des ELFI

4. LE CADRE DE LA RECHERCHE : LE PROJET INCIPRO

Comme il a été vu précédemment, la politique européenne de réduction de la production de déchets implique des contrôles, à la fois en amont des filières de production, mais aussi au niveau du traitement des déchets proprement dit. Elle va de paire avec des normes de plus en plus strictes au niveau des rejets possible en milieu naturel.

Le cas des eaux de lavage de fumées d'incinération d'ordures ménagères ou de déchets industriels nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de ce travail. La politique de réduction du volume des déchets s'y applique à plusieurs niveaux. Ainsi, l'épuration des fumées est de plus en plus poussée. Le transfert de pollution vers l'effluent liquide tend à augmenter ainsi que le nombre d'usines utilisant le traitement humide des fumées. A leur tour, ces eaux de lavage doivent être traitées de façon à recycler ou rejeter dans le milieu naturel l'effluent liquide et produire une boue possédant une concentration maximale en polluants (c'est à dire essentiellement de métaux lourds) dans un volume minimal pour minimiser les coûts de mise en décharge.

Le projet européen Eureka INCIPRO (comme INCInération PROpre), initié en 1992, a été créé dans le but de répondre aux nouveaux objectifs décrits ci-dessus. Différents industriels ayant des compétences complémentaires se sont donc associés au sein de ce projet pour mettre au point une ligne de traitement des ELFI d'ordures ménagères ou de déchets industriels. Ce projet devait répondre à deux objectifs principaux :

- éliminer les métaux contenus dans les ELFI pour valoriser l'eau ainsi traitée en y récupérant les sels (chlorures et/ou sulfates)
- et, parallèlement, minimiser le volume de boues produites par le procédé de traitement précédent, tout en garantissant leur stabilité avant la mise en décharge de classe I en tant que déchet ultime.

Les partenaires de ce groupement de recherche sont les industriels suivants : Rhône-Poulenc (chimie et service environnement), LAB (traitement de fumées), Electrocell (fabricant de membrane d'électro-électrodialyse), SITA (traitement de déchets) et CIRSEE-Lyonnaise des Eaux (traitement de l'eau).

Les données concernant le traitement des fumées d'incinération d'ordures ménagères nous ont été fournies par la société LAB. L'industriel avait pour but également d'étudier et d'optimiser le procédé de traitement dans son ensemble. Le groupe Rhône-Poulenc a d'une part mis au point un produit synthétique permettant d'éliminer les métaux et d'autre part, étudié une possibilité de valorisation des effluents épurés par récupération des sels. Il possède, également, des stations d'incinération de déchets industriels liquides mettant en oeuvre un lavage humide des fumées et prévoyait, à long terme, d'appliquer le procédé à ses installations. Le groupe SITA, spécialiste du

traitement des ordures ménagères, associé au CIRSEE (Centre International de Recherche sur l'Eau et l'Environnement) a testé l'efficacité des produits synthétiques Rhône-Poulenc à éliminer les métaux lourds et a étudié l'étape de concentration des boues issues du traitement précédent en optimisant la séparation solide/liquide par mise en oeuvre d'un procédé membranaire.

La contribution du CIRSEE et de ce travail de thèse à ce projet a ainsi consisté en plusieurs grands points :

- * l'optimisation du piégeage des polluants par les matériaux synthétiques (Rhône-Poulenc) et l'étude des mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'élimination des métaux lourds, à partir d'effluents synthétiques
- * l'étude de différentes méthodes de concentration des boues de métaux lourds et du devenir de la phase solide concentrée
- * la participation, en collaboration avec les autres partenaires du groupement EUREKA à la mise au point du procédé global de traitement des ELFI.

Cette recherche a été conduite au sein du CIRSEE en collaboration étroite avec le laboratoire des géosciences de l'environnement (CEREGE, URA 132 CNRS) et avec le centre de recherche de Rhône-Poulenc (C.R.A. : Centre de recherche d'Aubervilliers) et le groupe SITA.

INTRODUCTION DE LA PARTIE A

Les eaux chargées en métaux lourds ont des origines diverses : elles peuvent être industrielles, urbaines, ou "naturelles" comme les eaux de drainage des mines. La qualité et la quantité des effluents industriels dépendent du type de l'industrie productrice. Le tableau I.1 donne quelques exemples d'industries productrices de métaux et les gammes de concentrations en polluants contenus dans les effluents produits au cours d'une année.

Tableau I.1 : sources de métaux dans les effluents industriels et gammes de concentration
(PATTERSON, 1982 - SITTIG, 1976).

Métal	Sources industrielles typiques	Gamme de concentration (mg/l)
Cadmium	Galvanoplastie, métallurgie des alliages, industries de transformation	0 - 500
Cuivre	Métallurgie, mines, fraisage, décapage de métaux, électrodéposition	0 - 800
Plomb	Industries d'accumulateur de batteries, papeterie, peinture, matériel explosif, mines, fabrication de pigments	0 - 840
Nickel	Industries de transformation des métaux	0 - 900
Zinc	Electrodéposition, fusion du zinc, aciérie, métallurgie	0 - 48 000
Mercuré	Papeterie, peinture, fertilisants	0 - 10

La toxicité de ces métaux lourds a été médicalement prouvée (au delà d'une certaine concentration) et c'est pourquoi les autorités ont fixé des limites de concentrations pour les rejets en milieu naturel (arrêté du 1er Mars 1993⁽⁶⁾ concernant les valeurs et la surveillance des rejets en milieu naturel). Etant données les fortes concentrations contenues dans les effluents industriels, des procédés de traitement ont dû être développés pour les réduire. Ces méthodes sont basées sur l'utilisation de phénomènes physiques et chimiques. Le choix d'une technique plutôt qu'une autre est fonction de plusieurs critères : la diversité et la spéciation des métaux dans la solution (forme soluble ou complexée), le devenir de ces effluents après traitement (valorisation ou rejet) et le coût du traitement. Une revue bibliographique des différentes méthodes actuellement utilisées ou en cours de développement est présentée. Le cas du traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération d'ordures ménagères ou de déchets industriels, par des produits synthétiques, sera ensuite étudié. L'accent sera mis sur la définition des conditions de mise en oeuvre de ces produits et sur les mécanismes intervenant dans le piégeage des éléments polluants.

PARTIE A

L'élimination des métaux lourds

<u>INTRODUCTION DE LA PARTIE A</u>	14
<u>CHAPITRE I : LES TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS</u>	
I.1. La précipitation	17
I.2. L'adsorption	23
I.3. Les traitements utilisant l'échange ionique	32
I.4. Les traitements biologiques	37
I.5. Les techniques électriques et membranaires.....	39
I.6. Conclusion - Le choix INCIPRO.....	42
<u>CHAPITRE II : ELIMINATION DES METAUX PAR LES PRODUITS SYNTHETIQUES INCIPRO</u>	
II.1. Matériel et méthodes	47
II.1.1. Les matériaux synthétiques.....	47
II.1.2. Les effluents.....	49
II.1.3. Les essais d'élimination des métaux.....	51
II.2. Les résultats de caractérisation des matériaux.....	55
II.3. Les résultats d'élimination des polluants par les différents matériaux.....	56
II.3.2. La référence : la précipitation à la soude.....	59
II.3.3. Résultats de la première série : tests des performances de CB et CS1B dans différentes conditions opératoires	61
II.3.4. Les performances des produits CS2 et CS3	71
II.4. Conclusions.....	76
<u>CHAPITRE III : ETUDE DES MECANISMES DE PIEGEAGE DES POLLUANTS PAR MATERIAUX SYNTHETIQUES</u>	
III.1. Matériel et méthodes	78
III.1.1. Les réactifs.....	78
III.1.2. Les effluents.....	79
III.1.3. Les outils analytiques.....	80
III.1.4. Les protocoles expérimentaux.....	84
III.2. Résultats - Discussion	87
III.2.1. Le rôle du fer	87
III.2.2. Le problème du mercure	87
III.2.3. Le rôle des silicates et des carbonates dans le piégeage des polluants	90
III.2.4. Le rôle des carbonates et des silicates	99
III.3. Conclusions.....	128
<u>CONCLUSION DE LA PARTIE A</u>	130

CHAPITRE I :

LES TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS

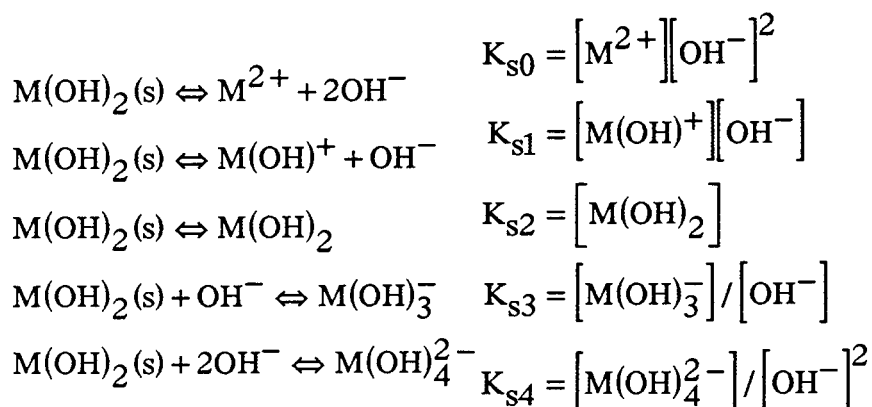
Ce chapitre présente une analyse bibliographique des méthodes d'élimination des métaux dans les effluents industriels. Les principaux procédés mis en oeuvre sont la précipitation, l'adsorption, l'échange ionique, le traitement par voie biologique et les techniques électriques et membranaires. Les différentes voies de traitement sont passées ici en revue.

I.1. La précipitation

La précipitation des métaux dans les effluents industriels est une technique très développée (PATTERSON, 1982 - WALLACE and SINGER, 1981 - MACCHI et al, 1993). Les agents de précipitation peuvent être soit les ions hydroxydes, soit les ions carbonates, soit les ions sulfures ou encore les ions silicates solubles.

* l'hydrolyse

La précipitation des métaux bivalents par les ions OH^- est bien connue. Les sources d'anions sont la soude ou la chaux (solide ou lait de chaux). Les équations chimiques suivantes donnent les étapes de formation des hydroxydes métalliques (M est un métal et (s) la forme solide précipitée ; K_s est le produit de solubilité pour un équilibre donné).



K_{s0} à K_{s4} sont les produits de solubilité qui déterminent l'équilibre. La solubilité des hydroxydes est définie par le produit de solubilité et par les équations relatives aux espèces solides de l'hydroxyde en équilibre avec l'ion métallique ou avec d'autres espèces solubles. La littérature donne les valeurs de ces constantes pour de nombreux métaux (WALLACE and SINGER, 1981 - PATTERSON et al, 1977). Le tableau I.2 en présente quelques exemples.

Tableau I.2 : exemples de constantes de solubilité de quelques hydroxydes métalliques, à 25°C, force ionique (I) = 0 (Agence de bassin Seine-Normandie, 1978).

Métal	log K_{s0}	log K_{s1}	log K_{s2}	log K_{s3}	log K_{s4}
Zinc	- 16	- 11,9	- 6,9	- 1,8	- 0,5
Nickel	- 14,7	- 11,3	- 4,5	- 1,7	
Cadmium	- 13,7	- 9,5	- 5,3	- 4,6	- 4,9
Plomb	- 14,9	- 9,1	- 4,1	- 1	

Ces valeurs permettent donc de tracer les courbes théoriques de précipitation des différents métaux en fonction du pH. La figure I.1 présente l'exemple des courbes pour le cadmium.

A partir de ces courbes, on peut déterminer les conditions optimales de précipitation pour chaque métal, c'est à dire connaître les pH pour lesquels la solubilité minimale est atteinte. Le tableau I.3 donne les valeurs de pH correspondant aux solubilités théoriques minimales.

Lorsqu'une solution contient plusieurs cations métalliques, il faut optimiser la valeur du pH de traitement. Généralement, l'augmentation du pH favorise, dans un premier temps, la diminution des espèces solubles. Certains ions, dits amphotères, voient leur solubilité augmenter lorsque le pH continue d'augmenter : le précipité se dissout et il y a formation d'espèces solubles. C'est le cas du plomb ou de l'aluminium.

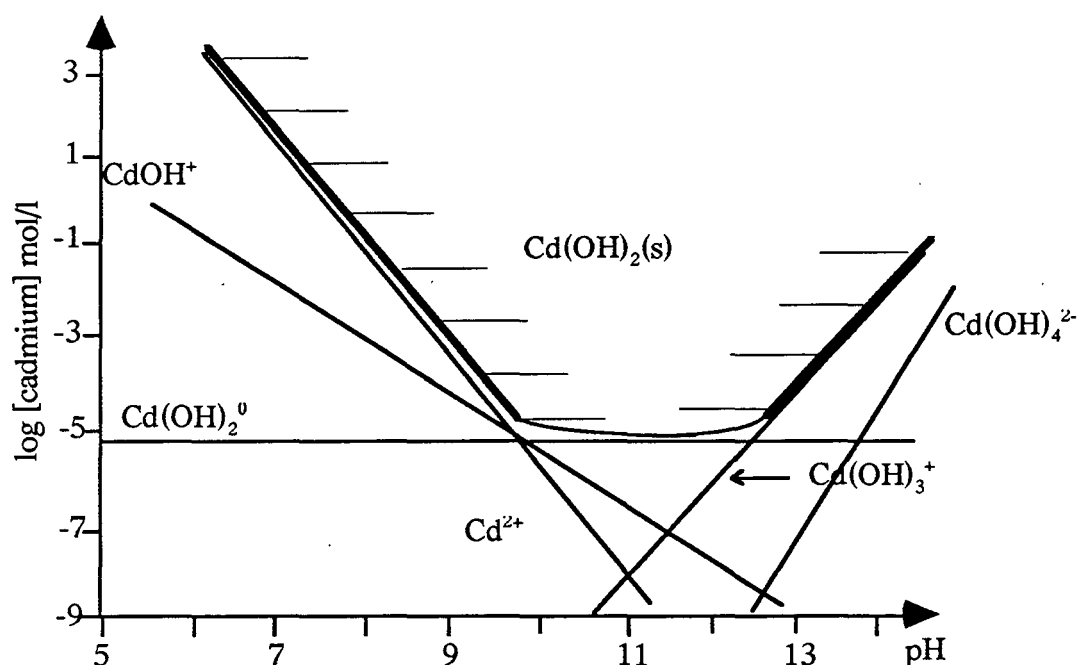


Figure I.1 : diagramme de solubilité de l'hydroxyde de cadmium, à 25°C, I = 0 (NEWKIRK et al, 1981).

Tableau I.3 : valeurs de pH (25°C, I = 0) correspondant aux solubilités minimales de quelques hydroxydes métalliques (PATTERSON et al, 1977).

Métal	pH de solubilité minimum de l'hydroxyde
Zinc	9,8
Nickel	10,5
Cadmium	10,5
Plomb	10

De nombreux auteurs ont constaté une différence entre les courbes de précipitation théoriques et les courbes expérimentales (PATTERSON et al, 1977, 1982 - TÜNAY, 1994). En effet, de nombreux facteurs influencent la précipitation des ions métalliques, quel que soit l'anion précipitant :

→ la température : elle favorise les réactions de précipitation car les constantes de précipitation dépendent de la température selon la loi d'Arrhénius ($K = A e^{\frac{\Delta E_a}{RT}}$ où E_a est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température et A une constante).

→ la présence d'un agent complexant. Certains ligands organiques, comme (Ethylene Diamine Tetracetic Acid), le NTA (N Teracetic Acid) ou la matière organique peuvent réagir avec les ions métalliques pour former des complexes qui augmentent considérablement la solubilité de ces espèces (TÜNAY and KABDASLI, 1994). Les conditions d'élimination des métaux deviennent alors différentes de celles définies par les diagrammes de solubilité décrits précédemment.

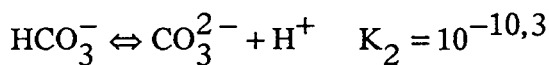
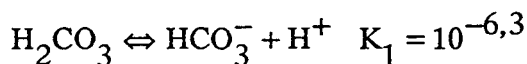
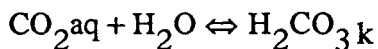
→ la présence d'anions tels que les chlorures, les nitrates ou les sulfates, influence les conditions optimales de précipitation des métaux. En effet, il peut y avoir formation de nouvelles formes ioniques qui limitent les réactions avec les ions OH^- . Ainsi, le mercure réagit facilement avec les ions chlorures pour former HgCl^- ou HgCl_2 (CIAVATTA and GRIMALDI, 1968). Une forte concentration en ions sulfates ou chlorures déplace les équilibres de précipitation et diminue la solubilité des hydroxydes (LEFERS et al, 1987 - NEWKIRK et al, 1981 - CHOHJI et al, 1990 - PATTERSON et al, 1991)

La nature des formes solides qui précipitent dépend des conditions expérimentales mises en jeu (FRANKE and MERSMANN, 1995) c'est à dire, (1) de la concentration initiale en cation, (2) de l'agitation (le type et la vitesse), (3) de l'ordre d'addition des deux solutions (la solution métallique et la base). Les solides formés sont soit amorphes, soit cristallisés mais avec un réseau désordonné, soit cristallisés et ordonnés.

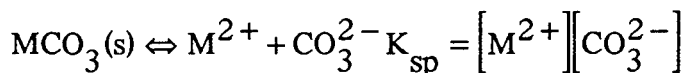
La chaux est préférentiellement utilisée par les industriels pour traiter leurs effluents (NEWKIRK et al, 1981 - LEFERS et al, 1987 - SITTIG, 1976 - DEAN et al, 1972). Son coût et sa facilité d'utilisation la favorise par rapport à la soude et, de plus, le pH de l'effluent est mieux maîtrisé au moment de l'ajout du réactif. Cependant, l'utilisation de Ca(OH)_2 pour éliminer les métaux implique de ne pas avoir de contraintes quant à la concentration finale en calcium dans la solution.

* La carbonatation

De nombreuses études ont été effectuées sur la précipitation des métaux par les ions carbonates (WALLACE and SINGER, 1980 - MARANI et al, 1995 - PATTERSON, 1982 - 1977). Contrairement aux ions hydroxydes dont la concentration en solution ne dépend que du pH, la concentration des ions CO_3^{2-} en solution est fonction du pH et de la concentration totale en carbone inorganique (C_T). Les équilibres carboniques en solution sont les suivants (LEGRAND et al, 1981) :



En fonction du pH, les ions métalliques réagiront avec des carbonates ou des hydroxycarbonates. L'expression donnant la solubilité d'un carbonate métallique solide en équilibre avec l'ion métallique soluble peut être définie de la façon suivante :



où K_{sp} est la constante de précipitation du carbonate métallique.

La concentration totale en carbone apparaît donc comme un facteur contrôlant la précipitation des carbonates métalliques. Pour une C_T donnée, on peut tracer les diagrammes de solubilité des métaux. La figure I.2 donne un exemple pour le cas du cuivre et du plomb.

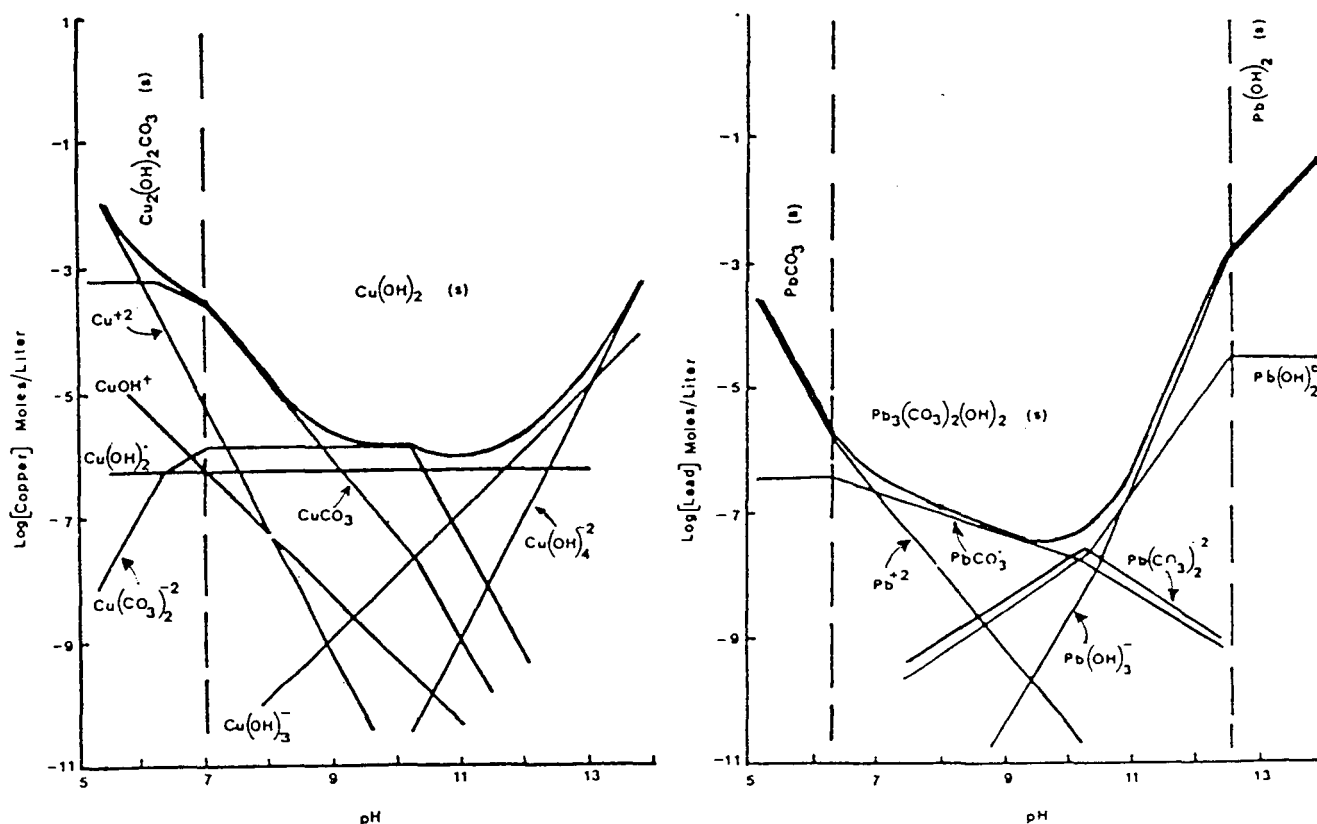


Figure I.2 : diagramme de solubilité du carbonate de cuivre (a) et de plomb (b) pour une $C_T = 10^{-2}$ mol/l (PATTERSON, 1982).

Pour une solution donnée, il y aura donc formation de carbonates et/ou d'hydroxydes métalliques. Les conditions expérimentales, c'est à dire la C_T et le pH principalement, détermineront ces

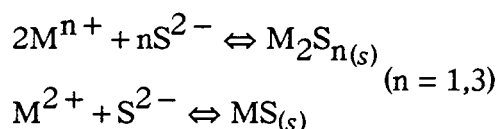
réactions. PATTERSON (1982) a montré que l'augmentation de la concentration totale en carbone inorganique augmente la solubilité du cuivre, alors qu'elle diminue celle du plomb et du zinc.

Les facteurs influençant la précipitation des carbonates métalliques sont similaires à ceux cités pour des hydroxydes métalliques.

Le carbonate de calcium est utilisé pour le traitement des effluents industriels comme les drainages de mines, ou ceux issus de l'industrie chimique. Les réactions de précipitation sont plus rapides qu'avec la chaux et le coût du réactif est moindre (du PLESSIS and MAREE, 1994 - MAREE et al, 1992 - 1994 - NEWKIRK, 1981).

* Les sulfures

Les ions sulfures ont une forte affinité pour les ions métalliques et les solubilités des sulfures métalliques sont plus faibles que celle des hydroxydes ou des carbonates (ROBINSON, 1978). Le schéma réactionnel est le suivant :

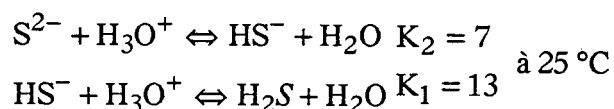


La solubilité de ces sulfures est déterminée par leur produit de solubilité pK_s .

$$[M^{n+}]^2 [S^{2-}]^n = 10^{-pK_s}$$

La figure I.3 donne les diagrammes de solubilité théoriques de plusieurs sulfures métalliques en fonction du pH.

Cette courbe montre que même à des pH proches de la neutralité, les concentrations résiduelles en métaux sont faibles. Cependant, pour des pH très acides, du gaz H_2S peut se former. Les sulfures réagissent en effet avec les ions H_3O^+ selon :



Ainsi, lorsque les effluents à traiter sont trop acides, ils sont en général partiellement neutralisés avant l'ajout des sulfures (NEWKIRK et al, 1981 - ROBINSON, 1978). Un autre problème doit aussi être pris en compte : le dosage en réactif doit être très précis afin que le liquide épuré ne contienne pas d'ions S^{2-} toxiques. La source de sulfures peut être apportée par Na_2S , FeS , $NaHS$ ou CaS . L'utilisation de molécules organiques à haut poids moléculaire comme le TMT15

(trimercapto-s-triazine) supprime les effets nocifs cités précédemment. Le solide obtenu est de la forme $RS - M - SR$, ou R est le groupe hydrocarboné et M l'ion métallique.

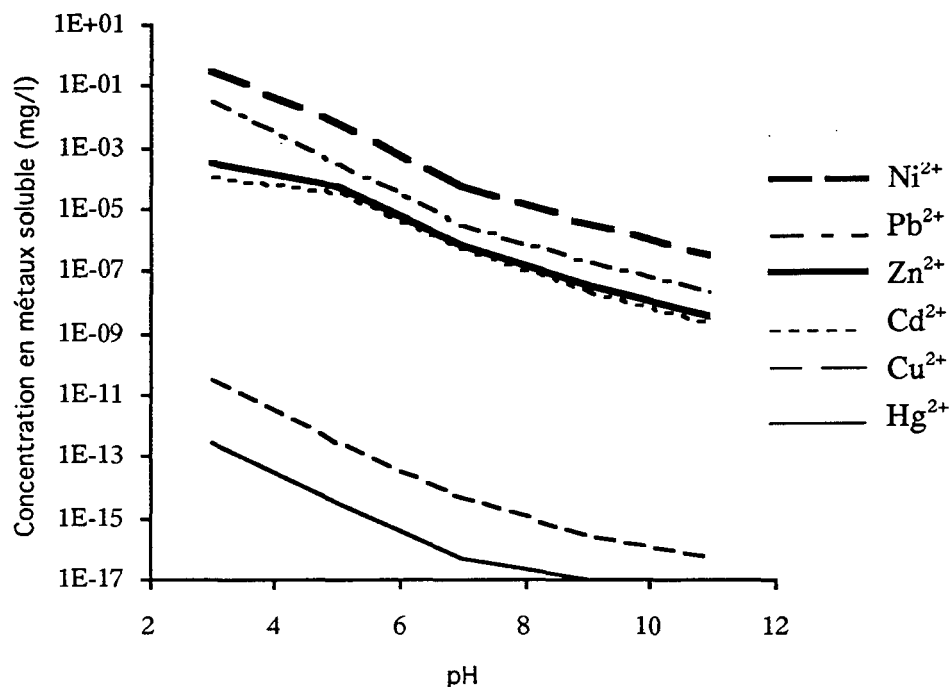


Figure I.3 : solubilités théoriques de sulfures métalliques en fonction du pH (NEWKIRK et al, 1981).

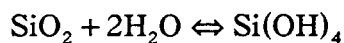
Peu de facteurs influencent la précipitation des sulfures métalliques. Leur très faible solubilité permet, en général, la déstabilisation de nombreux complexes. Les cinétiques de précipitation peuvent être influencées par la présence d'autres métaux (BHATTACHARYA and CHEN, 1986). Par exemple, l'ion nickel a un effet catalytique sur l'oxydation du sulfure de nickel.

L'utilisation des sulfures comme seul agent précipitant pour l'élimination des métaux dans des effluents industriels est peu développée étant donné le coût que cela impose (EISENBERG et al, 1985 - HIGGINS and TERMAATH, 1982) et la toxicité des réactifs manipulés. La précipitation par les sulfures intervient plutôt en traitement d'affinage pour éliminer de faibles quantités de métaux solubles, qui non pas été piégés lors du traitement initial et particulièrement le mercure.

* les silicates solubles

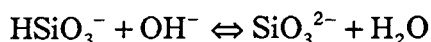
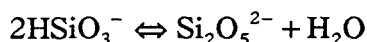
Pour tenter de mieux comprendre les interactions entre les métaux et les silicates solubles, il est nécessaire de préciser la chimie de la silice et de ses composés en solution.

La dissolution de la silice entraîne une réaction chimique ou une hydrolyse dans un excès d'eau :



$$\text{p}K_s = 2,7$$

L'espèce $\text{Si}(\text{OH})_4$ est appelé acide silicique, il est monomérique. Des études ont montré qu'au delà de pH 9 environ, la solubilité de la silice augmentait rapidement (WOHLBERG and BUCHHOLZ, 1975). Cette augmentation est due aux réactions de dissociation de l'acide dans l'eau (à 25 °C, I = 0) (ILER, 1976):



$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}^+][\text{HSiO}_3^-]}{[\text{Si}(\text{OH})_4]} &= 10^{-9,8} & \frac{[\text{H}^+][\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}]}{[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]} &= 10^{-12,8} \\ \frac{[\text{H}^+][\text{SiO}_3^{2-}]}{[\text{HSiO}_3^-]} &= 10^{-12,16} & \frac{[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HSiO}_3^-]} &= 2200 \\ \frac{[\text{H}^+][\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HSi}_2\text{O}_5^{2-}]} &= 10^{-9,8} \end{aligned}$$

La figure I.4 donne le diagramme de solubilité de la silice en fonction du pH (STUMM and MORGAN, 1981).

Les espèces ioniques ainsi formées, sont des silicates solubles (monomères ou dimères). L'acide silicique, qui est en équilibre avec la forme solide de la silice, est soluble et stable dans l'eau durant de longues périodes, à 25 °C, si la concentration en SiO_2 est autour de 100 mg/l (MUJERIEGO, 1976). Pour des solutions dont la concentration en SiO_2 se situe entre 100 et 200 mg/l, les monomères de $\text{Si}(\text{OH})_4$ polymérisent par condensation pour former des dimères et d'autres espèces de haut poids moléculaire. Le taux de polymérisation est proportionnel à la concentration en ions OH^- au delà de pH 2 et aux ions H^+ en deçà de pH 2.

De pH 6 à pH 10, lorsque les concentrations en silicates ionisés augmentent, les particules sont chargées négativement et il n'y a donc pas d'agrégation. Par contre, si la concentration en sels d'une telle solution augmente (> 0,2 - 0,3 mol/l), par exemple lorsqu'on ajoute un acide, les charges de répulsion sont diminuées et il peut y avoir formation d'un gel (ILER, 1976). Ceci montre la complexité de la chimie de la silice et des silicates et l'importance des valeurs du pH de la solution.

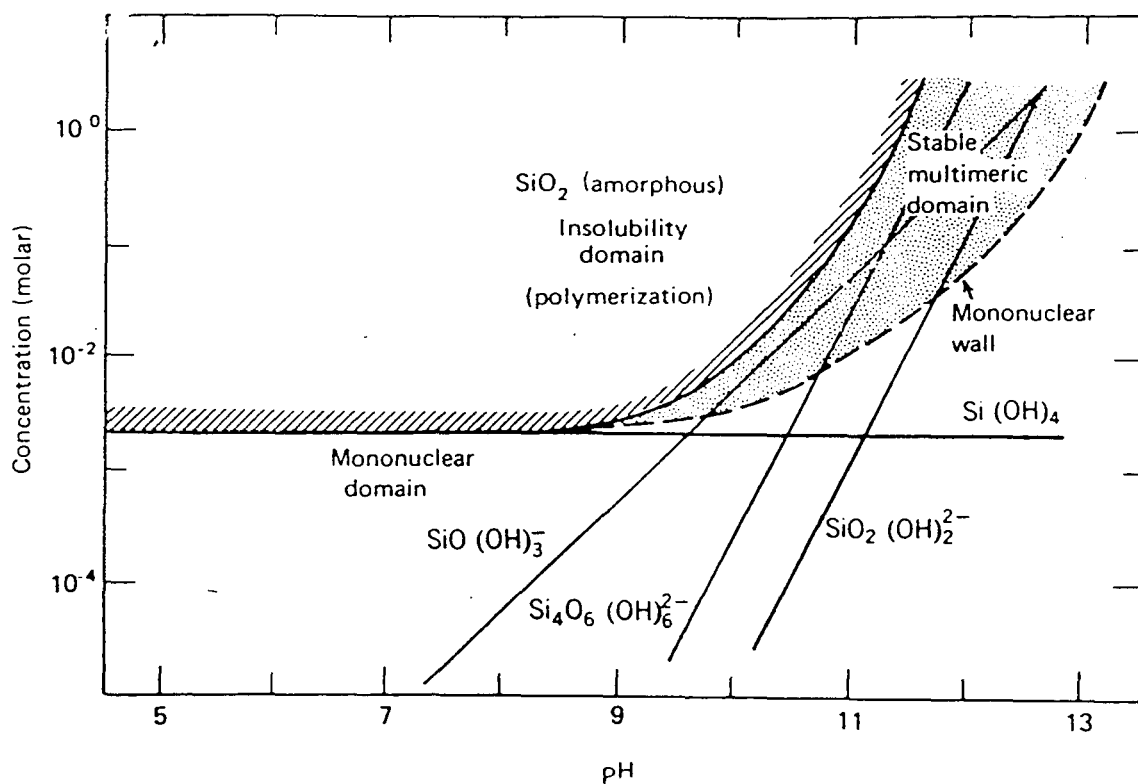


Figure I.4 : solubilité de la silice en fonction du pH, 25°C, I = 0 (STUMM and MORGAN, 1981).

Les silicates solubles se trouvent sous forme de silicates de sodium ou de potassium le plus généralement. Le pH de ces solutions est élevé, et ces dernières sont caractérisées par leur rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Elles contiennent de nombreux polysilicates dont le nombre diminue lorsque le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ augmente. La spéciation des espèces silicatées en solution et sous forme solide sera vue plus en détail au chapitre III.2.

Les mécanismes qui interviennent dans l'insolubilisation des métaux par les silicates sont mal connus. ILER (1976) a constaté que les formes solides obtenues après l'ajout d'une solution de silicates à une solution de sels métalliques sont toutes amorphes alors que l'essentiel des silicates naturels est cristallisé. Il explique cela par le fait que l'ajout d'une solution de sel métallique à une solution de silicates induit une diminution de pH qui tend à polymériser les ions silicates présents. Etant donné la diversité de taille de ces polymères, ils ne peuvent pas s'organiser pour former un réseau cristallin ordonné. L'hydrolyse prématurée des métaux en solution peut aussi gêner la cristallisation. La précipitation des métaux par une solution de silicates donne lieu, selon ILER (1976), à une mixture colloïdale qui peut être représentée comme une adsorption sur un gel de silice ou une coagulation mutuelle des colloïdes d'hydroxydes métalliques chargés positivement et de la silice colloïdale chargée négativement.

FALCONE (1982) a étudié les interactions entre des silicates de différents degrés de polymérisation (c'est à dire de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ variable) et des cations en solution. Il suggère que pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ élevé, il y a formation d'un complexe de surface avec la silice

colloïdale déprotonée à des pH de 1 à 2 unités inférieures aux pH d'hydrolyse des cations considérés.

MERCADE (1981), qui a étudié l'effet de la formation de silicates métalliques sur la flottation de la calcite, suggère que la réaction des silicates avec les cations métalliques produit des formes silicatées différentes qui peuvent altérer les performances de flottation de la calcite.

L'utilisation des silicates dans le traitement d'effluent industriels existe. VAIL (1952) décrit les réactions de précipitation entre les cations et les silicates et présente les applications des silicates dans différents procédés industriels :

- élimination du cuivre en hydrométallurgie par précipitation avec des silicates pour former une phase solide amorphe

- le calcium et le magnésium sont connus pour réagir avec les silicates. Ils sont notamment utilisés dans les procédés d'élimination de la silice dans l'eau (WOHLBERG and BUCHHOLZ, 1975 - MUJERIEGO, 1976)

- la réaction entre le zinc et les silicates conduit à la formation d'un oxyde de zinc et de silice issus d'une coagulation mutuelle

- l'aluminium réagit fortement avec les silicates (ADU-WUSU and WILCOX, 1991, FITZGERALD et al, 1992 - YOKOYAMA et al, 1982) car il peut se substituer, dans certains cas, aux atomes de silicium dans les tétraèdres SiO_4^{4-} .

Les silicates d'aluminium et/ou de calcium sont utilisés pour réduire la solubilité des boues d'hydroxydes ou de carbonates de métaux (FALCONE et al, 1984) : ce sont les ciments qui servent à la stabilisation des résidus ultimes.

Silicates et silice sont très liés et il est donc normal que dans certaines conditions, on parle d'adsorption et de complexation de surface pour expliquer les réactions entre les métaux et les ions silicates. Cependant, les véritables mécanismes restent mal connus malgré une utilisation croissante de ces produits pour piéger les métaux.

* la coprécipitation avec les oxydes ferriques

Ce procédé est basé sur l'addition d'un sel ferrique (ou ferreux suivi d'une oxydation) dans les effluents chargés en métaux. La précipitation du fer (III) entraîne avec elle les métaux lourds qui forment un coprécipité : métaux lourds - hydroxyde ferrique. La coprécipitation implique que les métaux sont piégés à l'intérieur du précipité. Des procédés industriels ont été développés à partir de cette technique (OKUDA et al, 1975 - MANZIONE et al, 1990). Les effluents acides contenant

à la fois des métaux et du fer(III) peuvent être traités préférentiellement par cette technique (BROOKS, 1986). Le pH et la concentration en fer total et le rapport Fe/Me (Me = métal) sont des facteurs influençant l'efficacité du piégeage des métaux (NENOV et al, 1994 - ABDELOUAHAB, 1985). De fortes concentrations en fer (> 200 mg/l) favorisent l'élimination des métaux mais rendent la séparation solide / liquide difficile du fait de la texture des floes. L'adsorption sur les hydroxydes ou oxydes de fer est souvent associée à la coprécipitation. Dans ce cas (plus longuement abordé au chapitre I.2), les métaux sont piégés, par adsorption, en surface du précipité de fer.

* les nouvelles techniques de précipitation

- la coprécipitation par les polymères chélatants présente un intérêt dans l'élimination des métaux. Ces polymères ont, en effet, une forte affinité pour les cations métalliques et qui ont des propriétés de floculation. La récupération des métaux fixés sur les polymères n'est pas aisée.

- la réduction par les borohydrures (NaBH_4) peut également être mise en oeuvre : les métaux précipitent à l'état élémentaire et peuvent être récupérés. Ces réactions doivent se faire à pH légèrement alcalin pour minimiser les pertes en hydroborures par hydrolyse.

Toutes ces techniques restent peu utilisées industriellement en comparaison à la précipitation par des hydroxydes ou des carbonates.

En résumé, les solubilités des sels métalliques se classent théoriquement selon l'ordre suivant :

hydroxydes > carbonates > sulfures

Les réactions qui contrôlent le piégeage des métaux sont, en théorie, relativement simples. En pratique, de nombreux paramètres influencent les équilibres chimiques, c'est pourquoi il est nécessaire de bien connaître les caractéristiques des effluents à traiter pour optimiser la précipitation.

Actuellement, ces trois techniques de précipitation représentent 75 % du marché de la récupération des métaux lourds en solution. Le choix de l'un ou l'autre des agents précipitants doit tenir compte des caractéristiques des solutions à traiter, du devenir des effluents traités, des boues ainsi produites, et du coût du traitement.

I.2. L'adsorption

Ce mécanisme résulte des forces qui interviennent à l'interface solide - liquide. Ces forces sont d'une part de nature chimique, agissant à courtes distances (liaison covalente, liaison hydrophobe, les liaisons hydrogènes) et d'autre part de nature électrostatique, agissant à plus longues distances (électrostatiques et forces d'attraction de van der Waals) (STUMM and MORGAN, 1981). Les

solides dans l'eau possèdent des surfaces électriquement chargées qui sont susceptibles de réagir avec les ions en solutions. Les mécanismes d'interaction, et spécifiquement l'adsorption des cations métalliques sur des solides hydratés est complexe. Différents modèles ont été développés pour décrire les caractéristiques de l'adsorption (CORAPCIOGLU and HUANG, 1987) :

- le modèle de l'échange ionique selon lequel les ions métalliques solubles sont adsorbés lorsque les protons de surface sont déplacés.
- le modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame qui présente la réaction chimique spécifique et électrostatique comme étant les énergies d'adsorption majeures.
- le modèle de l'interaction ion-solvant selon lequel l'énergie d'adsorption inclut la réaction électrostatique, la réaction chimique spécifique et la solvation.
- le modèle de formation d'un complexe de surface selon lequel l'énergie d'adsorption chimique spécifique joue un rôle plus important que l'énergie électrostatique (l'énergie de solvation n'apportant qu'une faible contribution comparativement aux autres).

Ces modèles sont donnés dans l'ordre chronologique de leur apparition et sont utilisés pour comprendre les résultats d'élimination des métaux en solution par différents types d'adsorbants.

Dans ce chapitre, nous considérerons donc les différentes catégories d'adsorbants (organiques et minéraux), en présentant d'une part, les mécanismes principaux mis en jeu, ainsi que les paramètres qui les influencent et, d'autre part, les applications dans des procédés de traitement des effluents industriels.

* Les adsorbants organiques

Le plus utilisé est le charbon actif dont il sera question principalement. Il est connu pour éliminer les matières organiques de l'eau mais son utilisation pour l'élimination des métaux solubles est plus rare. Cependant plusieurs études ont été menées dans le but de d'évaluer l'efficacité de différents charbons sur l'élimination d'un cation métallique et de mieux comprendre les mécanismes et les paramètres importants (CORAPCIOGLU and HUANG, 1987 - HUANG and WIRTH, 1982).

En général, la capacité d'adsorption des ions métalliques du charbon varie significativement avec le pH. Le pourcentage de cations adsorbés augmente brusquement lorsque le pH atteint une valeur spécifique. Cette valeur de pH est déterminée par le comportement acide-base du charbon en solution. La figure I.5 donne un exemple de la fraction de plomb éliminé par un charbon actif en grains en fonction du pH.

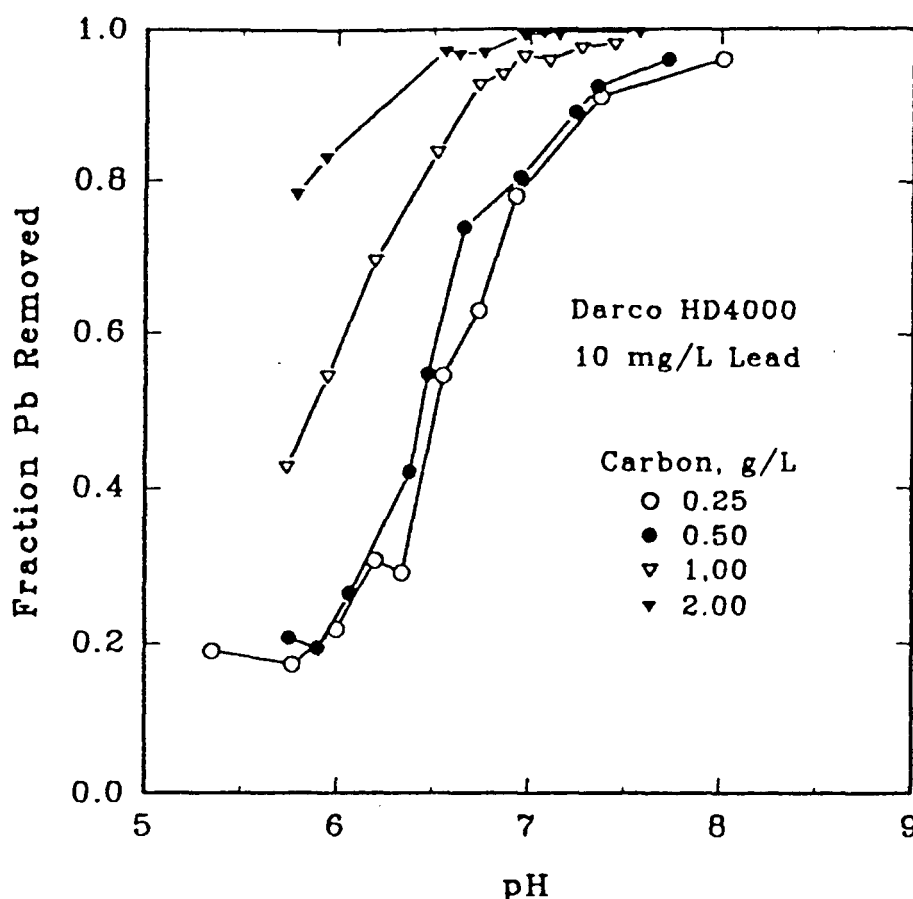


Figure I.5 : pourcentage de plomb éliminé en fonction du pH à différentes concentrations en charbon actif en grain HD4000 (REED and ARUNACHALAM, 1994).

Le saut observé sur ce genre de courbes est déplacé vers les pH alcalins lorsque la quantité initiale de cation métallique en solution augmente (CORAPCIOGLU and HUANG, 1987) et vers les pH acides lorsque la quantité de charbon ajoutée augmente. Plusieurs auteurs ont suggéré que ce pH est lié au pH d'hydrolyse du cation (REED and ARUNACHALAM, 1994 - RAMOS et al, 1994). Ainsi, la précipitation en surface du charbon peut avoir lieu 1 à 1/2 unité pH sous le pH d'hydrolyse du cation en solution. Ce comportement dépend aussi des caractéristiques de surface du charbon (la densité d'adsorption doit être supérieure à la monocouche). D'autre part, le pH en surface doit être supérieur au pH de la solution, la surface se comportant alors comme un nucleus pour la précipitation de $Me(OH)_2$.

HUANG and WIRTH (1982), qui ont étudié l'élimination du cadmium par différents charbons, indiquent qu'il existe aussi des phénomènes électrostatiques lorsque l'espèce majoritaire en solution est Cd^{2+} (pH < 7). Les groupes hydroxo de surface du charbon chargés négativement CO^- et COH neutres, réagissent avec Cd^{2+} .

CORAPCIOGLU et HUANG (1987) utilise le modèle de formation de complexes de surface pour décrire l'adsorption : les groupements hydroxo COH et CO^- réagissent avec les ions M^{2+} , MOH^+ ,

$M(OH)_2$ ou $M(OH)_3^-$. Les liaisons chimiques intervenant dans ces réactions sont soit des liaisons covalentes (partage d'une paire d'électrons libres) ou ionique formant des complexes de sphère interne, soit des liaisons hydrogène formant des complexes de sphère externe.

Les capacités d'adsorption des charbons sont donc influencées par (1) le pH comme il a été montré précédemment mais aussi par (2) les agents complexants comme l'EDTA ou l'oxalate qui peuvent les augmenter, les diminuer (HUANG and BLANKENSHIP, 1984) ou n'avoir aucun effet selon le type de charbon et le cation en solution. D'une façon générale, la qualité du charbon, c'est à dire la technique utilisée pour le fabriquer est le principal facteur influençant ses capacités d'adsorption.

Les cinétiques des réactions sont rapides : entre 2 et 30 minutes sont suffisantes pour atteindre l'équilibre, et elles dépendent peu du ratio adsorbant / adsorbé. D'une façon générale, les charbons en poudre ont des cinétiques de piégeage plus rapides que le charbon en grain car la diffusion dans les pores y est moins limitée.

Les charbons en poudre ne sont pas régénérés après traitement mais ceux en grains le sont fréquemment. Les méthodes de régénération des charbons en grains sont efficaces et elles utilisent des acides comme HCl, HClO ou H_2SO_4 indifféremment ou des traitements thermiques. Les capacités d'adsorption chutent souvent après une régénération (d'environ 20 % selon REED and ARUNACHALAM, 1994).

Etant donné leur coût élevé (10 à 20 F/kg), les charbons actifs sont peu utilisés comme traitement principal des effluents industriels. Certaines applications spécifiques sont cependant mentionnées : HUANG and WIRTH (1982) proposent d'utiliser du charbon actif pour éliminer le cadmium (10^{-4} mol/l) contenu dans un effluent issu d'une industrie de plaquage et indiquent qu'une telle méthode est compétitive vis à vis d'une précipitation avec des sulfures. D'une façon générale, le charbon actif est plutôt utilisé comme traitement d'affinage ou bien pour le traitement du mercure et des métaux précieux (CRINE, 1992).

De récents travaux ont cherché à développer des adsorbants alternatifs au charbon d'origine organique moins coûteux. C'est le cas de la lignite ou des déchets de pneus (en caoutchouc) qui contiennent des ions sulfure (KNOCKE and HEMPHILL, 1981). OHRAN and BÜYÜKGÜNGÖR (1993) ont étudié les mécanismes d'adsorption du chrome, du cadmium et de l'aluminium sur des déchets agricoles. Dans tous ces cas, les concentrations initiales en métaux sont assez faibles (≤ 5 mg/l).

* Les adsorbants minéraux

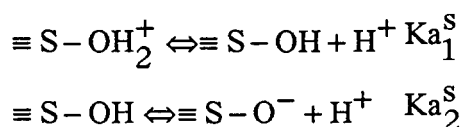
Les adsorbants minéraux principaux sont les argiles et les oxydes ou hydroxydes métalliques. Des matériaux contenant plusieurs de ces entités réactives peuvent aussi être utilisés pour piéger les métaux dans les effluents industriels.

→ Les oxydes et hydroxydes

Les principaux oxydes utilisés pour piéger les métaux sont les oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium, de titane, de manganèse ou de silicium. L'efficacité de chacun de ces adsorbants dépend de leur structure et du pH de la solution à traiter.

De nombreuses études ont été menées pour tenter de modéliser les mécanismes qui entraînent la fixation de cations métalliques à la surface des oxydes hydratés (FARLEY et al, 1985 - SCHWERTMANN and CORNELL, 1991 - JAMES and HEALY, 1972). Le concept de la formation d'un complexe de surface semble le mieux correspondre aux différents résultats expérimentaux obtenus. Ce modèle conçoit la sorption de solutés à la surface des oxydes comme une réaction chimique avec des sites de surface spécifiques pour des solutions diluées. Ces réactions de surface comprennent l'échange de protons (acide-base) et la fixation de cations et d'anions par échange de ligand au niveau des sites hydroxyles de surface (cette théorie ne tient pas compte de l'hétérogénéité de surface des oxydes hydratés). Lorsque la concentration des ions en solution augmente, il y a possibilité de précipitation à la surface de l'oxyde.

En milieux aqueux, les surfaces des oxydes s'hydratent. Il en résulte des groupes OH de surface dont le nombre dépend de la structure de chaque oxyde. Ces groupes OH sont amphotères et réagissent donc en fonction du pH comme des bases ou des acides (SIGG et al, 1994) :



pour laquelle $\equiv \text{S} - \text{OH}$ représente un groupe OH de surface.

Les interactions entre le plomb, le cadmium ou le zinc et les oxydes de manganèse et de fer ont été étudiés par GADDE et LAITINEN (1974). Ils ont montré qu'en plus de phénomènes électrostatiques, des mécanismes d'adsorption spécifique et de précipitation de surface interviennent dans le piégeage des métaux. D'autres auteurs (Mc KENZIE, 1980) ont constaté que l'adsorption des métaux sur des goethites diminue selon la série suivante : cuivre > plomb > zinc > cobalt > cadmium. La figure I.6 illustre ce phénomène.

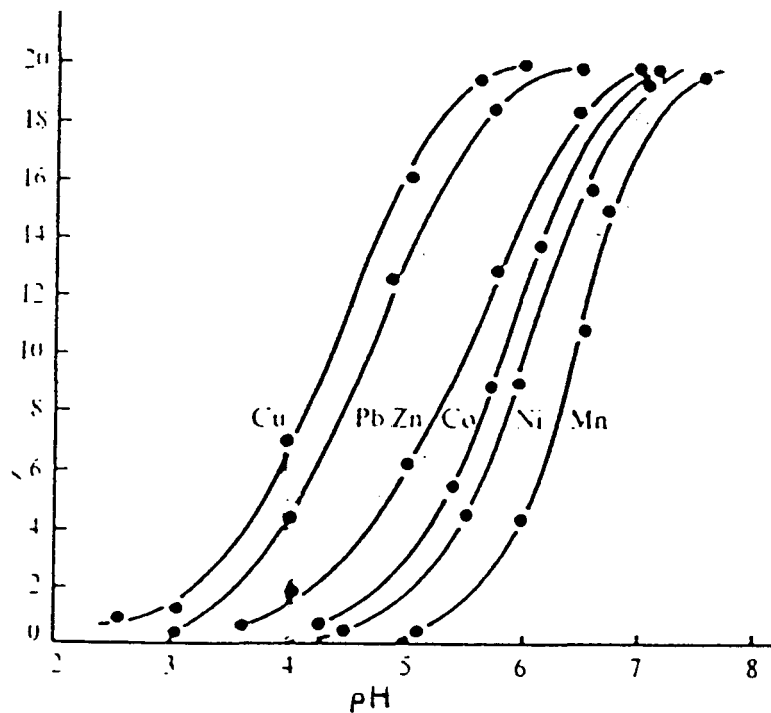


Figure I.6 : nombre de moles de plomb, cuivre, zinc, cobalt ou nickel adsorbées par gramme de goethite ajoutée en fonction du pH pour des concentrations initiales de $20\mu\text{mol/g}$ (McKENZIE, 1980).

CHARLET and MANCEAU (1992) ont montré que la fixation du chrome (III) par les oxydes de fer hydratés implique des phénomènes d'adsorption (via la formation de complexes de sphère interne), de précipitation en surface de l'oxyde et de coprécipitation. Chacun de ces phénomènes conduit à l'obtention de différentes phases observables par spectroscopie d'absorption des rayons X. Dans les complexes de sphère interne ainsi formés, les atomes de chrome sont présents sous forme de polymères, qui, à leur tour jouent un rôle de nucleus pour la précipitation en surface de l'oxyde de chrome hydraté. Le chrome coprécipité n'a pas la même structure locale que celui précipité en surface de l'oxyde ferrique.

L'influence du pH sur l'adsorption est illustrée pour le cas de la silice sur la figure I.7.

Les cinétiques d'adsorption du cuivre sur une goethite ont été étudiées par GROSSI et al (1994). Ils ont montré qu'elles sont directement reliées à la cinétique d'élimination d'une molécule d'eau de la première sphère d'hydratation du cations divalent. Ceci indique que la spéciation des cations métalliques en solution apparaît comme un facteur important dans les mécanismes d'adsorption.

D'autre part, il semble que la température favorise l'adsorption (MUSTAFA and HAQ, 1988). En effet, une hausse de température augmenterait le nombre de sites d'adsorption et la basicité des

groupes hydroxyles de surface et parallèlement, diminuerait les sites de surface chargés positivement ainsi que le pH du point de charge nulle.

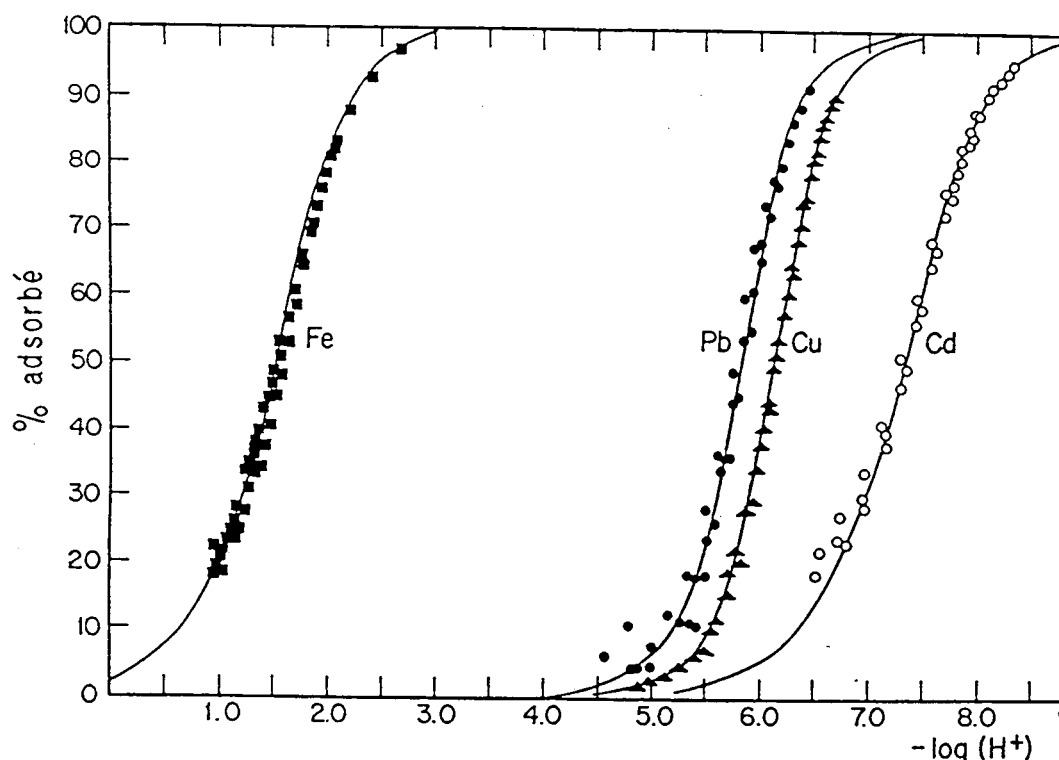


Figure I.7 : influence du pH sur l'adsorption de différents cations sur SiO₂
(SIGG et al, 1994)

Comme pour les mécanismes de précipitation, la formation de complexes métal - ligand modifie le pourcentage d'adsorption du cation métallique (BENJAMIN and LECKIE, 1982). La figure I.8 présente le cas du cadmium adsorbé sur de la silice en présence d'ions sulfate, chlorure ou nitrate.

La stabilité des systèmes métal-oxydes hydratés dépend du cation piégé et de l'adsorbant. En effet, McKENZIE (1980) montre l'irréversibilité de l'adsorption du plomb sur de l'oxyde de manganèse : l'oxyde saturé en plomb est mélangé avec de l'acide acétique 2,5 % pendant plus d'un jour et le plomb n'est pas relargué. Une désorption partielle a, par contre, été observée pour le cuivre avec le même oxyde.

Les utilisations industrielles de tels procédés sont peu développées. L'élimination du plomb par un hydroxyde de fer suivie d'une flottation a été étudiée par THACKSTON et al (1980) à l'échelle pilote. Le devenir des solides formés, leur stabilité et la facilité avec laquelle ils peuvent être séparés du liquide doivent être pris en compte. D'autre part, les pH acides ne favorisant pas

l'adsorption, il est nécessaire d'augmenter le pH de la solution par un autre réactif basique avant l'ajout des adsorbants, sans pour autant hydrolyser les cations métalliques en solutions.

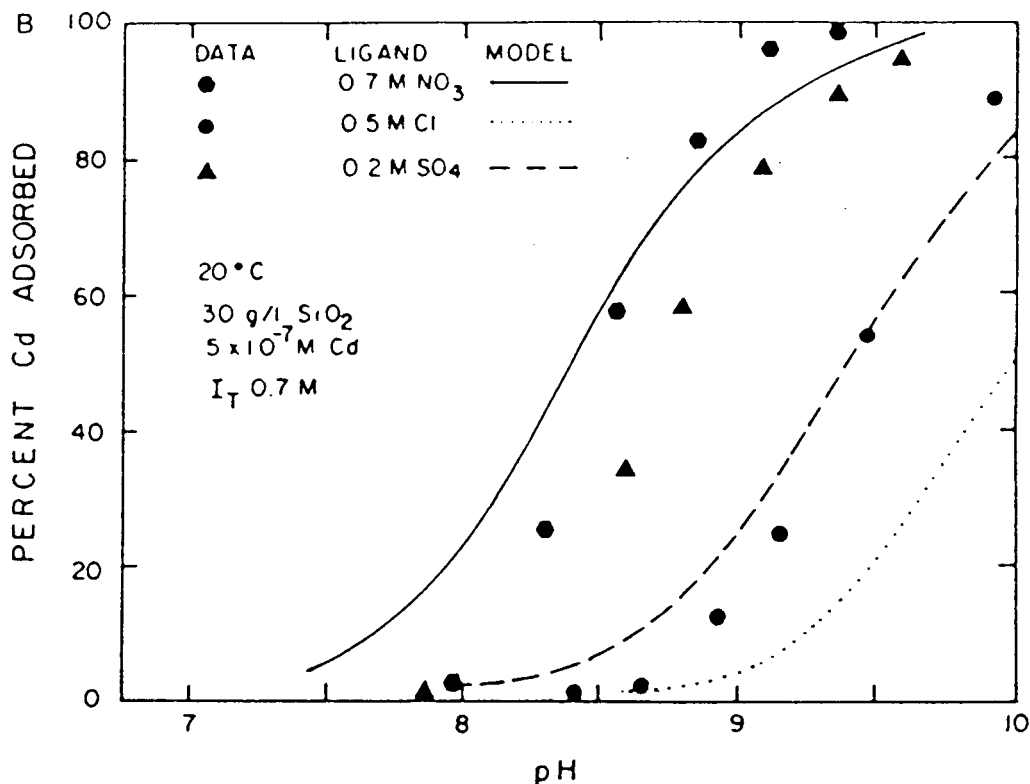


Figure I.8 : effet des ions Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- sur l'adsorption du cadmium sur la silice (BENJAMIN and LECKIE, 1982)

→ Les cendres volantes

Les centrales thermiques électriques produisent des cendres appelées cendres volantes qui peuvent servir d'adsorbants pour l'élimination des métaux. Le tableau I.4 donne la composition moyenne caractéristique de ces cendres.

Comme pour l'utilisation des oxydes purs, l'élimination des métaux est influencée par le pH, qui joue à la fois sur la spéciation des métaux en solution et sur les charges de surface du matériau adsorbant (PANDAY et al, 1985). L'augmentation de température a une influence positive selon VIRARAGHAVAN and DRONAMRAJU (1993) et négative selon YADAVA et al (1987). La silice joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de piégeage (YADAVA et al, 1987) car sa concentration dans ces cendres est souvent la plus forte.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour ces couples matériau / métal est comprise entre 40 minutes et 4 heures suivant la concentration initiale en cation et la concentration en cendres volantes.

Tableau I.4 : principaux éléments constituant les cendres volantes issues des centrales thermiques électriques (WENG and HUANG, 1994 - VIRARAGHAVAN and DRONAMRAJU, 1993)

Elément	Gamme de pourcentage du poids sec total
SiO ₂	37 - 51 %
Al ₂ O ₃	22 - 38 %
CaO	2,5 - 11,5 %
Fe ₂ O ₃	2 - 13 %
MgO	1 - 4 %
K ₂ O	2,1 - 5 %
TiO ₂	0,8 - 5 %
Na ₂ O	0 - 0,6 %
SO ₃	0 - 0,5 %

Ce type de matériau semble intéressant pour l'élimination des métaux car son coût est faible. Cependant, la masse ajoutée dans l'effluent à traiter doit être contrôlée car elle augmentera d'autant la charge massique finale.

→ Les argiles

L'adsorption n'est pas le seul mécanisme qui entraîne le piégeage des métaux par certaines argiles. Ces matériaux présentent des groupes fonctionnels de surface identiques à ceux des oxydes métalliques cités précédemment. On parle souvent de phénomènes d'adsorption - échange ionique. Les principales argiles utilisées pour éliminer les métaux lourds sont la montmorillonite, la kaolinite et l'illite. Ces argiles sont souvent purifiées avant mise en contact avec des solutions métalliques.

Le pH semble être un des facteurs principaux influençant l'adsorption. MAJONE et al (1993), qui ont étudié l'adsorption du plomb sur une kaolinite, montrent qu'une augmentation de pH peut avoir deux effets inverses :

- dans un premier temps, cette hausse de pH est favorable à l'adsorption car elle diminue la compétitivité entre les ions H⁺ et les ions Pb²⁺ en faveur des derniers

- dans un second temps, cette augmentation favorise l'hydrolyse des ions Pb²⁺. Les formes alors en solution ont moins d'affinité avec l'argile.

Une trop forte augmentation de pH peut provoquer la précipitation des hydroxydes ou carbonates métalliques qui empêchent l'adsorption spécifique sur l'argile (GRIFFIN et al, 1976).

La présence de matière organique peut limiter l'adsorption par la formation de complexes organo-métalliques qui restent en solution (GRIFFIN and SHIMP, 1976 - HOLM and ZHU, 1994).

Les argiles sont principalement utilisées dans le traitement des lixiviats de décharge car les concentrations initiales en métaux sont assez faibles (10^{-7} à 10^{-5} mol/l par métal). Les concentrations en métaux adsorbés varient en fonction de l'argile utilisée : elles dépendent de la capacité d'échange cationique (voir chapitre I.3), de la surface spécifique, et de la nature de l'argile. Ainsi pour GRIFFIN et al (1976), la montmorillonite est plus efficace que l'illite et que la kaolinite dans le cas du traitement des lixiviats de décharge. L'utilisation des argiles dans le traitement des effluents industriels reste donc très limitée.

I.3. Les traitements utilisant l'échange ionique

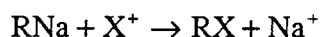
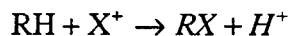
Les mécanismes d'échange d'ions interviennent dans les procédés utilisant des résines mais aussi des aluminosilicates à grande capacité d'échange ionique comme les zéolites.

* les résines échangeuses d'ions

Ces résines sont constituées d'une matrice en polymère (polystyrène ou polyacrylate) sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels. Ce sont ces groupements qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion. On distingue ainsi les fonctions suivantes :

- SO_3^- qui caractérise une résine cationique fortement acide
- CO_2^- qui caractérise une résine cationique faiblement acide
- NR_3^+ qui caractérise une résine anionique fortement basique
- NR_2H^+ , NRH_2^+ et NH_3^+ qui caractérisent des résines anionique faiblement basiques.

Le transfert des ions en solution vers la résine résulte d'un échange avec les cations Na^+ ou H^+ dont la résine a été préalablement saturée.



ou X^+ représente le cation que l'on souhaite extraire et R représente l'ensemble de la résine. L'ion préalablement fixé sur la résine est relargué dans la solution. Il n'y a donc pas de désalement de la solution et il peut y avoir de fortes variations de pH si l'ion fixé initialement sur la résine est H^+ .

Si la solution à traiter contient d'autres cations comme Mg^{2+} ou Ca^{2+} en concentration non négligeable, la résine les piège aussi et se sature donc très rapidement. Des résines possédant des fonctions chélatantes peuvent récupérer de façon sélective les métaux lourds (VERBICH et al,

1994). Ces fonctions sont du type acide iminodiacétique ou acide aminophosphonique (CRINE, 1992).

La présence de complexants dans les solutions à traiter pose un problème car les résines ne peuvent pas déstabiliser les complexes éventuellement formés.

Les applications industrielles existent mais principalement en traitement d'affinage après une précipitation classique (CRINE, 1992). Ces résines sont généralement utilisées en lit fixe. On peut donc obtenir des concentrations en métaux aussi faibles que souhaitées mais le temps de percée de la colonne sera d'autant plus court. Des applications ont aussi été développées dans des industries de finition de métaux en traitement de recyclage (NORTH et al, 1981).

Les limites d'utilisation de ces résines résultent souvent de la complexité et de la variabilité des effluents à traiter ainsi que de la fréquence des régénérations.

* les zéolites

Ce sont des aluminosilicates hydratés qui possèdent une structure cristalline en trois dimensions. Elles sont caractérisées par leur capacité à s'hydrater de façon réversible et à échanger certains de leur cations de constitution. Ce sont des tectosilicates, c'est à dire qu'elles sont constituées de tétraèdres SiO_4^{4-} de structure dans lesquels les quatre oxygènes de chaque tétraèdre sont partagés avec le tétraèdre adjacent.

Lorsque des atomes de silicium quadrivalents sont remplacés par des atomes d'aluminium trivalents, il y a un déficit en charges positives qui est alors compensé par des cations mono- ou divalents comme Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et ceci n'importe où dans la structure. Ces zéolites peuvent être naturelles ou synthétiques et sont caractérisées par leur surface spécifique et leur capacité d'échange cationique, elle-même liée au rapport Si/Al.

Le principal mécanisme provoquant l'élimination des métaux en solution est l'échange ionique, ceci étant particulièrement vrai pour des pH inférieurs à 7. Au delà s'ajoute l'adsorption spécifique (HUANG and HAO, 1989). La figure I.9 donne le pourcentage de différents métaux piégés par une mordenite en fonction du pH.

En dessous de pH 4, les zéolites peuvent se dissoudre par solubilisation de l'aluminium de structure provoquant alors une diminution de l'efficacité de piégeage des métaux.

Les cinétiques d'élimination sont relativement rapides (moins d'une heure pour atteindre l'équilibre) et les zéolites peuvent être régénérées par à une solution de NaCl ou MgCl_2 suivant l'espèce cationique échangeable (GROFFMAN et al, 1992).

La présence de ligands dans la solution modifie la spéciation des métaux en solution et de ce fait influence leur élimination par les zéolites (ELLIOT and HUANG, 1981).

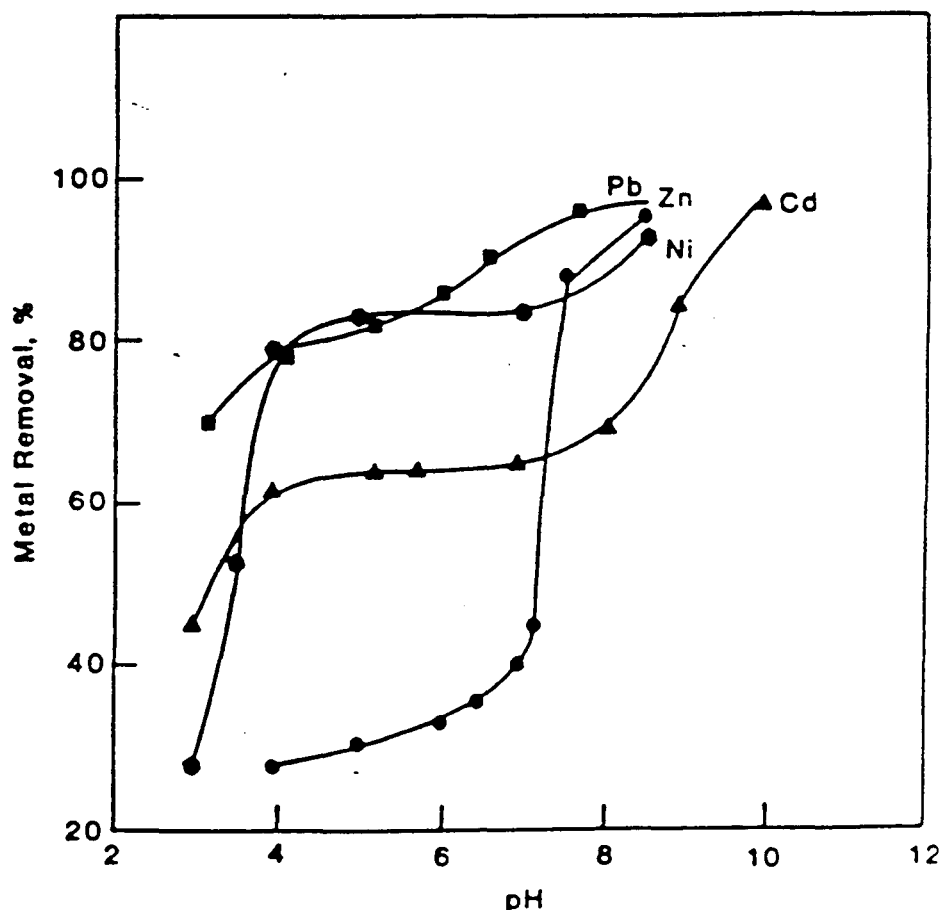


Figure I.9 : élimination du plomb, du zinc, du nickel ou du cadmium par une mordénite en fonction du pH (concentration en solide = 0,5 g/l et concentration en métal = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) (HUANG and HAO, 1989).

D'autres aluminosilicates hydratés peuvent être utilisés pour le piégeage des métaux dans la mesure où leur capacité d'échange est forte.

LIN and HSI (1995) ont montré qu'en chauffant des cendres volantes à certaines pressions, on pouvait obtenir des matériaux de type zéolites capable d'éliminer les métaux en solution.

Les zéolites naturelles doivent souvent être traitées pour améliorer leurs performances : ceci entraîne un coût supplémentaire pour le traitement des effluents chargés en métaux. Le traitement d'effluents par des zéolites au niveau industriel n'est envisageable que pour des concentrations en métaux relativement faibles.

I.4. Les traitements biologiques

Les traitements biologiques utilisent des micro-organismes vivants ou morts pour concentrer les métaux lourds contenus dans des effluents industriels. Plusieurs variantes de l'épuration biologique sont concevables selon que la fixation du métal a lieu dans la cellule, à la surface de la

cellule ou en dehors de celle-ci. Ces variantes exploitent toutes des mécanismes de protection des micro-organismes contre les métaux. Elles sont au nombre de trois :

- *l'accumulation intracellulaire* : elle a lieu par précipitation sous forme de sulfures, de phosphates ou de métal. Les micro-organismes mettent en place des mécanismes qui contribuent soit à éliminer l'élément toxique, soit à maintenir sa concentration intracellulaire en dessous du seuil de létalité. Ces mécanismes sont induits par la présence du toxique et exigent de l'énergie pour leur fonctionnement (REMACLE, 1992). On peut citer l'induction de synthèses de protéines spécifiques (groupements sulfhydryle ou acides aminés) ayant une grande affinité pour une série de cations métalliques. Certains micro-organismes ont la faculté d'accumuler des métaux de façon sélective. Cela suggère qu'il y a donc une compétition entre les ions qui est due à la plus ou moins grande affinité des cations métalliques avec l'agent précipitant (NAKAJIMA, 1986). On est encore loin des applications industrielles. Il faut cependant souligner les travaux d'une équipe allemande qui utilise des bactéries possédant une enzyme réductrice capable de réduire le mercure de l'état Hg^{2+} à Hg^0 . Les concentrations initiales sont entre 1 et 10 mg/l et 0,1 à 0,2 mg/l pour les concentrations résiduelles (CRINE, 1992). Ce genre de procédé semble adapté aux étapes de finition sur des installations où un seul métal est à traiter.

- *l'accumulation extracellulaire* : les ions toxiques sont inactivés par des sous-produits du métabolisme cellulaire tels que les carbonates, les sulfures ou les phosphates. Des études ont été menées sur des micro-organismes capables de produire des phosphates (les produits de solubilité des phosphates métalliques étant très faibles). Le cas de la sulfato-réduction biologique est mieux connue. Les bactéries concernées utilisent toutes le soufre dans différents états d'oxydation comme source d'énergie. Les ions sulfures sont donc le produit final du mécanisme respiratoire. Les risques liés à la manipulation des sulfures sont donc réduits. Pour des concentrations initiales de 10 à 40 mg/l, le taux de conversion est supérieur à 99 % (CRINE, 1992). Actuellement de tels procédés présentent de nombreux désavantages et notamment à cause des concentrations résiduelles (elles sont de l'ordre de 5 à 10 mg/l) et des problèmes de récupération des métaux.

- *la biosorption* : elle résulte d'un ensemble de mécanismes d'échange d'ions, d'adsorption et de complexation. Le nombre de groupements fonctionnels composant la paroi cellulaire associés aux protéines et sucres sont autant d'adsorbants susceptibles d'accumuler des ions métalliques. L'élimination des métaux se fait à des pH acides (3 à 5). Si les pH sont trop faibles, les performances d'accumulation sont fortement réduites à cause de la protonation de l'adsorbant (JANSSON-CHARRIER et al, 1994). A des pH trop basiques, les métaux précipitent sous forme d'hydroxydes ou de carbonates. La régénération des biosorbants est délicate car ces derniers supportent mal les traitements aux acides et bases fortes. La grande diversité des souches microbiennes utilisées et les conditions expérimentales (pH, salinité, température ...) produisent

une forte variabilité quant aux capacités de fixation des différents métaux en solution. Le tableau I.5 témoigne de cette dispersion.

Tableau I.5 : capacités de fixation (en mg de métal par gramme de matière sèche de micro-organismes) de quelques métaux par divers types de micro-organismes
(GADD, 1988)

Métal	Bactéries	Moisissures	Algues
Cd	0,1 - 13,5	0,15 - 3	0,3
Cu	0,05 - 40	0,05 - 1,7	0,15 - 1,55
Ni	2 - 13	-	0,006
Pb	32 - 40	0,6 - 10,4	0,04
Ag	0,7 - 32	0,67 - 5,4	-

Les phénomènes de biosorption présentent une grande diversité dans les mécanismes d'accumulation mis en jeu, nous ne les développerons pas.

La plupart des tentatives d'utilisations industrielles ont utilisé des cellules mortes qui peuvent être activées par différents traitements thermiques ou chimiques (greffage de groupements fonctionnels) (LEWIS and KIFF, 1988 - TOBIN et al, 1984).

En conclusion, les procédés biologiques d'élimination des métaux peuvent présenter des alternatives ou des compléments efficaces à des procédés physico-chimiques de traitements d'eaux industrielles chargées en métaux lourds. Les conditions expérimentales influencent fortement les résultats d'élimination. L'intérêt économique de telles solutions passe par :

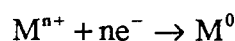
- un faible coût de la biomasse et des apports énergétiques
- une régénération facile et peu coûteuse
- la production d'une boue de qualité constante et stable.

I.5. Les techniques électriques et membranaires

Ce sont des techniques basées soit uniquement sur un procédé électrique comme l'électrodéposition, soit sur des procédés à la fois électriques et membranaires comme l'électrodialyse ou l'électro-électrodialyse ou bien sur des procédés purement membranaires comme l'osmose inverse.

* l'électrolyse

C'est un procédé électrochimique bien connu qui permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire. Il s'agit donc d'un transfert de phase entre le liquide et la cathode solide. A la cathode, on observe la réaction suivante :



Un des problèmes lié à cette technique est la complexité des effluents à traiter, qui peut donner lieu à des réactions d'oxydoréduction parasites. Ceci contribue à réduire le rendement faradique de l'installation et à empoisonner les électrodes. Il est difficile d'obtenir de très faibles concentrations en sortie sans appliquer une très forte tension.

Les applications industrielles existent pour le traitement des effluents à fortes teneurs en métaux (de l'ordre du g/l) comme les bains photographiques ou pour la récupération de métaux précieux. L'amélioration de cette technique passe par l'augmentation de la surface des électrodes (électrodes poreuses par exemple) et du coefficient de transfert de matière entre le liquide et les électrodes (en augmentant la turbulence au niveau des électrodes) (CRINE, 1992).

* l'électrodialyse

Le potentiel moteur du transfert est un champ électrique disposé perpendiculairement au sens d'écoulement de l'eau. Parallèlement à cet écoulement est disposée une série de membrane semi-perméables, alternativement aux anions et aux cations.

La figure I.10 donne le principe de fonctionnement de l'installation d'électrodialyse.

Sous l'action d'un champ électrique, les anions et les cations tentent de migrer vers l'anode et la cathode. Ils sont ainsi pris en sandwich entre deux membranes, l'une étant perméable aux anions et l'autre aux cations. Il se forme donc successivement des zones appauvries et enrichies en ions. Les eaux appauvries contiennent quelques mg/l de métaux : c'est la phase épurée.

Les applications industrielles sont rares car il y a de fortes contraintes au niveau du prétraitement des effluents : toutes les particules d'une taille supérieure au micron doivent être éliminées. On peut citer le traitement des eaux de bains de galvanoplastie (CRINE, 1992).

* l'électro-électrodialyse

Elle combine les avantages de l'électrolyse et de l'électrodialyse. Elle permet donc d'éliminer ou de générer certains produits. La cellule unitaire qui se compose d'une membrane anionique, d'un espaceur et d'une membrane cationique dans le cas de l'électrodialyse, se compose ici de deux électrodes, d'une membrane ionique et d'espaceurs. La membrane est choisie en fonction de l'espèce à faire migrer.

Une application industrielle pour la récupération des métaux est connue (LECLERC, 1990) : c'est la régénération de l'acide chromique par traitement des bains de rinçage en galvanoplastie.

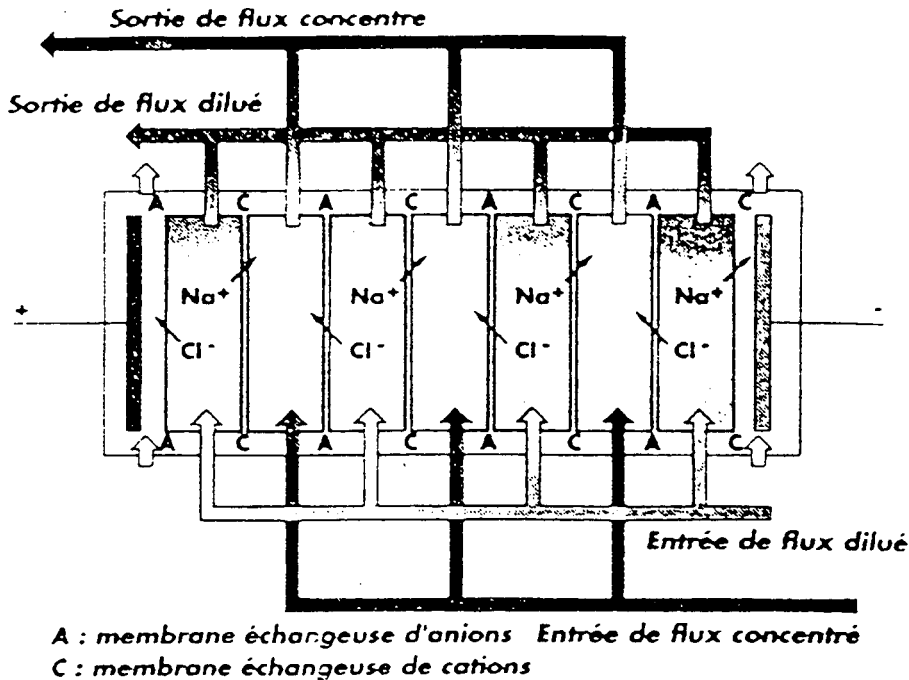


Figure I.10 : principe de fonctionnement de l'installation d'électrodialyse (LECLERC, 1990)

* l'osmose inverse

Ici, le potentiel moteur de transfert est la pression osmotique. Le solvant d'une solution diluée se déplace vers une solution concentrée au travers d'une membrane semi-perméable. En appliquant une pression P supérieure à la pression osmotique, on enrichit la solution concentrée au dépens de la solution diluée. Les pressions appliquées peuvent aller jusqu'à 150 bars. Il faut donc choisir des membranes qui résistent à de telles conditions. Le développement de nouvelles membranes contribue à l'utilisation de l'osmose inverse dans diverses applications industrielles comme le traitement des bains de galvanisation (KOSAREK, 1981).

Le prix élevé des membranes et leur encrassement rapide sont les inconvénients majeurs de cette technique, qui sera plutôt utilisée comme une méthode de recyclage et non pas de finissage.

* les membranes liquides

Il s'agit d'une technique de recyclage issue du domaine de l'extraction par solvant. Un procédé à membrane liquide est constitué fondamentalement de trois phases :

- une première phase aqueuse qui constitue l'eau dont on va extraire les métaux
- une seconde phase aqueuse possédant une grande affinité pour les métaux et vers laquelle le transfert des cations métalliques va s'effectuer
- une phase organique insoluble dans l'eau et assurant la séparation entre les deux phases aqueuses (CRINE, 1992)

Une technique consiste à créer une émulsion entre la phase organique et la phase aqueuse réceptrice. Cette émulsion est alors dispersée dans l'eau à épurer. On obtient alors un système dans lequel la phase aqueuse réceptrice est dispersée sous la forme de gouttelettes entourées d'un fin film huileux qui joue le rôle de membrane liquide.

Les applications industrielles sont peu nombreuses et concernent le recyclage de métaux tels que le zinc et le nickel dans les bains de traitement de surface (DRAXLER, 1988 - ZHONGMAO, 1990).

Les techniques citées ci-dessus restent très limitées dans leur applications industrielles pour le traitement des effluents chargés en métaux. Elle interviennent dans le certains cas de recyclage et restent malgré tout assez coûteuses.

I.6. Conclusion - Le choix INCIPRO

Les techniques de traitement des effluents industriels sont nombreuses. Le tableau I.6 donne un résumé des principales techniques utilisées, des principes fondamentaux ainsi que les avantages et les inconvénients rencontrés pour l'utilisation des différentes techniques.

Actuellement, le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes doit se faire selon plusieurs critères:

- la complexité et la variabilité de l'effluent à traiter
- les teneurs finales en métaux à atteindre
- la destination finale de l'effluent traité et de la phase solide (ou liquide) dans laquelle sont concentrés les métaux
- le coût total du traitement : du piégeage des métaux à l'élimination de la pollution sous sa forme concentrée.

Dans le cas des eaux de lavage de fumées d'incinération qui sont composées de nombreux métaux avec des quantités ne permettant pas la valorisation (voir le chapitre II.1.1), certaines techniques ne peuvent pas convenir (comme l'électrolyse ou l'utilisation de complexants). Pour éliminer au mieux la grande diversité des polluants contenus dans ces effluents, notre choix s'est porté sur des produits possédant plusieurs fonctions (ayant des affinités sélectives avec les métaux) au sein d'un

matériau unique (ce qui permet de simplifier son utilisation et l'ensemble du traitement). Ces fonctions sont les suivantes :

- des carbonates dont on connaît la forte affinité pour les métaux et qui forment, avec eux, des phases solides de faible solubilité.
- des silicates qui ont des propriétés de fixation des métaux encore mal connues mais réelles et qui sont utilisés dans les procédés de stabilisation des boues avant leur mise en décharge
- et enfin, une phase solide qui servira de support pour les fonctions réactives citées ci dessus et qui pourra intervenir dans les processus de séparation solide/liquide qui suivront la précipitation des métaux

A partir de ces trois groupes, Rhône-Poulenc a proposé des matériaux de différentes compositions et structures qui ont été testés dans différentes conditions. Parallèlement, l'étude des mécanismes entraînant la fixation des métaux a été menée pour permettre d'améliorer la synthèse de ces matériaux de façon à les rendre les plus efficaces possible pour traiter les effluents considérés. Ces deux aspects concernant l'élimination des métaux dans les eaux de lavage des fumées d'incinération d'ordures ménagères ou de déchets industriels ont fait l'objet de tests expérimentaux à l'échelle laboratoire et pilote. Les résultats de ces tests sont présentés dans les chapitres suivants.

Tableau I.6 : récapitulatif des techniques principales utilisées pour l'élimination des métaux dans des eaux industrielles.

Procédé / Réactif	Avantages	Inconvénients
* Précipitation - Chaux (lait de chaux) - Soude - Carbonate de soude, de calcium - Sulfures minéraux - Sulfures organiques - Chélatants - Silicates de soude	coût, bien connu, mise en oeuvre facile id. mise en oeuvre facile, bien connu efficacité, spécificité id. spécificité efficacité, stabilité des précipités	forte quantité de réactif fort volume de boues coût coût, récupération, toxicité coût coût coût, mal connu
* Adsorption - Oxydes minéraux - Charbon actif - Cendres volantes	 coût efficacité coût	 pas tous les métaux pour les faibles concentrations récupération des métaux

Tableau I.6 : récapitulatif des techniques principales utilisées pour l'élimination des métaux dans des eaux industrielles
(suite)

Procédé / Réactif	Avantages	Inconvénients
* Echange ionique - Résine - Zéolites - Argiles	utilisation facile coût (zéolites naturelles) coût, efficacité	pour concentrer, trop sélectif, pas de particules en entrée coût (zéolites synthétiques plus sélectives) récupération, moins bonnes performances pour les fortes concentrations
* Techniques membranaires - Osmose inverse - Electrolyse - Electrodialyse - Membranes liquides	efficacité, haute pureté de l'effluent traité récupération d'un ou plusieurs métal (aux) efficacité prometteur, coût	lavage fréquent, coût énergétique sélectif, pour les fortes concentrations initiales coût énergétique, pas de particules en entrée récupération des métaux difficile
* Micro-organismes	variété des mécanismes	coût, récupération des métaux mise en oeuvre

CHAPITRE II :

ELIMINATION DES METAUX PAR LES PRODUITS SYNTHETIQUES INCIPRO

Plusieurs matériaux de synthèse ont été proposés par le centre de recherche de Rhône-Poulenc pour évaluer leur efficacité à éliminer les métaux dans les eaux de lavage des fumées d'incinération d'ordures ménagères et de déchets industriels. Ces produits qui ont tous pour base des silicates, des carbonates et de l'argile ont été améliorés tout au long de l'étude. Les conditions de mise en oeuvre de ces produits ont été définies grâce à des essais expérimentaux sur des eaux synthétiques. Dans un premier temps, les effluents traités devaient être valorisés grâce à une étape d'électro-électrodialyse permettant de récupérer une base et un acide correspondant au type d'effluent traité (NaOH, HCl ou H₂SO₄). L'utilisation d'une telle méthode impose de travailler avec un effluent d'alimentation très propre (par exemple, la concentration en calcium ne doit pas dépasser 2 mg/l) pour éviter d'encrasser trop rapidement les membranes (voir chapitre I.5). Il devenait donc indispensable de minimiser les concentrations en métaux lourds et en calcium, en augmentant le pH avec le produit ou avec une combinaison entre le produit et un réactif de type soude ou carbonate de sodium. Dans un second temps, les études de faisabilité d'une telle valorisation par le centre de recherche du groupe Rhône-Poulenc ont abouti à son abandon. Cette décision a eu pour impact de ne plus chercher à obtenir des concentrations minimales en calcium tout en respectant les normes de rejet en métaux lourds dans le milieu naturel.

II.1. Matériel et méthodes

II.1.1. Les matériaux synthétiques

* Description - Composition

Les matériaux proposés par Rhône-Poulenc sont au nombre de six. Ils diffèrent par :

- leur composition massique
- la valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (= Rm)
- leur température de fabrication
- leur texture (poudres ou granules)

Leur composition en pourcentage massique nous a été fournie par Rhône-Poulenc. Pour affiner ces données, le pourcentage d'eau a été calculé par pesée après un passage à l'étuve pendant 6 heures à 350 °C. Le tableau II.1 donne la composition des produits synthétiques en pourcentage massique. C désigne carbonate, S silicate, B bentonite (c'est l'argile utilisée comme support de ces matériaux) et l'indice est la valeur du rapport Rm.

Tableau II.1 : composition des produits synthétiques en pourcentage massique (%)

Matériau Composant	CB	CS1	CS2	CS2B	CS3	CS3B
Carbonate de sodium	72	37,75	51,4	40,7	54,4	38,6
Silicate de sodium	0	37,75	29,2	21,8	27,6	20,7
Bentonite	24	22,5	0	20,8	0	19,7
Eau	4	10	16,7	16,7	21	21

Les produits CB et CS1 ont été synthétisés à une température supérieure à 100 °C (ce qui explique leur plus faible teneur en eau) et sont sous forme de poudre pulvérulente. Les autres ont été synthétisés entre 50 et 90 °C et sont sous forme de granules de plusieurs millimètres de diamètre. Pour calculer le nombre de moles libérées par chaque produit, on considère que leur dissolution est totale et que toutes les entités se retrouvent donc en solution.

* Caractérisation

La caractérisation des solides comprend essentiellement la mesure de leur surface spécifique et la mesure de la taille des particules. Ces mesures n'ont pas pu être effectuées sur tous les matériaux suite à des problèmes d'appareillage.

- Mesure de la surface spécifique de CB et CS1B :

Elle a été calculée à partir des isothermes d'adsorption à l'azote. L'échantillon est dégazé à température ambiante pendant 20 heures (DELON et CASES, 1970). Le volume V_a de gaz adsorbé sur le matériau pour différentes pressions relatives P/P_0 est mesuré. Ces mesures permettent de tracer les courbes $V_a = f(P/P_0)$. A partir de ces courbes expérimentales, il est possible de déterminer le volume (V_m) de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche par la méthode du point B décrite par Brunauer, Emmet en 1937. Cette méthode est présentée dans l'annexe II.1.

Le calcul de la surface spécifique est donné par l'expression :

$$S_s = \frac{V_m \times (N_a / 22415) \times A'}{m} \text{ où}$$

A' est l'encombrement de la molécule adsorbée (en $\text{\AA}^2$)

N_a le nombre d'Avogadro

m la masse de l'adsorbant (en g)

S_s est exprimée en m^2/g

22415 le volume molaire (en cm^3)

V_m le volume de gaz à la monocouche (en cm^3/g)

L'expression simplifiée de la surface spécifique est la suivante :

$$S_s = 4,3707 \times \left(\frac{V_m}{m} \right) \text{ car } A' = 16,26 \text{ \AA}^2 \text{ pour l'azote.}$$

En retraçant les isothermes d'adsorption à l'azote dans un repère (P/P_0 , t) ou t représente l'épaisseur statistique de la couche adsorbée, les porosités peuvent être déterminées. Cette méthode dite du t -plot est décrite à l'annexe II.1, elle permet aussi de déterminer la surface totale du matériau.

De la même façon, les surfaces spécifiques et les porosités des produits préalablement mis en contact avec des solutions de chlorure de fer (III) à 500 mg/l, à raison de 2 g/l (l'ajout des matériaux fait augmenter le pH jusqu'à 8 environ) sont mesurées. Les précipités obtenus sont lyophilisés puis sont soumis aux mêmes conditions expérimentales que les produits purs pour déterminer leur surface spécifique et leur porosité. Ces essais ont été réalisés au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (Vandoeuvre) par M. François.

- Mesure de la répartition granulométrique des produits synthétiques et de l'argile :

Les mesures ont été effectuées sur un granulomètre MALVERN X S3.01 au laboratoire Environnement et Minéralurgie de Vandoeuvre. Les matériaux sont mélangés à de l'eau ultrapure et restent sous agitation pendant la mesure (le pH de la solution est proche de 10). L'entraînement de la solution se fait environ 2 minutes après l'ajout du produit.

II.1.2. Les effluents

* Les effluents réels

Des analyses sur des effluents provenant de différentes usines d'incinération ont été effectuées par ICP-AES (Inductive Couplage Plasma - Adsorption Emission Spectrometer) sur un appareil JOBIN YVON 400 Plus au laboratoire d'analyse du CIRSEE. Pour atteindre des limites de détection les plus basses possible, le dosage des métaux a été effectué au moyen d'un spectromètre d'adsorption de four à effet Zeeman. La correction par effet Zeeman doit permettre les analyses dans des matrices chargées en sels, comme c'est le cas pour les eaux de lavage de fumées d'incinération. Cet effet permet de corriger l'absorption de fond à la même fréquence que l'absorption de l'analyte (un champ magnétique est placé sur la source d'émission ou d'adsorption indifféremment). Malgré cette amélioration, les très fortes concentrations en chlorures et /ou sulfates des effluents ont nécessité des dilutions qui tendent à augmenter le seuil de détection des métaux analysés. Le tableau II.2 présente les concentrations des principaux éléments contenus dans les effluents réels issus de trois sites usines d'incinération.

Malgré la diversité des valeurs pour certains de ces éléments, ces analyses nous ont permis de définir une composition moyenne des effluents synthétiques correspondant à trois types d'usines d'incinération.

* Les effluents synthétiques

Tous les éléments présents dans les effluents réels n'ont pas été repris dans la composition des effluents synthétiques étant donnée la grande variabilité d'espèces et de concentrations qui s'y trouvent. Les trois eaux synthétiques définies pour faciliter les expériences en laboratoire sont présentées dans le tableau II.3. L'abréviation DI signifie qu'il s'agit de l'incinération de déchets industriels. Le symbole qui suit, Cl ou SO₄ donne le nom du principal sel contenu dans l'effluent considéré, des ions chlorures ou sulfates. L'abréviation OM correspond aux eaux de lavage des fumées d'incinération d'ordures ménagères et contient principalement des ions chlorure.

Tableau II.2 : concentrations (mg/l) des eaux réelles de lavage de fumées d'incinération (3 sites sont représentés)

	Site 1	Site 2	Site 3
pH	0.9	1.6	1.9
NO ₃ ⁻	2.5	11	12
NH ₄ ⁺	4	14	14
Na ⁺	57.3	327	287.5
K ⁺	13.2	380	349
Cl ⁻	5147	55000	55000
SO ₄ ⁻	160	-	550
SiO ₂	76	250	250
Fe _{tot}	3	70	60
Mn ²⁺	0.18	2.4	2.4
Al ³⁺	32	120	120
Cr ⁶⁺	0.005	-	-
Cr _{tot}	0.1	0.7	0.65
Pb ²⁺	2	29	29
Se ⁻	0.1	0.2	0.2
Zn ²⁺	110	60	60
Cu ²⁺	0.4	6.4	6.4
Ag ⁺	0.01	0.35	0.35
Ni ²⁺	0.2	0.8	0.8
Cd ²⁺	0.36	2.4	2.4
Hg ²⁺	-	5	4.8
Co ²⁺	0.02	0.08	0.08
Sn ²⁺	-	0.7	0.4
Ti ²⁺	320	1.7	1.5
Mo ²⁺	10	0.12	0.12
As ⁻	0.1	0.2	0.2
Ba ²⁺	0.4	1.3	1.3

- : signifie que l'élément considéré n'a pas été décelable

Tableau II.3 : composition (en mg/l) des différents effluents synthétiques utilisés pour tester l'efficacité des matériaux synthétiques dans le piégeage des polluants

	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
OM	50	50	1000	5	5	5	10	10	150	1000	40000
DI-Cl	500	500	1000	5	5	5	10	10	150	0	40000
DI-SO ₄	500	500	1000	5	5	5	10	10	150	40000	-

Pour obtenir ces eaux synthétiques, les chlorures métalliques sont dissous dans de l'eau ultrapure. Les sels (Cl⁻ et SO₄²⁻) sont ajoutés sous forme de NaCl et de Na₂SO₄. L'effluent DI-SO₄ contient donc essentiellement des ions sulfate et peu d'ions chlorure apportés uniquement par les sels métalliques. Les effluents ainsi composés ont des pH de l'ordre de 3,1 pour l'eau de type OM et de 2,2 pour les deux autres. Ces eaux synthétiques sont préparées à chaque utilisation et dosées par ICP-AES après avoir été filtrées à 0,45 µm sur des filtres Millipore.

Les éléments constituant les effluents synthétiques ont été choisis pour plusieurs raisons :

- ils sont tous présents dans les effluents réels (voir tableau II.4)
- ils ont des comportements chimiques en solution différents (voir chapitre I)
- ils font partie des normes de rejet en milieu naturel (arrêté du 25 Janvier 1991⁽⁵⁾)
- ils sont reconnus pour être toxiques à très faible dose (SITTIG, 1976)

Les concentrations correspondantes sont, parfois, supérieures à celles rencontrées dans les effluents réels. Ceci s'explique par le fait que les nouvelles tendances vis à vis des normes de rejets gazeux dans l'atmosphère, ont été prises en compte. En effet, ces normes deviennent de plus en plus draconiennes ce qui implique une épuration toujours plus importante des fumées d'incinération et donc des concentrations en polluants dans les eaux de lavage de ces fumées plus fortes. Il nous a donc paru nécessaire de les prendre en compte et ainsi de définir des effluents dont les concentrations correspondent à des situations relativement pessimistes à ce jour.

II.1.3. Les essais d'élimination des métaux

Deux séries d'expériences ont été réalisées. La première série de tests a été menée pour déterminer les conditions optimales de piégeage des polluants (calcium et métaux) par les matériaux synthétiques CB et CS1B. Le pH, et les concentrations en matériaux optimales pour éliminer les

polluants ont ainsi été définies. Un rapport r , utile pour établir le rapport des concentrations en matériaux et polluants, a été défini comme suit : $r = \frac{n(\text{CO}_3 + \text{SiO}_2)}{n(\text{métaux (sauf Fe, Al)} + \text{Ca})}$, n étant le nombre de

moles. La seconde série de tests qui concernent les matériaux CS2, CS2B et CS3, a été menée de façon à déterminer l'efficacité de ces produits à éliminer les métaux et dans le but d'optimiser le piégeage du calcium. Enfin, la précipitation des effluents OM, DI-SO₄ et DI-Cl avec de la soude permettront d'obtenir des valeurs résiduelles en métaux et calcium qui serviront de référence et qui pourront être comparées aux concentrations obtenues après une précipitation avec les différents matériaux synthétiques.

Les protocoles expérimentaux suivis pour ces différentes série sont présentés ci-dessous.

- * 1^{ère} série : elle vise à déterminer les conditions optimales d'élimination des polluants dans les effluents OM, DI-Cl et DI-SO₄ par les matériaux CB et CS1B

Les trois solutions (3 litres) d'eaux synthétiques OM, DI-Cl et DI-SO₄ sont préparées par dissolution des chlorures métalliques dans l'eau ultrapure. Les étapes de l'essai sont les suivantes :

- les effluents sont préneutralisés à pH 4 avec de la soude molaire
- l'ajout du produit CB ou CS1B est réalisé, sous agitation magnétique, de deux façons différentes :
 - soit à des rapports r compris entre 1 et 2 ; la mesure du pH est alors effectuée au bout de 30 minutes : c'est le pH naturel
 - soit à un rapport r égal à 1, puis le pH est ajusté à une valeur comprise entre 6 et 9 avec de la soude à 0,1 mol/l.
- ensuite, après 30 minutes d'agitation, 250 ml de la solution sont prélevés puis filtrés sous vide à 0,45 µm sur des filtres Millipore.
- les concentrations en éléments sont déterminées dans le surnageant par ICP-AES après avoir été acidifié avec de l'acide nitrique concentré à 0,5 % du volume de l'échantillon.

- * 2^{ème} série : elle a pour but de tester l'efficacité des produits CS2 et CS3 et d'optimiser des conditions d'élimination du calcium

Les procédures d'essai de cette série sont présentées sur la figure II.1. Dans cette série, trois types d'essais ont été réalisés, numérotés de ① à ③. Comme précédemment, les effluents OM et DI-Cl sont préparés par dissolution des chlorures métalliques dans l'eau ultrapure, puis préneutralisés avec de la soude molaire à pH 4. Pour les protocoles ① et ②, le matériau est ajouté seul dans les effluents OM ou DI-Cl jusqu'à un pH de 9 (①) ou de 10 (②). Le protocole ③ consiste à ajouter le

II.2. Les résultats de caractérisation des matériaux

* Les surfaces

Les valeurs des surfaces des matériaux CS1B et CB purs ou ayant été mis en contact avec du fer (III) sont présentées dans le tableau II.4. Ils montrent que les produits purs développent une surface spécifique très faible mais qui est notablement augmentée après réaction avec le fer. La microporosité reste faible et est surtout présente lorsque le fer est précipité par le matériau.

Par rapport à CB, l'ajout de silicates dans les produits CS ou CSB n'augmente pas la surface. Les précipités issus de la précipitation avec le fer possèdent des surfaces spécifiques comprises entre 200 et 280 m²/g qui pourront être intéressantes à considérer pour expliquer certains mécanismes de piégeage des métaux. Les méthodes du point B et du t-plot donnent les mêmes valeurs de surfaces spécifiques pour chacun des quatre cas. La constante énergétique C donne des indications sur la valeurs de l'énergie d'adsorption de la monocouche sur le solide considéré. On constate qu'elle est plus forte pour le produit CB, avec ou sans contact avec le fer.

* Les répartitions granulométriques

Seules les répartitions granulométriques de CB, CS1B et de l'argile ont pu être déterminées. La taille des particules synthétisées à basse température n'a pu être mesurée pour deux raisons: (1) les particules de plusieurs millimètres sont soit trop grosses au départ de la mesure, soit rapidement invisibles, pour les focales disponibles, après la dissolution, et (2) la dissolution des carbonates dans l'eau provoque la formation de bulles de CO₂ qui faussent les mesures. En ce qui concerne les produits CB et CS1B, la rapide dissolution des carbonates et la présence d'argile ont permis d'effectuer les mesures. L'intérêt de mesurer la taille des particules des matériaux synthétiques et de l'argile dans l'eau ultrapure est d'une part de visualiser la dissolution des principes réactifs de ces produits, et d'autre part, de connaître les tailles minimales susceptibles d'être rencontrées pendant l'étape de séparation solide/liquide.

Les figures II.2, 3 et 4 présentent les répartitions granulométriques des produits CB, CS1B et de l'argile. Les pourcentages représentés sur ces courbes sont des pourcentages en volume, sachant que chaque particule est assimilée à une sphère. La taille moyenne de l'argile, qui est une bentonite sodique, est de l'ordre de 7,1 µm et des mesures supplémentaires ont montré qu'il y a très peu de particules dont la taille est inférieure à 1 µm.

Tableau II.4 : détermination des surfaces spécifiques et de la porosité de CB et CS1B purs ou après contact avec du fer (FeCl_3), à partir des isothermes d'adsorption à l'azote.

	B.E.T		Méthode t			
	$S \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Constante énergétique C	$S_o \text{ en m}^2.\text{g}^{-1}$	Volume des micropores $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	Surface des micropores $(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	Surface hors micropores $(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$
CS1B pur	1,07	95	1,05			
CS1B + FeCl_3	285,3	170	288	7	27	261,5
CB pur	3,96	428	26	0,29	1,27	2,93
CB + FeCl_3	199,1	211	204	7,5	32	173,2

Les tailles moyennes des produits CB et CS1B sont de 6,4 μm et 10,2 μm respectivement et la répartition granulométrique indique qu'il y a peu de particules dont la taille est inférieure à 2 μm . Ces indications sont intéressantes car les tailles de particules de ces suspensions (eau + matériau) correspondent à des valeurs minimales dans la mesure où l'ajout des matériaux dans l'eau n'engendre que des réactions de dissolution, sans précipitation annexe. La différence de taille entre l'argile et les produits CB et CS1B est probablement due à la présence de particules argileuses agrégées.

II.3. Les résultats d'élimination des polluants par les différents matériaux

Ces résultats ont pour objectifs principaux de :

- déterminer les meilleures conditions pour éliminer les polluants des effluents synthétiques et estimer l'efficacité de chacun des matériaux
- comparer ces matériaux
- mettre en évidence les comportements des différentes espèces en solution ainsi que les principales réactions qui ont lieu entre les matériaux et les polluants. Les mécanismes de piégeage seront étudiés plus précisément dans le chapitre III.

Pour tous les résultats présentés dans ce chapitre, les limites de détection des métaux dans ces effluents dépendent du nombre de dilutions nécessaires pour effectuer la mesure. Elles sont données dans le tableau II.5 et seront les mêmes dans la suite de l'étude.

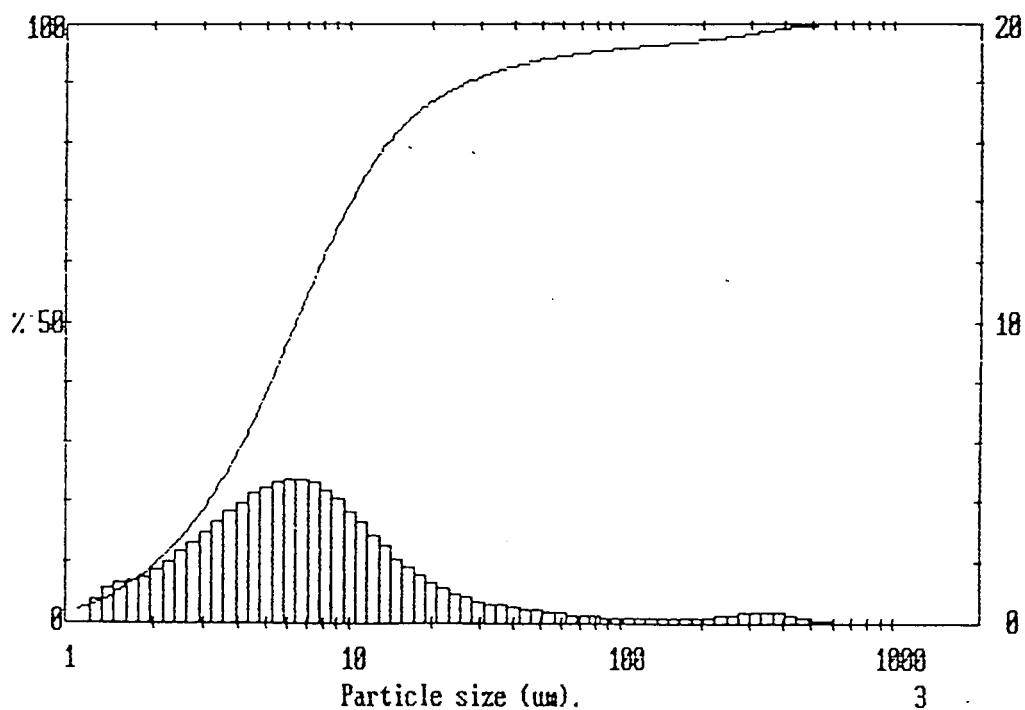


Figure II.2 : répartition granulométrique du produit CB mélangé à de l'eau ultrapure

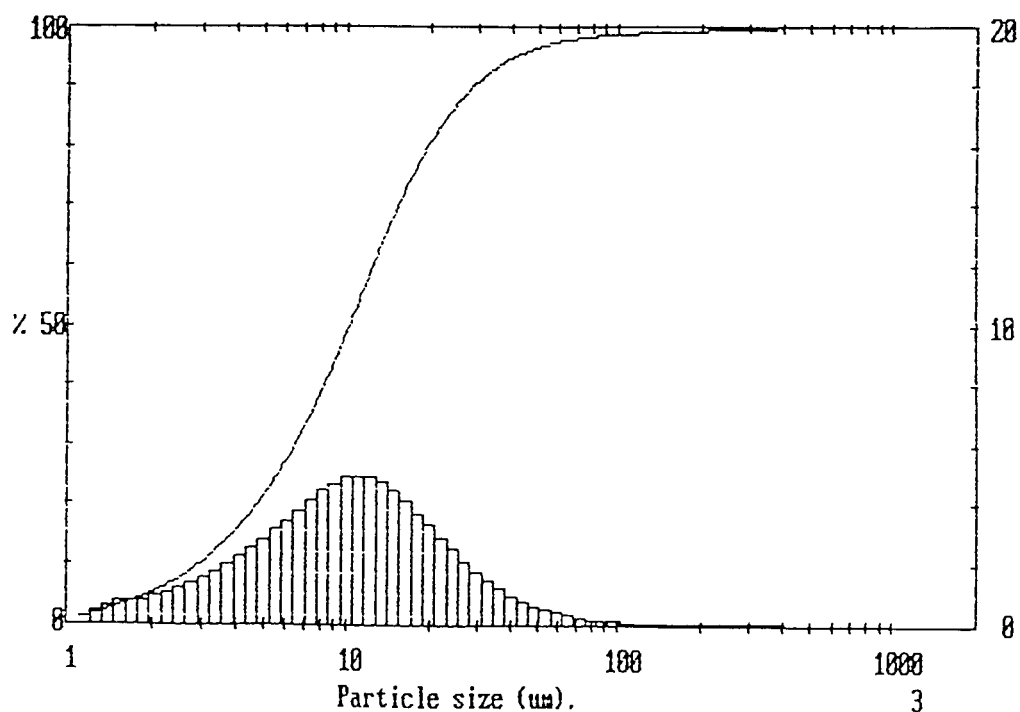


Figure II.3 : répartition granulométrique du produit CS1B mélangé à de l'eau ultrapure

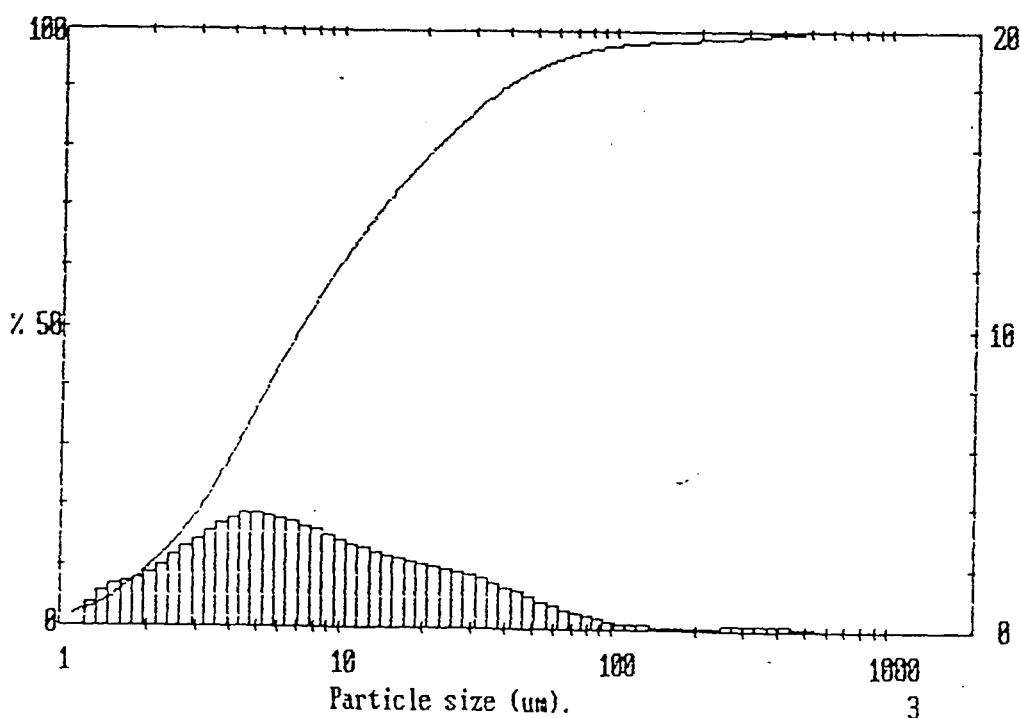


Figure II.4 : répartition granulométrique de l'argile (bentonite) mélangée à de l'eau ultrapure

Tableau II.5 : limites de détection analytique des différents cations composant les eaux synthétiques

	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Zn ²⁺
Limite de détection en mg/l	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,2

Le pourcentage d'erreur sur chacun de ces résultats dépend aussi du nombre de dilution effectuées avant les analyses. Pour prendre en compte l'ensemble des erreurs possibles, les valeurs des concentrations résiduelles en métaux et en calcium seront données à 10 % près dans chaque essai. Ces analyses n'ont pas été dupliquées.

II.3.3. Résultats de la première série : tests des performances de CB et CS1B dans différentes conditions opératoires

Cette série concerne exclusivement les produits CS1B et CB. Elles doivent permettre d'évaluer l'importance des paramètres qui vont définir les conditions d'élimination des métaux : le pH, la concentration en matériau et l'utilisation ou non d'une combinaison d'un produit synthétique avec de la soude. Ces résultats sont présentés par type d'effluent et les résultats concernant les essais où sont ajoutés successivement matériau et soude ne sont pas décrits précisément (les histogrammes ne sont pas présentés) mais comparés à ceux issus des expériences où seul le matériau est ajouté.

* L'effluent de type OM

L'ajout d'un matériau (CS1B ou CB) dans les effluents synthétiques implique une augmentation de pH qui dépend du type de matériau, de la masse ajoutée et des concentrations en éléments dans la solution. La figure II.8 donne les concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type OM après l'ajout de CB à différentes concentrations.

- En terme de métaux lourds, l'efficacité du matériau CB est bonne dès $r = 1,2$, c'est à dire pour un pH naturel de 8,1. Les concentrations sont sensiblement identiques à celles obtenues lorsque l'effluent est précipité avec de la soude à pH 8 (voir figure II.5), même si la concentration en cadmium atteint dans le cas du produit CB la limite de détection.
- Le mercure n'est pratiquement pas éliminé quel que soit la masse de CB ajoutée. Par rapport aux résultats avec la soude, les carbonates ne semblent pas être plus efficaces pour piéger le mercure.
- La concentration en calcium diminue très significativement avec l'augmentation de r , car dès pH = 7, environ 65 % du calcium est éliminé. On peut supposer que le calcium réagit avec les carbonates (ou hydroxycarbonates suivant la valeur du pH) pour former du carbonate de calcium. Ces hypothèses seront vérifiées dans le chapitre III.
- La concentration en aluminium augmente légèrement entre $r = 0,96$ et $r = 1,2$, puis considérablement lorsque $r = 1,5$ et pH = 9,5. Ceci s'explique par l'augmentation de la solubilité de l'aluminium, qui est fonction du pH (SIGG et al, 1994).

On constate donc que, en dehors du calcium, les concentrations résiduelles en métaux sont proches de celles obtenues par précipitation à la soude, à pH équivalent.

La figure II.9 donne les concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type OM après l'ajout de CS1B à différentes concentrations.

- Dès $r = 0,84$, c'est à dire pH = 8, les normes de rejet en milieu naturel sont atteintes excepté pour le mercure.

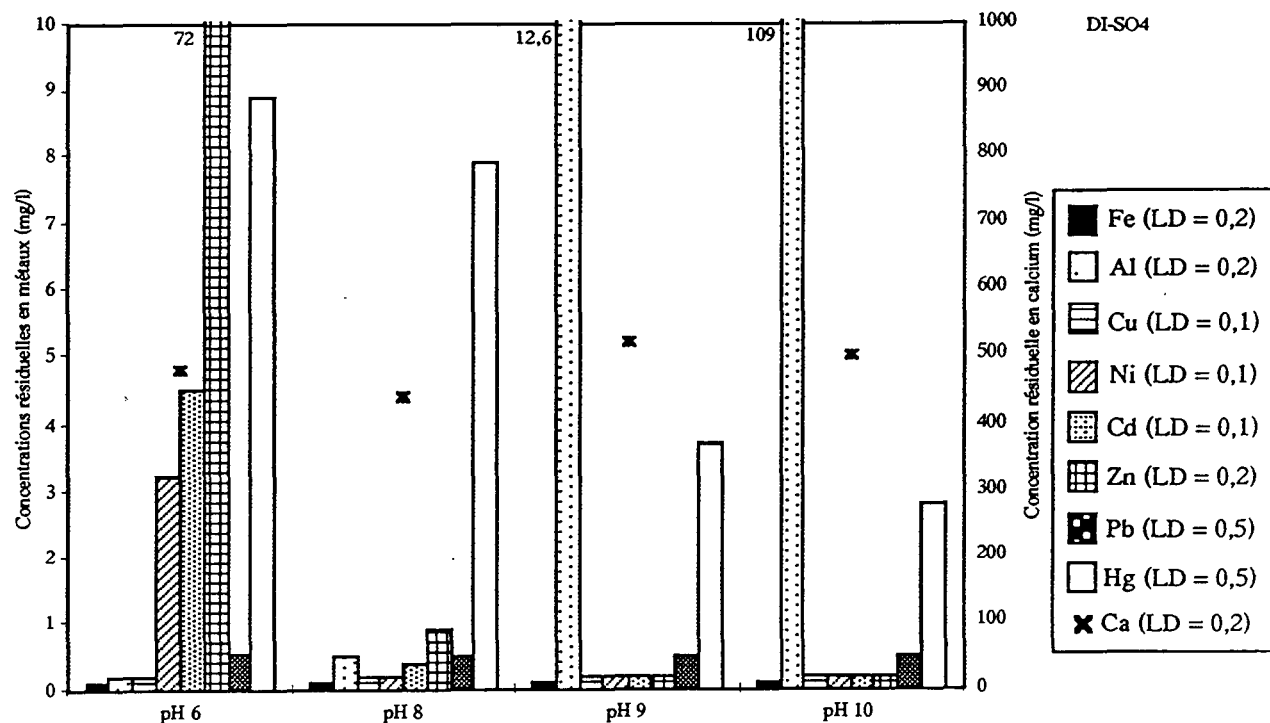


Figure II.7 : concentrations résiduelles en cations dans l'eau de type DI-SO₄ après précipitation à la soude à différents pH - (LD : limite de détection en mg/l)

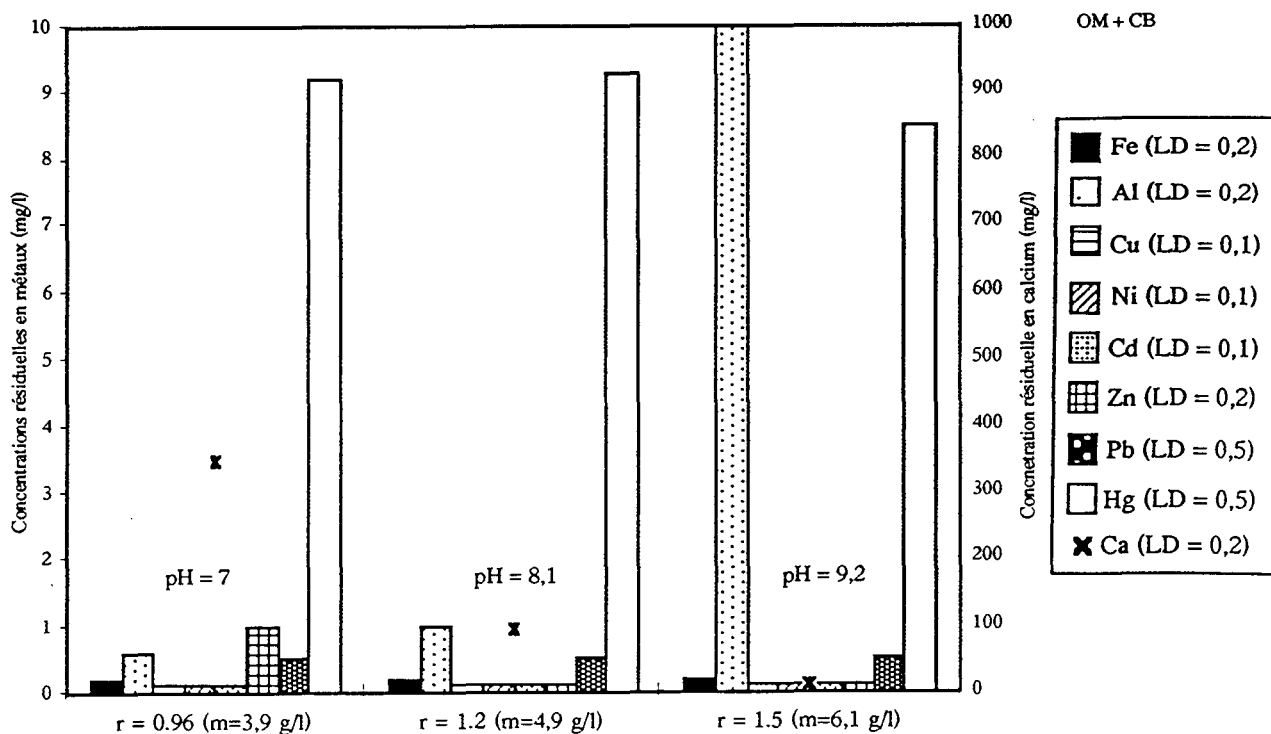


Figure II.8 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type OM après ajout du matériau CB à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel (LD : limite de détection en mg/l)

- Comme pour les résultats concernant la précipitation à la soude, la concentration résiduelle en mercure reste très élevée.
- Le calcium est mieux éliminé qu'avec la soude probablement grâce à la présence des carbonates avec lesquels ils réagissent pour former du CaCO_3 .
- La concentration en aluminium reste constante ($< 0,2 \text{ mg/l}$) malgré l'augmentation du pH. Par rapport au produit CB, les silicates semblent donc jouer un rôle dans le piégeage de l'aluminium.

En ce qui concerne le second type de protocole, c'est à dire, lorsque le rapport r est fixé et que le pH est ajusté avec de la soude, les résultats sont comparables, c'est pourquoi ils ne sont pas présentés dans ce chapitre. Quelques remarques importantes peuvent néanmoins être soulevées.

- Pour le produit CB, le rapport est fixé à 0,96 ($\text{pH} = 7$) puis le pH est augmenté jusqu'à 8 et 9. Par recouplement avec les résultats précédents, à pH 9 environ, les résultats sont identiques que l'on ajoute le produit CB seul ou bien qu'il y ait successivement le produit puis de la soude. La concentration finale en calcium diminue mais elle est légèrement plus forte dans le second cas car globalement la concentration totale en carbonates y est plus faible (à pH 9) et donc la réaction avec le calcium est plus limitée. La concentration en aluminium augmente lorsque le pH devient plus basique.
- Pour le produit CS1B, r est égal à 0,84 et le pH est ajusté à 8,5 et 9 avec de la soude. Les limites de détection étant déjà atteintes à pH 8 ($r = 0,84$), l'augmentation de pH avec de la soude n'influence pas les concentrations en métaux. Le calcium est mieux éliminé, à pH égal, lorsque le produit seul est ajouté. L'aluminium n'est pas relargué en solution lorsque le pH passe de 8 à 9 par ajout de soude.

En conclusion sur l'effluent de type OM, ces résultats montrent que des quantités assez faibles de produits (environ 4 g/l) permettent d'atteindre les normes de rejet en milieu naturel, sauf pour le mercure. Les masses minimales ajoutées pour avoir ces résultats sont de $3,9 \text{ g/l}$ pour CB et $3,3 \text{ g/l}$ de CS1B. Le calcium est mieux éliminé lorsque le pH est fort (proche de 9) et qu'il est atteint en ajoutant seulement un des deux produits (sans soude). A pH 9, lorsque l'effluent OM est précipité avec de la soude, la concentration en calcium ne diminue pas (elle reste égale à la concentration initiale de 1 g/l). Le produit CS1B piège les ions aluminium quel que soit le pH ce qui n'est le cas ni pour le matériau CB, ni pour la soude.

* L'effluent de type DI-Cl

Dans ce cas, les rapports r sont les mêmes que pour le cas de l'effluent OM, mais étant données les fortes concentrations initiales en fer et aluminium, les pH naturels des solutions finales sont beaucoup plus faibles.

La figure II.10 présente les concentrations résiduelles en cations dans le surnageant issu de la réaction entre CB et DI-Cl à différentes concentrations en matériau.

- Quelles que soient les masses ajoutées, les concentrations en métaux lourds restent très élevées et supérieures aux normes de rejet, malgré une baisse significative lorsque le rapport r augmente. Les faibles pH finaux peuvent être une explication à cette faible efficacité. Seules les concentrations en fer, en cuivre et en plomb sont inférieures aux limites de détection pour toutes les valeurs de r . Ces cations ont peut être plus d'affinité pour les hydroxydes de fer que les autres éléments et coprécipitent donc avec le fer à des pH proches de la neutralité. Des valeurs de concentrations similaires sont d'ailleurs obtenues lorsque l'effluent DI-Cl est précipité avec de la soude à pH 6.
- La concentration en mercure reste proche de 10 mg/l, sa valeur initiale
- 20 % du calcium sont éliminés pour $r = 1,5$
- L'évolution de la concentration en aluminium est en accord avec les valeurs du diagramme de solubilité : la concentration en aluminium diminue pour r et pH croissants.

Dans le cas du produit CS1B, le rapport r varie de 1 à 1,67, ce qui correspond à des pH variant de 5,5 à 6,5. La figure II.11 donne les concentrations résiduelles en cations pour les différents rapports r .

- Les concentrations en métaux diminuent avec l'augmentation de r , jusqu'à des valeurs inférieures aux seuils de détection pour le plomb, le fer, le cuivre le zinc et le cadmium.
- La concentration en mercure n'évolue pas
- Le calcium reste proche de sa valeur initiale, 1 g/l à cause de la faible concentration en carbone total apportée par le produit CS1B.
- Dès $r = 1$ (pH = 5,5), l'aluminium atteint sa concentration minimale : le rôle des silicates semble ici évident car à de tels pH, la solubilité de l'aluminium est encore élevée lorsqu'il est précipité avec de la soude.

Les résultats obtenus pour les tests où le pH est ajusté après l'ajout de matériau ne sont pas présentés ici mais ils sont comparés aux résultats précédents, lorsque seul le matériau est ajouté.

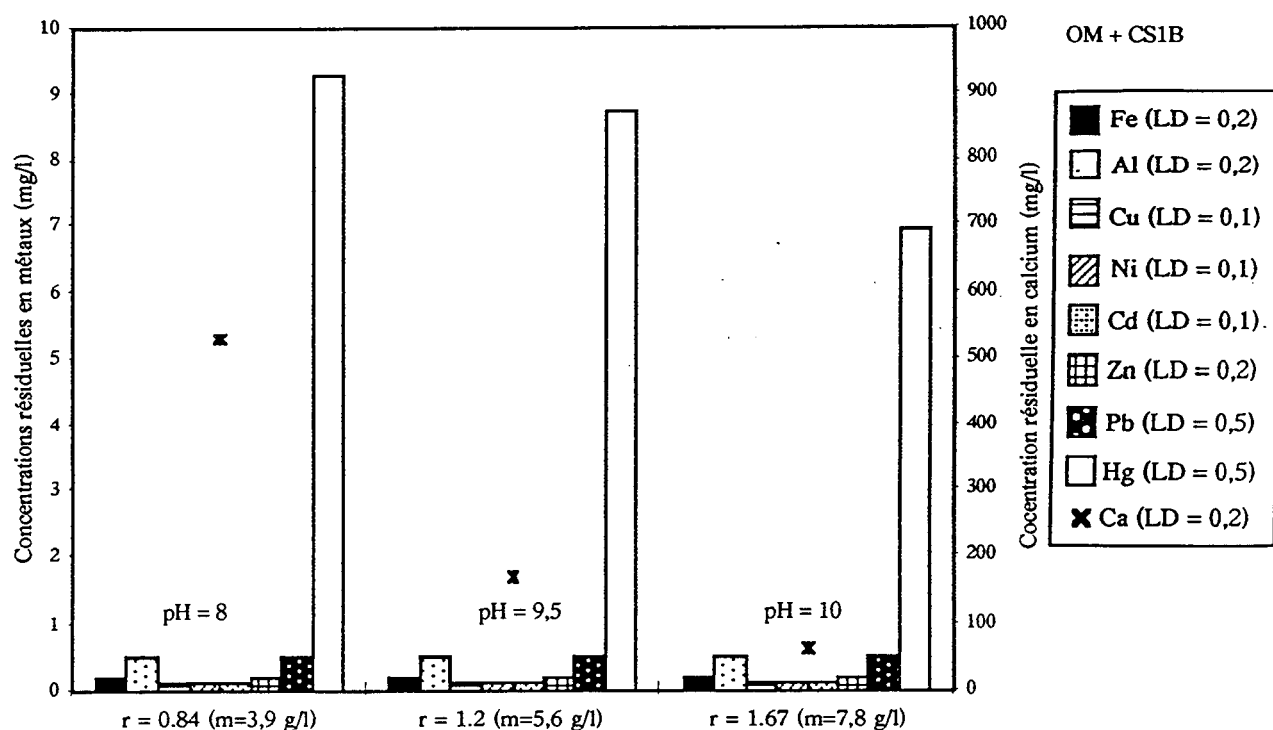


Figure II.9 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type OM après ajout du matériau CS1B à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel (LD : limite de détection en mg/l)

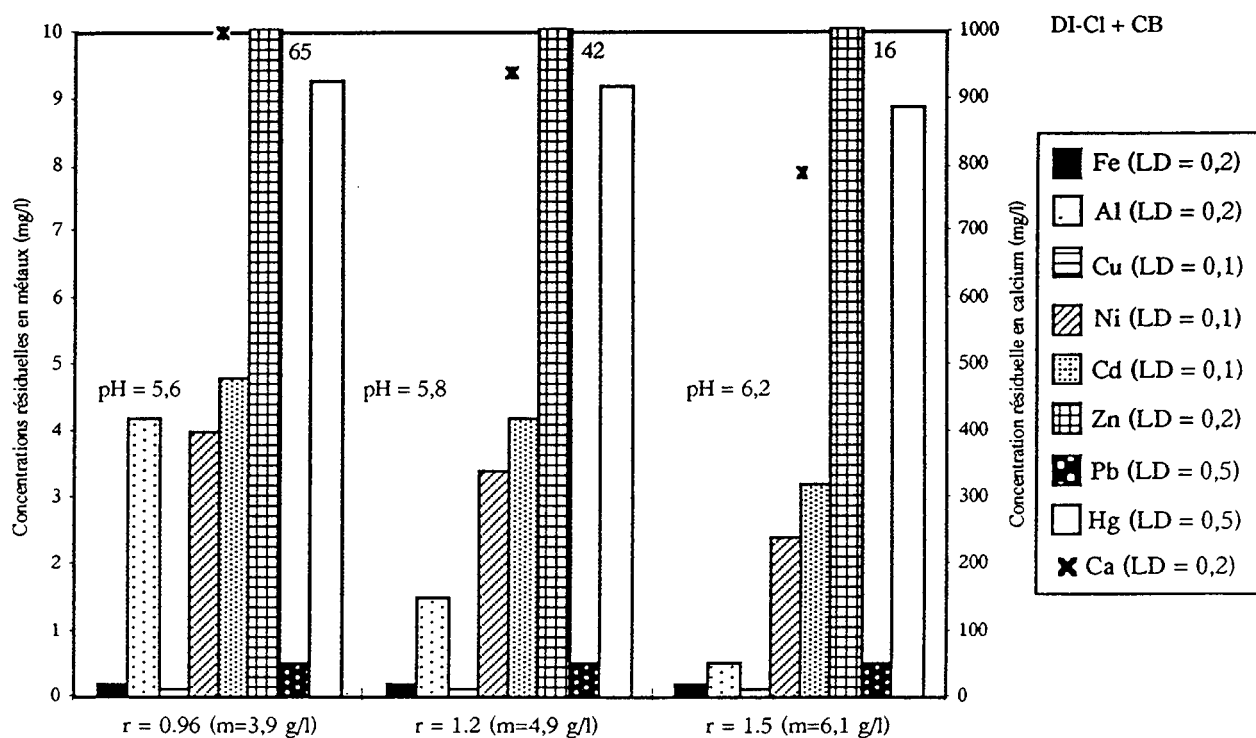


Figure II.10 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-Cl après ajout du matériau CB à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel (LD : limite de détection en mg/l)

Lorsque le rapport r est fixé à 0,96 pour CB et 1,67 pour CS1B, les pH initiaux sont de 5,5 et 6,5 respectivement. A partir de ces solutions, ces pH sont ajustés jusqu'à des valeurs de 7, 8 ou 9.

- Pour le produit CB, l'augmentation de pH grâce à l'ajout de soude a un effet très favorable puisque les concentrations en métaux lourds diminuent parallèlement à l'augmentation du pH. Il faut cependant atteindre pH 9 pour mesurer des concentrations inférieures aux seuils de détection, excepté pour le mercure dont la concentration finale est proche des 10 mg/l initiaux. La concentration en aluminium augmente au delà de pH 8. La concentration en calcium diminue progressivement avec l'augmentation du pH jusqu'à 250 mg/l à pH 9. Il apparaît clairement que les meilleures performances, essentiellement au niveau du calcium, dans le cas d'un apport de soude sont dues aux fortes valeurs de pH obtenues. Cette augmentation permet le piégeage des métaux et l'augmentation de la concentration en ions HCO_3^- et CO_3^{2-} qui peuvent réagir avec le calcium.
- Pour le produit CS1B, l'ajout de la soude s'effectue à $r = 1,67$, c'est à dire que le pH est déjà égal à 6,5. L'augmentation de pH par ajout de soude provoque une diminution progressive de la concentration en nickel jusqu'au seuil de détection à pH 9, alors que les concentrations des autres métaux, excepté le mercure, restent toujours inférieures aux limites de détection. Comme pour le produit CB, la concentration en calcium diminue fortement avec l'augmentation du pH (à pH 9, il reste 50 mg/l de calcium).

En conclusion sur l'effluent DI-Cl, le pH joue un rôle dominant quel que soit le produit. Un apport exclusif de produit donnera des résultats intéressants en terme d'élimination des métaux mais la concentration nécessaire sera supérieure à 10 g/l pour obtenir un pH de 9. Les fortes concentrations initiales en fer et aluminium consomment les matériaux dès pH 4 ce qui diminue ensuite le nombre de moles de carbonates et/ou de silicates disponibles pour le piégeage des autres métaux.

* L'effluent de type DI- SO_4

De la même façon que pour l'effluent DI-Cl, les rapports r imposés correspondent à des pH compris entre 5,7 et 7.

La figure II.12 présente les concentrations résiduelles en métaux et en calcium après l'ajout de masses croissantes de CB dans l'eau synthétique de type DI- SO_4 .

- Les concentrations en nickel, cadmium et zinc restent très fortes (> 3 mg/l) et diminuent peu avec l'augmentation du rapport r . Les variations observées font partie des 10 % d'erreur analytique. Ces concentrations sont similaires à celles obtenues par précipitation avec de la soude à pH 6.

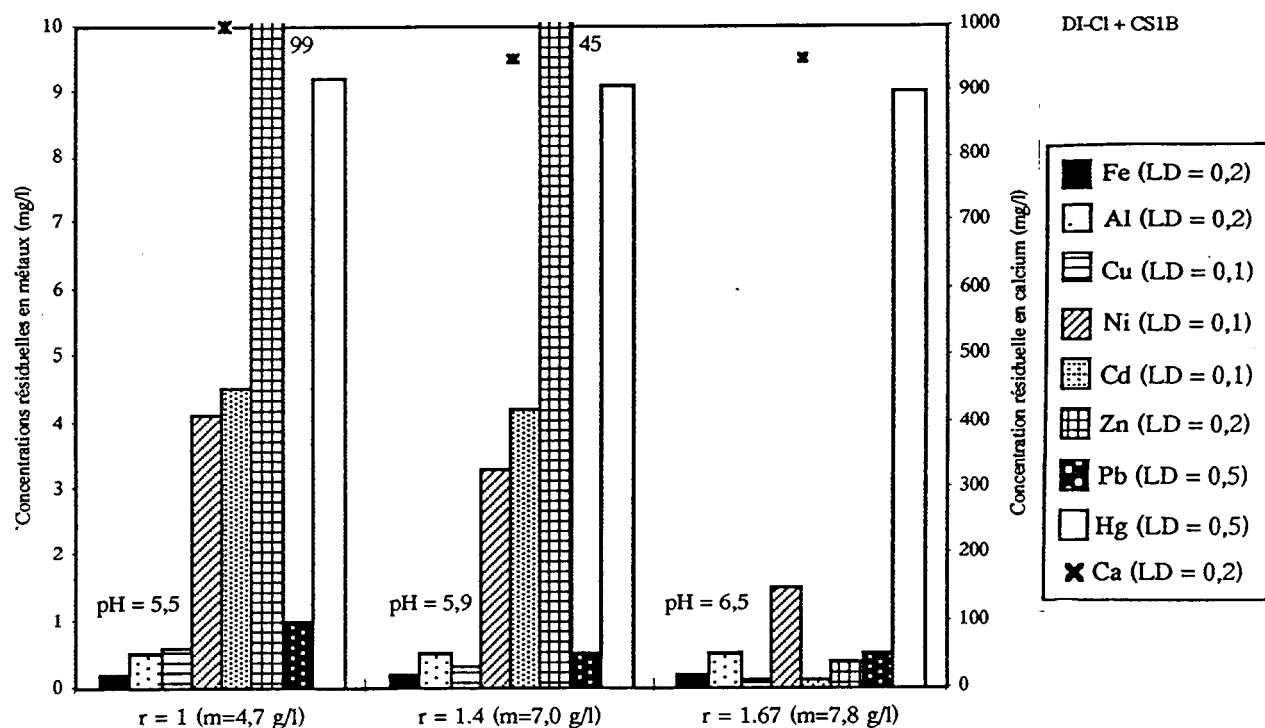


Figure II.11 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-Cl après ajout du matériau CS1B à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel (LD : limite de détection en mg/l)

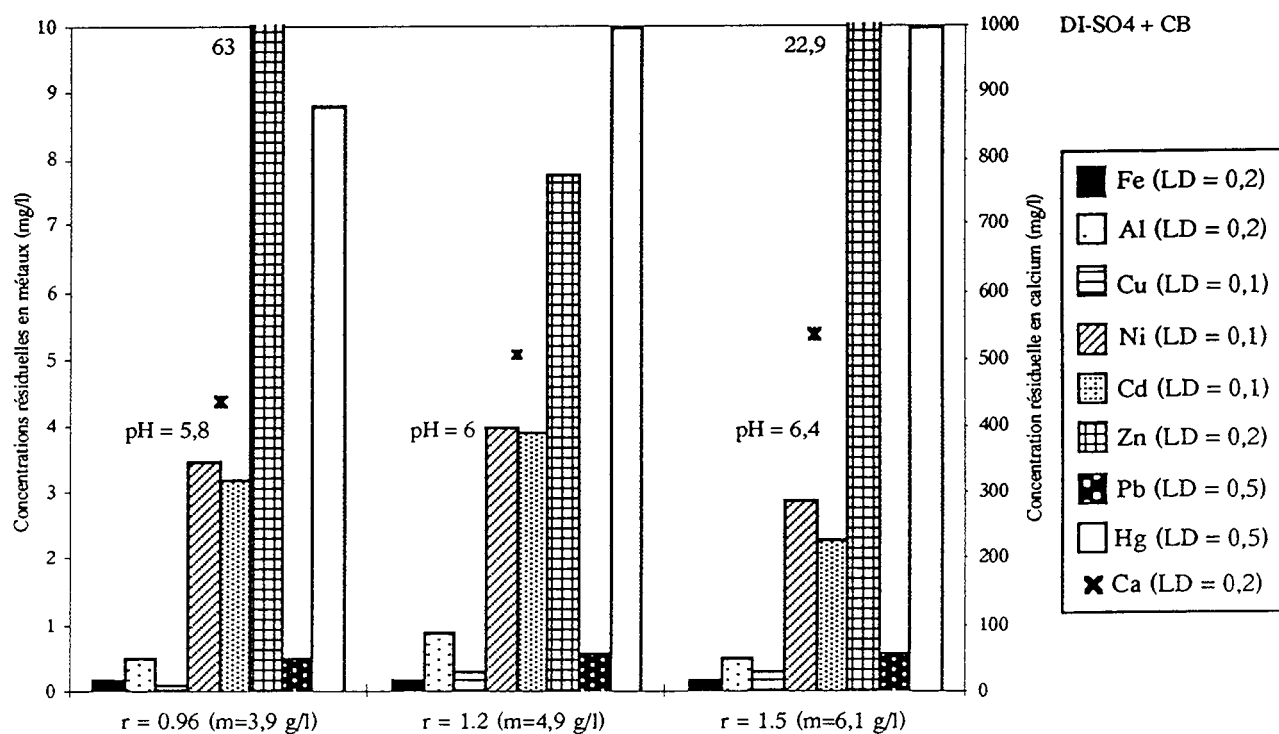


Figure II.12 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-SO₄ après ajout du matériau CB à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel (LD : limite de détection en mg/l)

- Le mercure reste à sa valeur initiale de 10 mg/l comme pour le cas de la précipitation à la soude à des pH équivalents
- La concentration en calcium se situe entre 500 et 400 mg/l et est indépendante du rapport r . Ceci est dû à la présence des ions sulfates qui précipitent le calcium sous forme de CaSO_4 , dont la constante de solubilité est de $10^{-4,62}$. Dans notre cas, la limite de solubilité est dépassée.
- La concentration en aluminium reste inférieure à 1 mg/l étant données les faibles valeurs de pH (< 7) : l'aluminium est piégé sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Le rapport r varie de 1 à 1,67 dans le cas d'un traitement avec le matériau CS1B. Les pH sont entre 5,7 et 7. Les concentrations résiduelles en métaux et calcium pour r croissant, sont données sur la figure II.13.

- D'une façon générale, les concentrations en métaux lourds diminuent avec l'augmentation de r . Seules les concentrations en cuivre, en fer et en plomb sont en dessous des seuils de détection. Les faibles valeurs de pH peuvent expliquer l'élimination limitée de certains cations.
- La concentration en mercure est indépendante de l'augmentation de r , elle reste égale à 10 mg/l.
- Le calcium, comme précédemment, est éliminé à environ 50 % quel que soit le rapport r .
- La concentration en aluminium oscille entre 0,5 et 1 mg/l, ce qui indique que l'hydroxyde d'aluminium a précipité.

Les résultats des tests d'ajustement de pH après ajout de matériau dans l'effluent DI-SO_4 ne sont pas présentés ici, mais quelques remarques peuvent être soulevées par comparaison avec les résultats précédents.

Lorsque le rapport r est fixé (à 1 pour CB et à 1,67 pour CS1B), la soude est ensuite ajoutée pour obtenir des pH variant entre 5,7 et 9 pour CB et 7 et 9 pour CS1B.

- Pour le produit CB, les limites de détection sont atteintes pour tous les métaux, excepté le mercure et l'aluminium, à pH 8,5 (l'aluminium est soluble au delà de pH 7). La concentration en mercure diminue progressivement en fonction du pH : elle est inférieure à 5 mg/l à pH 9. La concentration en sulfate et le pH joue donc un rôle dans l'élimination du mercure. Par contre, la concentration en calcium est stabilisée entre 400 et 500 mg/l, quel que soit le pH.
- La même évolution est remarquée dans le cas du matériau CS1B, les limites de détection sont atteintes pour tous les métaux au delà de pH 8,1. La concentration en mercure suit la même évolution que pour le matériau CB. Par contre, la concentration en aluminium n'augmente pas avec le pH au delà de pH 7.

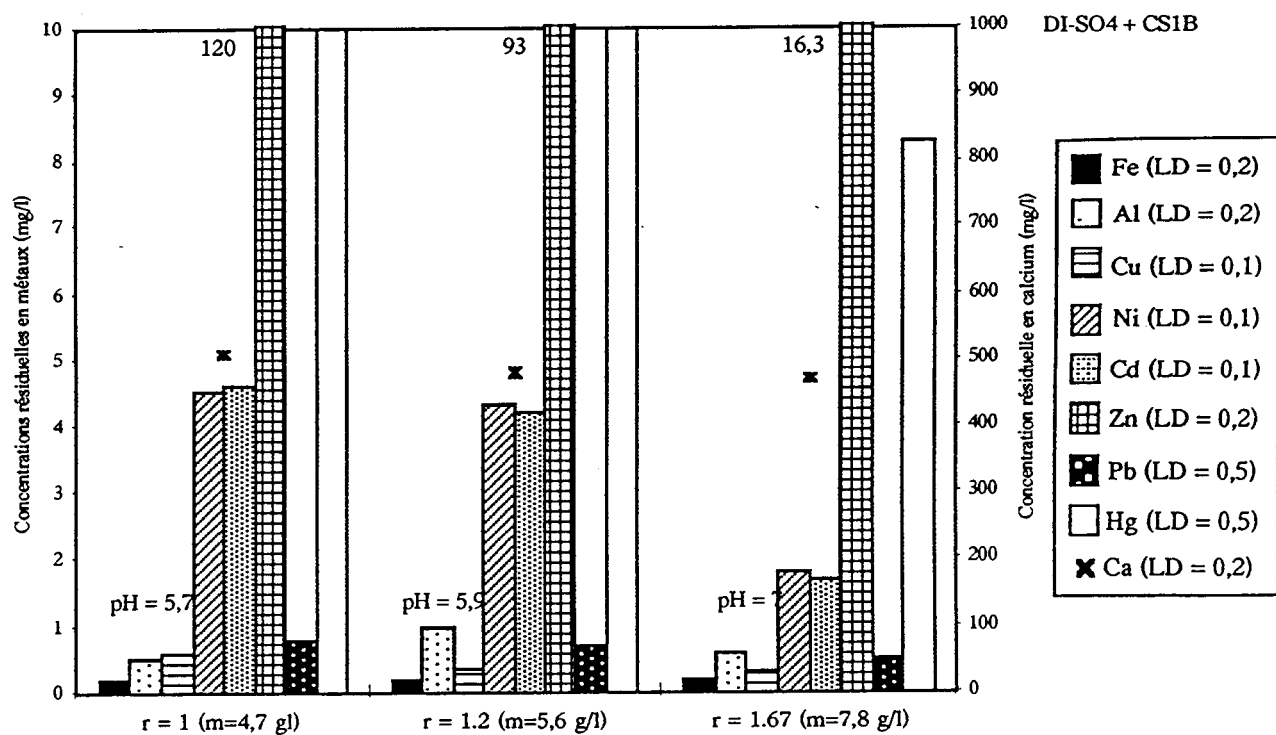


Figure II.13 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-SO₄ après ajout du matériau CS1B à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel (LD : limite de détection en mg/l)

En conclusion sur le traitement de l'effluent DI-SO₄ par les matériaux CB et CS1B, il est nécessaire d'atteindre un pH au moins égal à 8,5 pour respecter les normes de rejet en milieu naturel. L'ajout unique de matériau pour atteindre cette gamme de pH implique de fortes concentrations à mettre en oeuvre (> 10 g/l). L'élimination du mercure est bien contrôlée par le pH et la présence des ions sulfate.

* Conclusions

Ces essais nous ont permis de mettre en évidence les différences entre (i) les effluents, (ii) les comportements des métaux qui les composent et (iii) les matériaux mis en contact avec les effluents. Ainsi, on note les conclusions suivantes :

- (i) : - les fortes concentrations en fer et en aluminium des effluents DI-Cl et DI-SO₄ «consomment» partiellement les ions réactifs des produits CB ou CS1B ce qui limite l'augmentation du pH de la solution et de ce fait l'élimination des autres cations.
 - la présence des ions sulfates en grande quantité dans l'effluent DI- SO₄ a une influence bénéfique pour l'élimination du calcium et du mercure, alors que les ions chlorures tendent à limiter le piégeage de ce dernier
- (ii) : - le pH est un paramètre important qui contrôle une part de l'élimination des métaux dans les effluents. En effet, son augmentation favorise le piégeage des métaux lourds excepté le mercure
 - la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium est elle aussi contrôlée par le pH
 - l'augmentation du pH avec de la soude suite à un ajout de matériau est favorable au piégeage des polluants dans la mesure aussi où elle permet, principalement dans le cas des effluents DI, d'augmenter le pH sans consommer une quantité trop importante de matériau
- (iii) : - les matériaux synthétiques testés apportent deux avantages principaux en terme d'élimination des polluants, par rapport à la soude, qui concernent le calcium et l'aluminium. Le premier est piégé grâce aux carbonates des produits synthétiques et le second réagit avec les silicates de CS1B pour former des solides qui ne se dissolvent pas lorsque le pH devient supérieur à 7.

Pour comparer les consommations de matériaux entre les effluents OM et DI, il est préférable de définir des concentrations en g/l puisque le rapport r ne tient pas compte des concentrations initiales des effluents en fer et en aluminium dont la présence, en grande quantité, s'est avérée limiter l'augmentation du pH lorsqu'on ajoute le matériau. Ces résultats montrent qu'une concentration minimale en matériau est nécessaire pour obtenir de meilleures performances pour l'élimination des

métaux. Elle correspond à un pH supérieur ou égal à 9 mais un piégeage optimal du calcium dans le cas d'une valorisation de l'effluent épuré devra passer par une augmentation de pH. Il reste à définir les moyens par lesquels le pH sera augmenté.

En résumé, l'effluent de type OM peut être traité avec 4,9 g/l de produit CB (c'est à dire $r = 1,5$, $\text{pH} = 9,2$), et 4 g/l de CS1B (c'est à dire $r = 1,2$ et $\text{pH} = 9,5$) pour obtenir des concentrations en métaux conformes aux normes de rejet en milieu naturel et des concentrations en calcium inférieures à 200 mg/l.

Pour les effluents de type DI, deux possibilités s'offrent à nous : la première consiste à élever le pH jusqu'à 9 avec le matériau seul, ce qui engendre une consommation de produit supérieure à 10 g/l, et la seconde consiste à ajouter successivement le matériau (pour fournir un potentiel réactif suffisant pour piéger la majorité des métaux, $r > 1,2$) et la soude (pour augmenter le pH jusqu'à 9). Une troisième possibilité verrait la préneutralisation des effluents DI, avec de la soude, avant l'ajout de matériau jusqu'à un pH de 5 (et non plus 4) pour abattre une concentration plus importante en fer essentiellement. D'autres matériaux (CS2, CS2B et CS3) doivent à leur tour être testés en vue d'estimer leurs performances à éliminer les polluants des trois types d'effluents et ainsi être comparés aux produits CS1B et CB.

Remarque : le rapport r est calculé en tenant compte du pourcentage d'eau contenu dans chacun des matériaux, alors que les valeurs données en g/l ne tiennent pas compte de l'eau et donne donc des concentrations de produits «humides», c'est à dire à température ambiante. Cette remarque reste vraie pour toute la suite de l'étude.

II.3.4. Les performances des produits CS2 et CS3

Cette série de tests expérimentaux a été réalisée à la connaissance des résultats des deux séries précédentes qui ont donnés les premières indications sur les conditions à mettre en oeuvre pour éliminer les cations en solution. Elle correspond aux protocoles de la deuxième série de d'essais. Elle propose de déterminer les meilleures conditions d'élimination des cations métalliques et du calcium dans les effluents synthétiques OM et DI-Cl par les produits CS2 et CS3. L'effluent de type DI-SO₄ n'a pas été étudié dans la mesure où les performances des produits CB et CS1B dans cet eau synthétique sont très proches de celles obtenues pour l'effluent DI-Cl, excepté pour le calcium et le mercure dont le piégeage est principalement fonction de la concentration en ions sulfates et dans une moindre mesure, des quantités de matériau ajoutées ou du pH. Les résultats seront présentés par type d'effluent.

* L'effluent de type OM

La figure II.14 présente les concentrations résiduelles en métaux après le traitement de l'effluent OM à pH 9 par ajout des produits CS2 ou CS3 uniquement. Les concentrations en matériaux, ajoutées dans l'effluent, sont de 4,4 g/l pour CS2 ($r = 1,3$) et 5,3 g/l pour CS3 ($r = 1,6$).

Seul le mercure n'est pas éliminé par ces matériaux, les autres métaux sont à des concentrations répondant aux normes de rejet en milieu naturel.

Des essais complémentaires ont montré que les cinétiques d'élimination des métaux sont rapides car les normes de rejet en milieu naturel sont atteintes au bout de 15 minutes et les concentrations résiduelles restent stables après 60 minutes de temps de contact.

Le calcium pose un problème car sa concentration finale doit être minimale pour ne pas encrasser les membranes d'électro-électrodialyse susceptibles d'être utilisées pour valoriser l'effluent après traitement avec le matériau. Plus le pH sera proche de 10, plus la concentration en calcium sera faible. Dans tous les cas, il est possible de réduire la concentration en calcium de l'effluent à l'entrée du système de valorisation (c'est à dire la rendre inférieure à 2 mg/l) par des résines échangeuses d'ions (qui s'encrasseront d'autant plus vite si la concentration en ions calcium est élevée). Les conditions à mettre en oeuvre pour monter le pH de 9 (avec le matériau) à 10 sont à définir en tenant compte des concentrations résiduelles en calcium pouvant être atteintes. La figure II.15 donne les concentrations finales en calcium, à pH 9 et 10, dans différents cas de traitement.

Quel que soit le produit, la concentration en calcium est minimale dans le cas où le pH atteint une valeur de 10 grâce au produit. Ceci est probablement dû à la plus forte concentration en carbone inorganique totale apportée par les matériaux CS2 et CS3, qui provoque la précipitation de CaCO_3 .

Pour obtenir une efficacité optimale d'élimination, à la fois des métaux et du calcium, il est donc préférable d'ajuster le pH à 10 par ajout de matériau CS2 ou CS3 uniquement.

On note que la concentration en CS3 pour atteindre un pH donné est plus forte que celle en CS2. Ceci est dû à la différence des ratios $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: plus il est fort et plus la concentration en alcalin est faible. Ce rapport est de 2 pour CS2 et de 3 pour CS3.

* L'effluent de type DI-Cl

La figure II.16 donne les concentrations résiduelles en métaux dans l'effluent DI-Cl, après ajout de CS2 ou CS3 pour obtenir un pH de 9. Les seuils de détection sont atteints pour tous les métaux sauf le mercure.

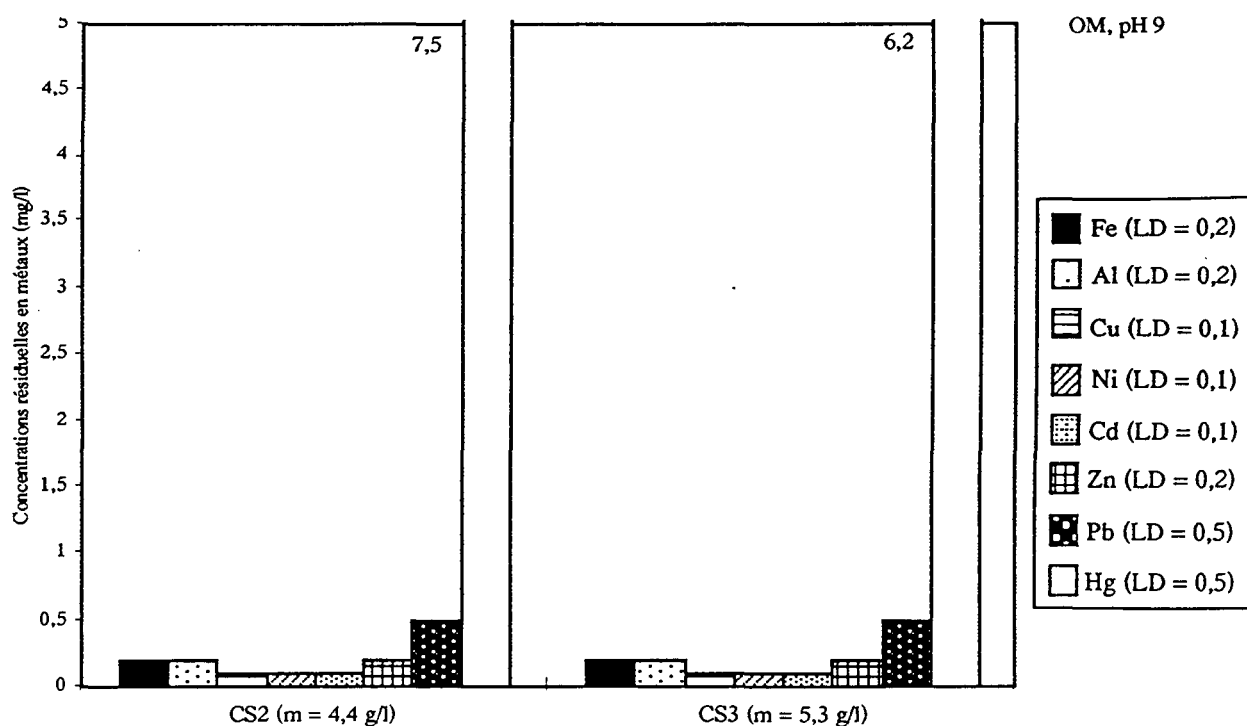


Figure II.14 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type OM après ajout de CS2 ou OM après ajout de CS3 à pH 9 (m est la masse de matériau ajoutée)
LD : limite de détection en mg/l

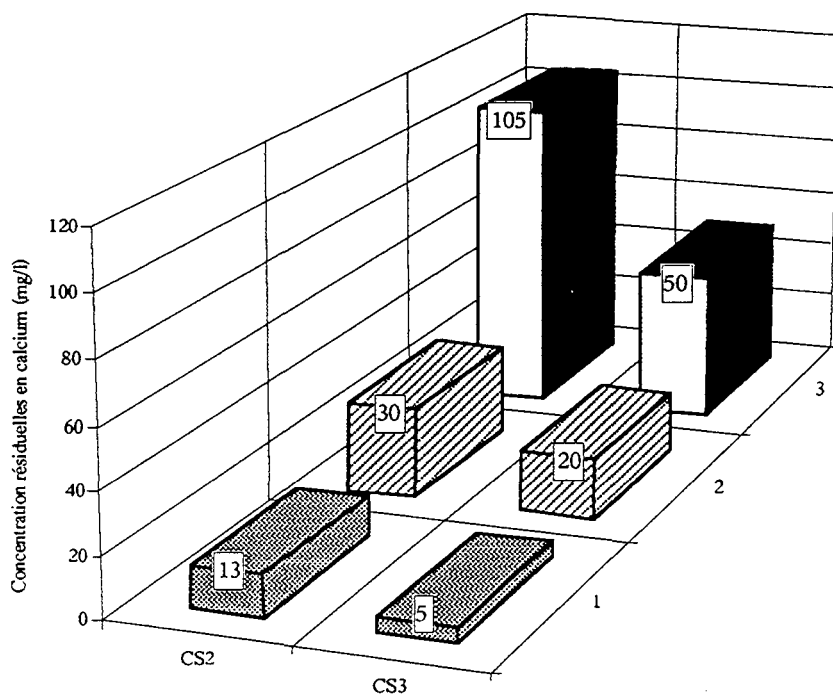


Figure II.15 : concentrations résiduelles en calcium dans l'effluent de type OM après ajout de CS2 ou OM après ajout de CS3 à pH 9 (3), 10 (1) ou à pH 10 en ajoutant d'abord le matériau jusqu'à pH 9 puis de la soude jusqu'à pH 10 (2)

Les problèmes des conditions de mise en oeuvre de ces matériaux se posent de façon plus importante dans le cas des effluents DI car les quantités de produits nécessaires pour atteindre un pH de 9 sont déjà fortes : 11,1 g/l pour CS2 ($r = 3,3$) et 13 g/l pour CS3 ($r = 3,9$). Les différentes possibilités d'élimination du calcium et les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.17.

Tout comme pour l'effluent OM, le calcium est mieux éliminé lorsque le pH est ajusté à 10 avec le matériau seul. La présence des carbonates issus de la dissolution des produits CS2 et CS3 provoque la précipitation du CaCO_3 , qui est d'autant plus importante que la concentration initiale en carbone total est forte. De façon générale, les différences de concentrations résiduelles en calcium entre les produits CS2 et CS3 font partie de l'erreur analytique et on ne peut donc pas privilégier un matériau par rapport à l'autre. D'autre part, excepté les résultats du protocole (1) où le pH est ajusté à 10 avec le matériau uniquement, les autres concentrations en calcium sont nettement plus faibles que pour l'effluent de type OM. Les concentrations en matériaux ajoutées dans l'effluent DI-Cl pour obtenir un pH de 9 sont supérieures à celles de l'effluent OM et ces masses, plus que celles qui permettent de passer d'un pH de 9 à 10, conditionnent l'élimination du calcium.

* Conclusions

Ces essais ont permis de montrer que les matériaux CS2 et CS3 sont efficaces pour le piégeage des métaux à pH 9, excepté pour le mercure. L'effluent DI- SO_4 n'a pas été testé mais il semble, d'après les résultats obtenus pour les produits CB et CS1B, que les résultats d'élimination des métaux de cet effluent seraient similaires à ceux obtenus dans l'effluent de type DI-Cl en dehors du cas particulier du calcium et du mercure. Tout comme pour les matériaux CB et CS1B, ces résultats permettent de définir les conditions de mise en oeuvre de ces produits pour les effluents OM et DI, en fonction des concentrations en calcium souhaitées :

- en OM, l'ajout du produit seul à raison de 4,4 g/l pour CS2 ($r = 1,3$) et de 5,1 g/l pour CS3 ($r = 1,6$) permet d'atteindre un pH d'une valeur de 9 et d'éliminer la totalité des métaux (y compris l'aluminium) excepté le mercure.
- en DI-Cl, il est préférable soit d'ajouter le produit jusqu'à pH 9, c'est à dire à raison de 11,1 g/l pour CS2 ($r = 3,3$) et de 13 g/l pour CS3 ($r = 3,9$), puis d'augmenter le pH jusqu'à 10 avec de la soude et ainsi garantir l'élimination plus poussée du calcium dans le cas d'une valorisation de l'effluent propre par électro-électrodialyse, soit d'ajouter le matériau en concentration plus faible, c'est à dire pour des valeurs de r plus petites (de l'ordre de 2) et d'augmenter le pH jusqu'à 10 avec de la soude. Il est aussi envisageable (cette possibilité n'a pas été testée) de préneutraliser l'effluent DI avec de la soude jusqu'à un pH de 5, d'ajouter le matériau pour un rapport de r égal à 2, puis de finir l'ajustement du pH à 10 avec de la soude, si nécessaire.

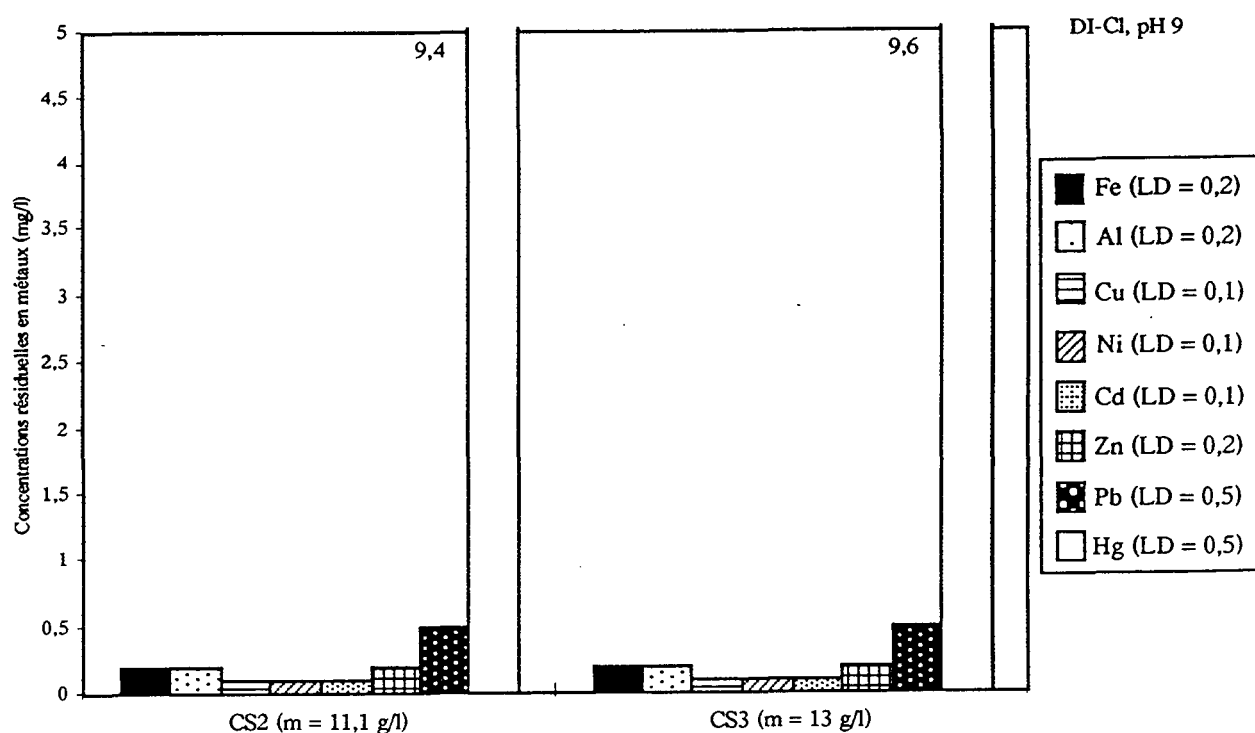


Figure II.16 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-Cl après ajout de CS2 ou DI-Cl après ajout de CS3 à pH 9 (m est la masse de matériau ajoutée)
LD : limite de détection en mg/l

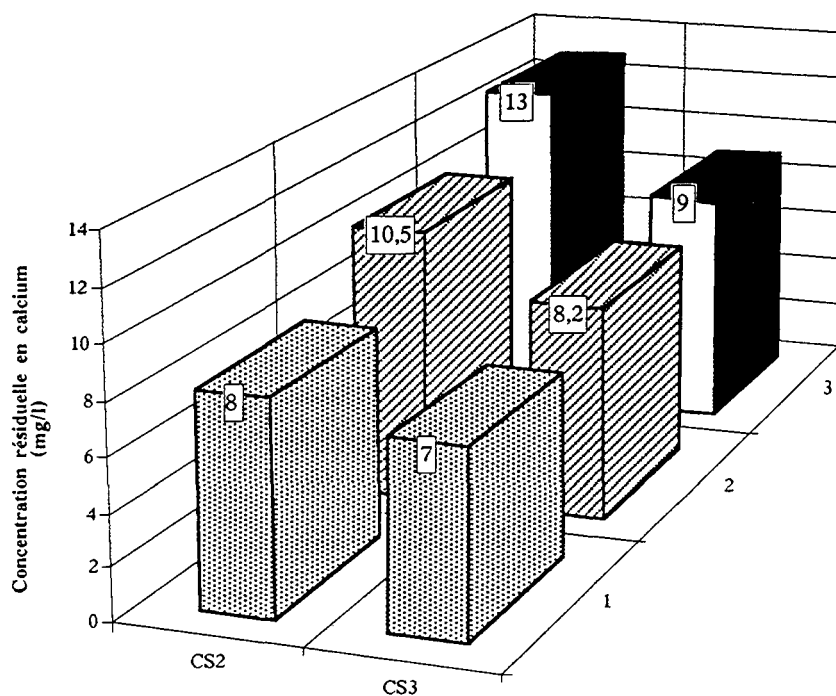


Figure II.17 : concentrations résiduelles en calcium dans l'effluent de type OM après ajout de CS2 ou OM après ajout de CS3 à pH 9 (3), 10 (1) ou à pH 10 en ajoutant d'abord le matériau jusqu'à pH 9 puis de la soude jusqu'à pH 10 (2)

- l'effluent DI-SO₄ peut être traité de la même façon que l'effluent DI-Cl

Les produits CS2B et CS3B ont montré des résultats similaires à ceux trouvés pour CS2 et CS3. Les quantités de matériaux ajoutées pour obtenir des pH équivalents sont légèrement supérieures à cause du pourcentage d'argile inclus dans ces produits mais elles correspondent aux mêmes rapports r . Par exemple, la figure II.18 donne les résultats du piégeage des polluants par le produit CS2B, à pH 9 en eau synthétique de type OM et DI-Cl.

L'argile ne semble donc pas jouer un rôle dans l'élimination des métaux, ni par adsorption directe, (la surface spécifique de CB en fait la preuve), ni par des phénomènes d'échange étant donnée la faible capacité d'échange cationique de ce genre d'argile. On peut supposer qu'elle sert de support initial aux précipités (voir chapitre I.3).

II.4. Conclusions

Ces essais avaient pour but d'une part de fixer les conditions d'élimination des cations par les matériaux et d'autre part, de comparer les performances de chacun vis à vis du piégeage des métaux et du calcium. Les principales conclusions tirées de l'ensemble de ces résultats sont les suivantes :

- d'une façon générale, les concentrations résiduelles en métaux dans les trois types d'effluents traités avec les matériaux, à pH 9 sont conformes aux normes de rejet en milieu naturel. Les deux principales exceptions concernent le mercure, dont la concentration est toujours très supérieure à la norme (0,05 mg/l), et l'aluminium qui se retrouve en solution à des pH supérieurs à 7 dans le cas du traitement des effluents avec le produit CB.
- dans le cas d'une valorisation de l'effluent épuré par électro-électrodialyse où la concentration en calcium doit être minimisée jusqu'à atteindre une valeur de 2 mg/l, il est nécessaire de traiter celui-ci à pH 10, soit avec le produit pur, c'est le cas des eaux de type OM, soit avec une combinaison entre le produit et la soude pour les effluents de type DI pour lesquels les fortes concentrations en fer et en aluminium nécessiteraient la mise en oeuvre d'importantes quantités de produit s'il est utilisé seul.
- les quantités de matériaux à mettre en oeuvre pour atteindre un pH de 9 dépendent du rapport SiO₂/Na₂O, de la proportion d'argile et de carbonates de sodium contenue dans les matériaux. Dans le cas des eaux synthétiques de type OM, quel que soit le produit, ces quantités correspondent à un rapport r proche de 1,5 et proche de 3,3 pour l'effluent DI-Cl.

Ces résultats ont montré que l'élimination des métaux par ces matériaux est le résultat de plusieurs mécanismes qui font intervenir les différents principes actifs de ces produits synthétiques.

L'objectif des essais suivants est donc de mettre en évidence et de comprendre ces mécanismes et aussi d'améliorer la qualité de l'effluent traité et la qualité des précipités formés au cours de l'élimination, tant au point de vue de leur composition que de leur structure. En effet, il faut garder en mémoire que ces précipités seront séparés de la phase liquide par une filtration membranaire et sont destinés à être envoyés en centre d'enfouissement technique s'ils répondent aux normes de lixiviation.

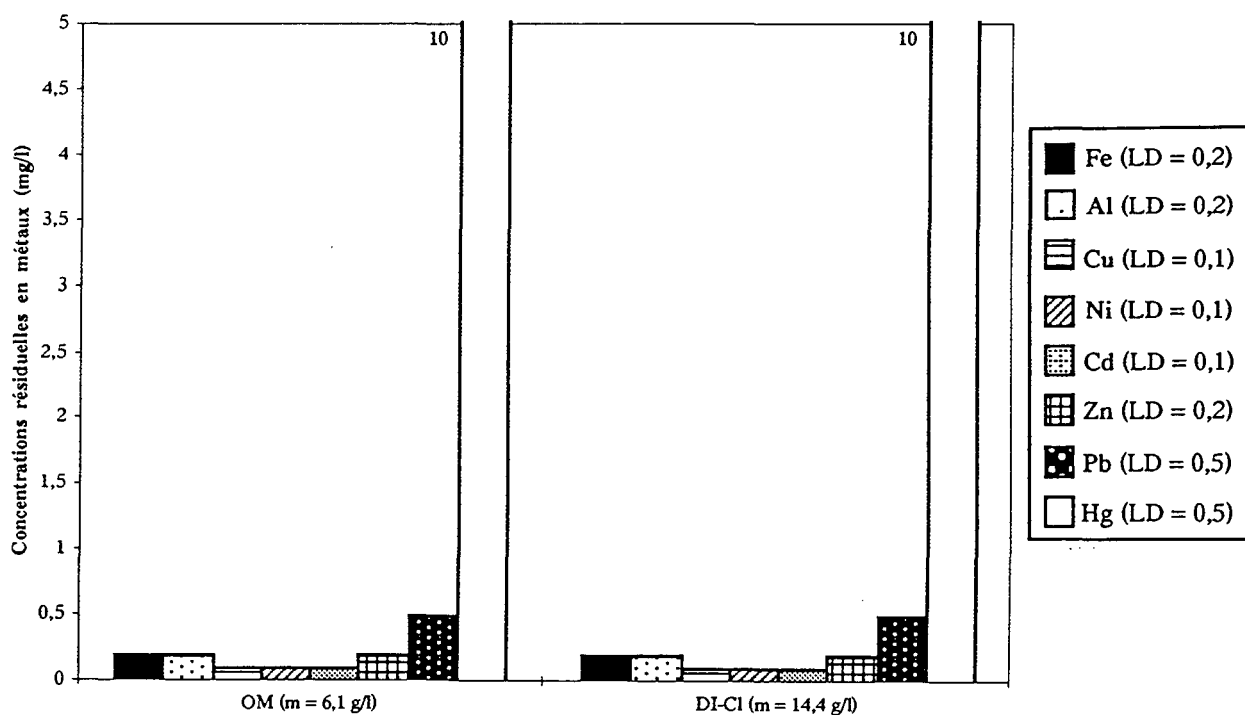


Figure II.18 : concentrations résiduelles en cations dans les effluents de type DI-Cl et OM après ajout de CS2B à pH 9 (m est la masse de matériau ajoutée) - LD : limite de détection en mg/l

CHAPITRE III :

ETUDE DES MECANISMES DE PIEGEAGE DES POLLUANTS PAR LES MATERIAUX SYNTHETIQUES

L'objectif de cette étude est double. Dans un premier temps, il s'agit de déterminer le rôle exact des principaux paramètres (pH, surface spécifique, fer, ...) qui provoquent l'élimination des polluants par les matériaux synthétiques dans les effluents. Puis, plus précisément, cette étude permettra de savoir sous quelle forme certains des polluants sont piégés. Des méthodes analytiques fines (microscopie, spectroscopie,...) ont été mises en oeuvre pour atteindre ces objectifs. L'étude des mécanismes a été effectuée avec un seul matériau (CS2), mis en contact avec des eaux synthétiques simplifiées par rapport aux effluents initiaux.

III.1. Matériel et méthodes

III.1.1. Les réactifs

Les agents réactifs et les matériaux suivants ont été utilisés :

- la soude (1 mol/l Prolabo Normadose)
- le carbonate de sodium solide ($M = 119$ g/mol Prolabo Rectapur)
- les matériaux CB et CS1B
- le matériau CS2 décrit dans le chapitre II. Il a été choisi parce que son rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est moyen ($R_m = 2$) et qu'il possède donc un pouvoir basicifiant plus fort que le produit CS3 (les quantités à mettre en oeuvre sont donc moindre). D'autre part, il ne contient pas d'argile dont la

présence peut gêner pour certaines analyses. Les essais décrits précédemment ont mis en évidence que l'argile se comporte comme un simple support sans réel potentiel d'élimination.

- un produit appelé CS2B-S qui dérive directement du matériau CS2B sur lequel a été greffé une molécule organique sulfurée (TMT15 = trimercapto -s- triazine). Le second «S» signifie sulfure. La température de fabrication du produit est de 90 °C. Le pourcentage de la molécule organique en poids est de 1 %, les proportions en silicates et carbonates de sodium sont identiques au produit CS2B.

L'ensemble de ces matériaux sera mis en contact soit avec des effluents type OM ou DI-Cl, soit avec des effluents simplifiés.

III.1.2. Les effluents

Les effluents sont tous issus des premiers définis, c'est à dire DI-Cl, DI-SO₄ et OM, et ils sont modifiés en fonction des réactions à mettre en évidence. On peut donc en distinguer trois grands types :

- les effluents de type I basés sur OM, DI-Cl et DI-SO₄
 - ① les effluents OM, DI-Cl et DI-SO₄ comme ils ont été définis dans le chapitre II
 - ② un effluent type OM mais exempt de fer, qui permettra d'évaluer le rôle de ce dernier dans les processus d'élimination des métaux. Tous les autres métaux sont donc présents ainsi que le calcium et les chlorures. La concentration en aluminium est de 50 mg/l.
 - ③ des effluents de type OM ou DI-Cl dopés en métaux lourds : les concentrations en plomb, cuivre, cadmium, mercure et nickel sont multipliées par cinq, afin d'obtenir des phases solides dont les concentrations en éléments sont supérieures aux seuils de sensibilité des analyses prévues sur ces échantillons. On obtient alors deux types d'effluents DI-Cl₅ et OM₅, définis selon le tableau III.1.

Tableau III.1 : composition des effluents de type DI-Cl₅ et OM₅ et concentrations des différents éléments en mg/l

	Fe ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
OM ₅	50	50	25	25	25	150	50	50	1000	40 g/l	1 g/l
DI-Cl ₅	500	500	25	25	25	150	50	50	1000	40 g/l	1g/l

- les effluents simplifiés de type II :

Ils ne contiennent qu'un ou deux cations pour mieux comprendre les interactions qui existent entre le matériau et ce ou ces deux cations particuliers. Ils seront donc appelés par le nom des cations en solution. Pour ceux qui ne contiennent qu'un cation, apporté sous forme de chlorure qui est ensuite dissous dans l'eau, on distingue :

- Al où la concentration en aluminium est de 500 mg/L
- Pb où la concentration en plomb est de 500 mg/l
- Zn où la concentration en zinc est de 500 mg/l
- Ca où la concentration en calcium est de 1 g/l
- Hg où la concentration en mercure est de 10 mg/l

D'autres éléments peuvent être associés à l'effluent Hg :

- du fer à raison de 50 ou 500 mg/l, les effluents sont nommés Hg-Fe50, Hg-Fe500 respectivement
- des ions chlorure ou sulfate à raison de 40 g/l, dans l'effluent Hg-Fe500, renommé alors Hg-Fe500-Cl ou Hg-Fe500-SO₄

Les concentrations en plomb et zinc sont fortement augmentées, par rapport à celles des effluents OM et DI initiaux étant donné la sensibilité des analyses prévues sur ces effluents et les solides qui en sont issus.

- des effluents de type III utilisés comme solutions d'immersion pour les mesures de chaleurs d'immersion des solides CB et CS1B.

1. l'eau déminéralisée
2. une solution contenant du Na₂SO₄ (0,5 mol/l), du NaCl (1 mol/l) et du CaCl₂ (0,025 mol/l)
3. la solution (2) dans laquelle a été ajoutée du ZnCl₂ (0,00294 mol/l)
4. l'eau déminéralisée en équilibre avec le solide immergé

III.1.3. Les outils analytiques

* Etude de la phase liquide

Les concentrations en métaux dans les phases liquides sont déterminées par dosage à l'ICP dans les mêmes conditions que celles définies dans le chapitre II pour les trois effluents synthétiques OM, DI-Cl et DI-SO₄. Les échantillons sont filtrés à 0,45 µm sur des filtres Millipore et acidifiés

avant les mesures. Les pH sont mesurés grâce à une électrode INGOLD et un boîtier CONSORT 300.

* Etude de la phase solide

Les quatre outils principaux utilisés, décrits ci-après, permettent d'étudier les phases solides à différentes échelles.

1) La microscopie électronique à balayage (MEB)

L'intérêt d'une telle technique est double dans notre cas, car elle donne des informations générales sur la surface grâce aux images en électrons secondaires (e.s) ou rétrodiffusés (e.r), et des informations qualitatives et quantitatives sur la composition grâce aux analyses par rayons X.

Le principe :

Le principe de la microscopie électronique à balayage est décrit dans l'annexe III.1.

L'instrumentation :

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Phillips SEM 515 au laboratoire de microscopie de l'Université de Marseille III. Le système d'analyse associé au MEB est un système EDAX.

Les conditions d'utilisation :

La tension d'accélération est de 30 kV. Les images ont été obtenues à partir des e.r ou des e.s. Les analyses sont réalisées point par point à différents endroits du grain et sur différents grains. Le temps de comptage est de 300 s pour chaque analyse. Seules les raies de plus fortes énergies ont été prises en compte ($K\alpha$ ou $L\alpha$).

Les échantillons sont inclus dans des résines Epoxy, puis polies finement (papier de verre à 6 μm) et recouverts d'un film de carbone avant l'observation.

2) La diffraction des rayons X

L'analyse en diffraction X d'un solide permet de déterminer les phases cristallines qui le composent.

Le principe :

Le principe de la diffraction des rayons X est présenté dans l'annexe III.1.

L'instrumentation :

Les diffractogrammes ont été réalisés sur un appareil Jobin-Yvon Sigma 2080 opérant par réflexion et utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre (1,5406 Å) au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Vandoeuvre) par F. Lhote.

3) La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire permet d'étudier l'environnement chimique proche (second voisin) d'un atome donné.

Le principe :

Le principe de la résonance magnétique nucléaire est présenté dans l'annexe III.1.

L'instrumentation :

Pour la RMN du solide, les spectres ont été enregistrés sur un appareil de type Bruker MSL 300. La RMN du liquide a été réalisée sur un appareil Varian 600 NMR. Les échantillons de référence sont le TMS (tétraméthyl silane) pour la RMN du silicium et $Al(H_2O)_6^{3+}$ pour la RMN de l'aluminium.

Les conditions d'enregistrement :

Les spectres RMN du silicium ont été réalisés à l'état solide et liquide. Les spectres de l'aluminium ont été réalisés sur des échantillons solides.

* la RMN du solide

Les spectres sont enregistrés sur un appareil équipé d'un aimant de grand calibre délivrant un champ magnétique de 7,05 T à des fréquences de 59,63 Mhz pour ^{29}Si et 78,21 Mhz pour ^{27}Al . Les échantillons tournent à l'angle magique à des fréquences de 12 à 14 kHz. Dans le cas du silicium, les impulsions de radiofréquence sont de 2,5 μs , toutes les 2 s. Les temps de comptage sont de l'ordre de 3 heures. Pour les spectres de l' ^{27}Al , les impulsions d'excitation sont de 1,5 μs et les temps mort de 500 ms. En plus des enregistrements décrits ci-dessus, la technique de polarisation croisée (CP) a été utilisée dans tous les cas. Cette technique permet d'augmenter le signal des noyaux liés aux atomes d'hydrogène en transférant l'énergie de ceux-ci sur le noyau étudié. Pour le noyau ^{29}Si , le temps de contact des spins 1H - ^{29}Si est de 1 ms et de 300 μs pour le noyau ^{27}Al . Les intervalles de temps entre les séquences d'impulsion sont de 2 s pour le silicium et de 1 s pour l'aluminium.

* La RMN du liquide

La fréquence d'enregistrement est de 115,2 Mhz et l'impulsion d'excitation dure 10 μ s toutes les 3s.

Les spectres subissent certaines corrections mathématiques avant d'être interprétés et notamment la correction de ligne de base. Ensuite, l'attribution des déplacements chimiques aux différents pics constituant le spectre est réalisée après décomposition grâce à un logiciel appelé IGOR (Wavemetrics). La démarche suivie pour l'interprétation sera développée dans le paragraphe III.3.

Les échantillons :

Les échantillons solides sont placés dans un rotor de 4 mm de diamètre en borure de silicium. La masse utilisée n'est pas la même pour chaque essai, les valeurs réelles des intensités ne peuvent donc pas être comparées d'un échantillon à l'autre.

L'échantillon liquide est placé dans un tube en plastique dans lequel est ajoutée de l'eau lourde D_2O .

4) La mesure des chaleurs d'immersion, de dissolution et de réaction des matériaux inertants

La mesure des chaleurs d'immersion des solides CB et CS1B dans différentes solutions contenant des cations doit permettre de prévoir s'il existe effectivement des réactions entre les ions en solutions et les agents réactifs des matériaux (silicates et carbonates).

Le principe :

Le principe de la mesure des chaleurs d'immersion est présenté dans l'annexe III.1.

L'instrumentation :

Un calorimètre de Calvet (Setaram 100 ml) (voir la figure dans l'annexe III.1) est utilisé. Les mesures ont été effectuées au laboratoire Environnement Minéralurgie par M. François.

Les conditions de mesure :

Avant l'immersion, le solide est dégazé à température ambiante pendant 20 heures dans une ampoule spéciale montée sur une cellule d'immersion, puis le tout est placé dans le calorimètre différentiel de Calvet (voir annexe II.1). Après deux ou trois heures, l'équilibre thermique est atteint et la pointe fragile de l'ampoule est brisée par l'extérieur. Le liquide d'immersion pénètre dans l'ampoule et mouille le solide.

Les mesures des chaleurs d'immersion et des pertes de masse sont, dans la plupart des cas, effectuées deux fois pour chaque solide immergé dans chacune des solutions.

Les échantillons :

Les solides CB et CS1B ont été immergés dans des solutions de type III. La masse de solide immergée dans chacune de ces solutions est de 60 mg et le pH final de la solution après immersion est de 9.

III. 1. 4. Les protocoles expérimentaux

* le rôle du fer

Les effluents du type I ② (sans fer) sont précipités avec de la soude molaire à différents pH et les concentrations résiduelles en cations sont mesurées dans les surnageants. Le volume initial de chaque échantillon est de 250 ml.

* le problème du mercure

1) Les effluents (100 ml) de type Hg-Fe50, Hg-Fe500, Hg-Fe500-Cl et Hg-Fe500-SO₄ sont précipités à pH 9 avec de la soude, CB, ou CS1B, sous agitation magnétique. Le temps de contact est de 15 minutes. Les concentrations en mercure et en fer, quand ce dernier est présent, sont mesurées dans les différents surnageants par ICP.

2) Le produit CS2B-S est ajouté à 250 ml d'effluents de type I ①, c'est à dire OM ou DI-Cl pour atteindre un pH de 9 dans la solution après 15 minutes d'agitation magnétique. Les dosages en cations sont effectués par ICP. Les concentrations en matériaux sont de 6,9 g/l en OM et de 14,3 g/l en DI-Cl.

* Etude du rôle des silicates et des carbonates de sodium dans les mécanismes d'élimination des métaux

Plusieurs essais ont été effectués pour étudier ces mécanismes. Leurs protocoles sont décrits ci-après :

◆ Le produit CS2 est ajouté à 1 litre de chaque effluent de type I ③ (OM₅ ou DI-Cl₅) préalablement neutralisé à pH 4 avec de la soude molaire. Les masses de matériau ajoutées sont telles que les pH finaux sont égaux à 7 ou 10. Le tableau III.2 donne les concentrations en matériau ajoutées dans chaque cas d'effluent.

Les solutions sont centrifugées à 9000 tours/min pendant 20 minutes. Les phases solides sont lavées rapidement avec de l'eau ultrapure pour éliminer les sels de sodium, avant d'être lyophilisés

et les surnageants sont analysés par ICP pour le dosage des cations. Les phases solides séchées sont incluses dans une résine EPOXY avant d'être observées au MEB

Tableau III.2 : concentrations (g/l) de CS₂ et rapport r équivalent, nécessaires pour obtenir un pH de 7 ou 10 dans les effluents OM₅ et DI-Cl₅

	pH 7	pH 10
OM ₅	1,7 (r = 0,4)	6,3 (r = 1,7)
DI-Cl ₅	5,7 (r = 1,5)	21 (r = 5,3)

◆ Le produit CS₂ est ajouté sous forme solide aux effluents du type II (excepté ceux contenant du mercure). Les quantités de produits ajoutées sont définies en tenant compte du rapport molaire Si/Me (Me étant le cation présent en solution) qui sera égal à 0,5, 1 ou 2. Le nombre de moles de Si est calculé à partir de la composition massique de CS₂ et du rapport SiO₂/Na₂O. Le pH final des solutions doit être égal à 7 ou 10. S'il est inférieur, après l'ajout des quantités de CS₂ définies par Si/Me, il est ajusté avec de la soude à 0,1 mol/l.

Les solutions sont alors centrifugées à 9000 trs/min pendant 20 minutes, après les 15 minutes de temps de contact. Les solides sont lyophilisés puis analysés en RMN du solide, en diffraction X et observés au MEB. Les surnageants sont analysés par ICP pour déterminer les concentrations en Me et SiO₂ résiduelles.

◆ Le produit CS₂ est dissous dans l'eau ultrapure et mélangé aux effluents de type II (excepté le mercure). Le volume de CS₂ liquide ajouté à 100 ml d'effluent est tel que le rapport molaire Si/Me soit égal à 0,5, 1 ou 2. Le pH est ajusté à 10 avec de la soude. Les surnageants sont analysés par ICP.

Parallèlement, les mêmes essais sont effectués mais la solution de CS₂ est acidifiée (pH = 2) et saturée en azote pendant une nuit afin d'éliminer les carbonates, avant d'être mise en contact avec les effluents de type II.

◆ Le produit CS₂ est mélangé à raison de 8 g/l dans de l'eau ultrapure. Le spectre RMN du silicium est enregistré à partir de cette solution.

◆ Les chaleurs d'immersion des produits CB et CS1B ont été mesurées dans les solutions de type III.

La figure III.1 récapitule les différents essais effectués dans le but de connaître le rôle respectif des carbonates et des silicates dans le piégeage des polluants.

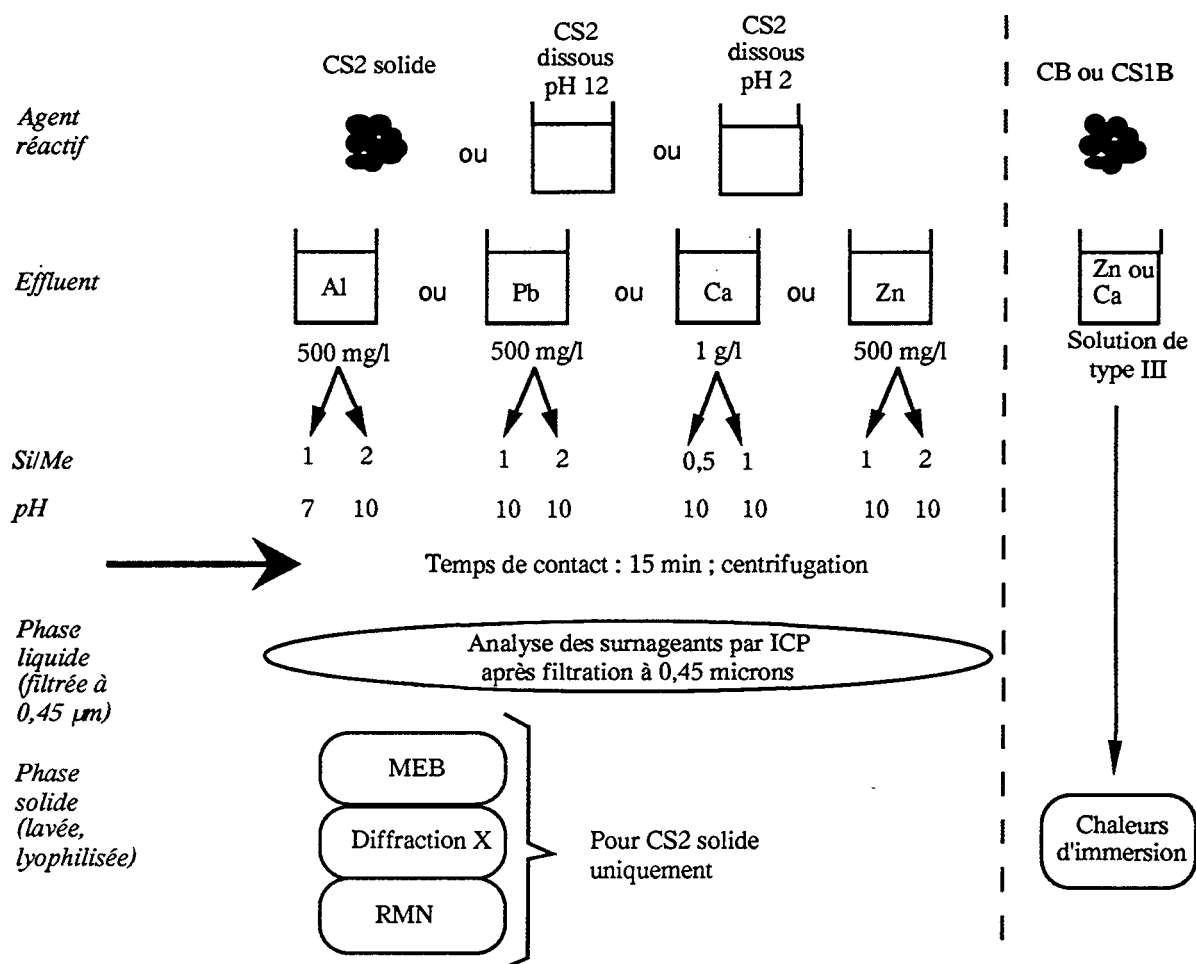


Figure III.1 : récapitulatif des essais effectués sur les produits CS2 (et ses dérivés), CS1B et CB pour la mise en évidence des mécanismes de piégeage des métaux et du calcium par les agents réactifs de ces matériaux

III.2. Résultats - Discussion

III.2.1. Le rôle du fer

La figure III.2 présente les concentrations résiduelles en métaux dans l'effluent de type I ② (OM sans fer) après précipitation à la soude, à différents pH. Ces résultats doivent être comparés aux concentrations résiduelles obtenues dans le cas de la précipitation des l'effluents OM et DI-Cl avec de la soude à différents pH (voir figures II.5 et II.6, chapitre II). Les principales différences résident dans les concentrations des éléments plomb, zinc et cadmium. En effet, à pH équivalent, le zinc, le plomb et le cadmium sont mieux éliminés entre pH 6 et 9 lorsqu'il y a du fer et particulièrement lorsque sa concentration passe de 50 à 500 mg/l. A pH 10, seul l'effluent ne contenant pas de fer conserve des concentrations résiduelles en Pb (1,05 mg/l) et en Zn (0,7 mg/l) supérieures au seuil de détection (0, 5 et 0,2 mg/l respectivement).

Ces résultats montrent que le fer joue un rôle dans le piégeage des métaux et que l'augmentation de la concentration initiale en fer (III) dans l'effluent brut, tend à diminuer la quantité de cadmium, de plomb et de zinc dans l'effluent traité avec de la soude. D'autre part, l'augmentation du pH favorise cette élimination. Ces résultats sont en accord avec les études de DZOMBAK and MOREL (1990) qui ont montré que le pourcentage d'adsorption de nombreux cations métalliques sur les oxydes de fer dépend du pH, de la quantité de fer en solution et de la concentration initiale en métal.

III.2.2. Le problème du mercure

Les résultats du chapitre II ont permis de constater la faible efficacité des matériaux synthétiques et de la soude vis à vis de l'élimination du mercure, sauf dans le cas des effluents de type DI-SO₄ à des pH basiques. Pour connaître et comprendre les facteurs qui influencent le piégeage du mercure, des effluents synthétiques de type II, Hg ont été mis en contact avec de la soude ou des matériaux synthétiques CB ou CS1B, à pH 9. Les concentrations résiduelles en mercure dans les différents surnageants sont présentées sur la figure III.3.

La concentration finale en fer est de 0,1 mg/l dans tous les cas. Les concentrations finales en chlorures ([Cl]_f) et en sulfates ([SO₄]_f) sont indiquées : elles sont proches des valeurs initiales (40 et 50 g/l respectivement).

Deux remarques importantes sont à considérer :

- la concentration finale en mercure diminue avec l'augmentation de la concentration en fer de l'effluent initial, quel que soit l'agent précipitant.

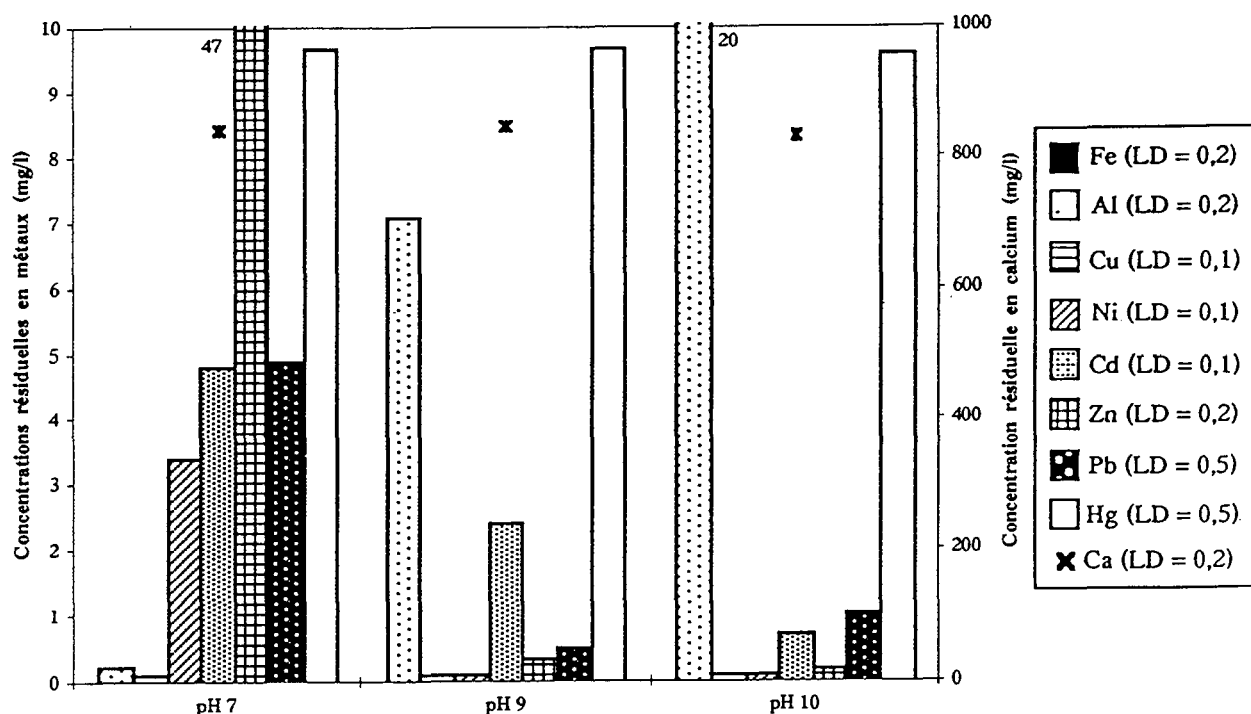


Figure III.2 : concentrations résiduelles en métaux et calcium dans l'effluent de type I ② précipité avec de la soude à pH variable ; LD = limite de détection analytique

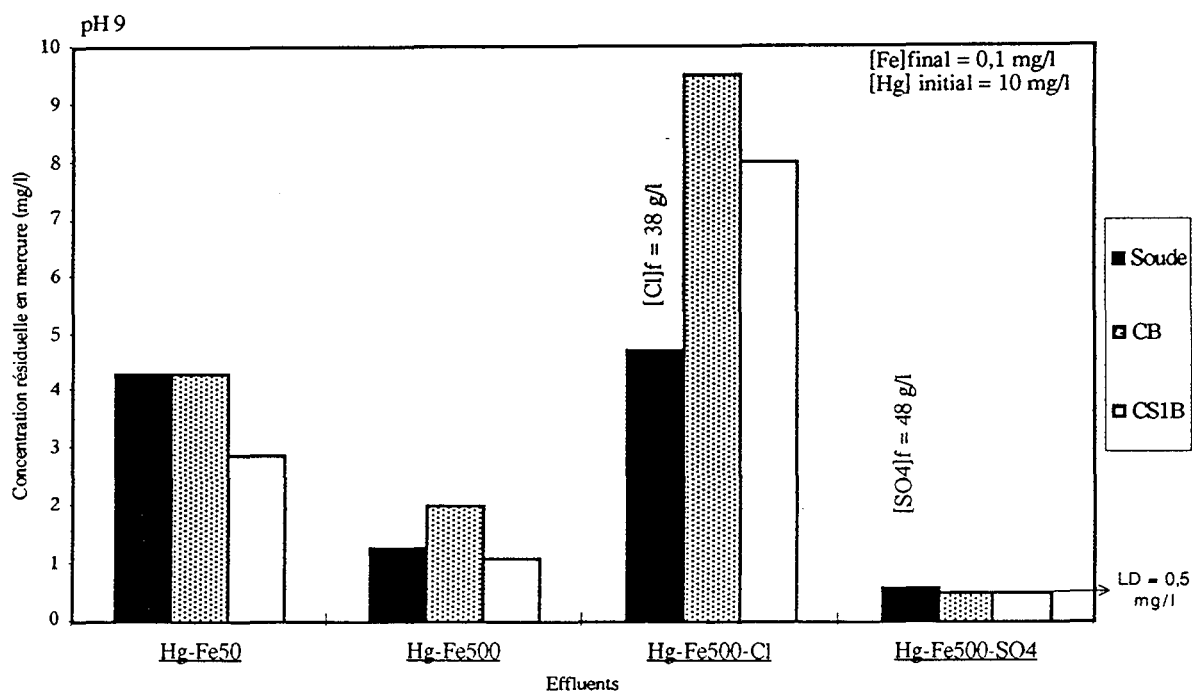


Figure III.3 : concentrations résiduelles en mercure dans les différents effluents de type II, à pH 9, après ajout de soude, de CB ou de CS1B

- pour une même concentration initiale en fer, la présence des ions chlorures défavorise l'élimination du mercure, alors que cette dernière est améliorée lorsqu'il y a des ions sulfates en solution.

Aucun des agents précipitants ne semble totalement plus efficace qu'un autre. En effet, selon les conditions, la soude est plus efficace que les matériaux et vice et versa dans d'autres conditions. Ceci semble montrer que l'élimination du mercure n'est pas favorisée par les ions carbonates ou silicates.

Ces résultats prouvent donc que la présence de fer et des ions sulfates favorise l'élimination du mercure. Des études ont montré que la coprécipitation-adsorption de métaux lourds sur les hydroxydes de fer permet l'élimination significative de cations métalliques (voir chapitre I.1 et I.2). Ce phénomène semble donc intervenir dans notre cas surtout si l'on note que la surface spécifique des produits purs CB et CS1B est inférieure à $3 \text{ m}^2/\text{g}$ mais qu'elle est proche de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ après contact avec du fer (III) à pH 8 (voir tableau II.4). D'autre part, Mac NAUGHTON and JAMES (1973) ont montré que la présence d'ions chlorures dans une solution de Hg(II) déplace la courbe donnant le pourcentage de mercure adsorbé sur une silice en fonction du pH, vers les pH basiques. Le pH optimal d'élimination du mercure est celui pour lequel la concentration en $\text{Hg(OH)}_{2\text{aq}}^0$ est supérieure à celle de $\text{HgCl}_{2\text{aq}}^0$. Il dépend donc des concentrations en sels, en mercure et en silice. D'autre part, ils ont montré que les complexes chlorure et l'espèce Hg^{2+} ne sont pas ou que très faiblement adsorbés par rapport aux complexes hydroxo du mercure.

On peut donc supposer que, dans notre cas, la présence des ions chlorures induit la formation de complexes Hg(II)-Cl qui ne sont pas adsorbés ou coprécipités avec le fer (III). Lorsqu'il n'y a pas de sels en quantités importantes, le mercure est précipité et/ou adsorbé sous forme de HgO . Les résultats semblent prouver que la présence des ions sulfates induit la formation de complexes Hg(II)-SO_4 qui seraient mieux éliminés que les complexes hydroxo du mercure. Un cas différent a été étudié par BENJAMIN et LECKIE (1982), qui constate que les ions cadmium sont identiquement adsorbés sur un hydroxyde de fer avec ou sans sulfate, alors que l'adsorption est plus faible en présence d'ions chlorures. L'influence des ions chlorures ou sulfate est donc différente d'un cation métallique à l'autre.

Les performances d'élimination du mercure par les matériaux synthétiques ou par la soude dans les effluents de type OM et DI-Cl restent cependant très faibles. Les normes de rejet en milieu naturel ($< 0,05 \text{ mg/l}$) sont loin d'être atteintes. Pour remédier à ce problème, le Centre de Recherche de Rhône-Poulenc a greffé un sulfure organique sur l'argile constitutive du produit CS2B. Le choix du matériau support a été fait en tenant compte de ses performances vis à vis de l'élimination des

polluants mais aussi en considérant les possibilités de fabrication de ce produit à échelle semi-industrielle ainsi que les coûts de synthèse.

La molécule greffée sur l'argile est une molécule de TMT15 (trimercapto -s- triazine, Métaux et Chimie) déjà utilisée pour l'étape d'affinage dans le traitement conventionnel des eaux de lavage de fumées d'incinération (voir chapitre «Cadre de l'étude»). Les sulfures sont bien connus pour piéger efficacement les ions mercure (NEWKIRK et al, 1981), mais aussi les autres cations métalliques. La difficulté ici est donc de fabriquer un produit qui libère d'abord ses deux principes actifs principaux (silicates et carbonates) pour piéger les cations autres que le mercure, puis, dans un second temps, les ions sulfures, pour éliminer le mercure. Les concentrations en TMT15 doivent être juste suffisantes pour ne piéger que le mercure (c'est le seul cation qui n'est pas éliminé par le matériau CS2B) et afin d'éviter un surcoût dû à la greffe de cette molécule organique. Le produit CS2B-S contient 1 % de son poids en TMT15 et les autres pourcentages en carbonates, silicates et argile sont inchangés sauf une diminution de 1 % de la concentration en argile.

Les résultats d'élimination des polluants par CS2B-S pour les effluents de type OM et DI-Cl sont présentés sur la figure III.4. Les résultats montrent que les concentrations en produits sont légèrement supérieures à celles mises en oeuvre avec le matériau CS2B, à pH 9 et que les concentrations résiduelles en métaux, mercure compris, sont inférieures aux seuils de détection.

Le problème du mercure était important à résoudre car la norme de rejet en milieu naturel impose une concentration en mercure de 0,05 mg/l. Les effluents fortement chargés en chlorures, traités par les matériaux ne contenant pas de sulfures, ne répondent pas à ces normes, c'est pourquoi l'utilisation du produit CS2B-S est apparue comme indispensable et s'est avérée très efficace. L'importance de l'influence de la formation de complexes Hg(II)-Cl dans les phénomènes d'adsorption a été établie ici. Le rôle particulier des produits CB ou CS1B par rapport à la soude n'a pas été mis en évidence dans le cas de la précipitation du mercure.

III.2.3. Le rôle des silicates et des carbonates dans le piégeage des polluants

Ce chapitre tient compte d'un grand nombre d'essais mis en oeuvre avec des effluents complexes ou des effluents simplifiés. Une première partie présentera les résultats concernant les effluents de type I et III. Dans un second temps, les phénomènes de piégeage seront étudiés pour chaque type de cation éliminé (effluents de type II). L'effluent synthétique DI-SO₄ n'a pas été considéré dans cette étude car il représente la plus faible proportion du volume total des eaux de lavage de fumées d'incinération.

* Les chaleurs d'immersion

Les réactions sont globalement exothermiques pour l'ensemble des immersions. Les valeurs des enthalpies d'immersion des solides CB et CS1B dans les effluents de type III sont présentés dans le tableau III.3.

Les enthalpies mesurées dans ces expériences correspondent au bilan des réactions qui se produisent lorsque le solide entre en contact avec le liquide d'immersion. Ainsi, on peut définir l'enthalpie d'immersion selon :

$$(i) \quad \Delta H_{im} = \Delta H^h + \Delta H^d$$

où ΔH_{im} est la chaleur d'immersion mesurée, ΔH^h est l'enthalpie d'hydratation du solide et ΔH^d l'enthalpie de dissolution qui correspond, soit à une dissolution simple lorsque le liquide d'immersion est de l'eau, soit à une dissolution plus une réaction entre les espèces solubles du matériau et de la solution lorsque le liquide d'immersion contient des cations du type Ca^{2+} ou Zn^{2+} .

♦ Calcul des enthalpies d'hydratation des carbonates et silicates de sodium

L'enthalpie mesurée à l'issue de l'immersion dans la solution (4) (tableau III.3) est une enthalpie de mouillage seule car le solide ne se dissout pas puisqu'il est déjà à l'équilibre avec ses propres ions. Connaissant l'enthalpie d'hydratation de l'argile dans l'eau (BEREND et al, 1991), et l'enthalpie totale d'hydratation ($= \Delta H_{im}$ mesurée) du produit CB, il est possible, en tenant compte des proportions relatives d'argile (25 %) et de carbonate (75 %) dans le matériau initial, de calculer l'enthalpie d'hydratation du carbonate de sodium du matériau CB dans l'eau, grâce à l'équation:

$$(ii) \quad \Delta H_{im}(4)_{CB} = \Delta H^h_{totale} = 0,25 \times \Delta H_a^h + 0,75 \times \Delta H_c^h$$

où la lettre en indice indique l'espèce considérée (c pour carbonate de sodium, a pour argile et s pour silicate de sodium), le chiffre correspond à la nature de la solution d'immersion (voir tableau III.3) et la lettre en exposant indique s'il s'agit de l'enthalpie d'hydratation (h) ou de dissolution (d).

Lorsque deux mesures d'enthalpie ont été effectuées, la valeur utilisée dans les calculs est la moyenne de ces deux mesures.

De la même façon et en considérant la valeur ΔH_c^h calculée précédemment, il est possible de calculer l'enthalpie d'hydratation du silicate de sodium du matériau CS1B dans l'eau grâce à l'équation :

$$(iii) \quad \Delta H_{im}(4)_{CS1B} = 0,25 \times \Delta H_a^h + 0,3775 \times \Delta H_c^h + 0,3775 \times \Delta H_s^h$$

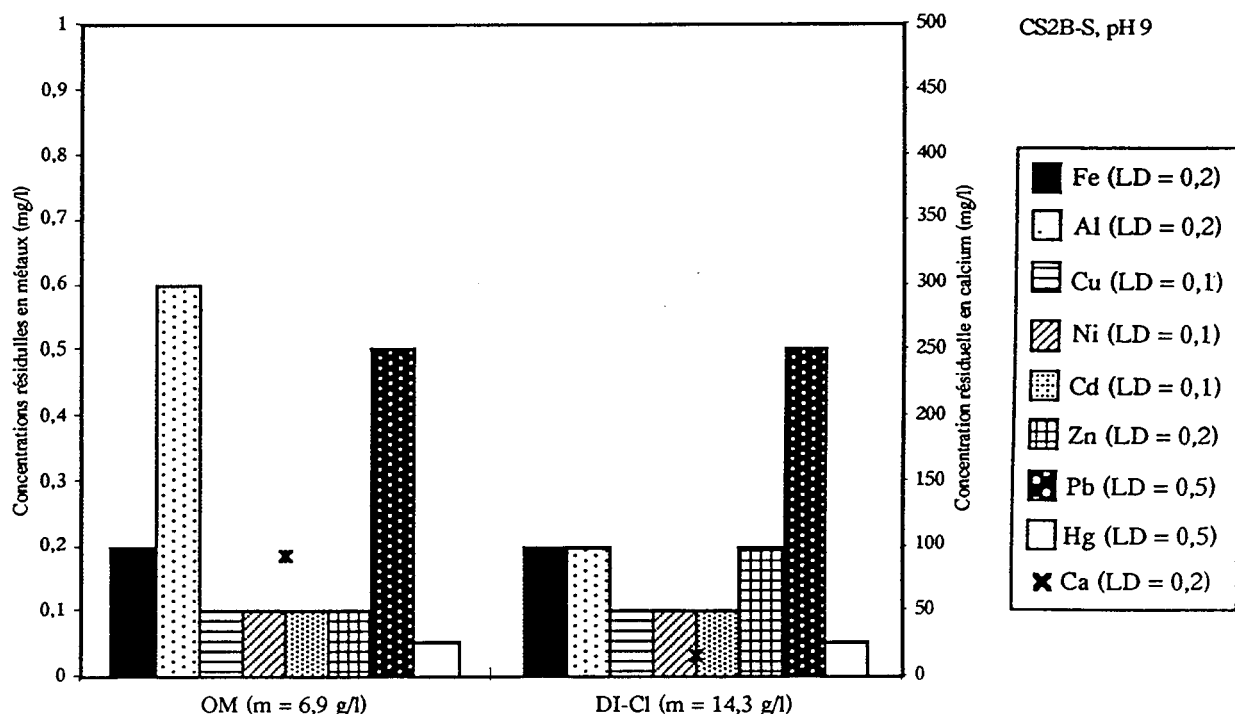


Figure III.4 : concentrations résiduelles en métaux et calcium dans les eaux de type OM et DI-Cl après ajout du matériau CS2B-S (m en g/l) à pH 9

Tableau III.3: enthalpies d'immersion et pertes de masse des solides CB et CS1B immergés dans les différentes solutions de type III numérotées de 1 à 4

Solutions d'immersion (1 à 4)	Produit CB		Produit CS1B	
	ΔH immersion (en J/g)	Perte de masse (en %)	ΔH immersion (en J/g)	Perte de masse (en %)
1.Eau déminéralisée	-241,43	16,6	-187,7	21,8
			-185,58	25
2. Eau + Na_2SO_4 + NaCl + CaCl_2	-275,43	14,8	-313,25	26
	-277,93	17,2	-255,88	10,7
3. Eau + Na_2SO_4 + NaCl + CaCl_2 + ZnCl_2	-276,66	20,7	-283,35	15,8
	-207,54	24,5	-272,67	15,7
4.Eau déminéralisée + solide	-249,63	17,5	-247,92	12,5
	-254,7	17,6	-257,41	22,4

- ♦ Calcul des enthalpies de dissolution des carbonates et silicates de sodium dans les différentes solutions d'immersion

Lorsque les valeurs d'enthalpie d'hydratation des carbonates et des silicates de sodium sont connues, l'équation (i) et les valeurs d'enthalpie d'immersion mesurées (voir tableau III.3) permettent de calculer les enthalpies de dissolution de ces mêmes espèces dans l'eau, dans l'eau contenant 1g/l de calcium et enfin, dans l'eau contenant 1 g/l en calcium et 0,15 g/l en zinc. En comparant ces valeurs, il sera possible de préciser s'il existe des réactions entre les espèces solubles des matériaux CB et CS1B et les ions calcium ou zinc des solutions d'immersion.

Le tableau III.4 donne les valeurs d'enthalpies d'hydratation des carbonates et silicates de sodium calculées à partir des équations (ii) et (iii) ainsi que les enthalpies de dissolution de ces mêmes espèces (calculées à partir de l'équation (i)) en présence de calcium (pour la solution (2)) ou de calcium et de zinc (pour la solution (3)).

La valeur de l'enthalpie d'immersion de l'argile dans l'eau, donnée par BEREND et al (1991), est de -70 J/g (elle est égale à l'enthalpie d'hydratation). On suppose que les réactions entre l'argile et les ions en solution sont peu importantes, et que, si elles existent, elles n'entraînent pas de variations de l'enthalpie d'immersion totale de l'argile.

Les tables (RIGAUDY, 1995) donnent des valeurs d'enthalpie de dissolution du carbonate de sodium qui varient avec le nombre de molécules d'eau qui lui est associé (tableau III.5).

Tableau III.4: enthalpies d'hydratation des carbonates et silicates de sodium des matériaux CB et CS1B et enthalpies de dissolution des carbonates et silicates de sodium en présence de calcium (solution (2)) ou en présence de calcium et de zinc (solution (3))

Solutions	ΔH d'hydratation en J/g		ΔH de dissolution en J/g	
	Carbonate de Na	Silicate de Na	Carbonate de Na	Silicate de Na
1. Eau	-312,9	-310,1	+14,3	+160,6
2. Eau + Ca + sels			-32,9	-69,6
3. Eau + Ca + Zn + sels			+13,4	-80,54

La valeur de l'enthalpie de dissolution du carbonate de sodium obtenue par les calculs précédents est de +1,4 kJ/mol, qui se situe donc dans la gamme décrite dans le tableau III.4, et qui correspond donc à une molécule de Na_2CO_3 entourée de 2 molécules d'eau

Tableau III.5 : valeurs des enthalpies de dissolution du carbonate de sodium en fonction du nombre de molécules d'eau qui lui est associé

Nombre de molécules d'eau	ΔH de dissolution (en kJ/mol)
Na_2CO_3	+23,31
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$	+9,17
$\text{Na}_2\text{CO}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$	-45,25
$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$	-67,89

La comparaison des valeurs d'enthalpie de dissolution des carbonates et des silicates de sodium dans l'eau déminéralisée et dans les solutions contenant des cations va permettre de préciser si oui ou non ces deux espèces réagissent avec les cations du liquide d'immersion. On rappelle que les ΔH^d calculées tiennent compte à la fois, de la dissolution et des réactions entre l'espèce considérée et les cations en solution.

↳ les carbonates de sodium

Les valeurs de ΔH^d des solutions (1) et (2) (tableau III.4) indiquent que la présence de calcium dans la solution provoque le changement de signe de l'enthalpie : les carbonates réagissent donc avec le calcium dans une proportion qu'il n'est pas possible de calculer. Cette réaction est exothermique, contrairement à la dissolution pure du carbonate dans l'eau. Les données de la littérature confirment que l'enthalpie de formation de la calcite à 25 °C est fortement exothermique : elle est de $-1,2 \cdot 10^3$ kJ/mol.

Lorsque l'on compare les valeurs de ΔH^d des solutions (2) et (3), on constate que la présence de zinc conduit au changement de signe de l'enthalpie ce qui prouve que ces cations réagissent avec les ions carbonates.

↳ les silicates de sodium

Par le même type de comparaison que pour les carbonates de sodium, on montre que les silicates réagissent avec le calcium (comparaison des ΔH^d pour les solutions (1) et (2)) selon une réaction fortement exothermique. La présence de zinc conduit à la diminution de l'enthalpie jusqu'à une valeur de -80,54 J/mol : le zinc réagit donc aussi avec les silicates selon une réaction exothermique.

La mesure des chaleurs d'immersion des produits CB et CS1B dans différentes solutions permet de calculer les enthalpies de dissolution des deux agents réactifs constituant ces matériaux

(carbonate et silicate de sodium). Ces valeurs varient considérablement en présence de calcium et de zinc ce qui prouve que les carbonates et les silicates réagissent avec ces cations lors de l'immersion des matériaux dans les différents liquide étudiés.

* Les effluents synthétiques complexes (type I ③)

Les effluents de type I ③ (OM_5 et DI-Cl_5) sont mis en contact avec le produit CS_2 à deux valeurs de pH : 7 et 10. Le surnageant de ces échantillons est analysé en ICP et permet de vérifier que la presque totalité des métaux et du calcium est piégée dans la phase solide à pH 10 (figure III.5).

A pH 7, le nickel, le cadmium et le zinc sont en concentrations résiduelles importantes dans le surnageant. D'autre part, seulement 20 % du calcium est éliminé à pH 7 dans les deux effluents et plus de 85 % à pH 10.

Les précipités issus de ces réactions sont observés au Microscope Electronique à Balayage, après inclusion dans une résine. Les images en électrons rétrodiffusés et secondaires doivent permettre de visualiser des zones de précipitation préférentielle si elles existent alors que les analyses X vont donner des indications de composition chimique sur les zones qui auront pu être différenciées. Les deux types d'effluents seront présentés séparément.

◆ L'effluent de type OM_5

↪ pH 7

Les images en électrons secondaires montrent que les grains possèdent des contours irréguliers, de taille variable allant de $12 \times 10 \mu\text{m}$ à $30 \times 40 \mu\text{m}$ en moyenne. De couleur sombre essentiellement, ils sont parsemés de tâches plus claires aux contours peu nets. Ces tâches ne sont pas localisées à des endroits particuliers et correspondent seulement à un contraste topographique.

Les analyses X permettent de déterminer la composition chimique semi-quantitative de l'ensemble des grains, en plaçant la sonde à différents endroits d'un grain et sur différents grains. Les éléments sont fixés avant le comptage des coups et on peut ainsi obtenir le spectre qui caractérise chacune des zones analysées ainsi que les concentrations en moles de chacune des espèces. Le mercure n'a pas été pris en compte étant donné qu'il n'a pas été éliminé pendant la précipitation. Le tableau III.6 donne une moyenne des différentes concentrations obtenues sur 5 analyses.

D'autres analyses, non enregistrées, ont montré que, globalement, on obtient des résultats similaires si l'on considère d'autres points sur d'autres grains.

Le calcul des rapports Si/Al et Si/Ca permettra de comparer les différentes phases solides, précipitées dans les différents échantillons. Le rapport Si/Al est de l'ordre de 3,6 et le rapport Si/Ca est de 0,9.

↪ pH 10

Les grains ont des contours plus nets que précédemment, légèrement irréguliers et ils sont fissurés par la dessiccation. Les tailles et les formes sont hétérogènes : entre 0.05 et 0.2 mm de longueur maximale pour la plupart. L'observation en électrons secondaires montre que ces grains de couleur sombre sont parsemés de petites sphères blanches de forme très régulière (voir annexe III.2 (a)) qui ne se rencontrent pas en dehors des grains. Elles possèdent un diamètre d'environ 12 μm . Ce sont vraisemblablement des sphères, et pas des cylindres car ces grains sont tous ronds en coupe. Etant donné que tous les grains possèdent le même arrangement spatial, trois domaines ont été analysés : la zone sombre, le disque à sa périphérie et le disque en son centre (annexe III.2 (b)). La sphère est homogène en composition mais différente du reste du grain. Le tableau III.7 donne les concentrations en moles des éléments des différentes zones distinguées.

On constate que la différence de couleurs et de forme visible sur cet échantillon est liée à une différence de composition chimique. En effet, les zones sombres sont principalement constituées de silicium, d'aluminium et des autres métaux alors que les sphères blanches sont composées de calcium.

Le rapport Si/Al est de 7 dans les zones sombres et de 3.8 dans les zones claires par diminution de la concentration en Si essentiellement. Le rapport Si/Ca est de 6.5 pour la zone sombre, et de 0,05 au niveau des sphères claires et ceci essentiellement grâce à une forte augmentation de la concentration en Ca.

Les analyses sur les surnageants de ces échantillons montrent que l'élimination du calcium est forte à pH 10. Ceci semble être confirmé par les images et les analyses au MEB. En effet, le calcium est piégé indépendamment des autres métaux à pH 10, sous la forme des sphères claires visualisées sur les images en e.s. Il semble que ces entités soient piégées dans le reste du précipité, et pas en surface, car les résines dans lesquelles sont inclus les grains ont été polies et ces sphères existent partout. La diminution du rapport Si/Ca du grain vers ces entités sphériques montre que le calcium n'est pas lié préférentiellement au silicium. Ceci semble confirmer les premières hypothèses émises au chapitre II, qui supposaient que le calcium précipite principalement avec les carbonates pour former du CaCO_3 (à pH 10, il n'y a pas ou peu de précipité d'hydroxyde de calcium dont le pKs est proche de 12).

Les métaux, eux, sont liés au silicium mais il ne semble pas y avoir de zonation particulière pour chacun de ces métaux : on ne différencie pas des zones de précipitation d'hydroxydes, de carbonates ou de silicates métalliques quel que soit le pH. L'observation des échantillons en électrons rétrodiffusés n'a pas non plus, montré de contraste dû au numéro atomique des éléments composant ces précipités.

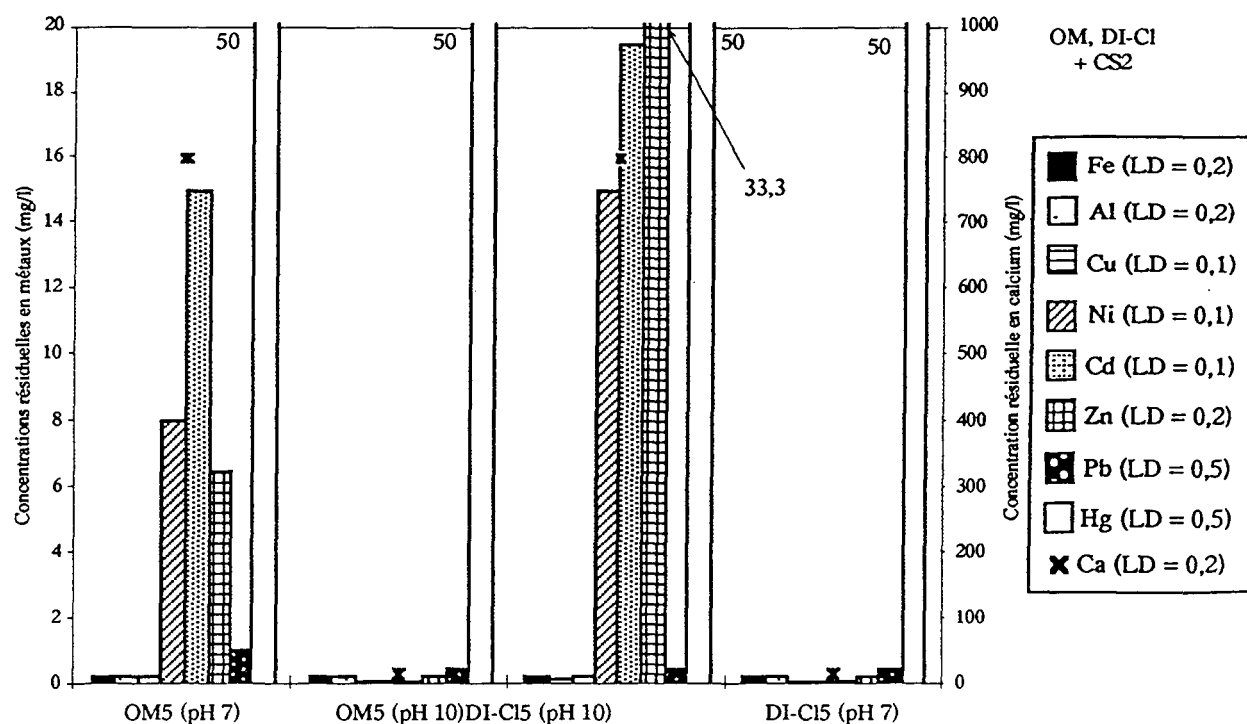


Figure III.5 : concentrations résiduelles en métaux et calcium pour les effluents de type OM₅ et DI-Cl₅ après ajout de CS₂ à pH 7 et 10

Tableau III.6 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des différents éléments du précipité OM₅ + CS₂, à pH 7 (les quantités sont données en moles)

	Fe	Al	Cu	Ni	Cd	Zn	Pb	Ca	Si
Ensemble des grains	0,056	0,23	0,037	0,029	0,045	0,206	0,026	0,975	0,83

Tableau III.7 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des différentes zones constituant le précipité OM₅ + CS₂, à pH 10

	Fe	Al	Cu	Ni	Cd	Zn	Pb	Ca	Si
Sphères	0,005	0,031	0,005	0,007	0,004	0,013	0,003	2,312	0,118
Grain	0,033	0,276	0,016	0,024	0,018	0,156	0,014	0,297	1,926

♦ L'effluent de type DI-Cl₅

↪ pH 7

Les grains observés ont des contours irréguliers, ils sont bien distincts les uns des autres. Ils mesurent, en moyenne, 0.1 x 0.05 mm environ, mais les tailles peuvent être variables. Ils possèdent des marbrures liées à la dessiccation des précipités et des tâches claires.

Ce contraste de couleur n'est pas associé à un contraste de composition chimique. Les analyses montrent, en effet, peu de différences de concentrations en ce qui concerne l'aluminium, le silicium et le calcium qui sont les principaux éléments considérés dans cette étude. Le tableau III.8 donne les concentrations moyennes obtenues après l'analyse en plusieurs points, sur plusieurs grains.

Le rapport Si/Al est de 1.2 et le rapport Si/Ca vaut 12,8. Il ne semble donc pas y avoir de zones de précipitation préférentielle.

Tableau III.8 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des différentes zones constituant le précipité DI-Cl₅ + CS₂, à pH 7

	Fe	Al	Cu	Ni	Cd	Zn	Pb	Ca	Si
Ensemble des grains	0,545	0,936	0,021	0,004	ND	0,088	0,009	0,087	1,113

ND : non détectable

↪ pH 10

Les contours des grains sont beaucoup plus réguliers et sont très nets. Les formes sont plus géométriques mais les tailles restent variables. Ils sont parsemés de tâches claires, petites, bien distinctes pour la plupart (voir annexe III.2 (c)).

Les analyses de ces parties claires sont du même type que celles ayant été trouvées en eau synthétique OM₅ à pH 10 (tableau III.9). Il y a, en effet, une forte concentration en calcium et un peu de silicium. Les zones sombres sont caractérisées par des concentrations élevées en silicium, aluminium et fer et par une présence plus importante des métaux par rapport aux zones claires.

Le calcium précipite donc dans des zones localisées, sous forme de sphères blanches. Les autres métaux sont plutôt liés au silicium.

Les rapports Si/Al et Si/Ca sont de 4,5 et 11,1 dans la zone sombre et de 3,4 et 0,3 dans la zone claire respectivement. Le rapport Si/Ca diminue fortement principalement par augmentation de la concentration en calcium.

Tableau III.9 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des différentes zones constituant le précipité DI-Cl₅ + CS₂, à pH 10

	Fe	Al	Cu	Ni	Cd	Zn	Pb	Ca	Si
Sphères	0,007	0,150	0,002	0,007	0,004	0,017	ND	1,881	0,513
Grain	0,336	0,405	0,014	0,024	0,013	0,070	0,008	0,166	1,840

ND : non détectable

Comme pour l'effluent de type OM₅, l'augmentation du pH favorise la précipitation du calcium sous forme de sphères très distinctes. Le calcium n'y est pas associé de façon significative à d'autres métaux, on retrouve du silicium principalement.

◆ Conclusions

L'ensemble de ces analyses donne deux informations principales :

- les métaux précipités sont associés au silicium mais de façon aléatoire : il n'y a pas de zonation particulière quel que soit l'échantillon et le pH
- la seule zone de précipitation préférentielle observée concerne le calcium et seulement à pH 10, sous forme de sphères bien distinctes qui sont vraisemblablement du CaCO₃.

D'un point de vue morphologique, les grains issus de la précipitation à pH 10 ont des contours plus nets et sont plus massifs. Les fissures observées sont dues à la dessiccation des solides.

Ces systèmes où CS₂ est mis en contact avec des effluents synthétiques proches de la composition des effluents réels, sont complexes et ne permettent pas de connaître les mécanismes réels qui interviennent dans le piégeage des polluants. Seule les formes de solides issues de la précipitation du calcium ont été entrevues. Il est donc important de simplifier ces effluents pour étudier précisément le rôle des silicates et des carbonates dans l'élimination des métaux et du calcium.

III.2.4. Le rôle des carbonates et des silicates

Le choix des cations mis en contact avec le produit CS₂ s'est basé sur (1) les connaissances acquises par Rhône -Poulenc dans le domaine des interactions entre les silicates et les métaux, (2) l'importance des réactions existant entre l'aluminium et le silicium citées dans la littérature et (3) les informations apportées par les essais précédents. Ainsi, CS₂ a été mis en contact avec des solutions d'aluminium, de calcium, de zinc ou de plomb. Ces expériences doivent permettre de

savoir si tel ou tel cation précipite préférentiellement avec les silicates ou les carbonates et quelle est la nature des formes solides précipitées. Le produit CS2 pur sert donc de référence pour l'étude des phases solides issues de la précipitation.

♦ Le produit pur CS2

Deux outils analytiques ont été utilisés pour décrire le produit CS2 pur : le MEB sur le produit solide et la RMN du silicium en phase liquide (à pH 12 après totale dissolution) et sur le solide.

L'observation du produit CS2 pur sert de référence pour la suite (voir annexe III.2 (d)). Il y a de nombreuses cavités, le produit a un aspect granuleux comme si une multitude petits grains étaient collés les uns aux autres. Les analyses X sur plusieurs grains et à différents endroits sont homogènes et donnent un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ proche de 2.

Les spectres du silicium en RMN liquide et solide du produit sont présentés sur les figures III.6 et III.7 respectivement.

Le spectre en RMN liquide est beaucoup mieux résolu que ceux en RMN du solide. Ceci est dû notamment aux interactions dipôle-dipôle et au faible degré de cristallinité du solide (voir annexe III.1), les interactions étant cependant minimisées par la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS).

Le spectre CP/MAS permet de savoir si certains atomes de silicium sont liés à des groupements OH. Le spectre CP/MAS de CS2 en phase liquide est le même que le spectre MAS car tous les atomes de silicium sont entourés d'eau ayant servi à dissoudre le CS2 solide. L'échantillon CS2 liquide a été asséché puis la phase solide récupérée a été redissoute dans l'eau lourde afin de déterminer le spectre de cette nouvelle solution. On constate que le spectre en RMN liquide des deux solutions est identique.

Le spectre de la figure III.6 montre 5 groupes principaux de pics s'étendant de -70 à -98 ppm. Les bandes larges présentes sous les pics fins indiquent un échange rapide entre les différentes espèces de la solution. Pour le solide, on distingue 3 pics relativement bien distincts en MAS, et en CP/MAS.

Comme il est précisé dans l'annexe III.1, la valeur du déplacement chimique δ correspond à un environnement particulier pour l'atome étudié. Dans le cas du silicium, LIPPMAA et al, (1980) ont proposé une nomenclature pour distinguer les différentes configurations pouvant être rencontrées pour les silicates. L'atome de silicium est entouré de 4 oxygènes formant les 4 sommets d'un tétraèdre. On désigne par Q^i ce tétraèdre lié à i autre(s) tétraèdres avec i compris entre 0 et 4. De nombreuses études ont permis d'associer ces valeurs de Q^i à un déplacement chimique δ d'abord en RMN liquide puis solide.

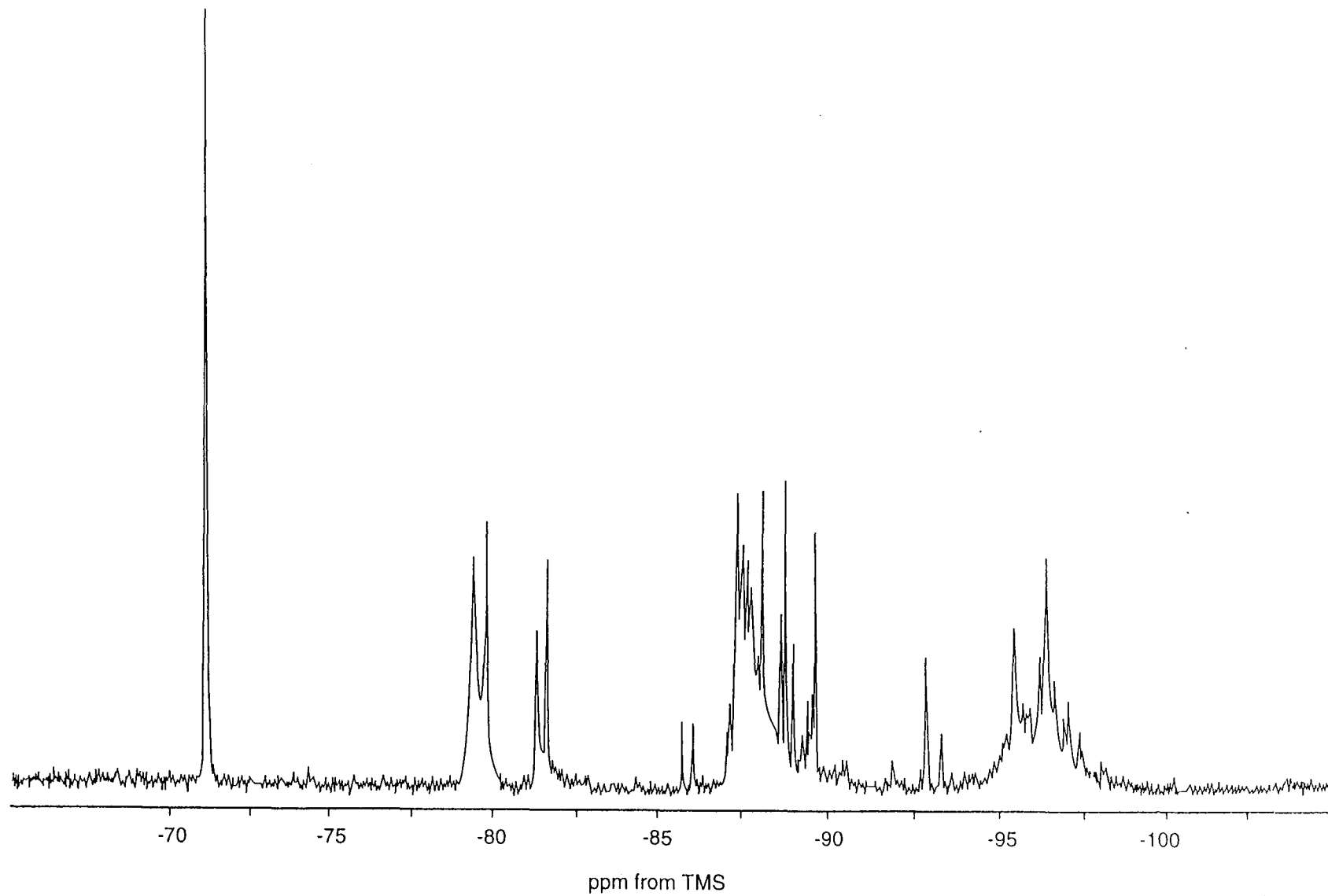


Figure III.6 : spectre du ^{29}Si en RMN liquide dans l'échantillon CS2 en solution,
à pH 12

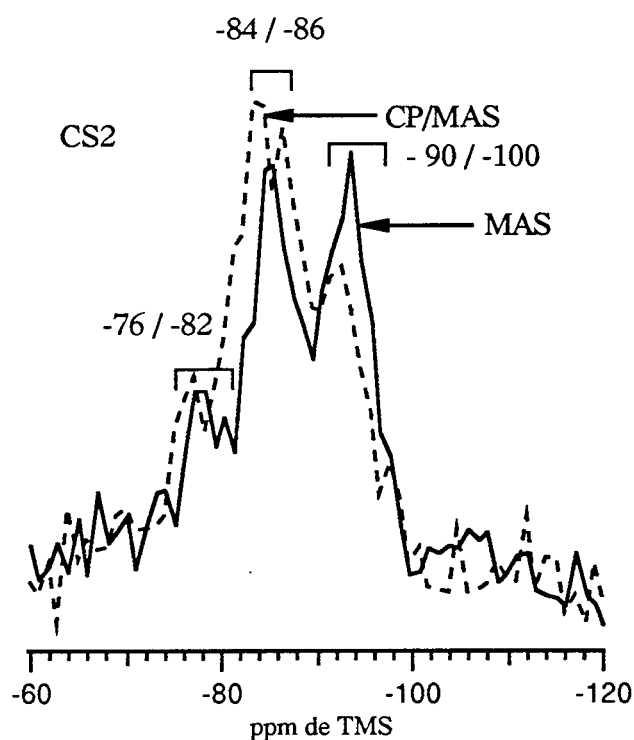


Figure III.7 : spectre MAS et CP/MAS du ^{29}Si en RMN du solide de l'échantillon CS2

Tableau III.10 : déplacement chimique du ^{29}Si des différentes espèces présentes dans la solution CS2

δ en ppm	Espèces	Références
-71,1	Monomère Q^0	HARRIS et al, 1982
-79,3	Trimère linéaire Q_3^1	KINRADE and SWADDLE, 1977
-79,6	Dimère Q_2^1	
-81,3	Trimère cyclique Q_3^2	SVENSSON et al, 1982
-87,4	Tétramère cyclique Q_4^2	HARRIS and NEWMAN, 1977
-88,8	Hexamère prismatique Q_6^3	
-95,8	Tétramère linéaire Q_4^3	HARRIS and KNIGHT, 1983
-96,2	Octamère cubique Q_8^3	

(Le numéro en indice donne le nombre de tétraèdres qui constitue l'espèce.)

Le tableau III.10 donne les valeurs des déplacements chimiques δ et les espèces correspondantes, ainsi que les références ayant permis de proposer un nom pour chacun de ces intervalles de δ .

D'autres techniques différentes de la RMN permettent aussi d'étudier les espèces en solution. C'est le cas de la chromatographie sur gel, de la potentiométrie ou de la triméthylsilation suivie d'une chromatographie en phase gazeuse (SHIMADA and TARUTANI, 1979 - DENT GLASSER and LACHOWSKI, 1980). Ces études et celles des solutions de silicates en RMN du liquide, ont montré que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Rm) influence le degré de condensation des espèces en solution. Ainsi, lorsqu'il est élevé, il favorise la présence d'espèces contenant de nombreux tétraèdres. De plus, ces études indiquent que les entités possédant de nombreuses unités Qi ont tendance à former des cycles plutôt que de longues chaînes (FALCONE, 1989).

La détermination des différentes espèces qui constituent le produit CS2 solide est plus difficile étant donnée la largeur des bandes. Il est donc nécessaire de décomposer le spectre en différents pics distincts. Pour ceci, nous avons utilisé un logiciel de décomposition IGOR (Wavemetrics) qui nous a permis de décomposer les spectres grâce à des gaussiennes dont on peut fixer la hauteur, la largeur et la position. Plusieurs auteurs ont utilisé ce type de décomposition tant pour les spectres de ^{29}Si que pour ceux de ^{27}Al (STONE et al, 1993). Le relativement bon rapport signal/bruit du spectre ^{29}Si MAS permet de fixer la valeur du déplacement chimique des 3 pics. Ensuite, en faisant varier les valeurs de largeur et de hauteur des gaussiennes, on fait correspondre au mieux, la somme des 3 gaussiennes au spectre expérimental (figure III.8).

Grâce à cette décomposition et à la littérature, on peut déterminer les espèces susceptibles de correspondre aux valeurs de déplacements chimiques des gaussiennes tracées. L'étude des silicates solides amorphes est rendue difficile par l'absence de symétrie et donc l'augmentation de la largeur des raies. Des études préalables sur des minéraux silicatés de structure connue grâce à d'autres techniques comme la diffraction X, ont permis de déterminer les principaux facteurs dont dépendent les valeurs de déplacements chimiques des silicates :

- le degré de polymérisation des silicates solides (Q^0 à Q^4)
- la variation de l'angle dans la liaison Si-O-Si entre les tétraèdres SiO_4 interconnectés
- la distorsion du tétraèdre SiO_4 dans un réseau
- le degré de désordre chimique
- la longueur de la liaison Si-O
- la nature du second voisin, et particulièrement, son électronégativité.

Ce dernier point nous intéresse plus particulièrement, car il pourra fournir un élément de réponse quant aux interactions entre les silicates de CS2 et les cations de nos solutions.

LIPPMAA et al (1980) proposent les gammes de δ (ppm) correspondant à chaque espèce Q^i (figure III.9).

Chaque liaison Si-O-Si entre deux tétraèdres implique un déplacement vers les hauts champs d'environ 10 ppm.

Grâce aux valeurs données sur la figure III.9, ainsi qu'aux études réalisées par de nombreux autres auteurs (KOLLER et al, 1990 - JANES and OLDFIELD - 1985, GRIMMER et al, 1984 - DUPREE et al, 1984 - MÄGI et al, 1984), nous avons pu montrer que le solide CS2 est composé de 3 espèces :

Q^1	$\delta = -77 / -78 \text{ ppm}$
Q^2	$\delta = -86 \text{ ppm}$
Q^3	$\delta = -94 \text{ ppm}$

Etant donné la largeur des bandes du spectre solide, il est difficile de différencier les espèces linéaires des espèces cycliques.

La décomposition des spectres de CS2 solide permet aussi de déterminer le pourcentage relatif de chacune des espèces par calcul de l'aire de chacune des gaussiennes sur l'aire totale. Il en est de même pour le spectre liquide. Le tableau III.11 donne ainsi les contributions de chaque espèce de CS2 solide et CS2 en solution.

Tableau III.11 : contribution (%) des différentes espèces de CS2 solide et CS2 en solution

	Q^0	Q^1	Q^2		Q^3	
			Cyclique	Linéaire	Cyclique	Linéaire
CS2 en solution	8	13,4	5,9	28,5	14,2	30
			34,4		44,2	
CS2 solide MAS	0	12,1	47,2		40,7	
CP/MAS	0	12,5	55,4		32,1	

Ces valeurs donnent des informations sur la structure du solide ou de la solution et permettent de comparer les deux états de CS2. Ainsi, les espèces de CS2 en solide ou en liquide sont peu polymérisées et ne comportent pas d'espèces Q^4 qui correspondent à de la silice (tous les sommets de tétraèdres sont liés).

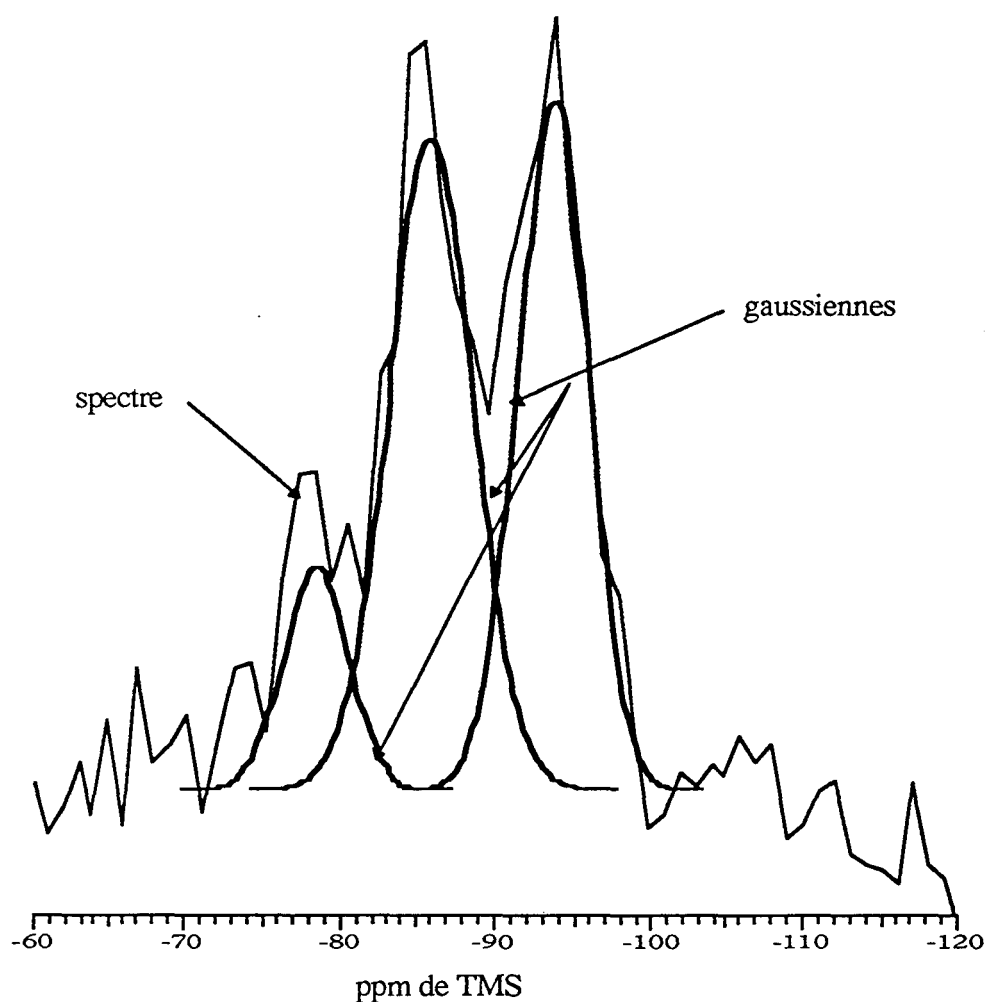


Figure III.8 : décomposition du spectre ^{29}Si MAS en trois gaussiennes

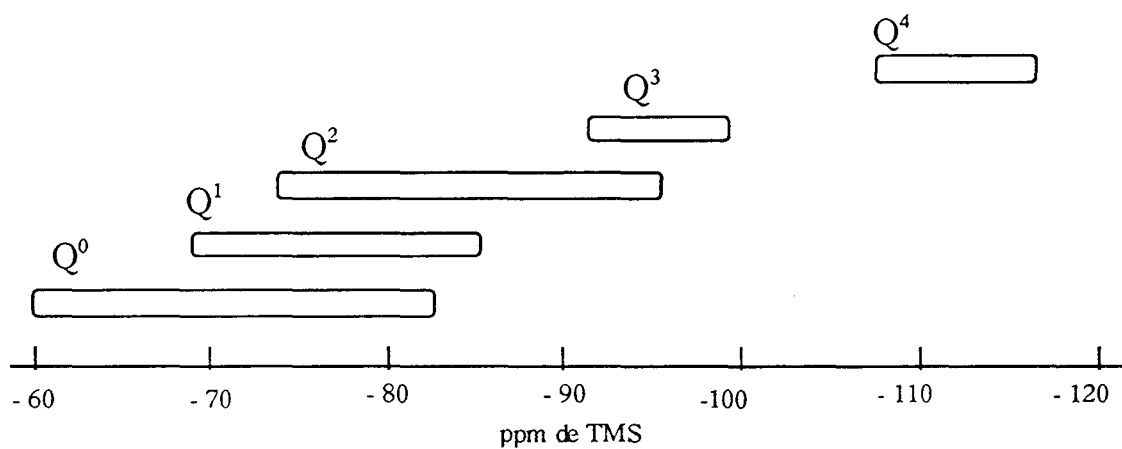


Figure III.9 : gammes de déplacements chimiques du ^{29}Si pour des tétraèdres ayant divers degrés de polymérisation (0 à 4).

Le calcul du rapport Q^2/Q^1 ($\approx 2,6$), montre que la solution est composée essentiellement de longues chaînes de tétraèdres avec des unités cycliques de trimères, tétramères et polymères. Le rapport Q^2/Q^3 est inférieur à 1, ce qui indique la présence d'une petite quantité de groupements branchés sur ces chaînes.

La forte contribution des espèces Q^2 obtenue pour le spectre CP/MAS du solide CS2 indique que ces entités sont liées à des groupements OH, alors que les espèces Q^3 ont moins d'atomes d'hydrogène comme second voisin. Les espèces Q^3 possèdent donc des atomes d'oxygène chargés négativement.

Le tableau III.11 montre que les espèces monomériques ont disparu dans le cas du produit CS2 solide au bénéfice des espèces Q^2 . Les rapports Q^2/Q^1 et Q^2/Q^3 augmentent par rapport à ceux du spectre liquide ce qui indique une augmentation des longueurs de chaînes et du nombre de branchements sur ces chaînes.

La RMN permet de mieux comprendre la structure du produit pur. Ainsi, ce matériau est composé de chaînes de longueur importante sur lesquelles sont branchées des unités cycliques de un, deux, trois ou plusieurs tétraèdres. L'élimination de l'eau dans ce système conduit à la condensation des monomères et à l'allongement des chaînes et des groupements qui y sont attachés. D'autre part, les espèces Q^2 et Q^1 possèdent de nombreux groupements OH. Ceci va dans le sens des études réalisées par DENT GLASSER and LACHOWSKI (1980) qui ont montré que les tétraèdres avec le moins d'oxygènes liés à un atome de silicium sont ceux qui sont les plus protonés. Les entités Q^3 , liées aux chaînes, possèdent des oxygènes libres dont le pKa est plus faible que pour les autres entités (FALCONE, 1989).

Ces résultats sont intéressants car le produit CS2 est le point de départ de l'étude des interactions entre ce matériau et les cations en solution.

♦ Interactions avec le calcium

↳ la phase liquide

Le produit CS2, sous différentes formes appelées CS2 (forme solide), CS2aq (CS2 dissous dans l'eau, à pH naturel) et CS2-Carb (CS2 dissous dans l'eau puis acidifié à pH 2 et saturé en azote) est mis en contact avec une solution de calcium (≈ 1000 mg/l). Les concentrations mesurées dans les différents surnageants sont présentées sur la figure III.10. Les rapports molaires Si/Ca sont de 0,5 et 1.

La concentration résiduelle en calcium diminue avec l'augmentation de Si/Ca dans tous les cas. De plus, l'efficacité de CS2 diminue lorsque le matériau est dissous et d'autant plus lorsque les carbonates sont éliminés.

La diminution de 21 % et de 34 % de la concentration en calcium dans le cas CS2-Carb indique que même lorsque les carbonates sont éliminés, la concentration en calcium diminue. Il faut noter que la diminution du pH dans la solution de CS2 pour éliminer les carbonates n'entraîne pas de processus de gélification ou de précipitation visible, mais peut-être un changement dans la structure des espèces silicatées en solution.

→ la phase solide

Les solides obtenus après l'ajout de CS2 solide dans une solution de chlorure de calcium sont au nombre de deux et correspondent aux rapports Si/Ca de 0,5 et 1, pour un pH de 10.

L'image au microscope électronique à balayage (MEB) de l'échantillon Si/Ca = 1 est présentée à l'annexe III.2 (e). On retrouve les mêmes sphères de couleur claire que celles rencontrées dans les échantillons OM₅ + CS2 et DI-Cl₅ + CS2 à pH 10, à l'intérieur de grains de couleur plus foncée.

L'analyse X montre que la différence de couleur est associée à une différence de composition chimique (tableau III.12) puisque les zones claires sont plus riches en calcium que les zones foncées et plus pauvres en silicium.

Tableau III.12 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des deux type de structure de l'échantillon CS2 + Ca précipité à pH 10, avec Si/Ca = 1

	Si	Na	Ca
Sphères claires	0,13	0,003	2,40
Reste du grain	0,76	0,009	1,94

Le diagramme de diffraction X de l'échantillon Si/Ca = 0,5 est présenté sur la figure III.11. Il montre que ce solide est cristallisé (partiellement) et présente des pics caractéristiques de la calcite.

Les spectres RMN en MAS et CP/MAS de l'échantillon Si/Ca = 0,5 ont été réalisés (figure III.12). Par rapport au solide initial CS2, les allures des spectres sont différentes et les centres de masse des spectres sont légèrement déplacés vers les hauts champs (voir annexe III.3). Ceci indique que la présence des ions calcium a influencé la spéciation des anions silicates.

D'autre part, les mesures de chaleurs d'immersion sur les solides CB et CS1B (qui contiennent des agents réactifs de même nature que le matériau CS2) a montré que les carbonates et les silicates réagissent effectivement avec le calcium soluble.

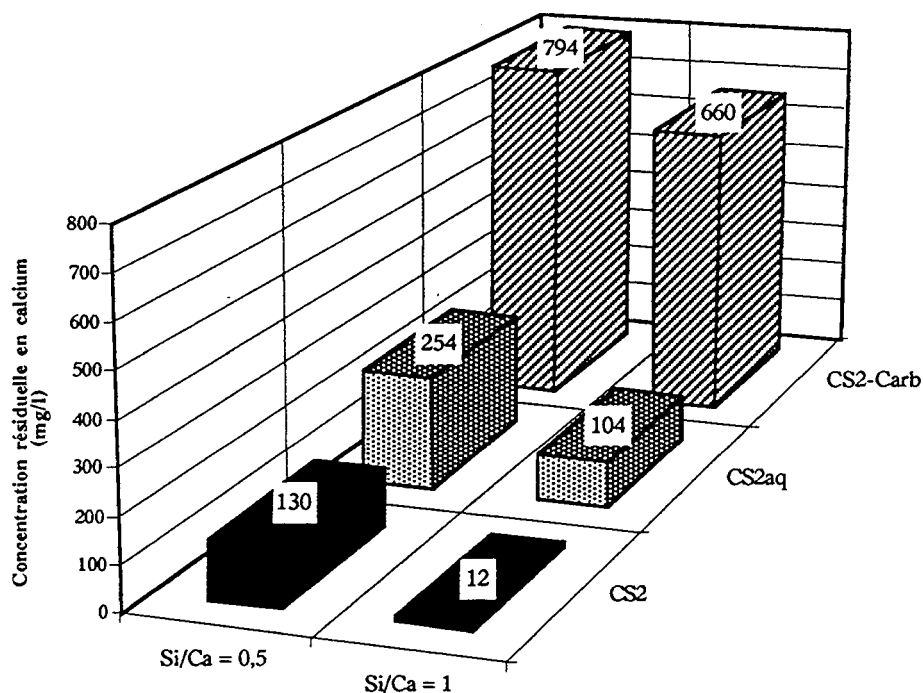


Figure III.10 : concentration (mg/l) en calcium dans les effluents de type Ca après différents type de précipitation, à pH 10 avec Si/Ca = 0,5 ou 1

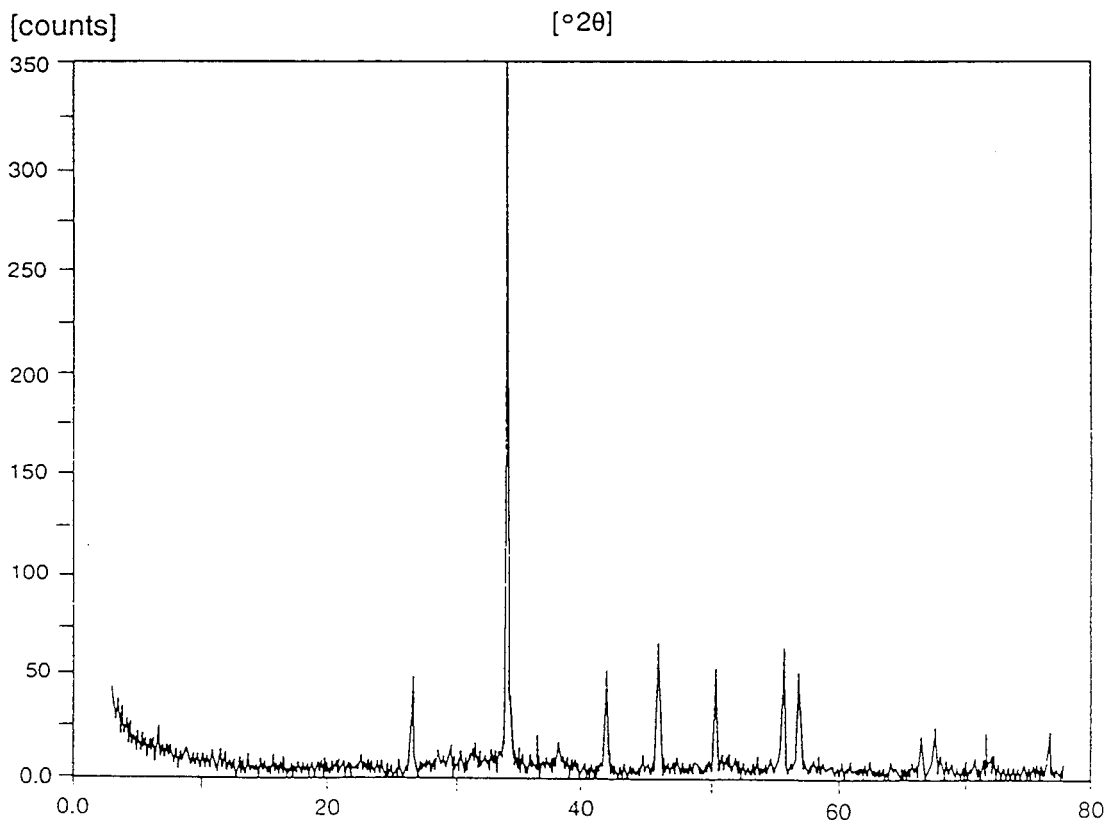


Figure III.11 : diagramme de diffraction X de l'échantillon CS2 + Ca précipité à pH 10, avec Si/Ca = 0,5

L'étude de la phase liquide et de la phase solide des échantillons CS2 + Ca par différentes techniques va permettre d'émettre des hypothèses en ce qui concerne la phase dans laquelle précipite le calcium lorsqu'il est mis en contact avec le matériau synthétique CS2.

Les premières expériences d'élimination des polluants par les matériaux synthétiques allaient dans le sens de la formation prédominante d'un carbonate de calcium. Ceci est confirmé par trois résultats :

- l'augmentation de la concentration en calcium résiduel dans la phase liquide lorsque les carbonates sont éliminés du matériau CS2 (figure III.10)
- la présence de pics correspondant à la calcite sur le diagramme de diffraction X (figure III.11)
- l'analyse X des sphères claires au sein des grains et dont le rapport Si/Ca est de 0,05 alors qu'il est de 1 dans la solution initiale (figure III.12)

On peut donc penser que le calcium précipite sous forme de calcite après l'ajout du produit CS2. La concentration initiale en carbone inorganique totale (C_T) et le pH sont donc des facteurs qui vont influencer le nombre de moles de calcium piégés sous forme de CaCO_3 . Plus la quantité de CS2 est élevée, plus C_T est forte, plus le pH est élevé et donc plus le nombre de moles d'ions CO_3^{2-} pouvant réagir avec Ca^{2+} sera élevé.

Cependant, l'observation au MEB de CS2 + Ca montre qu'il existe une autre phase dans laquelle est piégé le calcium ($\text{Ca/Si} = 2,5$) mais de façon moins importante. Les seuls anions pouvant réagir avec Ca^{2+} (mis à part les carbonates) sont les OH^- et les silicates. La précipitation de l'hydroxyde de calcium n'est pas envisageable car le pKs de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est de 12,3 et il n'est pas atteint dans la solution. Il semble donc que les ions calcium réagissent avec les anions silicatés. Ceci est confirmé par l'abattement non négligeable de la concentration en calcium dans le cas de la précipitation avec CS2-Carb. Les résultats de RMN du ^{29}Si donnent des indications sur les seconds voisins des atomes de silicium, ils vont donc nous aider à comprendre quelle est la nature de la phase solide entourant les sphères de calcite observées au MEB.

Comme pour le produit pur CS2, la décomposition des spectres MAS et CP/MAS de l'échantillon $\text{Si/Ca} = 0,5$ donne la spéciation des espèces présentes. Cette décomposition est basée sur l'existence des espèces Q^0 , Q^1 , Q^2 et Q^3 dans CS2. Ainsi, et ceci pour toutes les décompositions de spectres RMN du silicium réalisées, les positions et les largeurs des pics seront gardées égales à celles du produit pur CS2, seules les hauteurs pourront varier (l'annexe III.4 présente les décompositions de tous les spectres RMN du silicium en MAS et CP/MAS). La comparaison des contributions des différentes espèces silicatées avant et après contact avec un cation sera étudiée.

Le tableau III.13 donne les pourcentages des différentes espèces de $\text{Si/Ca} = 0,5$ pour les spectres MAS et CP/MAS.

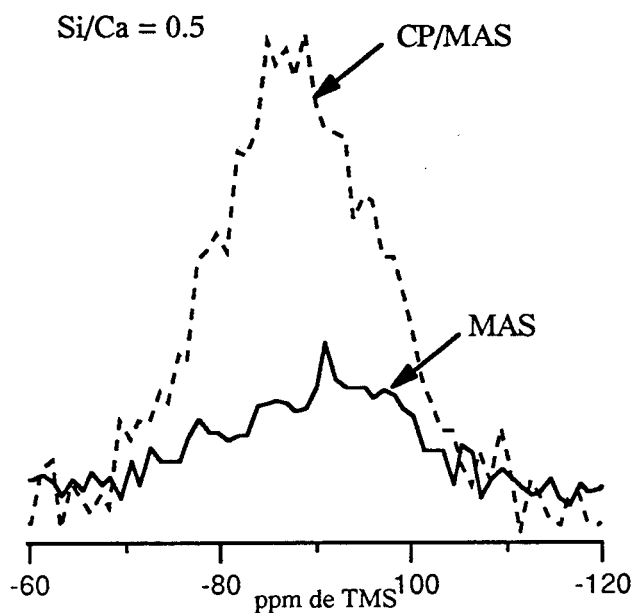


Figure III.12 : spectres RMN MAS (a) et CP/MAS (b) de l'échantillon CS2 + Ca, à pH 10 et Si/Ca = 0,5

Tableau III.13 : contribution (%) des différentes espèces dans l'échantillon CS2 + Ca, pH 10 avec Si/Ca = 0,5 pour les spectres MAS et CP/MAS.

δ en ppm	-69,2	-76,6 / -80,8	-86 / -88	-96 / -98
CS2 + <u>Ca</u> MAS	/	9	53,3	37,7
CP/MAS	/	8,4	72,2	19,4

Les contributions situées à -76,6, -86 et -96 ppm peuvent être attribuées selon différents auteurs (RASSEM et al, 1989 - FERNANDEZ et al, 1989 - GRÜTZECK et al, 1989 - BROUGH et al, 1994 - CONG and KIRKPATRICK, 1993) à des espèces Q^1 , Q^2 et Q^3 respectivement. Les premières sont liées à des hydrogènes, alors que les entités Q^3 présentent essentiellement des groupements -Si-O-. La présence de calcium conduit à la diminution des espèces Q^2 au bénéfice des espèces Q^3 (tableaux III.10 et 13). La structure du silicate de calcium formé est difficile à mettre en évidence. L'étude des silicates de calcium s'est beaucoup développée ces dernières années car ils se forment durant l'hydratation des ciments. La structure des silicates de calcium hydratés (CSH) a été étudiée par de nombreux auteurs en fonction du rapport Ca/Si, de l'âge du solide ou de la température de formation. GRUTZECK et al (1989) montrent que pour des rapports Ca/Si compris entre 0,65 et 1, la structure des CSH est de la forme d'une tobermorite c'est à dire de longues chaînes avec une majorité d'espèces Q^2 . Lorsque le rapport Ca/Si devient supérieur à 1, la longueur des chaînes tend à diminuer et le nombre de dimères devient très important. De même, SATO and GRUTZECK (1992), qui ont synthétisé des CSH à partir d'acide silicique et de CaO à haute température, montrent que pour des rapports Ca/Si < 1, les précurseurs de la formation de la tobermorite sont des chaînes longues, reliées entre elles par des unités Q^3 . CONG and KIRKPATRICK (1993) ont étudié la formation des CSH en mélangeant du chlorure de sodium et un gel de silice dissous dans du KOH ; ils montrent qu'il existe des liaisons Si-O-Ca et que la structure de certains CSH (qui dépend de Ca/Si et du rapport eau/solide) est basée sur des couches de $Ca(OH)_2$ reliées par des chaînes silicatées. Dans notre cas, le rapport initial Ca/Si est de 2 ce qui devrait impliquer une prédominance des espèces Q^1 et Q^2 par rapport aux entités Q^3 . Ce n'est pas ce que l'on constate. La présence de calcium ne conduit pas à une modification du rapport Q^2/Q^1 (= 3,8), mais à une diminution du rapport Q^2/Q^3 qui passe de 1,2 à 0,3. Il est possible que la structure du silicate de calcium synthétisé soit basé sur des chaînes courtes reliées par des unités Q^3 dont certaines gardent un atome d'oxygène lié à un atome d'hydrogène, tout comme les entités Q^1 . Cependant, les carbonates initialement présents dans la solution modifie considérablement le rapport entre le nombre de moles de silicium et le nombre de moles de calcium disponibles après la précipitation de la calcite. La valeur de Ca/Si déterminée à partir des analyses au MEB est entachée un large pourcentage d'erreur et les sphères de couleur blanche mises en évidence contiennent de la calcite mais aussi du silicium.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats a permis de mieux préciser les rôles respectifs des carbonates et des silicates qui composent CS2, lors de la précipitation du calcium, à pH 10. Les cations Ca^{2+} précipitent préférentiellement avec les ions carbonates disponibles dans la solution jusqu'à l'équilibre. Presque simultanément, les cations Ca^{2+} restant en solution sont piégés par les anions silicates pour former un silicate de calcium composé de chaînes courtes (Q^1 et Q^2) reliées entre elles par des unités Q^3 dont certaines possèdent un groupement OH.

♦ Interactions avec le zinc

↪ la phase liquide

Une solution de zinc à 500 mg/l a été mise en contact avec CS₂, CS₂aq et CS₂-Carb à pH 10. Les résultats montrent une bonne élimination du zinc quelles que soient les conditions (figure III.13). La présence ou non de carbonates ne semble pas influencer l'élimination du zinc. Les concentrations finales en zinc sont très proches pour les deux rapports Si/Zn, la différence étant comprise dans la marge de l'erreur analytique.

↪ la phase solide

Les précipités issus de la réaction entre la solution de chlorure de zinc et le produit CS₂ solide à pH 10 sont étudiés pour deux rapports Si/Zn : 1 et 2. L'étude des surnageants a montré que le zinc est bien piégé dans ces précipités.

L'observation au MEB des échantillons cités précédemment ne montre pas de zonation particulière mais plutôt des grains compacts avec un aspect légèrement boursoufflé, et de nombreuses fentes de dessiccation (annexe III.2 (f)).

Les analyses quantitatives ont été réalisées et elles indiquent une composition homogène pour tous les grains.

Le diagramme de diffraction X de l'échantillon Si/Zn = 1 est présenté à la figure III.14. Il correspond à un solide amorphe avec un massif pour $2\theta = 35^\circ$.

Les spectres RMN MAS et CP/MAS du silicium des échantillons Si/Zn = 1 et Si/Zn = 2 (figure III.15 et 16 respectivement), présentent un déplacement chimique vers les bas champs par rapport au produit CS₂ pur (voir annexe III.3). Ceci montre que les sites Si ont été modifiés. Il y a un bon rapport signal / bruit qui permet de distinguer 4 pics principaux dans les deux échantillons en MAS et en CP/MAS. Les positions de ces pics sont proches de celles du produit CS₂.

Il a été montré, grâce aux mesures de chaleurs d'immersion, que le zinc réagit à la fois avec les carbonates et les silicates. D'autre part, l'homogénéité de la composition des précipités tend à montrer que si les carbonates et les silicates de zinc précipitent, cela a lieu simultanément et conduit à un mélange de phases. Les résultats de diffraction X (figure III.14) ne montrent la présence d'aucune phase cristalline, qui aurait pu être probable par la formation de carbonate de zinc. Les diagrammes de solubilité du zinc en présence de carbone inorganique montrent que la phase prédominante à pH 10 est l'hydroxyde de zinc (figure III.17). Les résultats concernant l'étude des surnageants dans différentes conditions de précipitation semblent confirmer que le carbonate ne joue pas ou peu de rôle dans l'élimination du zinc par CS₂.

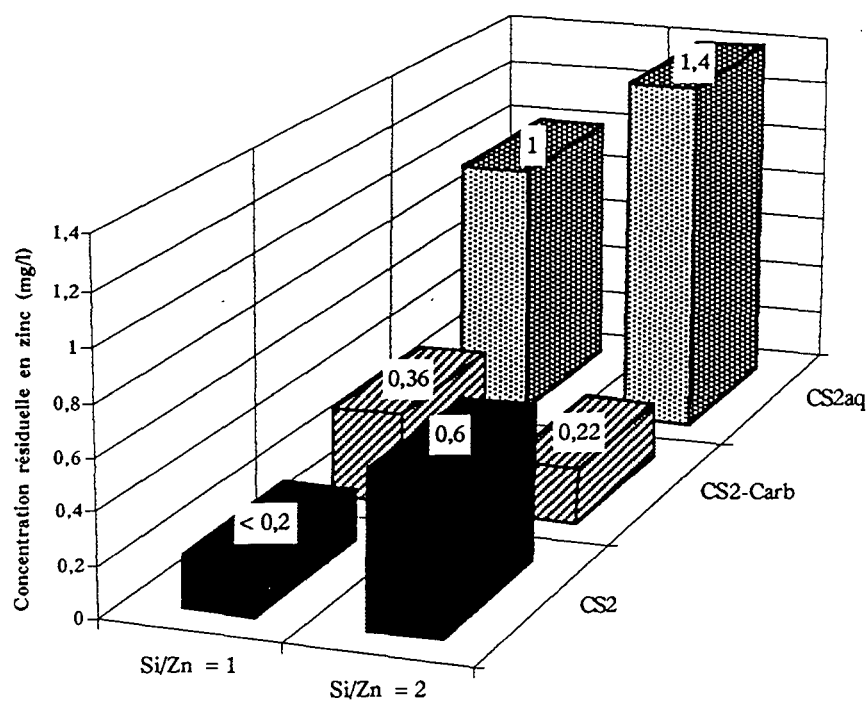


Figure III.13 : concentrations (mg/L) résiduelles en zinc à pH 10 pour Si/Zn = 1 et Si/Zn = 2, selon différents protocoles

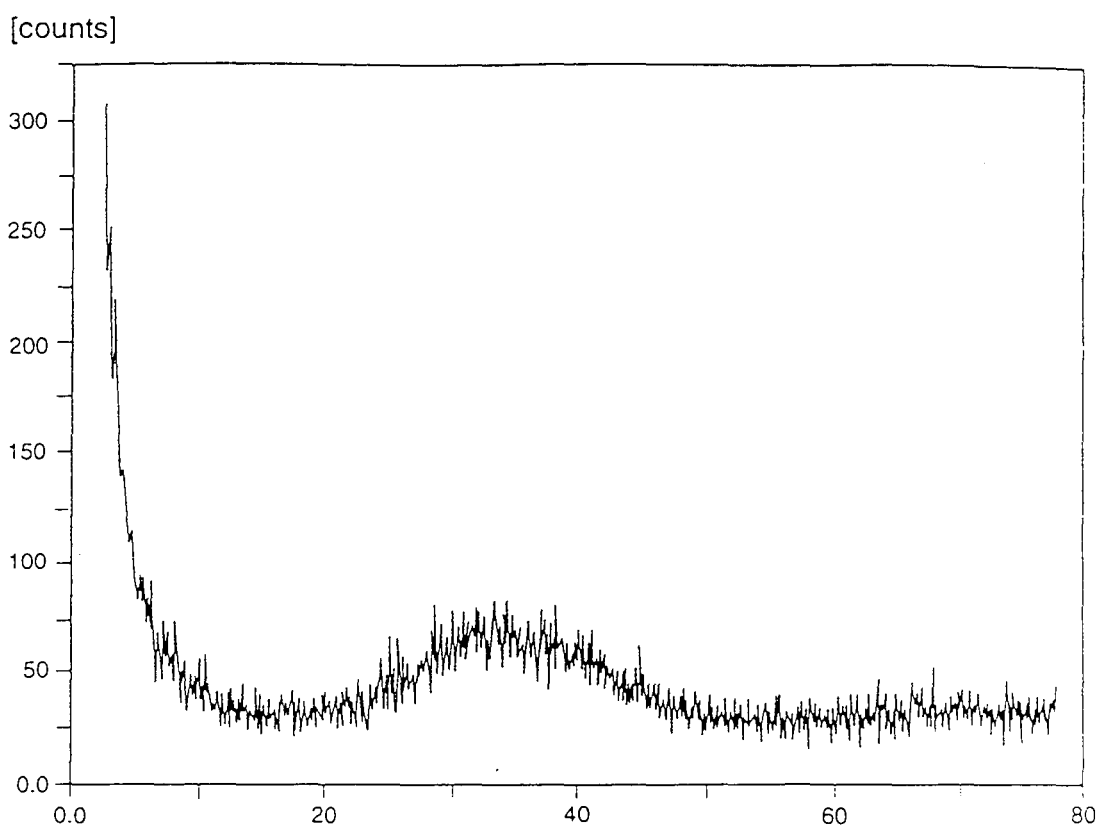
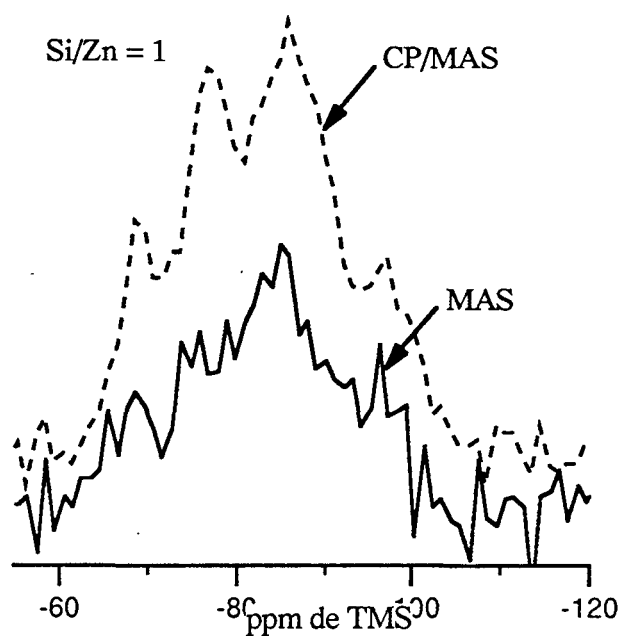
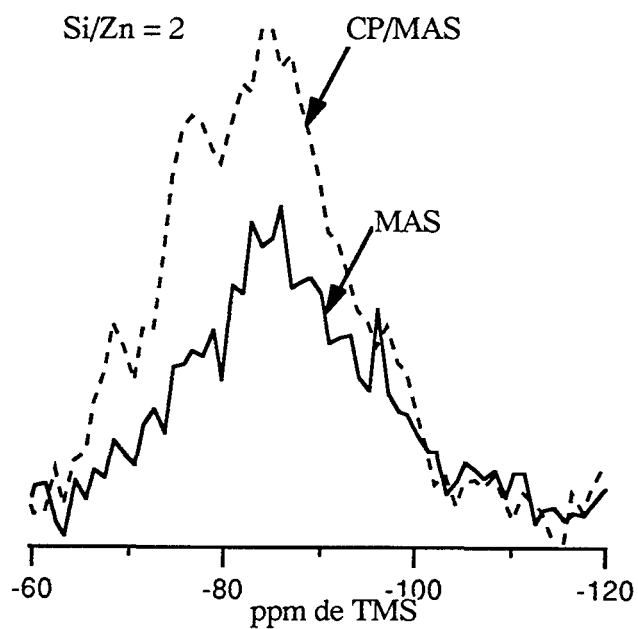


Figure III.14 : diagramme de diffraction de l'échantillon CS2 + Zn à pH = 10 avec Si/Zn = 1



Figures III.15 : spectres RMN MAS (a) et CP/MAS (b) du silicium de l'échantillon $\text{CS}_2 + \text{Zn}$ à pH 10 avec $\text{Si/Zn} = 1$



Figures III.16 : spectres RMN MAS et CP/MAS du silicium de l'échantillon $\text{CS}_2 + \text{Zn}$ à pH 10 avec $\text{Si/Zn} = 2$

La précipitation d'une solution de chlorure de zinc (500 mg/l) par de la soude à pH 10 conduit à l'élimination quasi-totale du cation. Il semble donc que le zinc précipite avec les ions OH^- du milieu mais aussi avec les anions silicatés. WILLEY (1977) a montré que la mise en contact d'une solution de chlorure de zinc et de métasilicate de sodium dilué conduit à la formation d'un silicate de zinc en eau distillée ou salée dont la solubilité est inférieure à celle de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et ZnCO_3 . L'hypothèse de la formation d'un silicate de zinc est appuyée par le fait que les spectres RMN du silicium sans et en présence de zinc sont très différents.

La décomposition de ces spectres par des gaussiennes va nous donner des éléments de réponse (annexe III.4). Le tableau III.14 donne la spéciation des échantillons $\text{Si/Zn} = 1$ et $\text{Si/Zn} = 2$ pour les spectres MAS et CP/MAS.

Si l'on compare ces valeurs aux contributions obtenues à partir du spectre MAS du produit CS2 pur (tableau III.10), on constate que la présence de zinc conduit à la diminution des espèces dont le δ est compris entre -96 et -98 ppm au bénéfice des entités pour lesquelles $-86 < \delta < -88$ ppm ainsi que celles situées à $\delta = -69,2$ ppm. Pour les valeurs obtenues à partir du spectre CP/MAS, les quantités relatives des espèces ayant un déplacement chimique proche de -85 ppm sont similaires avec ou sans la présence de zinc, alors que les contributions des régions Q^0 et Q^1 augmentent aux dépens des espèces de la région Q^3 . Il semble donc que la présence de zinc touche particulièrement les espèces de type Q^3 (3Si, 1OH) sachant que le groupe hydroxyle correspondant est probablement le plus acide des sites qui portent un proton (McCORMICK et al, 1989).

Les principaux silicates de zinc connus sont l'hémimorphite et la willémite (cristallisés). L'hémimorphite ($\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$), étudiée en RMN du silicium par LIPPMAA et al (1980), donne un signal unique à -77,9 ppm correspondant à un dimère mais peu d'études ont concerné les silicates amorphes. Une approche possible pour interpréter les interactions entre les silicates et les cations du point de vue des déplacements chimiques, est de considérer l'électronégativité du plus proche second voisin ou groupe voisin (LIPPMAA et al, 1980 - SHERRIFF et al, 1991 - SMITH et al, 1983). Cette approche est simplifiée car elle ne considère pas tous les autres paramètres qui influencent le déplacement chimique (angle de la liaison Si-O-Si, longueur de la liaison Si-O, etc...). Elle considère que le déplacement chimique du signal du ^{29}Si vers les hauts champs (valeurs plus négatives) est parallèle à la diminution du nombre de coordination du cation second voisin de l'atome de silicium. En effet, une diminution du nombre de coordination du cation correspond à une plus grande force électrostatique de liaison de Pauling, s ($s = z / \nu$ où z est la charge du cation et ν son nombre de coordination) et donc, à l'augmentation du caractère covalent de la liaison entre le cation et l'oxygène.

Tableau III.14 : contribution (%) des différentes espèces obtenues des spectres MAS et CP/MAS des échantillons Si/Zn = 1 et Si/Zn = 2

δ en ppm		-69,2	-76,6 / -80,8	-86 / -88	-96 / -98
MAS	Si/Zn = 1	7,9	14,3	59,9	17,9
	Si/Zn = 2	6	14,5	69,5	10
CP/MAS	Si/Zn = 1	13,7	21,4	52,8	12,1
	Si/Zn = 2	11,4	26,9	52,3	9,4

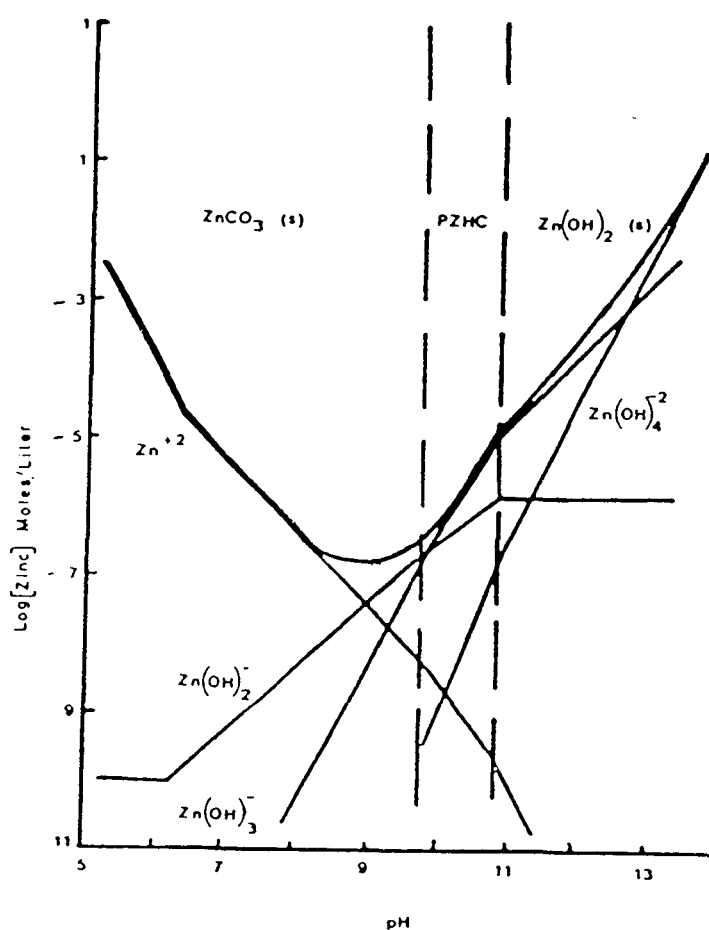


Figure III.17 : diagramme de solubilité du zinc en présence de carbonates ($C_T = 10^{-2} \text{ mol/l}$ correspondant aux nombre de moles de carbonates libérées par CS_2)

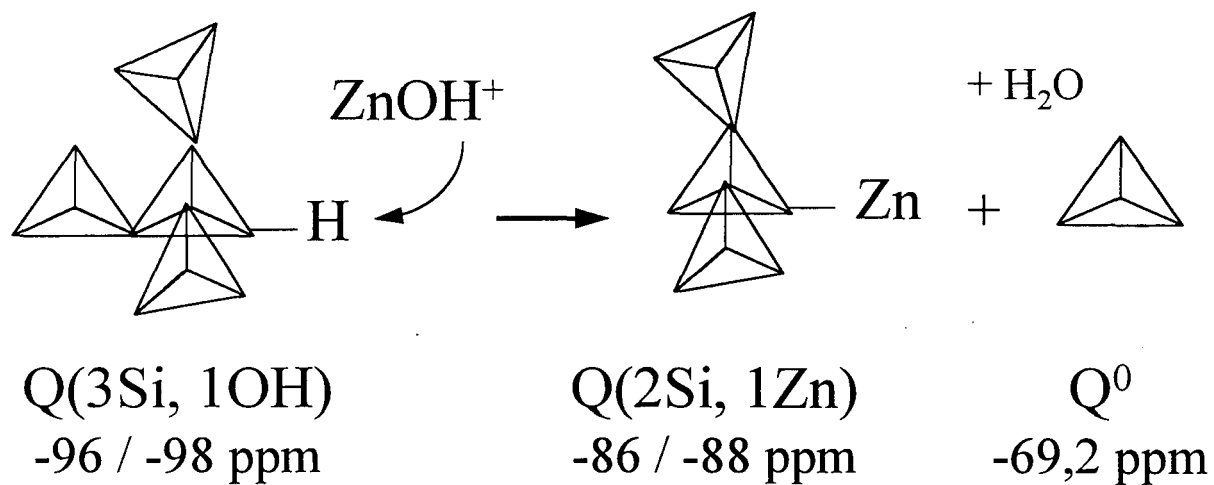


Figure III.17 bis : schéma de la réaction possible entre le zinc et les espèces silicatées solubles du produit CS2

Etant données les variations de contributions des différentes espèces constatées précédemment, il est possible de suggérer entre les espèces silicatées et les ions Zn, les réactions suivantes (figure III.17 bis) :

- les sites Q^3 réagissent avec les ions Zn^{2+} et/ou $ZnOH^+$ présents en solution à des pH basiques
- il y a formation d'une liaison $-Si-O\cdots ZnOH^+$

L'électronégativité du zinc étant plus faible, mais très proche de celle du silicium, la substitution de l'hydrogène de $Q^3(3Si, 1OH)$ par un atome de zinc doit conduire à un déplacement des lignes vers les hauts champs contrairement à ce qui est observé. Ceci peut s'expliquer par un affaiblissement de la liaison Si-O opposée à celle du zinc qui conduirait à la formation de nouveaux sites et de nouvelles espèces. Ainsi, la contribution à -69,2 ppm semble correspondre à la présence d'entités Q^0 . Cette valeur de déplacement chimique se situe à la fois au milieu de la gamme habituellement attribuée aux espèces monomériques SiO_4^{4-} liées par de faibles forces de liaison aux cations tels que Na^+ , et aussi dans la région des bas champs des dimères $Si_2O_7^{6-}$ liés au sodium.

Il faut aussi noter, qu'il n'y a pas de signal au delà de -100 ppm, ce qui indique qu'il n'y a pas formation de silice lors de la précipitation du silicate de zinc.

En conclusion, l'élimination du zinc par le produit CS2 est due à la fois à une précipitation faible de l'hydroxyde de zinc et surtout à la précipitation d'un silicate de zinc. Les carbonates ne semblent pas jouer un rôle prépondérant. Le zinc apparaît donc comme un réorganisateur structural puissant du produit CS2 puisque sa présence entraîne la formation de nouvelles entités.

♦ Interactions avec le plomb

↪ la phase liquide

Les concentrations du plomb dans les différents surnageants CS2 sont présentées sur la figure III.18. Etant donnée la marge d'erreur analytique qui existe sur ces résultats, on considère que les concentrations résiduelles en plomb sont similaires. Ainsi, elles ne dépendent pas de la valeur du rapport Si/Pb, ni de la présence ou non des carbonates.

↪ la phase solide

Les images au MEB et les analyses des phases solides issues de la précipitation de l'effluent Pb avec CS2 ne montrent pas de zonation ou de caractères particuliers.

Le diagramme de diffraction X du précipité CS2 + Pb à pH 10 pour un rapport Si/Pb de 1 (figure III.19) montre une succession de pics caractéristiques d'un carbonate de plomb basique de type $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. De plus, il y a un léger massif au niveau de $\theta = 15^\circ$ correspondant à un système amorphe.

Les spectres RMN MAS et CP/MAS du silicium pour l'échantillon CS2 + Pb à pH 10, pour un rapport Si/Pb = 1 sont présentés à la figure III.20. Par rapport à ceux du produit CS2 pur, les positions des pics sont déplacées vers les bas champs (annexe III.3). Le rapport signal/bruit des deux spectres est assez mauvais. L'enregistrement d'un plus grand nombre de coups aurait peut être permis d'obtenir une meilleure résolution.

Les résultats du diagramme de diffraction X indiquent qu'il précipite à la fois un carbonate de plomb basique et une phase amorphe sans pour autant que ces deux phases soient distinctes sur les images et les analyses au MEB. D'autre part, l'analyse des surnageants montre que l'élimination du plomb est aussi efficace avec que sans carbonate. L'interaction entre les silicates et le plomb est mise en évidence par les changements intervenus dans les spectres RMN CS2 + Pb par rapport aux spectres CS2 pur.

Le tableau III.15 donne les contributions des différentes espèces des spectres MAS et CP/MAS de l'échantillon CS2 + Pb pour un rapport Si/Pb de 1 (annexe III.4).

La contribution correspondant aux espèces Q^3 ($-96 < \delta < -98$ ppm) diminue par rapport au produit pur CS2 (tableau III.10) et ceci essentiellement au bénéfice des espèces Q^2 ($-86 < \delta < -88$ ppm). Contrairement au cas du zinc, il n'y a pas l'apparition d'espèces Q^0 et le pourcentage d'espèces Q^1 reste similaire à celui du produit CS2 pur.

Les études en RMN du silicium ont été réalisées sur des silicates de plomb, cristallisés ou sous forme de verres, (BESSADA et al, 1994 -DUPREE et al, 1987 - LIPPMAN et al, 1982). Elles tentent de corréler le déplacement chimique des raies du silicium avec le pourcentage de PbO présent dans le solide. Les résultats indiquent que l'augmentation de la quantité de PbO dans le solide tend à dépolymériser les silicates. Dans notre cas, étant donnée que l'électronégativité du plomb est plus grande que celle du silicium, le rapprochement du plomb comme second voisin vis à vis du silicium devrait donc conduire, s'il n'y a pas de modifications structurales, au déplacement des raies de Si correspondantes vers les hauts champs. Ce n'est pas le cas puisqu'il y a augmentation de la contribution des espèces à structure ouverte de type Q^2 . Il semble donc que le plomb réagisse avec les sites Q^3 de CS2 ce qui entraîne la formation de structures ouvertes dont le δ est le même que celui des sites Q^2 . BESSADA et al (1994) ont montré que le déplacement chimique d'unités de type tétramères linéaires ou cycliques diminue d'environ 10 ppm par nombre d'atomes de plomb liés aux oxygènes libres (c'est à dire lié à 1 Si uniquement) de l'espèce considérée. Notre exemple va dans le sens de cette constatation.

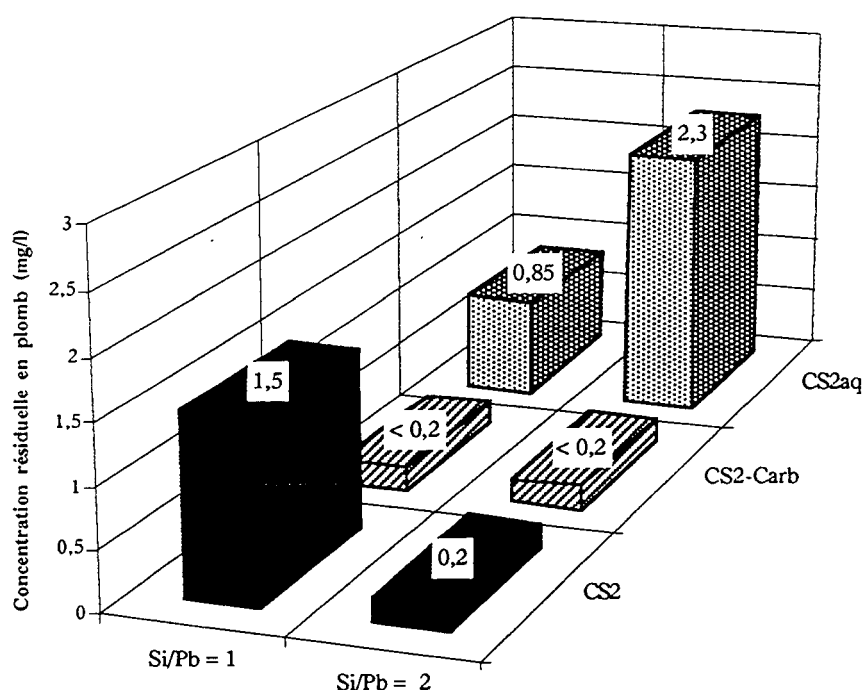


Figure III.18 : concentrations (mg/l) résiduelles en plomb à pH 10, dans les différentes conditions de précipitation et pour deux rapports Si/Pb

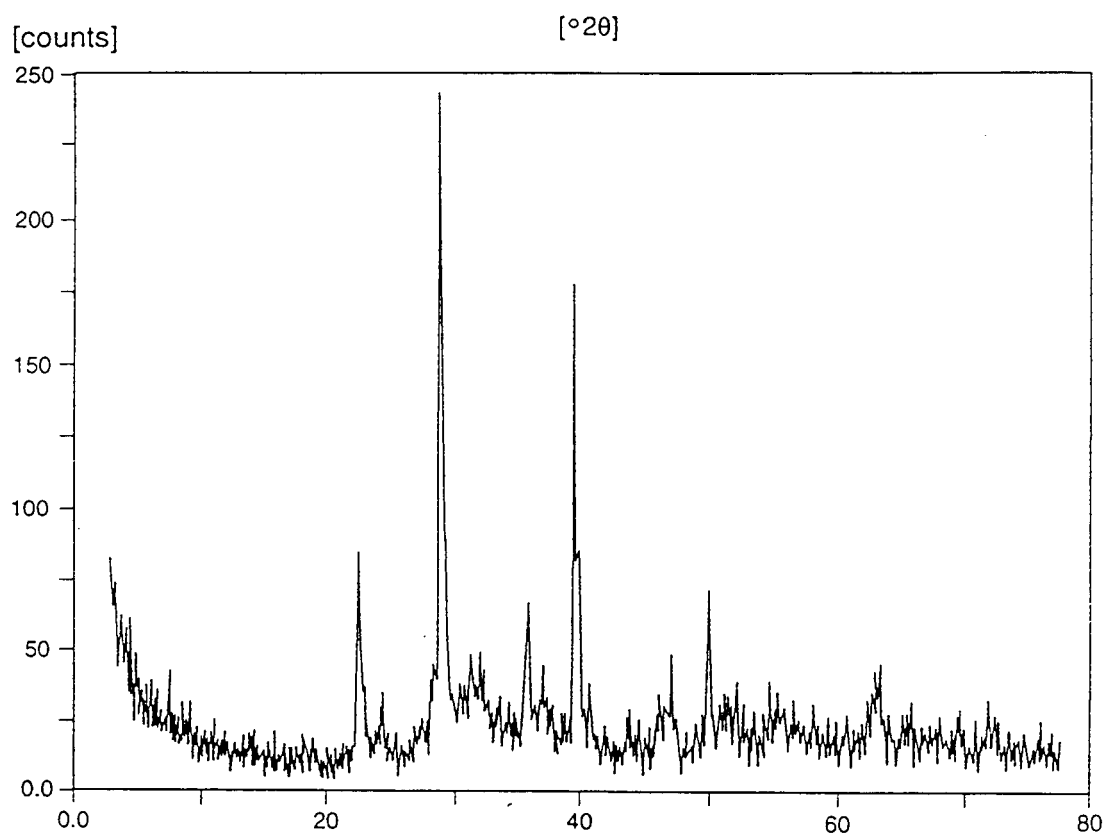


Figure III.19 : diagramme de diffraction X du précipité CS2 + Pb à pH 10, pour un rapport Si/Pb = 1

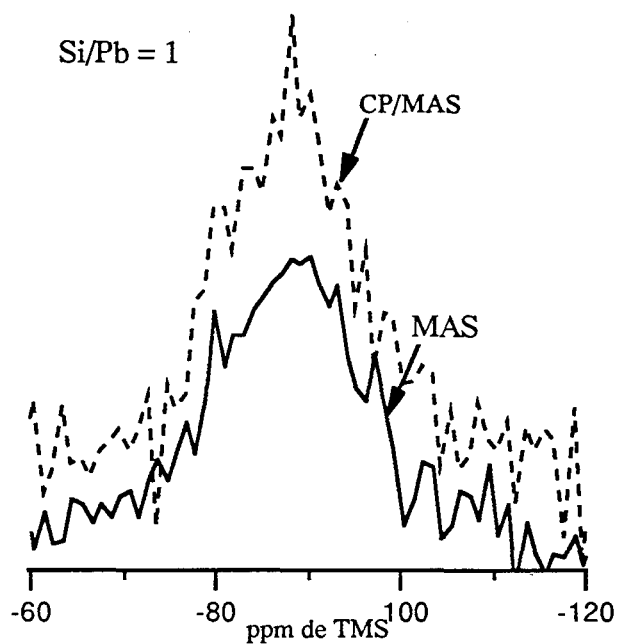


Figure III.20 : spectres RMN MAS et CP/MAS du silicium pour l'échantillon CS2 + Pb à pH 10 et pour Si/Pb = 1

Tableau III.15 : contributions (%) des espèces des spectres MAS et CP/MAS de l'échantillon CS2 + Pb pour Si/Pb = 1

δ en ppm		-69,2	-76,6 / -80,8	-86 / -88	-96 / -98
Si/Pb = 1	MAS	/	10,7	77,6	11,7
	CP/MAS	/	7,3	81,8	10,9

En conclusion, l'élimination du plomb par le produit CS2 est déterminée par la précipitation de carbonate de plomb basique et celle de silicate de plomb amorphe. Ce dernier semble constitué de chaînes longues dont les unités centrales sont liées à des groupements OH et des atomes de plomb. Ceci est le résultat de la réaction entre les cations Pb^{2+} et les espèces les plus réactives Q^3 sans qu'il y ait formation de silice puisqu'il n'y a aucun signal au delà de -98 ppm.

♦ Interactions avec l'aluminium

↳ la phase liquide

Les essais de précipitation de l'aluminium par les différentes formes de CS2 (CS2aq, CS2-Carb et CS2) ont été réalisées à pH 10 pour des rapports Si/Al de 1 et 2. Les concentrations résiduelles en aluminium dans les surnageants sont présentées sur la figure III.21. L'augmentation du rapport Si/Al favorise l'élimination de l'aluminium et l'élimination des carbonates semblent limiter le piégeage du cation.

↳ la phase solide

L'étude des phases solides concerne les échantillons issus de la précipitation de Al par CS2 solide pour un rapport Si/Al égal à 1 et 2 et un pH de 7 et 10 respectivement. L'analyse des surnageants de ces deux échantillons a montré que plus de 95 % de l'aluminium initial est piégé dans la phase solide. Les deux diagrammes de diffraction X correspondant à ces échantillons n'ont pas été effectués. Les images au MEB en électrons secondaires montrent dans les deux cas des grains au contour anguleux sans caractères particuliers (annexe III.2 (g) et (h)). Les analyses X sur les différents grains ne mettent pas en évidence de différence de composition chimique.

La présence simultanée de silicium et d'aluminium a permis de réaliser les spectres RMN de l' ^{27}Al et du ^{29}Si sur les deux échantillons en MAS et en CP/MAS. Les spectres RMN MAS et CP/MAS du silicium sont présentés sur la figure III.22 et III.23 pour les rapports Si/Al = 1 et Si/Al = 2 respectivement. Globalement, dans les deux cas, les spectres sont déplacés vers les hauts champs par rapport aux spectres du produit CS2 mais de façon moindre pour l'échantillon Si/Al = 2 (annexe III.3). La décomposition de ces spectres nous donnera des informations plus quantitatives (annexe III.4).

Les spectres MAS et CP/MAS des deux échantillons en RMN de l'aluminium sont présentés sur la figure III.24 (a et b). Dans le cas de la précipitation à pH 7, on observe deux pics principaux situés à +57,2 ppm et 0 ppm ainsi qu'une contribution autour de +30-40 ppm. Lorsque le rapport Si/Al et le pH augmentent, il ne reste plus qu'un pic principal à +57,2 ppm.

Les premiers essais de précipitation des effluents réels par les différents matériaux synthétiques (chapitre II) ont montré l'importance de la présence des silicates dans le piégeage de l'aluminium à pH basique. Pour les effluents simplifiés, la précipitation à pH 10 montre qu'effectivement, les silicates réagissent avec l'aluminium pour former des composés stables à pH 10. Il faut en effet rappeler que Al^{3+} est un ion amphotère qui, lorsqu'il est précipité avec de la soude, se redissout au delà de pH 7 en formant des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

L'augmentation de la concentration en aluminium dans le cas de la précipitation avec CS2-Carb est probablement due à une variation des silicatées aux pH acides d'élimination des carbonates qui sont alors moins réactifs vis à vis de l'aluminium. Ceci entraîne une précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ principalement, puis une redissolution de l'aluminium lors de l'augmentation du pH après le contact entre CS2-Carb et Al.

Les contributions des espèces du spectre RMN de l'aluminium correspondant à l'échantillon Si/Al = 1, pH 7 sont données dans le tableau III.16. Pour le précipité Si/Al = 2, on considère qu'il n'y a qu'une seule contribution à 0 ppm.

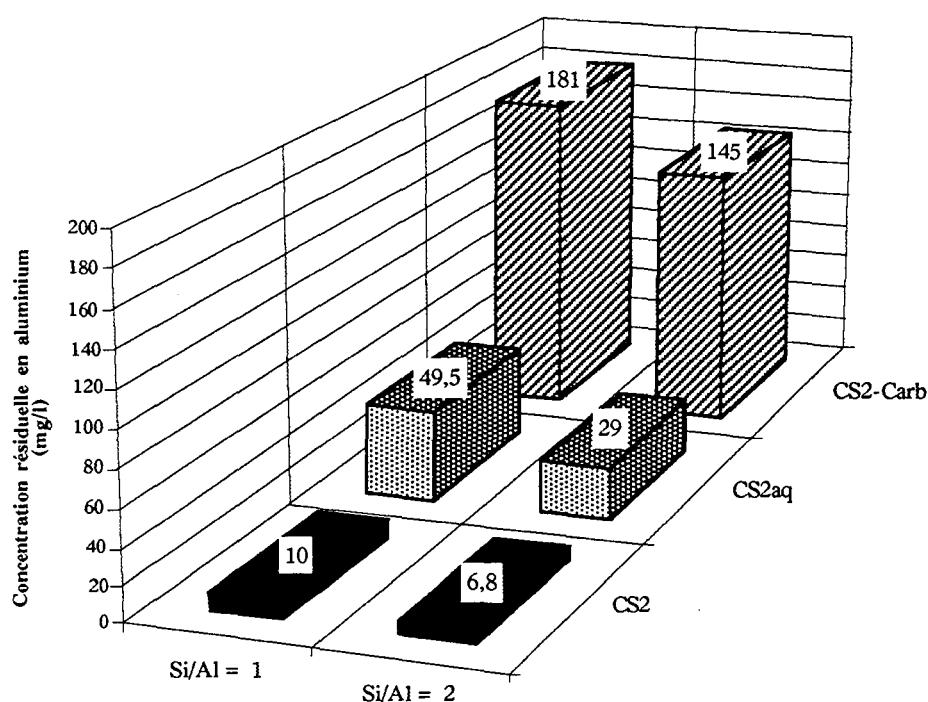


Figure III.21 : concentrations (mg/l) résiduelles en aluminium à pH 10, dans les différentes conditions de précipitation et pour deux rapports Si/Al

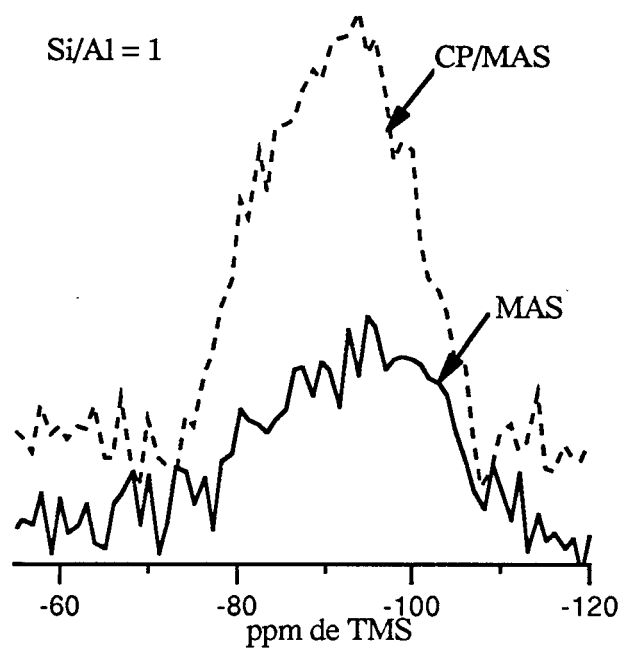


Figure III.22 : spectres RMN MAS et CP/MAS de l'échantillon Si + Al précipité à pH 7, avec Si/Al = 1

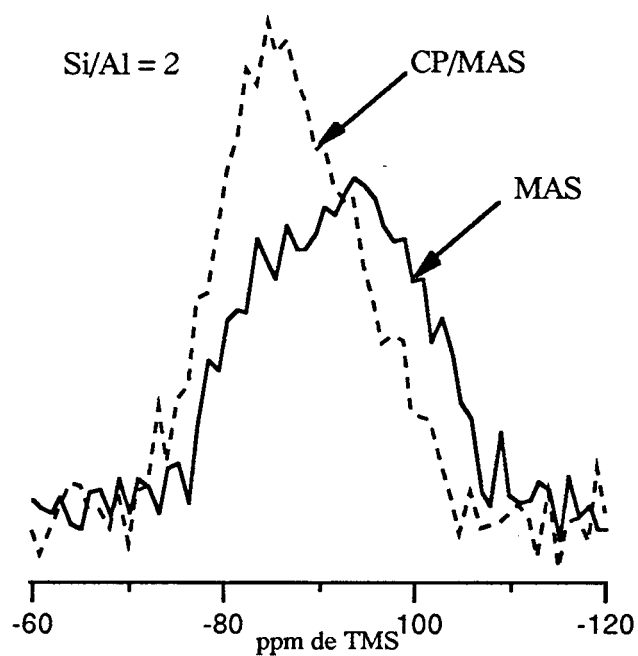


Figure III.23 : spectres RMN MAS et CP/MAS de l'échantillon Si + Al précipité à pH 10, avec Si/Al = 2

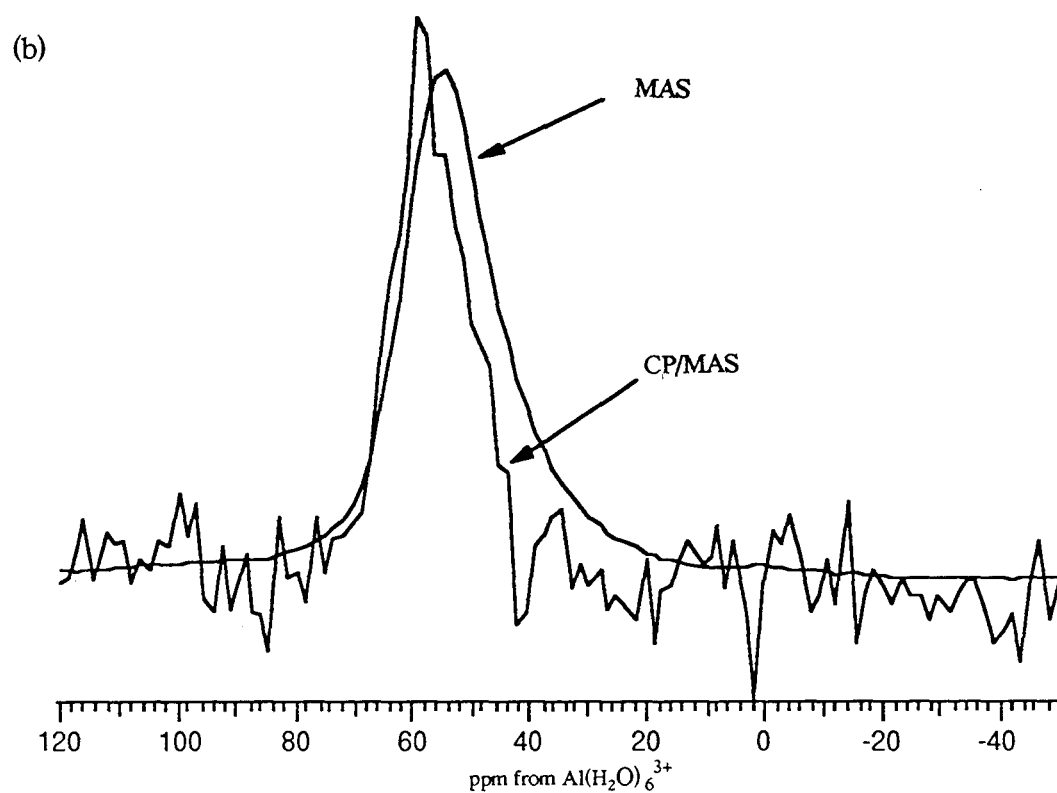
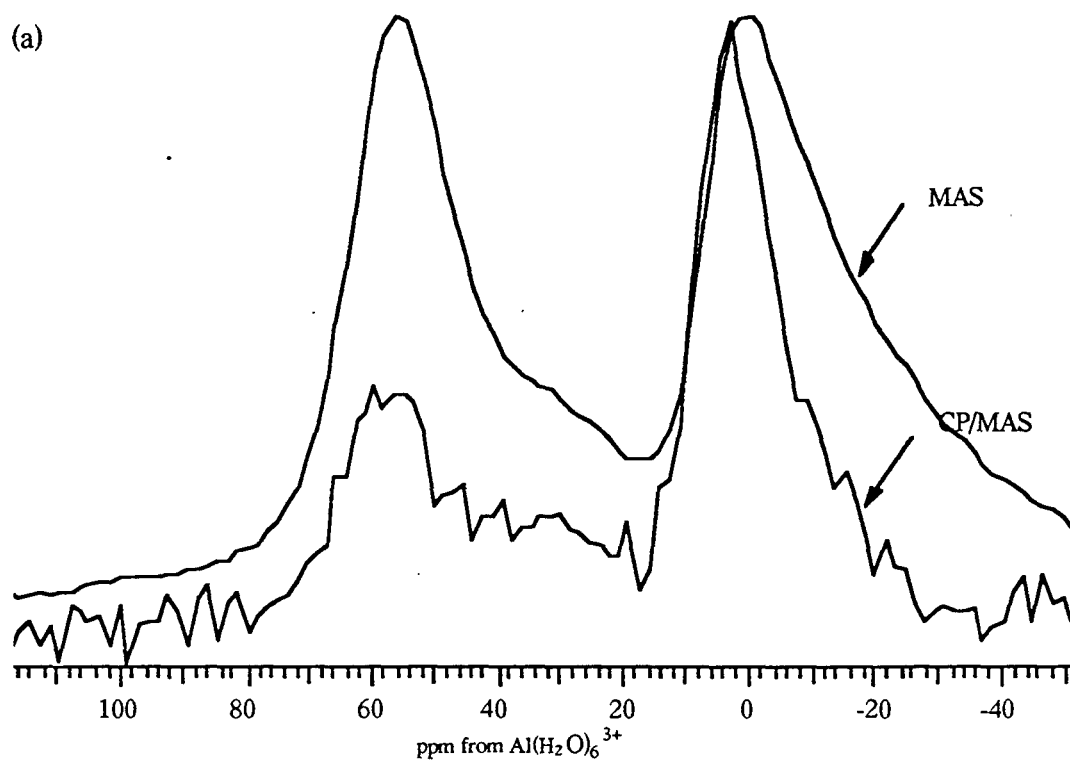


Figure III.24 (a et b) : spectres RMN MAS et CP/MAS de l'aluminium pour les échantillons Si/Al = 1, pH 7 (a) et Si/Al = 2, pH 10 (b)

Tableau III.16 : contributions (%) des différentes espèces du spectre RMN de l'aluminium pour l'échantillon Si/Al = 1, pH 7

δ en ppm	+57,2	+42,6	+0
MAS	46,6	15,1	38,3
CP/MAS	31,2	5,5 *	63,3

* : la simulation sur IGOR donne un pic centré à +31 ppm en CP/MAS mais les contributions relatives sont inchangées

L'attribution des déplacements chimiques à des espèces de l'aluminium a été étudiée par de nombreux auteurs en présence (LIPPMAA et al, 1986 - OLDFIELD et al, 1994 - MÜLLER et al, 1981) ou en absence de silicates (COUTY et al, 1985). Dans notre cas, le signal à 0 ppm est attribué à de la gibbsite résiduelle, c'est à dire de l'aluminium en site octaédrique relié à des OH. Ceci est confirmé par la forte contribution de ce signal dans le spectre CP/MAS. Selon plusieurs auteurs (De JONG et al, 1983 - THOMAS and KLINOWSKI, 1985 - FITZGERALD et al, 1992 - STONE et al, 1993), la contribution à +57,2 ppm peut être attribuée à des atomes d'aluminium en site tétraédrique, entourés de 2, 3 ou 4 silicium. L'aluminium en site tétraédrique AlO_4 , qui n'est lié à aucun silicium, présente une bande caractéristique à -79,8 ppm (MÜLLER et al, 1981). Ce signal est déplacé vers les hauts champs d'environ 5 ppm à chaque silicium qui se lie à l'aluminium. Si ces atomes d'aluminium étaient entourés de 4 atomes de silicium, la contribution à +57,2 ppm en CP/MAS serait proche de zéro. Ce n'est pas le cas, on peut donc conclure que le signal à +57,2 ppm correspond à des atomes d'aluminium en site tétraédrique entourés de 2 ou 3 silicium et d'un ou 2 OH. Enfin, la contribution autour de +30 - 40 ppm a été attribuée pour des modèles comme l'andalousite (LIPPMAA et al, 1986) à un aluminium en site pentaédrique. Des auteurs ont suggéré la présence d'un tel aluminium dans une pyrophyllite après des transformations thermiques (SANCHEZ-SOTO et al, 1993) ou dans une kaolinite après déshydroxylation (WATANABE et al, 1987 - LAMBERT et al, 1989). La présence d'un aluminium pentaédrique dans notre système ne reste qu'une hypothèse.

Pour l'échantillon Si/Al = 2, à pH 10, l'unique signal à +57 ppm correspond à un aluminium en site tétraédrique mais pas celui attendu à de tels pH basiques c'est à dire l'entité AlO_4 dont le δ est de +79,8 ppm. D'autre part, ces aluminium sont liés à des groupements OH car l'intensité du signal en CP/MAS reste importante. Les résultats en RMN du silicium de ces deux mêmes échantillons vont permettre de préciser la nature des systèmes considérés.

La décomposition des spectres RMN CP/MAS des deux échantillons permet de déterminer les contributions des différentes espèces présentes (tableau III.17) (annexe III.4).

Tableau III.17 : contributions (%) des différentes espèces du spectre RMN du silicium CP/MAS des échantillons Si/Al = 1, à pH 7 et Si/Al = 2, à pH 10

δ en ppm	-86	-93	-98
Si/Al = 1	45,1	14,8	40,1
Si/Al = 2	51,4	20,8	27,8

La présence d'aluminium conduit à la formation d'une nouvelle espèce située à -93 ppm, (dans les deux échantillons) et à la disparition de la raie à -76,6 ppm qui correspond aux espèces Q^1 du produit CS2. Pour le solide Si/Al = 1, les contributions à -98 et -86 ppm restent relativement constantes.

Les études en RMN du silicium des aluminosilicates et des interactions entre l'aluminium et le silicium sont nombreuses. En effet, la forte affinité entre ces deux atomes peut provoquer la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium à l'intérieur du réseau silicaté (c'est par ce phénomène que naissent les propriétés d'échange ionique des zéolites, chapitre I). L'étude de nombreux minéraux aluminosilicatés a permis de définir une relation liant le déplacement chimique du ^{29}Si au nombre de substitution par un atome d'aluminium. La figure III.25 présente cette relation sur un schéma.

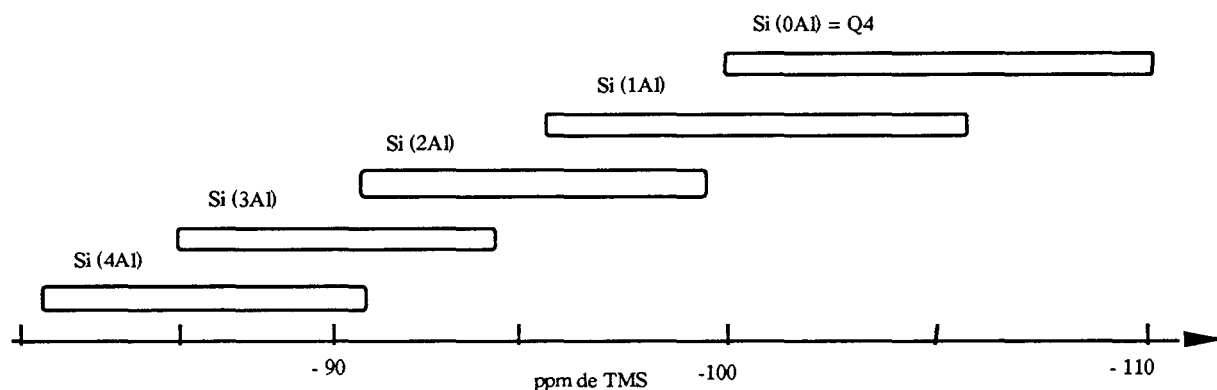


Figure III.25 : gammes de déplacement chimique des différentes espèces aluminosilicatées Q_i (nAl), i étant le nombre d'oxygènes liés (à Si ou Al) et n le nombre de substitution Si par Al (LIPPMAA et al, 1986)

En s'inspirant de cette relation, de nombreuses études RMN sur les aluminosilicates (LIPPMAA et al, 1986 - KIRKPATRICK et al, 1985 - KINSEY et al, 1985 - TURNER et al, 1987 - FITZGERALD et al, 1992) et des résultats en RMN du silicium sur le produit CS₂ pur, on peut supposer que, dans le cas de l'échantillon Si/Al = 1, l'aluminium (initialement en site octaédrique à pH 7) réagit avec les entités initiales Q¹ pour former de nouvelles espèces dont le δ est déplacé vers les hauts champs. La nouvelle espèce formée possède donc un signal à -93 ppm qui est le résultat de la formation de liaisons de type Si-O-Al et, dans un second temps, de la condensation partielle des entités Q¹ initiales, l'ensemble impliquant un déplacement du signal vers les hauts champs mais d'amplitude inférieure à celle correspondant à une simple condensation. L'aluminium est donc en site tétraédrique, entouré de 2 ou 3 atomes de silicium.

Pour l'échantillon Si/Al = 2, à pH 10, la contribution à -98 ppm diminue alors que celle à -86 ppm augmente. A pH 10, l'aluminium en site tétraédrique peut :

- soit réagir avec les espèces Q¹ (-76,6 ppm) initiales de CS₂ pour former des espèces dont le signal est déplacé vers les hauts champs ($\cong$ -15 ppm)
- soit se substituer à un atome de silicium des entités Q³ initiales (-98 ppm) et ainsi déplacer le signal vers les bas champs (comme toute substitution de Si par Al) de 5 ppm, c'est à dire l'équivalent d'une substitution.

Ces deux réactions conduisent bien à (1) la disparition des espèces Q¹ proprement dites, (2) à la formation d'une nouvelle espèce à -93 ppm et (3) à la diminution de la contribution à -96 ppm. Les atomes d'aluminium tétraédriques sont alors entourés de 2 ou 3 silicium.

En conclusion, la mise en contact du produit CS₂ avec de l'aluminium induit de profondes modifications au niveau de la structure du réseau silicaté et aussi au niveau de la symétrie des atomes d'aluminium. Ces modifications sont les suivantes :

- à pH 7, l'aluminium lorsqu'il précipite seul est en symétrie octaédrique. Ici, la présence de silicium semble induire un changement de symétrie en site tétraédrique. Parallèlement, la présence d'aluminium induit une condensation partielle des espèces qui réagissent avec l'aluminium (Q¹). L'aluminium en site tétraédrique s'entoure donc de plusieurs atomes de silicium
- à pH 10, l'aluminium est sous forme AlO₄ et peut donc se substituer facilement aux tétraèdres de silicium dans la structure initiale.

La présence d'une espèce à +30 / +40 ppm est peut-être le lien entre les atomes d'aluminium hexacoordonnés et les aluminium tétracoordonnés. Il faut bien sûr prendre ces hypothèses avec

précautions car les interactions quadrupolaires (annexe III.1) de l'aluminium peuvent perturber les signaux enregistrés.

III.3. Conclusions

Les informations obtenues à l'issue de l'ensemble de ces résultats permettent de déterminer de façon plus précise les mécanismes intervenant dans l'élimination des cations. Ce sont essentiellement des phénomènes de précipitation et coprécipitation :

1. la coprécipitation des métaux avec le fer présent dans les effluents (essentiellement cadmium, plomb et zinc)
2. la précipitation de carbonates, par exemple dans le cas du plomb et du calcium. Pour le calcium on peut distinguer physiquement et chimiquement la présence de calcite, qui est la phase solide dominante. Pour le plomb, il y a précipitation d'un carbonate de plomb basique qui s'observe en diffraction X.
3. la précipitation des hydroxydes de métaux, par exemple le zinc et l'aluminium. Elle est évidente dans le cas de l'aluminium par une signature à 0 ppm en RMN de l'aluminium. Elle est probable dans le cas du zinc puisqu'il est bien éliminé lorsqu'il est mis en contact avec le produit CS2 sans carbonate (et avec des espèces silicatées modifiées).
4. la précipitation de silicates amorphes. Les silicates contenus dans CS2 réagissent avec tous les cations étudiés. La modification des spectres RMN du silicium en présence d'un cation en est la preuve. La présence de cation peut conduire à la condensation des espèces existantes, à la rupture des chaînes qui constituent ce matériau, et à la formation de nouvelles espèces. Le zinc, le plomb et l'aluminium semblent être de profonds agents de modification de la structure initiale ce qui n'est pas vraiment le cas pour le calcium.

La RMN du silicium et de l'aluminium s'est avéré être un outil très intéressant pour étudier l'environnement chimique des atomes Si et Al. L'étude de solides amorphes en RMN reste très délicate et la décomposition des spectres doit être prise avec précaution. Il est donc difficile d'associer précisément un spectre à une structure claire. Cette étude a néanmoins permis de mieux comprendre les mécanismes qui interviennent lors des réactions entre les silicates et les cations solubles, et ceci dans un système comportant à la fois des silicates et des carbonates.

Si maintenant, on considère la totalité de l'effluent avec tous ces métaux et les sels qui les composent, il est difficile de prévoir le comportement précis de chacun des cations. Cependant, on

peut supposer que les réactions ont lieu au fur et à mesure de la dissolution du produit synthétique dans l'effluent créant ainsi, à pH 9 ou 10, un amalgame d'hydroxydes, de carbonates et de silicates métalliques (ces réactions sont influencées par la présence des ions chlorures et/ou sulfates). La calcite précipite indépendamment du reste du solide sous forme de sphérules.

CONCLUSION DE LA PARTIE A

L'analyse bibliographique sur les différentes méthodes d'élimination des métaux dans les effluents industriels a permis d'appréhender d'un point de vue général les problèmes techniques et économiques qui sont pris en compte dans le choix d'une technique de dépollution particulière. Dans le cas des ELFI, de déchets ménagers ou de déchets industriels, les produits synthétiques de type CSB ont montré leur capacité à répondre aux normes de rejet en milieu naturel et ceci dans des conditions de pH et de concentrations qui ont été définies grâce à de nombreux essais, c'est à dire à pH 9 ou 10 (après une préneutralisation avec de la soude à pH 4) suivant les limites de concentration en calcium qui sont fixées, ce qui correspond à des concentrations en produit comprises entre 6 et 12 g/l suivant l'effluent. Les mécanismes de précipitation qui entrent en jeu dans le piégeage des cations en solution ont pu être cernés et les formes solides qui en découlent ont été plus ou moins identifiées. Ceci est d'un intérêt certain car d'une part, les interactions entre les silicates et les métaux sont mal connues (cette étude apporte donc quelques informations) et d'autre part, la destination de ces effluents traités étant la séparation solide / liquide, la structure des phases solides formées est intéressante à connaître. Cette deuxième étape du traitement global des ELFI, la séparation solide/liquide des suspensions contenant les métaux insolubilisés, fait l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

<u>INTRODUCTION DE LA PARTIE B</u>	131
<u>CHAPITRE IV : TRAITEMENT DE LA SUSPENSION : LA SEPARATION SOLIDE/LIQUIDE</u>	
IV.1. Les différentes techniques utilisées.....	132
IV.1.1. La décantation.....	132
IV.1.2. La filtration sur membrane.....	135
IV.1.3. Les autres techniques de séparation solide/liquide.....	140
IV.2. Les conditionnements.....	142
IV.3. Conclusion - Le choix INCIPRO.....	145
<u>CHAPITRE V : COMPARAISON DU MATERIAU CS2B AVEC DES REACTIFS CONNUS : TESTS DE PRECIPITATION - DECANTATION</u>	
V.1. Objectif.....	147
V.2. Matériel et méthodes.....	147
V.3. Le protocole expérimental.....	150
V.4. Résultats.....	152
V.4.1. L'effluent OM.....	152
V.4.2. L'effluent DI-Cl.....	156
V.5. Conclusion.....	158
<u>CHAPITRE VI : LES TESTS DE SEPARATION PAR MEMBRANE</u>	
VI.1. Matériel et méthodes.....	160
VI.1.1. Les matériaux.....	160
VI.1.2. Les effluents.....	161
VI.1.3. La membrane.....	161
VI.1.4. Le pilote.....	162
VI.1.4.1. Description de l'unité de filtration.....	162
VI.1.4.2. Calcul des paramètres décrivant la filtration.....	163
VI.1.4.3. Le rétrolavage.....	164
VI.1.4.4. Le lavage.....	165
VI.1.5. Les protocoles expérimentaux.....	166
VI.1.5.1. Les tests granulométriques.....	166
VI.1.5.2. Les tests de filtration sur membrane.....	167
VI.2. Les résultats.....	168
VI.2.1. Les répartitions granulométriques.....	168
VI.2.2. Les tests de filtration.....	171
VI.2.2.1. L'argile.....	171
VI.2.2.2. Les effluents + matériaux synthétiques.....	175
VI.3. Conclusions générales sur les essais de filtration.....	195
<u>CONCLUSION DE LA PARTIE B</u>	199

INTRODUCTION DE LA PARTIE B

Le traitement physico-chimique présenté dans la partie A a permis de passer d'un effluent chargé en métaux lourds solubles, à une suspension constituée d'un liquide débarrassé des métaux et de particules solides de différentes tailles qui sont des métaux et du calcium précipités grâce aux matériaux synthétiques. Le but final de la chaîne de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération est d'obtenir une eau répondant aux normes de rejet en milieu naturel (ou valorisable) et une boue la plus concentrée possible en matière sèche dont la destination finale est le stockage en décharge. Pour répondre à ces objectifs, une étape de séparation solide/liquide est nécessaire après l'étape d'élimination des métaux par les matériaux : elle doit permettre de produire d'une part, un effluent liquide d'une qualité telle qu'il puisse être valorisable par électro-électrodialyse, et d'autre part une boue concentrée.

L'étape de séparation solide/liquide du traitement actuel des eaux de lavage de fumées d'incinération est assurée par le procédé conventionnel de coagulation - floculation suivi d'une décantation et filtration sur sable. Elle permet d'obtenir un filtrat sans métaux et une boue concentrée grâce à l'ajout de deux types de réactifs qui sont le chlorure ferrique et un polymère organique. Dans le cadre du projet INCIPRO, une alternative plus simple à cette technique a été proposée : il s'agit de la filtration de la suspension sur une membrane céramique. Ce choix doit entraîner, d'une part l'amélioration des résultats obtenus par la méthode actuelle, en terme de concentration des solides et de qualité de l'effluent liquide épuré et, d'autre part, la simplification du procédé actuel.

Les techniques de séparation solide/liquide les plus couramment mises en oeuvre au niveau industriel seront rapidement passées en revue. Des essais en laboratoire et à l'échelle pilote permettront de savoir si la filtration sur membrane est envisageable pour ce type d'effluent concentré, si elle répond effectivement aux objectifs fixés et dans quelles conditions de mise en oeuvre. D'autre part, des tests comparatifs de séparation par décantation sur des effluents traités permettront de «classer» les matériaux synthétiques, en terme de qualité d'eau épurée et de performances à la décantation, par rapport à d'autres agents précipitants connus comme la chaux ou la soude.

CHAPITRE IV :

TRAITEMENT DE LA SUSPENSION : LA SEPARATION SOLIDE/LIQUIDE

Le choix d'une technique de séparation solide/liquide est conditionné par plusieurs paramètres dont le plus important est l'objectif à atteindre en terme de qualité d'eau et de boue. La concentration et la séparation de suspensions fortement chargées en particules solides peuvent être assurées par plusieurs techniques basées sur des principes simples qui impliquent des forces de nature différente comme la pesanteur, la force centrifuge, les forces de pression ou les forces électrostatiques attractives ou répulsives. Ces méthodes peuvent ensuite être optimisées soit par l'amélioration des appareils, soit par le conditionnement des suspensions avant la séparation.

IV.1. Les différentes techniques utilisées

IV.1.1. La décantation

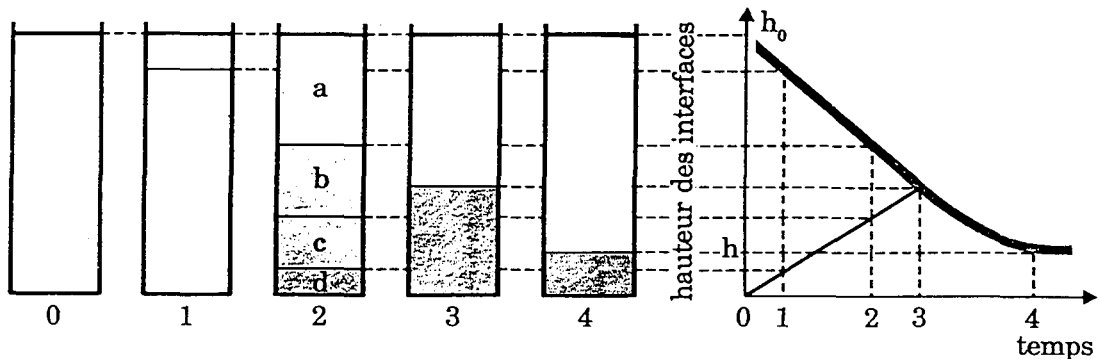
Ce procédé se caractérise par l'utilisation de la pesanteur comme force principale. La différence de masse volumique entre la phase solide et la phase liquide permet leur séparation soit par flottement des particules si elles sont plus légères que le liquide, soit par sédimentation (le cas le plus courant) si les particules sont plus lourdes. Les différents types de matières décantables vont décanter de manière différente. Ainsi, les particules grenues décantent indépendamment les unes des autres avec chacune une vitesse de chute constante. Les particules plus ou moins

floculées (voir chapitre IV.2) ont des tailles et des vitesses de décantation variables. La concentration, la taille et la vitesse de chute des particules floculées définissent deux types de décantation :

- la décantation diffuse : la concentration en particule est faible ($< 0,5 \text{ g/l}$) et la vitesse de chute augmente au fur et à mesure que les dimensions du floc s'accroissent par suite des rencontres avec d'autres particules.
- la décantation en piston : pour une concentration plus élevée ($> 0,5 \text{ g/l}$), l'abondance des floccs crée une décantation d'ensemble freinée caractérisée par une interface nette entre la phase boueuse et le surnageant.

La décantation en piston nous intéresse plus particulièrement du fait des fortes concentrations initiales des suspensions considérées ($> 500 \text{ mg/l}$). Lorsqu'on réalise une décantation en piston dans une éprouvette, on observe généralement l'apparition de quatre zones (figure IV.1) (Memento technique de l'eau, 1989).

A partir d'un certain temps, les zones b et c disparaissent : c'est le point critique. L'évolution de la hauteur de l'interface a-b, puis a-d en fonction du temps constitue la courbe de Kynch (figure IV.2). L'hypothèse fondamentale de Kynch est que la vitesse de chute d'une particule ne dépend que de la concentration locale en particules.



a : la zone de clarification où le liquide est clair

b : zone de suspension homogène de même aspect que la solution de départ avec une interface a-b nette

c : zone de transition (pas toujours observable)

d : zone d'épaississement des boues dont le niveau augmente rapidement avant de diminuer lentement

Figure IV.1 : schéma de la décantation en piston (Memento technique de l'eau, 1989)

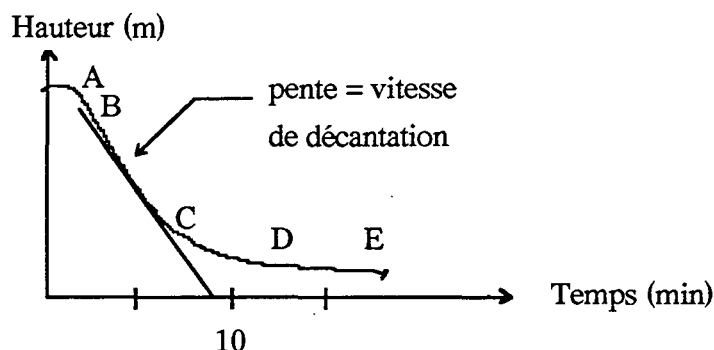


Figure IV.2 : courbe de Kynch et vitesse de décantation (Memento technique de l'eau, 1989)

La section A-B représente la phase de coalescence des flocons et la surface de séparation est plus ou moins nette.

De B à C, la partie rectiligne traduit la vitesse de décantation. Elle est fonction, pour un tube de dimensions données, de la concentration initiale en matières en suspension (MES) et des caractéristiques de floculation de la suspension. Lorsque la concentration initiale augmente, la vitesse de décantation diminue.

La section C - D correspond à une diminution de la vitesse de chute de la couche supérieure du dépôt.

A partir de D, les flocons se touchent en exerçant une compression sur les couches inférieures. Lorsque les particules atteignent leur tassement maximal, la courbe devient parallèle à l'axe des temps.

Les paramètres influençant la décantation sont (1) la concentration initiale en solide, (2) la taille des particules solides, et (3) la structure de ces particules. Pour une boue donnée, des essais à l'échelle laboratoire permettent d'estimer la vitesse de décantation (méthode de Kynch). Ces paramètres, entre autres, servent à dimensionner le décanteur et peuvent être améliorés par l'ajout de différents adjuvants (voir chapitre IV.2).

D'une manière générale, la boue, plus ou moins concentrée est extraite au fond de la cuve où l'ensemble de la boue a été placée. Le liquide (ou surverse) est récupérée par trop plein. Un décanteur statique contient donc une cuve alimentée par la suspension, et deux dispositifs servant à récupérer les phases solides et liquides séparées. Il existe aussi des décanteurs mécaniques qui contiennent en général une herse tournante qui, par son effet de cisaillement facilite le dégagement des vésicules d'eau emprisonnées au sein du lit de boue.

Différents types de décanteurs sont utilisés au niveau industriel. Ils diffèrent par leur forme, rectangulaire ou circulaire, par le cloisonnement ou non de la cuve et par la présence d'un floculateur. Les améliorations techniques se sont développées et se développent encore pour

augmenter la concentration en solide en sortie de décanteur et diminuer le temps de passage dans l'appareil, mais le principe de base reste toujours le même.

La décantation est la méthode de séparation la plus fréquemment utilisée à l'échelle industrielle. Les performances et les résultats obtenus dépendent de la nature des boues. Quelques exemples de surface de décanteurs et de teneurs en solide de suspensions épaissies sont présentées sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : surface de décantation et teneurs en solides de quelques suspensions épaissies (d'après ENTAT, 1996)

Type de suspension	Alimentation % de solide (siccité)	Extraction % de solide	Surface requise m ² /t
* Boues de carbonate de chaux de caustification	8 à 10	32 à 40	34 à 43
* Suspension de carbonate de calcium	4 à 5	30 à 50	110 à 180
* Suspension d'argile	1,5 à 3	20 à 40	24 à 500

Le dimensionnement des décanteurs, qui s'effectue grâce à des tests simples en laboratoire, est aujourd'hui bien maîtrisé. Le coût et la maintenance d'un décanteur sont relativement faibles et il peut dans certains cas servir d'unité de stockage. Par contre, son installation demande beaucoup de place et le surnageant qui est récupéré après la décantation n'est pas forcément limpide suivant le type de boue et nécessite donc une clarification avant le rejet en milieu naturel.

IV.1.2. La filtration sur membrane (MULDER, 1991 - CAETANO et al, 1995)

La technique de filtration membranaire a été développée considérablement à partir des années 70 grâce à l'accroissement du nombre et de qualité des membranes mises sur le marché et grâce à l'augmentation du potentiel d'applications industrielles qui se sont développées.

La membrane a donc la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide et donc de permettre la séparation de certains des éléments composant ce fluide. La nature et la porosité de la membrane sont des critères importants de description de cette dernière et ils vont conditionner ces domaines d'applications.

* Principe de la filtration sur membrane

Sous l'action d'une pression hydraulique, une partie de la suspension (solvant + solutés + particules) traverse le milieu filtrant tandis que le reste des particules est retenu en surface par criblage. Du fait de sa faible épaisseur et de la petite taille de ses pores, la couche filtrante est appelée membrane. Dans le cas de l'épaississement de suspensions, nous nous intéresserons particulièrement à la microfiltration, qui caractérise la séparation solide/liquide dans le domaine 0,01 à 10 μm .

La microfiltration peut être utilisée selon deux types de fonctionnement :

- la microfiltration frontale (voir figure IV.3) : l'eau est forcée de passer au travers de la membrane et les particules s'accumulent sous forme d'un gâteau de filtration dont l'épaisseur croît et la porosité décroît. Ceci conduit à une réduction du débit spécifique (dit de colmatage) de la membrane.
- la microfiltration tangentielle (voir figure IV.3) : la suspension à filtrer circule tangentiellement à la membrane avec une certaine vitesse et sous une pression plus faible que celle utilisée en filtration frontale. Cette technique limite l'accumulation du gâteau en entraînant de manière continue les matières rejetées à l'extérieur du système.

L'intérêt d'utiliser la microfiltration tangentielle est de limiter la formation du gâteau à la surface de la membrane qui, dans le cas de la filtration frontale, doit être éliminé par le nettoyage de la membrane après arrêt de la filtration. Cette technique impose cependant une consommation énergétique importante pour maintenir la vitesse de balayage constante à la surface de la membrane. D'autre part, la filtration frontale nécessite l'application de fortes pressions et l'utilisation d'une grande surface de membrane à cause des faibles débits de production.

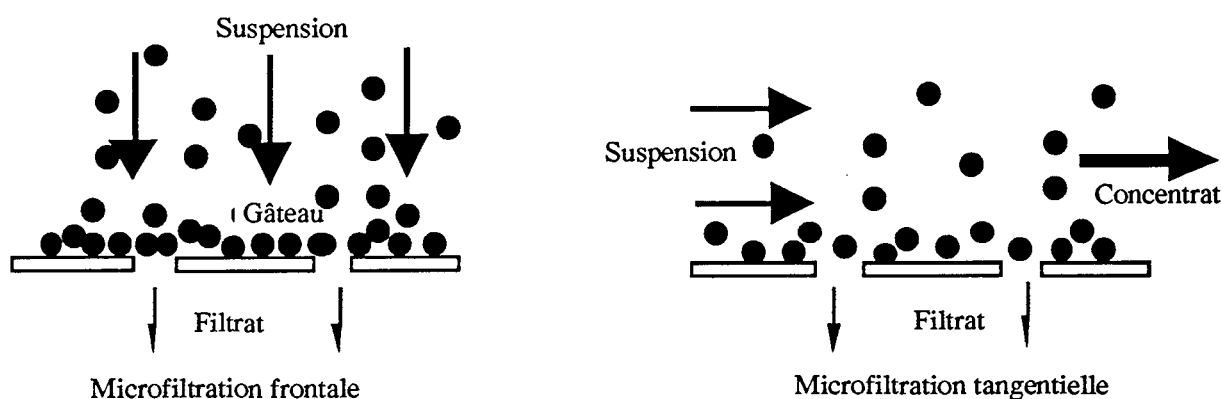


Figure IV.3 : la filtration frontale et la filtration tangentielle

* La microfiltration tangentielle (MFT)

La vitesse de circulation de la suspension, qui balaye la membrane pendant la filtration tangentielle, induit une contrainte de cisaillement à la surface de celle-ci, qui permet de limiter la formation d'un dépôt.

Dans la théorie, les particules de la suspension sont soumises à deux actions : l'aspiration due au flux de filtrat les attire vers la membrane tandis que le cisaillement les entraîne dans le flux tangentiel. Ainsi, il se forme à la surface de la membrane, un dépôt qui croît jusqu'à une épaisseur limite, résultat espéré de l'équilibre entre les deux forces en présence. Il en résulte que, soit le débit de perméat diminue rapidement pendant la phase de formation du gâteau et se stabilise ensuite à une valeur limite, soit, pour un débit appliqué constant, les pressions qui caractérisent le système augmentent. D'autre part, ce phénomène est associé à un non respect du bilan de matière qui peut être établi sur un module de filtration à une entrée (alimentation [Ci]) et deux sorties (filtrat ou perméat [Cp] et concentrat ou rétentat [Cr]) (voir figure IV.4) :

$$[Ci] \neq [Cr] + [Cp]$$

Ces deux constatations sont représentatives du colmatage de la membrane, qui se traduit donc par la création d'une résistance hydraulique à l'écoulement. Le colmatage dépend de nombreux paramètres liés à la nature de la membrane (composition, charge, surface,...), à la suspension à filtrer et au mode opératoire et peut être limité par différentes techniques.

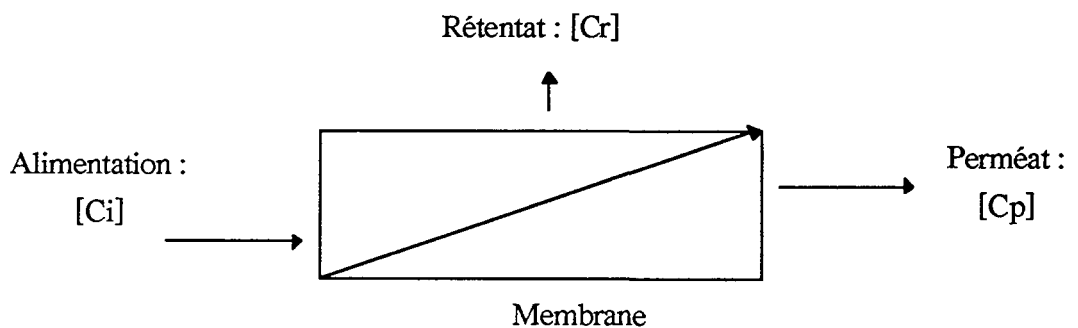


Figure IV.4 : module de filtration

* Les causes du colmatage en MFT

1. La polarisation de concentration : elle correspond à une augmentation de la concentration en colloïdes à l'approche de la membrane. Elle est réversible lorsque la filtration est stoppée.

2. La formation d'un gâteau par l'accumulation des particules, qui est l'étape finale du colmatage progressif de la membrane selon HERMIAT (1982).
3. Les particules inférieures à la taille des pores peuvent parfois être bloquées dans ces derniers et provoquer ainsi le colmatage interne de la membrane.
4. L'adsorption de solutés minéraux ou organiques à la surface et à l'intérieur de la membrane.

* Les paramètres influençant le colmatage

Ils sont liés à la fois à la nature de la suspension à filtrer et à la nature de la membrane et donc aux interactions qui en découlent.

- le diamètre des pores doit être suffisamment faible pour retenir les particules indésirables mais assez grand pour éviter le blocage systématique de tous les pores.
- placée dans l'eau, la membrane acquiert une charge de surface qui résultent de (i) l'ionisation de la membrane, (ii) de l'adsorption inégale d'ions de la solution en surface de la membrane et (iii) de la dissolution inégale d'ions de la membrane dans la solution. L'adsorption de particules sur la membrane peut créer des résistances hydrauliques fortes.
- la concentration en matières sèches de la solution est liée au débit du filtrat par une relation décroissante (KLEIN and HOELZ, 1982). D'après HENRY (1972), l'augmentation de la concentration de la suspension se traduit par une augmentation de la concentration dans la couche de polarisation : les interactions physico-chimiques sont alors plus fortes et plus nombreuses et la résistance hydraulique augmente.
- l'augmentation de la viscosité de la suspension tend à diminuer le débit de filtration qui lui est inversement proportionnel (RICHAUD-PATILLON, 1990).
- la température intervient sur le flux du filtrat par l'intermédiaire de la température. Lorsque la première augmente, la viscosité diminue, et donc, le flux augmente (HENRY, 1972).

* Le rôle des paramètres opératoires

Les paramètres opératoires de filtration jouent un rôle important dans la maîtrise du colmatage des membranes.

L'augmentation de la vitesse de filtration tangentielle permet, dans de nombreux cas, de réduire la hauteur et la résistance des dépôts ou des couches de polarisation par cisaillement (PORTER, 1977 - HARRISON and al, 1981). Cependant, au delà de certaines valeurs seuils (dépendant de la nature des suspensions), l'influence de la vitesse tangentielle peut devenir plus complexe et conduire à la formation d'un dépôt à forte résistance spécifique (FISHER, 1986).

La pression transmembranaire, qui représente la différence de pression entre le concentrat et le perméat de part et d'autre de la membrane, a un effet bénéfique en début de filtration sur le flux du perméat, mais cet effet s'estompe au cours du temps. BAKER et al (1985) montrent qu'au delà d'une valeur seuil, la pression transmembranaire tend à augmenter la résistance spécifique du dépôt par un réarrangement des particules du dépôt en un empilement plus compact ou par une compression du gâteau.

* Les remèdes et la prévention pour limiter le colmatage

La prévention peut être effectuée :

- au niveau de la membrane par un prétraitement (modification de charge, ou de l'hydrophobicité)
- au niveau de la suspension par coagulation - floculation par exemple (voir chapitre IV.2). LAHOUSINE-TURCAUD et al (1992) ont montré que les lois de filtration sur membrane microporeuse d'une solution argileuse contenant des matières organiques dépendent de la quantité de sel d'aluminium utilisée pour la coagulation - floculation, de la répartition granulométrique et de la valeur du potentiel électrocinétique des particules floculées.

D'autres méthodes permettent de limiter le colmatage pendant la filtration en augmentant les forces de cisaillement :

- le débit tangentiel pulsé : la fréquence et la durée des pulsations (ou la fréquence et l'amplitude) sont optimisées pour chaque système. Plusieurs techniques sont utilisées comme l'arrêt de la filtration grâce à une vanne pneumatique (MILISIC, 1986) ou l'action d'un piston permettant le va et vient du concentrat par une onde sinusoïdale (JAFFRIN, 1990).
- le lavage à contre courant du module avec un volume de filtrat, à une pression supérieure à la pression transmembranaire

Pour éviter le colmatage irréversible de la membrane et lorsque les autres méthodes ne peuvent plus assurer des conditions de filtration suffisantes, un traitement chimique peut alors être proposé. Il s'agit du lavage chimique de la membrane avec un réactif du type base ou acide fort, détergent, oxydant ou complexant, compatible avec le matériau constitutif de la membrane.

Il existe différents types de modules (à plaques, spiraux, tubulaires ou à fibres creuses) de microfiltration qui mettent en oeuvre des membranes de différente nature (organique ou minérale). Le choix d'une catégorie de membranes et de la valeur de son seuil de coupure dépendent des caractéristiques texturales et chimiques de la suspension.

L'utilisation des membrane de filtration comme procédé de concentration et de séparation d'une suspension, dans le but de récupérer la phase solide, a été particulièrement utilisée dans le domaine de l'épuration des eaux usées. GROVES et al (1985) utilise la microfiltration sur membrane pour épaissir des boues contenant 25 % d'hydroxyde d'aluminium, 25 % de matières organiques et 50 % de sable de rivière. Les applications des membranes d'ultra- ou de microfiltration sont nombreuses dans le domaine industriel et alimentaire et dans le domaine de l'eau potable et sont un moyen de produire une eau ne possédant pas de microorganismes ou algues ni de particules solides.

IV.1.3. Les autres techniques de séparation solide/liquide

* La centrifugation

C'est un procédé qui utilise l'action de la force centrifuge pour provoquer la séparation des particules de la phase liquide.

La centrifugation possède deux domaines bien distincts (figure IV.5) :

- la décantation centrifuge: la séparation des phases est due à la différence de densité des constituants. Elle obéit à des lois analogues à celles de la décantation gravitaire, où le champs de pesanteur est remplacé par un champ de force beaucoup plus intense
- la filtration centrifuge (ou essorage) : la séparation des constituants s'effectue par le passage de la phase liquide à travers un média filtrant. Cette technique peut produire une phase liquide de bonne qualité, ne nécessitant pas de clarification en traitement final.

La filtration centrifuge est plutôt utilisée comme méthode de déshydratation (voir chapitre VII).

Les avantages de la centrifugation sont son faible encombrement, la rapidité de fonctionnement et l'efficacité de la séparation pour le cas des suspensions adaptées. Cependant, le coût énergétique de cette technique est encore limitant et la présence de colloïdes peut limiter son utilisation si l'on souhaite obtenir une phase liquide exempte de particules.

* La flottation

Le principe de la flottation est de rendre hydrophobes les particules ou de se servir du caractère hydrophobe naturel du solide, de manière à ce que ce dernier ait une plus grande affinité pour l'air que pour l'eau.

La cellule de flottation est munie de systèmes qui permettent de disperser ou d'engendrer les bulles d'air dans la suspension qui se fixent sur les particules dont la surface est hydrophobe. Sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble bulle + particule flotte jusqu'à

la surface du réacteur. L'écume enrichie en phase solide à séparer peut alors être enlevée de la cellule.

Tout comme pour la décantation, l'amélioration principale de cette technique réside dans l'augmentation de la vitesse de montée des particules associées aux bulles d'air. C'est cette vitesse qui conditionne une grande partie du dimensionnement des cellule de flottation.

Les applications industrielles de ce procédé sont nombreuses et notamment dans le secteur minier. La flottation est aussi utilisée pour épaissir les boues biologiques, où la concentration finale en matière sèche peut atteindre 50 g/l à partir de boue concentrées de 5 à 10 g/l. Le faible encombrement, l'exploitation facile et le démarrage rapide de cette méthode en sont les principaux avantages. Cependant, le cas idéal où les particules à éliminer sont de même nature, se présente rarement, et cette diversité conduit à l'augmentation du nombre de réactifs permettant de rendre hydrophobe l'ensemble des particules (BARBERY, 1996).

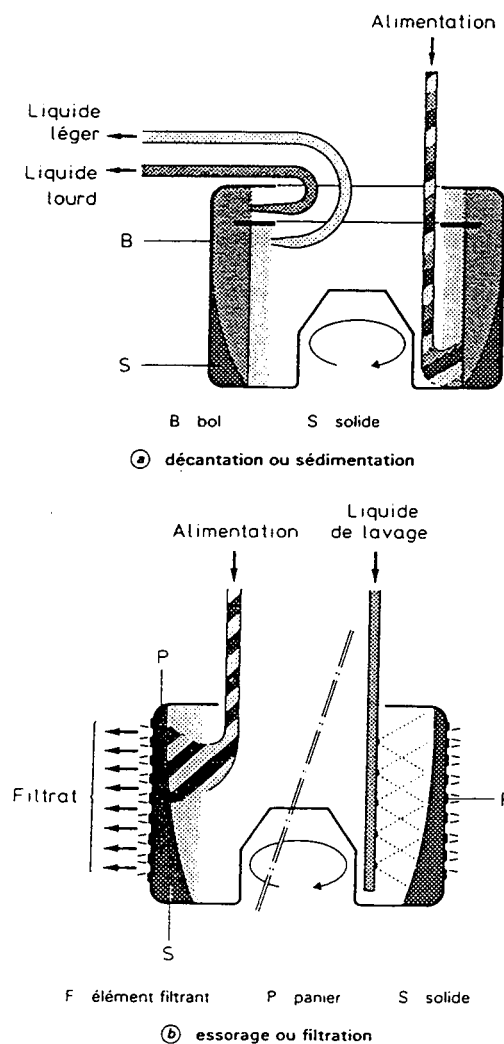


Figure IV.5 : principe des deux types de centrifugation (ROBATEL et BOREL, 1996)

IV.2. Les conditionnements

Le conditionnement des solutions avant leur séparation apparaît comme une étape indispensable pour la mise en oeuvre industrielle de la plupart des procédés cités ci-dessus. Ce prétraitement vise à influencer les facteurs dont dépend la séparation. Ces facteurs peuvent être résumés de la façon suivante :

- la nature des particules solides comme leur forme, leur taille, leur rigidité, leur type de surface...
- les propriétés du liquide et particulièrement sa viscosité
- les interactions entre le liquide et chacune des particules solides
- la concentration en matières en suspension

* La coagulation - floculation

On sait que la stabilité d'une solution colloïdale dépend du bilan des forces d'attraction (forces de Van der Waals) et de répulsion (forces électrostatiques) dont le niveau énergétique est donné par (figure IV.6) :

$$E = E_A + E_B \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} E_A \text{ est l'énergie de Van der Waals} \\ E_B \text{ l'énergie électrostatique} \end{array}$$

La coagulation permet la déstabilisation de la suspension par le franchissement de la barrière énergétique E_s . Ce phénomène de coagulation comprend donc :

- la déstabilisation des particules par la réduction de la répulsion électrostatique par compaction de la double couche soit grâce à l'adsorption physique d'ions de charge opposée, soit grâce à une adsorption chimique spécifique d'espèces chargées (HAHN, 1985).
- l'adhésion consécutive des particules rendues électriquement neutres

La floculation est le phénomène aboutissant à la formation de larges et volumineux flocons (ou flocs) par l'intermédiaire de «ponts». Ces ponts sont assurés par l'ajout de réactifs et l'ensemble forme donc un floc dont la charge globale est généralement très faible et dont la taille est supérieure au colloïde.

Il faut noter que les définitions de la coagulation et de la floculation dépendent des auteurs car ces deux mécanismes sont généralement liés.

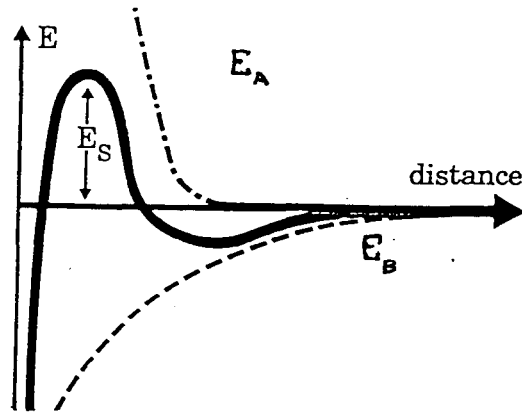


Figure IV.6 : stabilité d'une suspension colloïdale

Les réactifs utilisés pendant ce prétraitement sont les coagulants et les flocculants. Les principaux sont les suivants :

- * les coagulants : ce sont des cations trivalents ou des molécules organiques de synthèse.
 - les coagulants minéraux sont à base de sels d'aluminium ou de fer. L'influence du pH sur leur efficacité est primordiale car c'est l'hydrolyse de ces cations qui provoque la coagulation. On peut citer par exemple : le chlorure d'aluminium, le PCBA (polychlorure basique d'aluminium), le chlorure ferrique. Ces produits sont souvent accompagnés d'une base comme la chaux ou le carbonate de sodium qui permet la réaction d'hydrolyse lorsque le pH de la suspension n'est pas adapté. Ces produits sont généralement sous forme solide et nécessitent donc un poste de préparation avant leur injection sous forme liquide.
 - les coagulants organiques de synthèse sont des molécules à caractère cationique. Ils sont sous forme liquide et peuvent donc être utilisés tels quels. L'utilisation de ces coagulants conduit à la formation d'un volume réduit de boue mais celle-ci possède un caractère plus collant. On peut citer la famille de l'épichlorhydrine diméthylamine.
- * les flocculants : ce sont les polymères minéraux et naturels qui ont été les premiers utilisés, puis les polymères organique synthétiques ont suivi.
 - les flocculants naturels sont minéraux comme la silice activée (une solution de silicate de sodium partiellement neutralisée), le silico-aluminate, ou organiques comme les polysaccharides. D'autres adjuvants minéraux permettent de charger la suspension en solide et participent à la croissance du floc et à sa densification. C'est par exemple le cas de certaines argiles (bentonite, kaolinite), du carbonate de calcium précipité, du sable fin. Les flocculants organiques naturels sont extraits de substances

animales ou végétales. Ce sont essentiellement des polysaccharides tels que les alginates ou l'amidon.

- les flocculants organiques de synthèse sont des macromolécules à longues chaînes obtenues par association de monomères synthétiques dont certains possèdent des charges électriques ou des groupements ionisables. Leur poids moléculaire est très fort ($> 10^6$) par rapport aux polymères naturels. Ils sont classés suivant leur ionité : neutre cationique ou anionique

Le choix des réactifs de coagulation et de floculation dépend de la nature et de la charge de la phase solide, de leur coût et de la technique séparative qui suivra ce prétraitement. Par exemple, la décantation est améliorée par l'ajout d'un coagulant et d'un flocculant qui permettent l'augmentation de la vitesse de chute des particules et qui peuvent réduire le volume final de boue. Les rendements de centrifugation sont améliorés par l'ajout d'un polymère organique de synthèse.

La coagulation - floculation peut être aussi utilisée comme prétraitement avant une filtration sur membrane ou en traitement combiné (la floculation a lieu dans la boucle de filtration) car elle permet d'améliorer très nettement les débits de filtration, la qualité du perméat (TRAM, 1985) et les conséquences attendues sur les mécanismes de colmatage sont de trois types :

- la diminution du colmatage interne des pores puisqu'il y a moins de fines particules et de colloïdes
- l'obtention d'un gâteau de filtration à plus faible résistance hydraulique par augmentation de la taille des particules qui le composent
- la réduction des interactions entre la membrane et les colloïdes ou entre les colloïdes seuls.

Il est cependant à noter que dans certains cas, l'emploi de polymère est incompatible avec l'usage de membranes pour des raisons d'adsorptions spécifiques polymère/membrane.

Les doses de coagulants et de flocculants à mettre en œuvre pour une boue donnée sont déterminées par des essais laboratoire et particulièrement le Jar-test. Ce test est utilisé pour déterminer :

1. le meilleur type de coagulant pour la suspension étudiée et la concentration optimale pour l'obtention de floccs bien formés et stables
2. le type et la dose de flocculant à ajouter au système pour une décantation optimale, pour une suspension et une dose de coagulant données

Ce test est effectué à des vitesses et des temps d'agitation précis car le temps de contact et la turbulence qui se produit au sein de la solution sont des facteurs importants pour optimiser le prétraitement. La dose de coagulant à mettre en oeuvre peut aussi être déterminée par la mesure de la charge de surface des particules (mesure du potentiel Zêta). En effet, ce potentiel électrocinétique caractérise la charge de surface des particules en suspension dans le liquide. La dose optimale de coagulant est donc celle pour laquelle ce potentiel s'annule, les forces de répulsion étant alors minimales.

La coagulation - floculation est couramment utilisée à l'échelle industrielle. Elle est parfois la seule alternative pour permettre une bonne séparation solide/liquide. Il est clair que l'ajout de coagulant minéraux du type chlorure ferrique conduit à l'augmentation de la charge massique de la boue et dans certains cas, à l'augmentation de son volume final. Sa mise en oeuvre nécessite une bonne maîtrise de certains paramètres tels que le pH ou la vitesse d'agitation et d'une façon générale, un prétraitement de type coagulation - floculation conduit à augmenter l'encombrement total des installations de l'étape de séparation solide/liquide.

D'autres prétraitements peuvent également être appliqués pour diminuer la viscosité de la phase liquide (par exemple, les traitements thermiques) ou ajuster la tension de surface des particules solides (par exemple, par ajout d'un agent réactif comme la paraffine) (PURCHAS, 1971). Les ultrasons peuvent être utilisés périodiquement ou en continu pendant la filtration sur membrane pour réduire les liaisons entre les particules ou entre les particules et la membrane et ainsi limiter le colmatage.

D'une façon générale, ces prétraitements sont beaucoup moins utilisés que la coagulation - floculation car ils sont moins bien connus et ils demandent des installations et des coûts importants pour leur mise en oeuvre à l'échelle industrielle.

IV.3. Conclusion - Le choix INCIPRO

Les méthodes de séparation solide/liquide mises en oeuvre pour concentrer et récupérer la boue produite sont toutes basées sur des principes physico-chimiques différents. Le tableau VI.2 reprend les principes des techniques citées précédemment en précisant les avantages et les contraintes de chacune.

Le choix d'une technique de séparation est basé sur de nombreux critères et en particulier la nature de la suspension traitée, c'est à dire ses caractéristiques physico-chimiques. Un autre critère important est l'objectif à atteindre en terme de concentration finale en MES dans la boue

et dans le liquide. La qualité du liquide peut conduire à prévoir une seconde étape de clarification pour obtenir une eau dépourvue de particules.

Tableau IV.2 : principales techniques de concentration et séparation solide/liquide : principes et caractéristiques

Technique / Principe	Avantages	Contraintes
* Décantation		
- statique	simple, maintenance facile, peut servir de stockage, coût nombreuses expériences industrielles	encombrement, ajout de réactifs important, qualité du surnageant variable
- centrifuge	rapidité, compacité, absence de réactif dans certains cas	coût énergétique, prétraitement
* Filtration		
- centrifuge	compacité, rapidité	coût énergétique, contrôle de la siccité de la boue finale
- membranaire	compacité, automatisation, qualité du perméat	lavage de la membrane, coût, renouvellement des membranes, incompatibilité de certaines membranes avec certains effluents
* Flottation	maintenance facile, adaptée à des particules légères	nombreux réactifs, sélectif, encombrement

Ainsi, dans le cadre du projet INCIPRO, il a été proposé d'utiliser la filtration sur membrane pour plusieurs raisons. La première est le caractère innovant de la filtration membranaire dans le but de concentrer des suspensions contenant essentiellement des métaux précipités. La seconde raison est la simplification du traitement (une seule étape de filtration pour la concentration - séparation solide/liquide) par l'utilisation d'une technique peu encombrante qui ne nécessite pas de prétraitement systématique. Enfin, la dernière raison est la production d'un perméat de très bonne qualité exempt de particules qui est une condition nécessaire pour la valorisation de la phase liquide par électro-électrodialyse (voir chapitre I).

Les autres techniques de séparation citées précédemment ne présentaient pas toutes les caractéristiques pour être utilisées comme alternative à la décantation car, soit elle ne permet pas la simplification du procédé (la flottation par exemple), soit la qualité de la phase liquide est insuffisante.

CHAPITRE V :

COMPARAISON DU MATERIAU CS2B AVEC DES REACTIFS CONNUS : TESTS DE PRECIPITATION - DECANTATION

V.1. Objectif

L'objectif de ces essais est de comparer le matériau CS2B avec des réactifs connus (la chaux, la soude ou le carbonate de sodium) et classiquement utilisés dans le traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération, selon les deux critères suivants :

1. les performances d'élimination des métaux
2. la décantabilité des boues issues de l'étape précédente

Il ne s'agit pas d'optimiser ces différentes étapes mais, pour chacune d'elles, de comparer les qualités des eaux traitées, ainsi que les qualités et les quantités de boues produites par chaque réactif. Pour simplifier l'étape actuelle de séparation solide/liquide, les tests de décantation ont été réalisés, soit sans ajout d'adjuvant, soit avec un traitement au polymère organique. Les effluents ont été précipités dans des conditions simples, c'est à dire à un pH fixé, le même pour chaque réactif. Les séries de tests effectués sur les différents effluents et matériaux synthétiques (chapitres II et III) ont montré que la valeur du pH est un des paramètres principaux qui contrôle la solubilité des cations. Ainsi, la valeur du pH final a été fixée à 9 pour précipiter la majorité des cations métalliques en solution. L'élimination du calcium, à pH 10, n'a pas été considérée dans ce chapitre. Sur ces bases, les performances d'élimination des métaux pourront être évaluées et les caractéristiques des boues produites par la précipitation avec chaque réactif pourront être comparées.

V.2. Matériel et méthodes

Les réactifs utilisés pour ces tests comparatifs sont connus pour leur capacité à piéger les métaux lourds (voir chapitre I) :

- le matériau CS2B, qui contient des silicates (21,8 %) et des carbonates (40,7 %) de sodium et de l'argile (20,8 %).
- une solution de soude concentrée à 52 % en poids (Prolabo Normapur)
- une solution de lait de chaux dosée à 100 g/l en Ca(OH)_2 : c'est la concentration classiquement utilisée dans le traitement actuel des ELFI
- une solution de carbonate de sodium dosée à 100 g/l (pour minimiser les volumes ajoutés)

Les agents précipitants sont donc soit les ions hydroxydes (pour la chaux, la soude et CS2B), soit les ions carbonates et hydroxycarbonates (pour la solution de Na_2CO_3 et CS2B), soit les ions silicates (pour le produit CS2B).

Les effluents OM et DI-Cl définis dans le chapitre II, sont préparés par dissolution de sels métalliques, de NaCl et de Na_2SO_4 dans de l'eau ultrapure. Une solution de soude molaire est utilisée pour préneutraliser les effluents à pH 4. Dans cette partie, l'effluent DI- SO_4 n'a pas été testé car la présence des ions sulfates (à la place des ions chlorures) ne doit vraisemblablement pas influencer les résultats d'épaississement par décantation.

Les polymères organiques de synthèse utilisés pour le conditionnement des boues avant la décantation sont de type C (cationique) ou A (anionique) dont le poids moléculaire est fonction du nombre qui leur est associé. Ces polymères sont des produits fabriqués par la société Degremont-Erpac. Leur choix est basé sur les expériences acquises au CIRSEE dans ce domaine. Le tableau V.1 donne les caractéristiques principales des polymères utilisés sous forme liquide. Les solutions, dosées à 0,5 g/l, sont préparées assez longtemps avant leur utilisation pour que les polymères originellement sous forme de poudre se dissolvent entièrement.

Le choix d'un polymère organique et de la concentration à mettre en oeuvre pour le conditionnement des boues ont été réalisés en deux étapes :

→ 1^{ère} étape : le choix du polymère pour chaque type de réactifs et d'effluents

Des volumes de 100 ml des différentes solutions (effluent + réactif) sont placés sous agitation magnétique dans des béchers. Tout en maintenant l'agitation, les différents polymères disponibles sont ajoutés dans les béchers, à une dose de 1 kg/t de MES ; l'agitation est alors augmentée pour permettre un bon mélange, puis diminuée jusqu'à une faible vitesse pour permettre la floculation

Tableau V.1 : caractéristiques principales des polymères utilisés pour le conditionnement des boues avant la décantation

	A24	A34	A74	C208	C285
Formulation	copolymère d'acrylamide	copolymère d'acrylamide	copolymère d'acrylamide	copolymère d'acrylamide	copolymère d'acrylamide
Densité apparente	0,8	0,8	0,8	0,85	0,85
Ionicité	très faiblement anionique	faiblement anionique	fortement anionique	moyennement cationique	fortement cationique
Poids moléculaire	$1,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$

→ 2^{ème} étape : détermination de la concentration du polymère choisi précédemment

100 ml des différentes solutions (effluent + réactif) sont placés sous agitation magnétique dans des béchers dans lesquels des doses croissantes (de 1 à 3 kg/t de MES) du polymère choisi dans la première étape sont ajoutées, sous forte agitation. L'agitation est ensuite ralentie pour permettre la floculation. La concentration pour laquelle la floculation est la meilleure, déterminée visuellement, est retenue.

Remarque : ces essais sont basés sur le Jar-test (voir chapitre IV.2) mais ne sont pas effectués dans des conditions d'optimisation. Cependant, chaque choix de polymère et chaque concentration a été faite selon le même protocole expérimental pour tous les agents précipitants, ce qui permettra de faire une étude comparative.

Les mesures de pH sont effectuées grâce à une électrode pH de type INGOLD relié à un boîtier CONSORT 300. L'électrode est étalonnée avant chaque essai.

Les analyses des surnageants sont réalisées sur un appareil ICP Jobin-Yvon 400 Plus (voir chapitre II), sur des échantillons préalablement filtrés à 0,45 μm , puis acidifiés avec de l'acide nitrique concentré, à raison de 0,5 % en volume.

* La mesure de la vitesse de décantation

La boue est placée dans une éprouvette en verre de 250 ml, agitée 3 fois par retournement puis posée sur une surface plane. On note, à des temps donnés, la hauteur de l'interface solide/liquide. La courbe obtenue ($h = f(t)$) a une forme sigmoïdale (voir chapitre IV.1) dont la pente de la partie

rectiligne est la vitesse de décantation, exprimée en m/h. Lorsqu'il y a un conditionnement, le polymère est ajouté dans l'éprouvette juste avant l'agitation par retournement.

*** La mesure de la concentration des matières en suspension**

Pour chaque boue, un échantillon de 120 ml est filtré sur un papier filtre Whatman (Prolabo) préalablement pesé après un séchage d'une heure à 102 ± 3 °C. L'ensemble est placé à l'étuve à une température de 102 ± 3 °C. Lorsque le poids du produit sec ne varie plus, le filtre et le précipité sont pesés après avoir été portés à température ambiante dans un dessiccateur. La concentration des matières en suspension (MES) est donnée par la relation :

$$[\text{MES}] \text{ (g/l)} = \{ \text{masse (filtre + boue secs) (g)} - \text{masse (filtre sec) (g)} \} / \text{Volume filtré (l)}$$

V.3. Le protocole expérimental

Ce protocole est réalisé pour chaque couple effluent / réactif.

1. L'élimination des métaux

Chaque réactif est ajouté à l'effluent OM ou DI-Cl, préneutralisé avec de la soude à pH 4, jusqu'à l'obtention d'un pH final de 9. L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 15 minutes pendant lesquelles le pH est maintenu à 9. L'expérience a montré que 15 minutes suffisent à la stabilisation du pH. Une partie de ces solutions est filtrée à $0,45 \mu\text{m}$ et les concentrations résiduelles en métaux sont mesurées dans les surnageants. La concentration en MES est mesurée dans la suspension non filtrée et le volume restant est utilisé dans l'essai de décantation.

2. La décantation

La vitesse de décantation de chacune de ces suspensions est mesurée selon la méthode décrite précédemment, avec et sans conditionnement au polymère organique. Ces deux séries de tests de décantation sont réalisées à partir de la même suspension. Puis, au bout de 24 heures de décantation, la concentration en aluminium dans le surnageant est mesurée et le volume final de boue dans l'éprouvette est noté. On a constaté qu'au bout de 24 heures, la hauteur de l'interface ne varie pratiquement plus ce qui indique que le tassement maximal est atteint (voir chapitre IV.1).

La boue concentrée est ensuite récupérée par élimination du surnageant et la concentration en MES y est mesurée.

La figure V.1 présente le déroulement des essais pour un couple effluent / réactif.

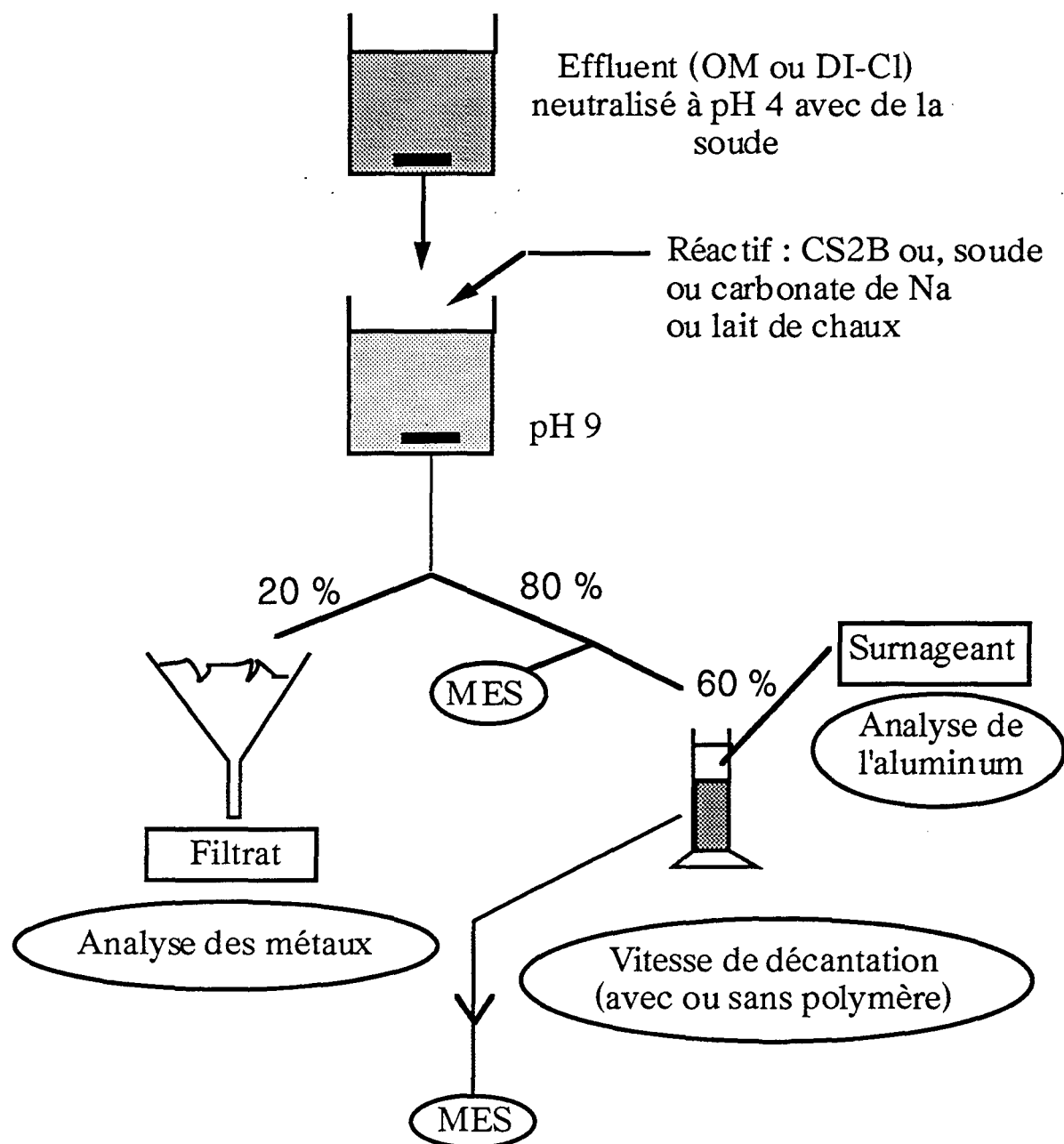


Figure V.1 : déroulement des essais de comparaison (élimination des métaux et décantation) entre CS2B et les autres réactifs

V.4. Résultats

V.4.1. L'effluent OM

* L'élimination des métaux : la qualité de l'effluent traité

Les concentrations résiduelles en métaux dans l'effluent de type OM, après une précipitation à pH 9 avec chacun des quatre réactifs, sont présentées sur la figure V.2. Sur cette figure sont aussi indiquées les concentrations en réactif nécessaires pour atteindre un pH de 9.

L'efficacité des quatre matériaux est la même pour l'élimination du fer, du cuivre, du nickel, du zinc et du plomb : les seuils de détection sont atteints (voir chapitre II). Le mercure n'est éliminé par aucun des réactifs. L'aluminium présente des concentrations résiduelles variables selon le type de réactif :

- le matériau CS2B permet d'atteindre les limites de détection
- le carbonate de sodium l'élimine à 97,4 %
- la soude élimine 93 % de la concentration totale en aluminium
- la chaux est le réactif le moins performant car il reste encore 20 % de l'aluminium présent initialement

La concentration en calcium n'a pas été mesurée car son pourcentage d'élimination n'apparaît pas comme un critère important dans la mesure où il s'agit de contrôler si les normes de rejet des métaux en milieu naturel sont atteintes.

Les quantités de réactifs nécessaires pour atteindre un pH de 9 sont liées à la concentration de l'agent précipitant qui est effectivement libérée en solution. Pour éliminer la totalité du cadmium dans le cas de la chaux, il aurait donc fallu augmenter la dose de réactif, c'est à dire le pH, ce qui nous éloigne des conditions fixées initialement.

En terme de qualité de surnageant, le produit CS2B est donc le plus performant dans les conditions opératoires fixées. La présence des silicates favorise le piégeage de l'aluminium à pH basique (voir les chapitres II et III). D'autre part, la concentration résiduelle en cadmium dans le cas de la précipitation avec CS2B est la seule qui respecte les normes de rejet en milieu naturel. Le piégeage du mercure peut être réalisé, dans le cas de CS2B, par greffage d'un sulfure organique sur l'argile et ne nécessite donc pas une étape supplémentaire de précipitation, comme c'est le cas dans le procédé actuel (voir chapitre III).

* La décantation : la qualité de la boue concentrée

♦ Test de décantation sans ajout de polymère

Plusieurs paramètres ont été mesurés afin d'obtenir des données de comparaison entre les différents réactifs au niveau de la qualité des boues produites après la précipitation. Le tableau V.2 présente l'ensemble de ces paramètres.

Les termes MES initiales et MES finales sont les concentrations en MES dans les solutions avant et après décantation respectivement. La limite entre la phase solide et la phase liquide lors des mesures de vitesses de décantation n'est pas tranchée et il reste quelques gros floccs dans les surnageants.

Les vitesses de décantation sont assez faibles sauf pour la précipitation avec les carbonates pour laquelle le volume final de boue est faible (6 %), et qui correspond à un facteur de concentration (MES finales / MES initiales) de 4,8 environ. Ces résultats sont en accord avec de nombreux auteurs qui montrent que les floccs de métaux formés à partir d'une précipitation avec des carbonates sont plus facilement décantables que ceux issus d'une précipitation avec des ions hydroxydes (WALLACE and SINGER, 1981 - PATTERSON, 1982 - MACCHI et al, 1993).

La présence de carbonates dans le produit CS2B ne semble pas favoriser la décantation. PATTERSON et al (1977) ont montré que la présence de carbonates avec des hydroxydes métalliques n'améliorent pas la décantation de ces derniers. Ceci est probablement le cas pour le produit CS2B qui précipite les métaux sous forme d'hydroxydes, de carbonates et de silicates (voir chapitre III). La présence d'argile apporte une charge massique non négligeable qui se retrouve dans la concentration initiale en MES, mais ne semble pas favoriser la décantation. Ce type d'argile est, en effet, utilisé parfois comme prétraitement pour des suspensions difficilement décantables (voir chapitre IV).

La chaux présente des caractéristiques de décantation meilleures que la soude : la vitesse de décantation est presque 3 fois supérieure. Ceci indique que la nature du réactif est importante même si les phases précipitées sont dans les deux cas des hydroxydes.

Les pH des surnageants varient peu au bout de 24 heures par rapport au pH de précipitation. La basicité du surnageant entraîne une légère redissolution de l'hydroxyde d'aluminium (SIGG et al, 1994) ce qui augmente la concentration en aluminium dans le surnageant. Ce n'est pas le cas pour le produit CS2B pour lequel l'aluminium est piégé avec les silicates sous une forme solide qui reste stable au bout de 24 heures, à pH 9.

Les concentrations en aluminium dans le surnageant sont très faibles sauf dans le cas de la précipitation avec les carbonates. Ce résultat est difficilement interprétable surtout si l'on note que la concentration en aluminium juste après la précipitation est de 7 mg/l et que le pH est resté stable.

♦ Test de décantation des boues conditionnées avec un polymère organique

Les polymères organiques utilisés pour améliorer la décantation des boues de type DI-Cl sont plus ionisés que dans l'effluent OM et en concentrations plus fortes (voir tableau V.1 et V.5).

Il apparaît clairement que même avec l'ajout de polymère, la vitesse de décantation reste très faible. Toute optimisation de cette étape de décantation conduira à l'utilisation de fortes quantités de polymères et/ou à l'ajout d'un réactif supplémentaire du type coagulant. Les pourcentages finaux de boues augmentent (sauf pour les carbonates) et conduisent donc à la production d'une boue peu épaissie et de volume important.

Tableau V.5 : caractéristiques des boues et des surnageants des solutions de type DI-Cl précipitées avec de la chaux, de la soude, du carbonate de sodium ou CS2B à pH 9, avec un conditionnement au polymère organique

	Vitesse de décantation m/h	% final de boue (volumique)	Nom du polymère	Concentration en polymère kg/t
Chaux	0,2	20,6	A 74	2,5
Na ₂ CO ₃	0,35	28,8	A 74	3
Soude	0,3	33,2	A 34	2,5
CS2B	0,3	52,8	C 208	3

V.5. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre apportent plusieurs renseignements sur la qualité des effluents OM et DI-Cl traités par les différents réactifs et sur la qualité des boues ainsi produites.

En ce qui concerne la qualité des surnageants, on constate que :

- dans le cas de l'effluent OM, à pH 9, seul le produit CS2B donne des résultats satisfaisants pour l'élimination des métaux, sauf pour le mercure. La greffe d'un sulfure organique sur ce matériau offre la possibilité de réaliser l'étape d'élimination des polluants en une seule étape. Pour les autres réactifs, les concentrations en cadmium et en mercure ne répondent pas aux normes de rejet en milieu naturel. Leur utilisation implique donc d'augmenter le pH et d'ajouter un traitement d'affinage pour piéger le mercure.
- dans le cas de l'effluent DI-Cl, chacun des réactifs donne des concentrations en métaux répondant aux normes de rejet en milieu naturel, sauf dans le cas du mercure. L'élimination de ce cation nécessite une étape supplémentaire d'affinage dans le cas d'une précipitation à la chaux, à la soude ou aux carbonates, alors que le matériau CS2B-S élimine l'ensemble des métaux en une seule étape.

Les différents paramètres évalués dans l'étape de séparation solide/liquide par décantation mettent en évidence la plus grande aptitude à décanter et à se tasser des précipités issus de la carbonatation, surtout dans le cas de l'effluent OM. D'autre part, l'ajout de polymère qui augmente la vitesse de décantation ne favorise pas le tassement ultime des boues. En effluent DI-Cl, la vitesse de décantation avec ou sans polymère est faible et que son agmentation passe par une amélioration du prétraitement, c'est à dire, une optimisation de l'étape de séparation par ajout d'autres réactifs de conditionnement. Le produit CS2B n'a pas d'atout par rapport aux autres réactifs car la présence d'argile dans le produit augmente défavorablement la charge massique sans pour autant favoriser la décantation.

Ces essais permettent donc de conclure que le produit CS2B, placé dans les mêmes conditions expérimentales que les autres réactifs, ne donne pas de meilleurs résultats en ce qui concerne la décantation. L'utilisation de cette technique de séparation doit forcément passer par le prétraitement de la suspension, c'est à dire l'ajout d'un coagulant et d'un floculant ce qui n'a pas pour effet de simplifier le traitement actuellement mis en application. L'utilisation du matériau CS2B-S (qui possède un groupement sulfuré) permet simplement de simplifier l'étape d'élimination des métaux.

Les conclusions issues de ces essais suggèrent donc de tester la filtration membranaire comme alternative à la décantation en utilisant le réactif qui réalise les meilleures performances en terme d'élimination des polluants et qui tend à simplifier le traitement actuel d'élimination des métaux.

CHAPITRE VI :

TESTS DE SEPARATION PAR MEMBRANE

Les tests expérimentaux de filtration sur membrane ont été réalisés en deux étapes. La première consiste en la mise au point des conditions hydrauliques avec la mise en oeuvre de l'argile, l'un des constituants des matériaux synthétiques. La seconde étape évalue les performances d'une telle technique de séparation appliquée aux eaux de lavage de fumées d'incinération d'ordures ménagères et/ou de déchets industriels traitées par les différents produits synthétiques disponibles.

VI.1. Matériel et méthodes

VI.1.1. Les matériaux

Les matériaux utilisés pour les tests de filtration et les mesures granulométriques sont :

- une argile : c'est la bentonite qui constitue les matériaux synthétiques de type CB et CSB
- les produits synthétiques CB, CS1B, CS2, CS2B, CS3, et CS3B. Ces produits sont donc constitués d'argile, de carbonate de sodium et de silicate de sodium. Les deux premiers sont synthétisés à haute température et sont sous forme de poudre, alors que les autres, synthétisés à basse température sont sous forme de granules.

VI.1.2. Les effluents

1) les tests granulométriques

Les effluents utilisés sont des solutions de chlorure ferrique, de chlorure d'aluminium ou de chlorure de calcium. Ces solutions contiennent 50 mg/l de fer ou d'aluminium et 1 g/l de calcium.

2) les tests de filtration

Les effluents utilisés pour les tests de filtration sont les solutions de type OM et DI-Cl définies dans le chapitre II. Ils sont préparés par dissolution des chlorures métalliques dans l'eau du réseau dans une cuve de 450 l. Le reste de la concentration en ions chlorures est ajouté sous forme de NaCl et les ions sulfates sous forme de Na_2SO_4 .

Les tests de filtration avec l'argile utilisent des solutions contenant l'eau du réseau mélangée à l'argile à raison de 4 à 6 g/l et sont effectués à température ambiante (environ 20 °C).

VI.1.3. La membrane

La membrane utilisée pour ces tests est une membrane céramique de microfiltration à peau interne (Tech-Sep Kerasep™) possédant un seuil de coupure à 0,2 μm . Elle est constituée d'oxyde de titane et d'aluminium pour le support et d'oxyde de titane et de zirconium pour la peau filtrante interne. Le module utilisé a une longueur de 85,6 cm et est constitué de 19 canaux de 2,5 mm de diamètre. La surface filtrante totale ainsi développée est de 0,127 m^2 et la perméabilité initiale à l'eau est proche de 1200 l/h. m^2 .bar. La figure VI.1 donne le schéma de la membrane.

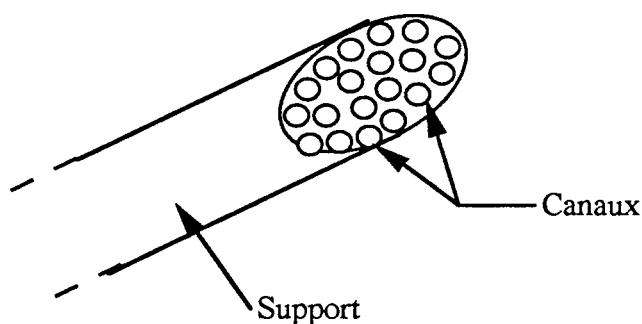


Figure VI.1 : schéma de la membrane céramique utilisée pour les essais de filtration

Les caractéristiques de cette membrane, présentées ci-dessous, permettent sa mise en oeuvre dans des conditions peu restrictives.

Les caractéristiques de la membrane céramique utilisée sont les suivantes :

- pression d'éclatement : 50 bars minimum
- pression de service : 10 bars
- pH en service : 0 à 14
- solvants : insensible
- température en fonctionnement : 85 °C
- non résistante à l'acide fluorhydrique

VI.1.4. Le pilote

VI.1.4.1. Description de l'unité de filtration

L'unité pilote utilisée pour ces essais de séparation a été louée au groupe Tech-Sep. Deux pompes permettent : (1) l'alimentation du pilote dans une gamme de débit allant de 0 à 2,5 m³/h (la pompe de gavage à débit constant PA) et (2) la circulation de la solution dans la boucle de filtration (une pompe centrifuge PC). Le schéma du pilote est présenté à la figure VI.2. Un système de décolmatage de la membrane, constitué par un piston pneumatique (Dc), permet l'envoi à forte pression (environ 2 bars) d'un volume de 250 ml de perméat, en haut du module. Deux sorties sont prévues : la sortie perméat en tête du module de filtration et la sortie du rétentat au niveau de la boucle de filtration. Une sonde (PT 100) placée en partie basse du pilote permet l'enregistrement en continu de la température de la solution pendant la filtration. Des manomètres à aiguilles placés en haut et en bas de module permettent la mesure des pressions d'entrée (Pe : 0 à 10 bars) et de sortie (Ps : 0 à 6 bars) respectivement. Un troisième manomètre placé sur la sortie perméat donne la pression du perméat (Pp : 0 à 6 bars). A chaque prise de mesure, les valeurs lues sur chacun de ces manomètres sont ramenées à la même hauteur, c'est à dire au milieu du module.

Les débits sont mesurés grâce à des débitmètres électromagnétiques qui donnent, en continu, le débit de circulation en m³/h (Qc) et le débit du perméat en l/h (Qp) à la température du système. Le débit d'alimentation est égal au débit de perméat car il n'y a pas de sortie rétentat dans notre cas (Q_{alimentation} = Q_p).

Une vanne manuelle sur la sortie perméat permet de brider le débit de ce dernier et d'augmenter la pression Pp. Les vannes électromagnétiques permettent l'ouverture et la fermeture des sorties du filtrat et du rétentat (Vf et Vr respectivement). Une vanne électromagnétique V_D contrôle l'ouverture de l'arrivée d'eau issue du décolmateur en entrée de module. Enfin, une vanne manuelle Vm a été rajoutée, en cours d'essai, à un point bas du pilote pour permettre la récupération de la boue concentrée en fin de cycle.

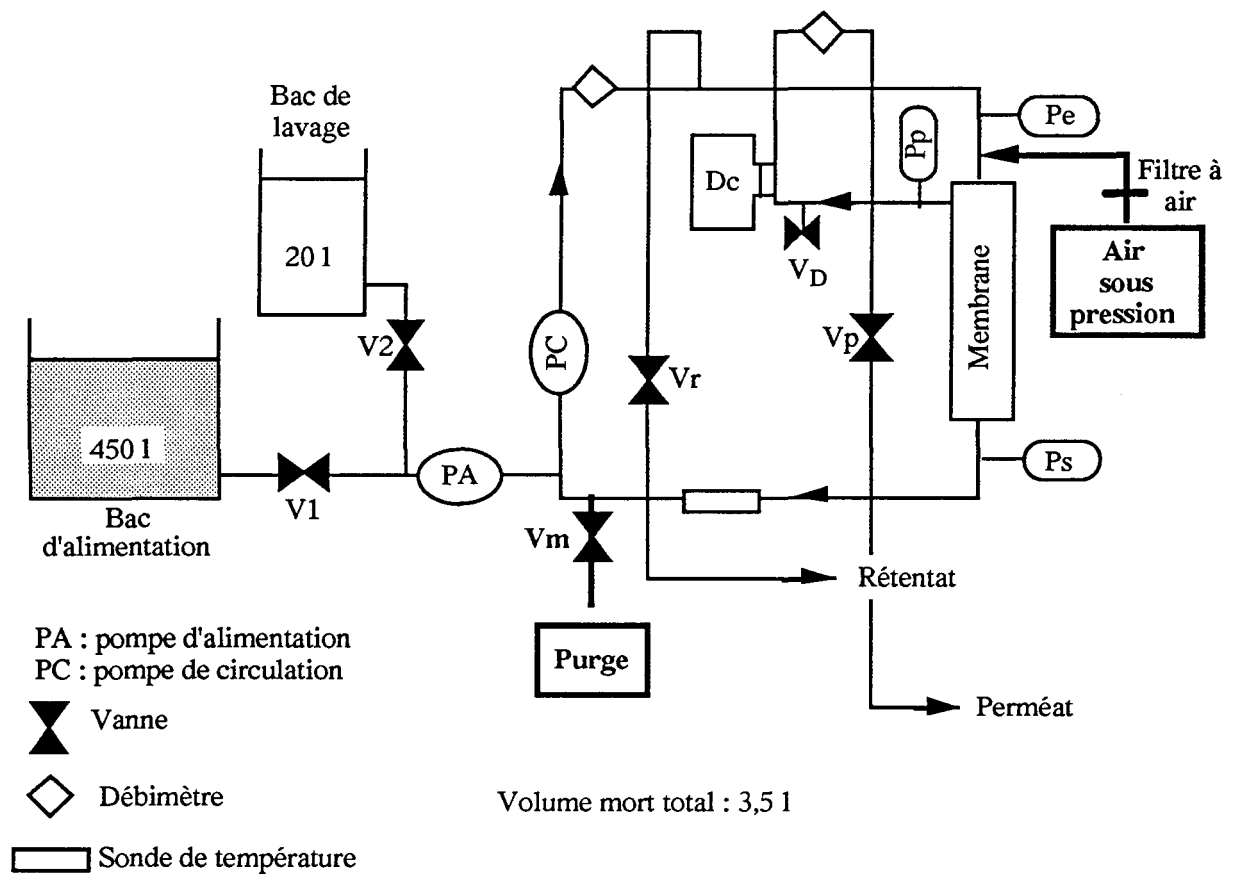


Figure VI.2 : schéma de l'unité de filtration

Remarque : la mesure du volume mort a été réalisée par deux méthodes :

1. la mesure du volume nécessaire pour remplir la boucle et les pompes
2. le calcul du volume grâce aux données de diamètre et de longueur des tuyaux constituant le pilote et celles des corps de pompe

Ces deux méthodes donnent un volume mort de l'ordre de 3,5 litres.

VI.1.4.2. Calcul des paramètres décrivant la filtration

Les paramètres qui décrivent la filtration au cours d'un cycle et qui sont donc calculés à chaque prise de mesure sont au nombre de quatre : (T désigne la température ambiante au moment de la mesure)

- le débit du perméat Q_p à 20 °C exprimée en l/h :

$$Q_P(20^\circ\text{C}) = \frac{Q_P(T)}{e^{[0.00239 \times (T-20)]}}$$

La correction due à la température tient compte des variations de la viscosité de l'eau avec T (Mémento Technique de l'eau, 1989).

- la perte de charge ΔP à 20 °C exprimée en bar :

$$\Delta P(20^\circ \text{C}) = (P_e(T) - P_s(T)) \times e^{[0,00239 \times (T-20)]}$$

- la pression transmembranaire PTM à 20 °C exprimée en bar :

$$PTM(20^\circ \text{C}) = 0.5 \times (P_e(20^\circ \text{C}) - P_s(20^\circ \text{C})) - P_p(20^\circ \text{C})$$

- la perméabilité L_p à 20 °C exprimée en l/h.m².bar :

$$L_p(20^\circ \text{C}) = \frac{Q_p(20^\circ \text{C})}{PTM(20^\circ \text{C})}$$

Les mesures manuelles des pressions, des débits et de la température permettant le calcul de ces paramètres sont réalisées toutes les 15 minutes environ. L'acquisition automatique de ces paramètres n'a pas été faite.

VI.1.4.3. Le rétrolavage

C'est le système de décolmatage physique de la membrane entre deux cycles de filtration. Dans un premier temps, c'est la procédure prédéfinie par le constructeur qui a été utilisée (RL1). Les étapes du rétrolavage sont les suivantes :

- les vannes de sortie du filtrat et du rétentat sont simultanément fermées (V_p) et ouvertes (V_r)
- le décolmateur Dc est actionné : un piston permet d'envoyer 250 ml de perméat stockés pendant la filtration à l'entrée du module, sous une pression de 1,5 à 2 bars
- ceci provoque l'expulsion du contenu de la boucle de filtration par la sortie rétentat ; le concentrat est récupéré dans un seau

L'ensemble des opérations durent environ 40 secondes à l'issue desquelles la filtration reprend dans les mêmes conditions qu'avant le rétrolavage. Les pompes d'alimentation et de circulation fonctionnent pendant toute la durée du rétrolavage.

Pour des raisons qui seront exposées au cours du chapitre, une seconde procédure de rétrolavage (RL2) a été mise en place. Les étapes sont les suivantes :

- arrêt des pompes d'alimentation et de circulation
- ouverture de la vanne associée à la purge au point bas (Vm) pour la récupération du rétentat. Celui-ci est expulsé grâce à une poussée d'air (4 bars) envoyée à partir d'un piquage au niveau de la sortie perméat (voir figure VI.2)
- fermeture de la vanne Vm après la purge du système
- remise en eau de la boucle (les bulles d'air sont chassées au niveau d'une purge à un point haut de la boucle) grâce aux deux pompes d'alimentation et de circulation

Un second rétrolavage, mais cette fois selon la première procédure est ensuite déclenché. Le second rétentat ainsi récupéré est recyclé en tête de filtration, dans le bac d'alimentation.

La purge (Vm) et le piquage d'air ont été rajoutés après plusieurs essais et sont indiqués en gras sur la figure VI.2.

VI.1.4.4. Le lavage

Les phases de lavage ont pour but d'éliminer les particules accumulées sur la membrane au cours de la filtration et lorsque les rétrolavages sont insuffisants. Le déclenchement d'une phase de lavage est déterminé en fonction des différents paramètres de filtration. La procédure de lavage est décrite ci-dessous:

- les pompes d'alimentation et de circulation sont arrêtées et la boucle de filtration est vidangée suite à un rétrolavage
- le bac d'alimentation contenant la solution à concentrer est isolé et l'alimentation est alors assurée par le bac de lavage, grâce aux vannes V_1 et V_2 (voir figure VI.2)
- la boucle est rincée avec de l'eau du réseau (le volume de rinçage correspond à deux fois le volume mort total, c'est à dire 7 l)
- 10 l d'une solution de soude à 10 g/l ml/l, à 50 °C sont ensuite filtrés en boucle fermée pendant 30 minutes, et l'ensemble du concentrat et du perméat est renvoyé dans le bac de lavage.
- au bout de 30 minutes, la boucle est vidangée, puis rincée avec l'eau du réseau (le volume de rinçage d'environ 10 l correspond à la quantité d'eau nécessaire pour que le pH du liquide en sortie de boucle soit neutre)
- puis, 10 l d'une solution d'acide nitrique concentré à 5 g/l, à une température de 50 °C sont filtrés pendant 20 minutes dans les mêmes conditions que pour le lavage basique.
- enfin, la boucle est vidangée et rincée avec l'eau du réseau (le volume de rinçage d'environ 10 l correspond à la quantité d'eau nécessaire pour que le pH du liquide en sortie de boucle soit neutre).

Tous les volumes d'eau, d'acide et de base sont réinjectés dans le bac d'alimentation. La consommation totale d'eau du réseau pour l'ensemble du lavage est d'environ 47 l et la durée du lavage est d'environ 60 minutes.

VI.1.5. Les protocoles expérimentaux

VI.1.5.1. Les tests granulométriques

Les répartitions granulométriques du produit CS1B mis en contact avec des solutions de chlorure de fer, d'aluminium ou de calcium à pH 10 ont été mesurées. Ces solutions sont préparées dans un b cher relié au granulomètre MALVERN X.301, par une pompe péristaltique (le schéma du montage est présenté sur la figure VI.3). La pompe est mise en route ce qui entraîne le remplissage de la cellule par la solution préparée. Le produit CS1B est alors ajouté dans le b cher à raison de 300 mg/l et la solution est maintenue sous agitation (voir figure VI.3). Cette concentration permet à la fois la précipitation du cation présent en solution et assure une obscuration de la focale suffisamment importante pour réaliser des mesures significatives (l'obscuration est d'environ 30 %). Le pH de la solution est ajusté à 10 avec de la soude à 0,1 mol/l. Les mesures des répartitions granulométriques sont enregistrées toutes les 8 secondes jusqu'à la stabilisation de la taille des particules.

Les focales utilisées sont de deux types, correspondant à deux gammes de tailles : 0,1 à 100 μm et 100   600 μm .

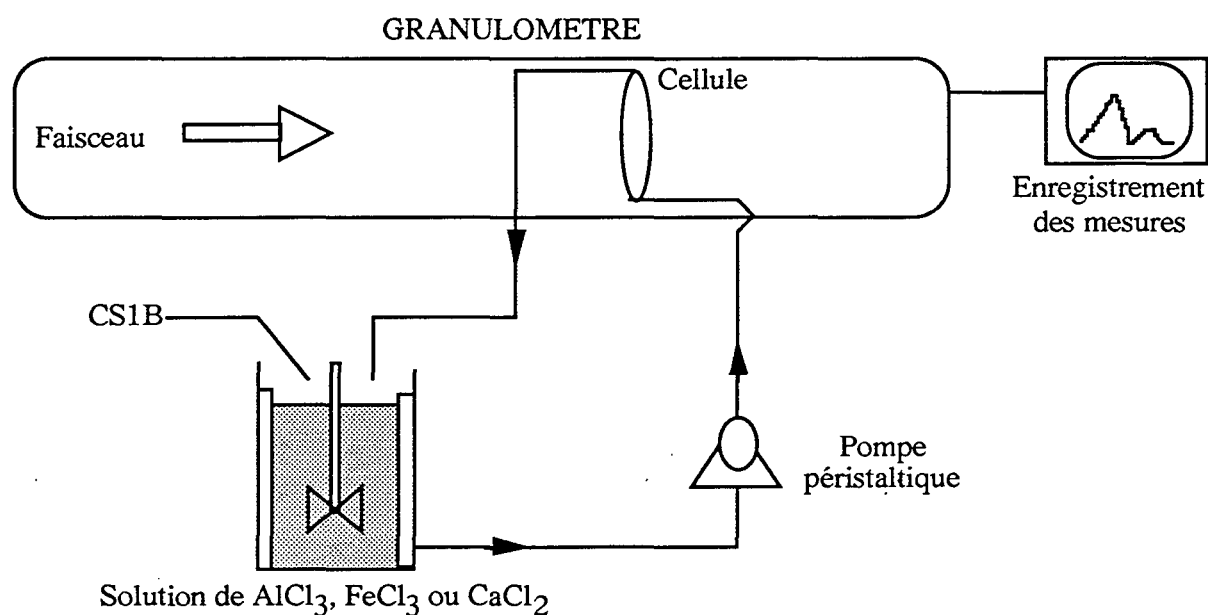


Figure VI.3 : schéma de principe de mesures des répartitions granulométriques des solutions de Fe, Al et Ca précipitées avec le matériau ou CS1B

VI.1.5.2. Les tests de filtration sur membrane

* L'argile

Le bac de gavage de l'unité pilote est alimenté par l'eau du réseau grâce à un robinet à flotteur et un doseur muni d'une trémie qui permet le dosage en continu de l'argile dans ce bac. Une forte agitation mécanique homogénéise la suspension. La concentration de l'argile dans le bac de gavage est contrôlée régulièrement par des prélèvements (voir le protocole au chapitre V.1.4).

En ce qui concerne les conditions de filtration, la vanne de sortie du rétentat (V_r) est fermée durant toute la phase de filtration pour favoriser la concentration dans la boucle. Différentes conditions de filtration ont été testées sur cette argile en faisant varier les temps de cycles entre deux rétrolavages et le flux de production du perméat (Q_p). Les conditions initiales de filtration sont les suivantes :

- le flux du perméat est de l'ordre de 330 l/h.m^2 à 20°C
- la vitesse de circulation est constante et égale à 5 m/s ce qui correspond à un débit de $1,68 \text{ m}^3/\text{h}$ (à 20°C). Cette forte vitesse est adaptée à la filtration de suspensions chargées en MES.
- un lavage acide/base est effectué à chaque nouveau test ou bien lorsque, pendant un test, la perméabilité devient inférieure à $200 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ et que le rétrolavage ne permet pas une bonne récupération de la perte de charge et de la pression transmembranaire.

A partir de ces conditions de base, les temps de cycles ont été augmentés de 30 à 60 minutes ainsi que le nombre des cycles successifs.

A chaque rétrolavage, le rétentat est récupéré et la concentration en MES y est mesurée. A partir des concentrations initiales (dans le bac d'alimentation) et finales en argile (dans le rétentat), le facteur de concentration (FC) est calculé. Il est défini comme étant le rapport entre la première et la seconde concentration.

$$\text{FC} = [\text{MES finales}] / [\text{MES}] \text{ initiales}$$

* Les matériaux et les effluents synthétiques

Il s'agit de la filtration des effluents OM et DI-Cl précipités avec les différents matériaux synthétiques. Chaque essai se déroule de la façon suivante :

1. la veille de la filtration 200 à 400 l d'effluent synthétique OM ou DI-Cl sont préparés par dissolution des chlorures métalliques dans l'eau du réseau
2. après dissolution des sels, ces solutions sont préneutralisées à pH 4 avec de la soude sous forme solide. Une agitation mécanique est alors maintenue toute la nuit
3. le lendemain matin, le pH est contrôlé et ajusté à 4 si nécessaire
4. ensuite, le produit CB, CS1B, CS2, CS2B, CS3 ou CS3B est ajouté dans le bac sous une forte agitation à une concentration telle que :

- en OM, le pH final soit de 10 sachant qu'il est ajusté avec le matériau jusqu'à l'équilibre, c'est à dire moins de 30 minutes. Les concentrations en matériaux sont de : 6,1 g/l pour CB et CS2, 8,1 g/l pour CS3 et CS2B, et 11,5 g/l pour CS3B

- en DI-Cl, le rapport (r') entre le nombre de moles (n) de carbonates et de silice et le nombre de moles de tous les cations en solution est égal à 1,5 :

$$r' = (n_{\text{CO}_3} + n_{\text{SiO}_2}) / n_{\text{cations en solution}} = 1,5$$

(le pH est alors proche de 8)

Après 30 minutes d'agitation, le pH est ajusté à 10 avec de la soude liquide molaire.

Le temps de contact entre l'effluent (OM ou DI-Cl) et le matériau est de 30 minutes.

5. les pompes d'alimentation (pour le remplissage de l'installation) puis de circulation sont alors mise en marche et la filtration commence

Le flux de perméat peut varier de 330 à 395 l/h.m² selon les essais, pour une vitesse de circulation de 5 m/s. Tout comme pour l'argile, le concentrat est entièrement récupéré en fin de cycle et pas pendant la durée de filtration.

Les durées de cycles sont variables et dépendent de l'évolution des valeurs de la perméabilité au cours de la filtration. Les lavages sont utilisés lorsque la perméabilité devient inférieure à 200 l/h.m².bar et après chaque test. Les concentrations en MES dans le bac et dans le rétentat sont mesurées afin de calculer les facteurs de concentration.

Chaque produit est testé avec chaque effluent et la durée d'un essai dépend essentiellement des quantités de matériaux disponibles. Le produit CS2B est testé durant plusieurs jours sur l'effluent OM, à raison de 5 cycles d'une durée de 80 minutes, par jour.

VI.2. Les résultats

VI.2.1. Les répartitions granulométriques

Ces essais ont été réalisés dans le but d'estimer la taille des précipités produits après le contact entre les effluents et les produits synthétiques et d'estimer en particulier, le rôle du fer, de l'aluminium et du calcium, en concentrations importantes, dans la formation des agrégats. Seul le produit CS1B a été testé mais on suppose que les tendances obtenues à la suite de ces essais refléteront globalement l'ensemble des matériaux car ce produit contient des silicates, des carbonates et de l'argile et que, tout comme les autres matériaux, il se dissout entièrement (excepté l'argile) lorsqu'il est mis en solution.

Les mesures de répartitions granulométriques en fonction du temps ont montré que la stabilisation de la taille des particules est rapide, de l'ordre de 15 sec. Si l'on considère que chaque famille granulométrique peut être assimilée à une courbe de Gauss, il est possible de déconvoluer les

répartitions granulométriques enregistrées (figures VI.4 (a, b et c)). Deux familles principales sont observées pour toutes les solutions dont les tailles dépendent du cation en solution. Elles sont de 67,7 et 179,8 μm pour la solution de fer, de 60,1 et 169,5 μm pour la solution de calcium et de 60,1 et 249,1 μm pour la solution d'aluminium.

Dans tous les cas, il n'y a pas de particules dont la taille est inférieure à 1 μm . Ce résultat est important pour le traitement ultérieur par microfiltration car il suppose qu'il n'y aura pas de risque de colmatage des pores par des fines. On met en évidence, pour chaque solution, une famille de particules dont la taille moyenne est comprise entre 60 à 68 μm . Il semble donc que la formation de cette famille de précipités soit indépendante du cation en solution. Deux hypothèses peuvent être émises : la première considère ces particules comme le résultat de l'agrégation des grains d'argile d'une taille moyenne initiale de 6 μm (déterminée dans le chapitre II) causée par la présence en solution d'un cation qui servirait alors de lien entre plusieurs particules. Dans la seconde hypothèse, cette famille de particules correspond au recouvrement des grains d'argile par une couche d'hydroxyde, de carbonate et/ou de silicate métallique : l'argile joue alors un rôle de support.

La seconde famille de particules dépend du cation présent en solution : elles correspondent vraisemblablement aux formes insolubles du cation précipitées à la suite de l'ajout de CS1B et de l'augmentation du pH. Leur taille dépend donc de la nature du précipité formé.

En conclusion, ces mesures granulométriques ont montré qu'il n'y a pas de particules de taille inférieure à 1 μm , ni supérieures à 1 mm environ, ce qui justifie l'utilisation d'une membrane ayant un seuil de coupure à 0,2 μm et des canaux d'un diamètre de 2,5 mm. Les effluents OM et DI-Cl sont plus complexes que ceux utilisés pour ces tests, mais le fer, l'aluminium et le calcium en sont les constituants principaux et sont donc ceux qui produiront la plus importante concentration en solide. De plus, il n'y a plus de particules argileuses telles que l'on peut les trouver dans l'argile pure ($\varnothing \cong 6 \mu\text{m}$), car elles semblent jouer un rôle de support pour la précipitation des ions en solution ou bien être agrégées par chacun des différents cations.

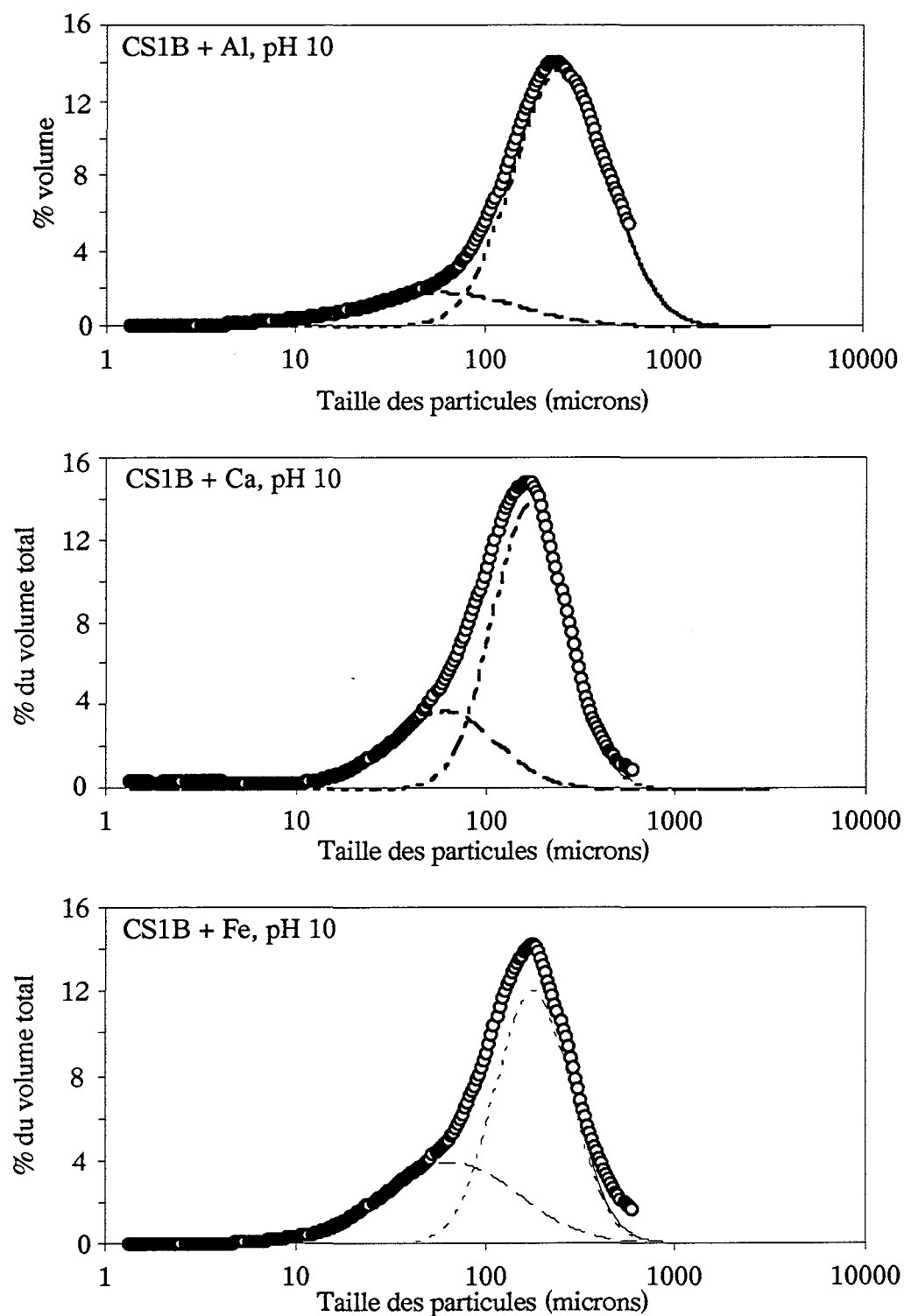


Figure VI.4 : répartitions granulométriques du produit CS1B dans des solutions de chlorures de fer, chlorures d'aluminium et chlorures de calcium [(o) courbe expérimentale ; (—) famille 1 ; (---) famille 2 ; (---) somme des gaussiennes]

VI.2.2. Les tests de filtration

VI.2.2.1. L'argile

L'argile utilisée est celle qui constitue les matériaux de type CB et CSB, et même si la nature de la solution argileuse est très différente de celle des solutions synthétiques précipitées (en taille de particules, en texture, ou en pouvoir colmatant), les tests de filtration doivent permettre de savoir si la concentration d'une suspension dans la boucle est possible, jusqu'à quelles valeurs limites et dans quelles conditions.

Durant la première série de tests, le flux du perméat est fixé à 330 l/h.m^2 à 20°C et les durées de cycles sont augmentées progressivement à chaque essai : elles sont de 30, 60, 90 ou 120 minutes. La concentration initiale en argile est proche de 4 g/l. La membrane est lavée entre chaque essai. Cependant, à la suite du premier essai, et tout au long de cette étude, la perméabilité initiale (celle donnée par le fabricant) n'a jamais pu être atteinte. Les valeurs obtenues après chaque lavage sont restées constantes par la suite et comprises entre 800 et $1000 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$.

L'ensemble de ces essais a permis de faire différentes constations. Ainsi, la mesure des pressions s'est avérée peu précise étant données les gammes de pressions couvertes par les manomètres installés sur le pilote.

D'autre part, le rétrolavage employé lors de ces essais (de type RL1) ne permet pas de connaître la concentration en MES réelle des eaux de rétrolavages après un cycle de filtration étant donnée le protocole utilisé. En effet, le gavage par la solution d'alimentation et la circulation dans la boucle ne s'arrêtent pas pendant le rétrolavage, ce qui conduit à la dilution des eaux de rétrolavage. Les facteurs de concentrations alors calculés ne correspondent donc pas à ce qui s'est réellement passé pendant le cycle, avant le rétrolavage.

En ce qui concerne l'évolution des paramètres hydrauliques, l'augmentation de la durée des cycles provoque l'augmentation globale des pressions transmembranaires (de 0,25 à 0,7 bar pour les valeurs maximales) et la diminution des perméabilités. La PTM varie entre 0,15 et 0,25 bar lors d'un cycle de 30 minutes et de 0,3 à 0,7 bar pour un cycle de 120 minutes. D'autre part, les chutes de perméabilité sont nettement plus importantes lorsque la durée de cycle est plus longue (plus de $500 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ pour des cycles de 120 minutes contre $250 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ pour des cycles de 30 minutes) et la L_p est moins bien récupérée après chaque rétrolavage.

Les courbes d'évolution du débit de perméat en fonction du temps ne sont pas stables étant donnée l'augmentation de la concentration en MES dans la boucle. L'augmentation, au cours de la filtration, de la charge massique du liquide qui circule dans la boucle peut expliquer ce phénomène. Cette première série d'essais nous a permis de tester l'argile pour différentes durées de cycle de filtration, de mettre en évidence quelques problèmes de fonctionnement de l'unité pilote et d'y

remédier. Ainsi, les mesures de pressions ont été améliorées grâce à l'utilisation de manomètres à cristaux liquides (BARFLEX) beaucoup plus précis (précision à 10^{-2} bar) .

D'autre part, la dilution du concentrat par un apport continu de la solution d'alimentation pendant le rétrolavage ne permettant pas de mesurer la concentration réelle en MES du rétentat après chaque cycle, des changements suivants ont été réalisés sur l'unité pilote (voir le schéma du pilote figure VI.2) :

- une vanne de récupération du contenu de la boucle a été ajoutée en un point bas du pilote
- un piquage d'air sous pression a été mis en place entre la tête de module et la vanne de sortie la sortie du perméat

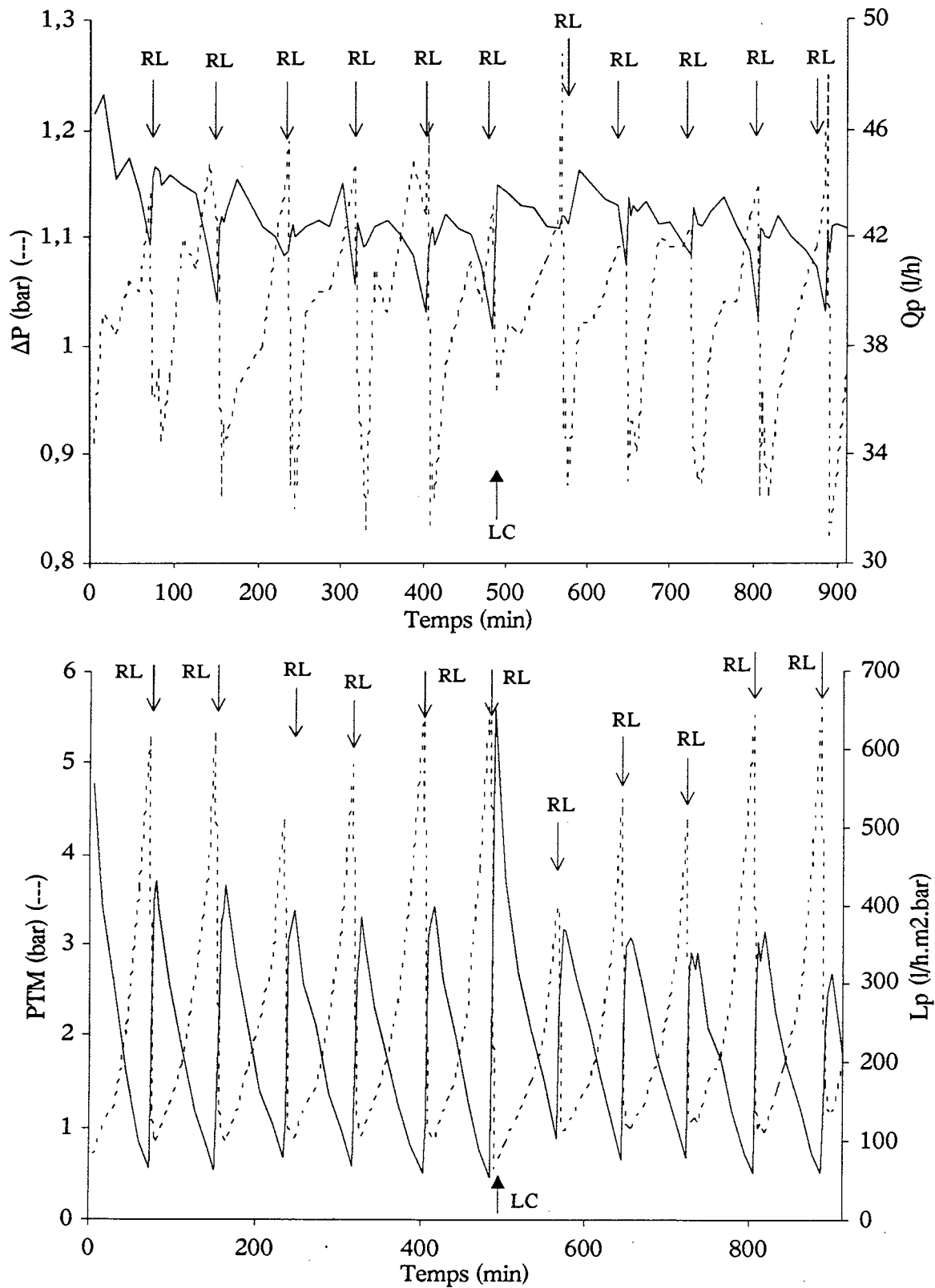
Ces deux changements ont donc été réalisés dans le but de modifier la procédure de rétrolavage afin d'une part, d'estimer la véritable valeur de la concentration en solide de la boue après chaque cycle de filtration (il n'y a plus de dilution du concentrat), et d'autre part, d'améliorer l'élimination du gâteau de colmatage entre deux cycles.

Ces essais ont aussi permis de déterminer la durée de cycle qui semble la mieux adaptée à notre système, c'est à dire celle qui conduit à une concentration importante du rétentat tout en évitant de trop fortes variations des paramètres de filtration qui pourraient provoquer le colmatage irréversible de la membrane.

Un essai de filtration de la solution argileuse d'une durée totale plus importante a donc été entrepris. Les conditions de filtration ont été définies à partir des tests précédents : le flux de perméat a été fixé à environ 350 l/h.m^2 et la durée des cycles à 80 minutes. Le lavage est effectué lorsque la perméabilité de la membrane devient inférieure à $200 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ et dans la mesure où les rétrolavages apparaissent inefficaces (c'est à dire que les paramètres en début de cycle sont proches de ceux obtenus en fin du cycle précédent). L'augmentation de la durée totale de l'essai permettra de mieux prévoir le comportement de la membrane pour une concentration en argile initiale donnée.

La figure VI.5 présente l'évolution des paramètres de filtration pour cet essai, au cours duquel un lavage chimique a été effectué après huit heures de filtration. Les variations de la perte de charge sont limitées pendant les deux séries (avant et après le lavage chimique) : $0,8 < \Delta P < 1,2$ au cours des six premiers cycles et $0,9 < \Delta P < 1,3$ au cours des cinq suivants. La PTM montre une importante augmentation de sa valeur au cours de chacun des cycles (elle passe de 1 à 6 bar en 80 minutes) et ceci dès le début de la filtration.

Après le lavage chimique, on retrouve bien des valeurs de PTM inférieures à 1 bar qui s'élèvent jusqu'à 4 puis 6 bars en fin de premier et de dernier cycle respectivement, avec parallèlement une bonne efficacité des rétrolavages (les valeurs en début de cycle restent proches de 1 bar).



Fi

gure VI.5 : évolution des paramètres de filtration de l'argile en fonction du temps pour deux séries de 5 et 6 cycles de 80 minutes séparées par un lavage chimique (LC) [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]

Les variations de la perméabilité sont importantes : elle chute de 600 à moins de 100 l/h.m². bar en 70 minutes alors que les valeurs maximales de début de cycles se stabilisent entre 300 et 400 l/h.m².bar. Les rétrolavages semblent donc efficaces ainsi que le lavage chimique qui conduit à la récupération totale de la perméabilité du début de la première série (700 l/h.m².bar).

Malgré les faibles valeurs de la perméabilité obtenues dès la fin du premier cycle, le lavage chimique n'a été réalisé qu'à la fin du sixième cycle parce que d'une part, la valeur minimale de la perméabilité en fin de cycle diminue très peu, et que d'autre part, les rétrolavages permettent de bien récupérer la perméabilité en début de cycle. C'est l'augmentation significative de la PTM entre le troisième et le sixième cycle et les faibles valeurs de la perméabilité qui ont fixé le déclenchement du lavage chimique. On note que la perte de charge ne montre pas d'augmentation significative avant le lavage : il n'y a pas de bouchage total de canaux. Ceci semble indiquer qu'une couche d'argile s'est déposée le long des canaux du module dès le début de la filtration qui n'est pas totalement éliminée pendant les rétrolavages. Il est possible que ce gâteau se tasse au fur et à mesure de la filtration ce qui conduit à la chute de sa propre perméabilité.

Le tableau VI.1 donne les concentrations initiales (du bac d'alimentation) et finales (du concentrat) en MES des solutions argileuses, ainsi que le facteur de concentration pour chacun des cycles.

L'ensemble de ces résultats de filtration a montré qu'il est possible d'épaissir une suspension argileuse initialement concentrée à 3 g/l d'un facteur 12 à 16 pour un cycle d'une durée de 80 minutes et un flux de perméat de 350 l/h.m².bar. Dans ces conditions, un lavage chimique s'avère nécessaire tous les 5 à 6 cycles environ. Ces résultats ont permis d'appréhender à plus long terme, le comportement de la membrane céramique et de constater que l'obtention d'une forte valeur de facteur de concentration est le résultat d'un compromis entre le flux du perméat, la valeur de la concentration en solide dans la boucle de filtration et la durée des cycles. La fréquence du lavage chimique dépend aussi de ces paramètres et de l'efficacité des rétrolavages. Il était donc important d'estimer les performances hydrauliques et de connaître l'unité pilote grâce à des tests sur une solution d'argile pour pouvoir modifier certains paramètres avant les essais sur les effluents et matériaux synthétiques. Il est clair que les résultats obtenus sur une suspension argileuse ne peuvent pas être exactement transposés sur les effluents synthétiques précipités. Cependant, si l'on considère que la finesse des particules contenues dans l'argile est plutôt un facteur qui favorise le colmatage durant la filtration, l'augmentation de la taille moyenne des particules après le contact avec les cations présents dans les effluents synthétiques laisse prévoir des performances en filtration au moins équivalentes à celles obtenues pour la suspension argileuse. La nature des précipités et la concentration initiale en MES dans le bac d'alimentation sont d'autres paramètres qui influenceront la filtration.

Tableau VI.1 : concentrations (g/l) en MES dans le bac d'alimentation et dans les eaux de rétrolavages et facteurs de concentration (FC) pour des séries de 6 et 5 cycles de 80 minutes

Série I	[MES]alim en g/l	[MES]rl en g/l	FC
Cycle 1	2,6	36,5	14
Cycle 2	2,6	40,3	15,5
Cycle 4	2,5	40	16
Cycle 5	2,6	38,9	15
Cycle 6	2,4	38,8	16,2

Série II

← Lavage Chimique →

Cycle 1	3,2	41,2	12,9
Cycle 2	3,2	37,2	11,6
Cycle 3	3	42,1	14
Cycle 4	2,9	43	14,8
Cycle 5	3,4	46,9	13,8

* les concentrations du cycle 3 de la série I n'ont pas pu mesurées

VI.2.2.2. Les effluents + matériaux synthétiques

Les effluents OM et DI-Cl sont précipités à pH 10 avant la séparation sur membrane, dans l'optique d'une valorisation du perméat par électro-électrodialyse. Ce pH final est obtenu par deux voies différentes selon l'effluent. Ainsi, pour l'effluent DI-Cl, la précipitation à pH 10 par un matériau unique engagerait la mise en oeuvre de masses de produits trop importantes qui ne sont disponibles qu'en faibles quantités lors de ces essais. Ce protocole tend à diminuer la charge massique apportée par l'argile dans le cas de la précipitation avec les matériaux de type CB ou CSB. L'effluent DI-SO₄ n'a pas été utilisé dans ces tests car il nous a semblé que la séparation solide/liquide d'un tel effluent après le traitement avec les produits synthétiques serait similaire à celle de l'effluent DI-Cl.

Chacun de ces deux effluents, OM et DI-Cl a été mis en contact avec les produits CS2, CS2B, CS3 et CS3B et, en plus, CB pour l'effluent OM, dans le but de comparer les performances de chacun d'eux dans l'étape de séparation solide/liquide du traitement global des eaux de lavage des fumées d'incinération : ce sont les tests dits de courte durée. Les quantités réduites de certains

produits n'ont permis la mise en oeuvre que d'un test unique par effluent et ceci pour des volumes initiaux limités.

A l'issue des premiers essais en eaux synthétiques DI-Cl et OM, un test dit de longue a été réalisé à partir de l'effluent OM précipité avec le produit synthétique CS2B.

* Les tests de filtration avec la mise en oeuvre de l'effluent OM

↳ les essais de courte durée

- Le produit CB

L'évolution des paramètres de filtration en fonction du temps de l'effluent OM traité à pH 10 avec le produit CB est présentée sur la figure VI.6.

La durée des deux cycles est respectivement de 2 et 3 heures. Un problème au niveau du manomètre mesurant la pression de perméat (Pp) n'a pas permis d'indiquer les valeurs de PTM et Lp du second cycle.

L'évolution des paramètres de filtration au cours de ces deux cycles est très faible. La perte de charge augmente de 0,2 bar en 2 heures et de presque 0,4 bar pour le cycle suivant, parallèlement à une stabilité du débit de perméat à 40 l/h. La pression transmembranaire passe de 0,35 à 0,48 bar après deux heures de filtration alors que la perméabilité passe de 1000 à 650 l/h.m².bar.

Les résultats des essais de filtration de solutions argileuses moins concentrées laissent supposer de temps de cycles d'une durée inférieure à deux heures. C'est pourquoi, malgré les fortes valeurs de la perméabilité et la faible évolution des autres paramètres de filtration, un rétrolavage a été effectué au bout de 2 heures de filtration.

Les mesures des concentrations en matières en suspension dans les eaux de chaque rétrolavage (tableau VI.2) montrent que la concentration de la suspension dans la boucle s'effectue correctement. Le facteur de concentration est beaucoup plus élevé dans le second cycle du fait de l'augmentation de la durée du cycle.

La faible quantité de produit CB disponible n'a pas permis de renouveler cet essai et donc de vérifier la fiabilité de ces mesures et d'estimer le comportement à moyen terme de la membrane en contact avec la solution étudiée.

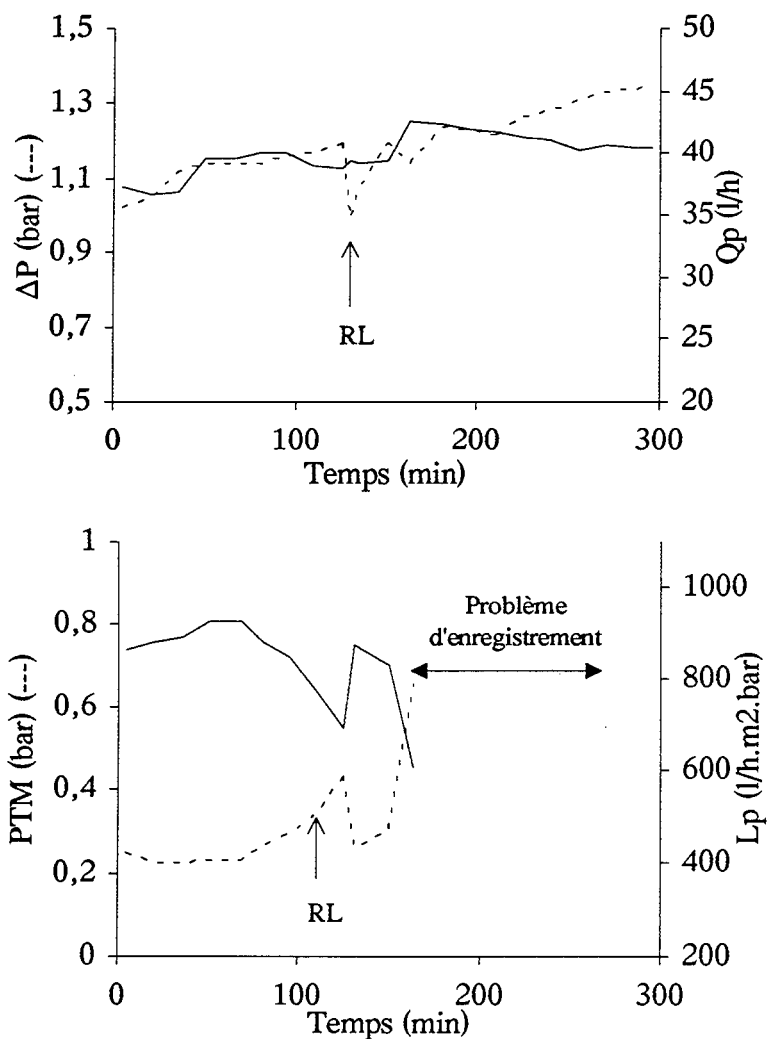


Figure VI.6 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CB en fonction du temps
 [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]

Tableau VI.2 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial pour l'effluent OM + CB

	[MES] _{rl} en g/l	FC
Bac d'alimentation ($pH = 9,5$)	6,5	-
Cycle 1	87,8	13,5
Cycle 2	164,2	25,3

- Les produits CS2, CS2B, CS3 et CS3B

Les performances hydrauliques de filtration de l'effluent OM précipité par les matériaux CS2, CS2B, CS3 et CS3B sont présentées sur les figures VI.7, 8, 9 et 10 respectivement. L'évolution des paramètres de filtration pour chacune de ces suspensions est semblable d'un essai à l'autre mais montre des différences par rapport à l'essai concernant le produit CB.

Les durées de cycles sont, dans tous les cas, comprises entre 70 et 90 minutes, pour un débit de perméat moyen proche de 40 l/h. Le nombre de cycles est fonction des disponibilités de produit, de l'évolution des paramètres de filtration et est compris entre 3 et 5.

- le produit CS2 (figure VI.7)

La perte de charge évolue entre 1,1 et 1,8 bars pour chaque cycle et est bien récupérée à chaque rétrolavage sauf pour le dernier cycle qui démarre avec une valeur de 1,3 bars. La PTM passe de 0,45 à 0,8 bar en fin d'essai. Les rétrolavages sont efficaces en récupération des pressions.

La perméabilité évolue entre 800 et 350 l/h.m².bar avec une chute plus importante à la fin du troisième cycle. La valeur de Lp récupérée après chaque rétrolavage est variable. Un colmatage progressif, irréversible par rétrolavage est constaté.

Les bilans de matières pour chaque cycle sont présentés sur le tableau VI.3. Ils montrent une augmentation de la concentration en MES essentiellement durant les trois premiers cycles puis une stabilisation autour de 105 g/l.

Les deux premiers cycles, qui permettent d'obtenir des eaux de rétrolavage moins concentrées que les suivants, peuvent être considérés comme le temps nécessaire à la stabilisation des paramètres de filtration et de l'ensemble du système.

- le produit CS2B (figure VI.8)

La perte de charge passe de 1,1 à 1,6 bars lors du premier cycle puis augmente de 1,1 à 1,5 bars au cours des cycles suivants. La pression transmembranaire passe de 0,4 à 0,6 bar (ou 0,65 bar pour le troisième cycle) au cours d'un cycle. La perméabilité Lp passe de 850 à 450 l/h.m².bar pour les trois derniers cycles et de 850 à 500 l/h.m².bar pour le premier pour lequel le système n'est pas encore complètement stabilisé. Les rétrolavages récupèrent bien les pressions. La présence d'argile (par rapport au matériau CS2B) ne semble pas influencer les performances hydrauliques de façon significative.

Les valeurs des concentrations finales en MES sont relativement stables pour les quatre cycles (tableau VI.4) et légèrement supérieures à ceux obtenus pour la filtration de l'effluent OM + CS2.

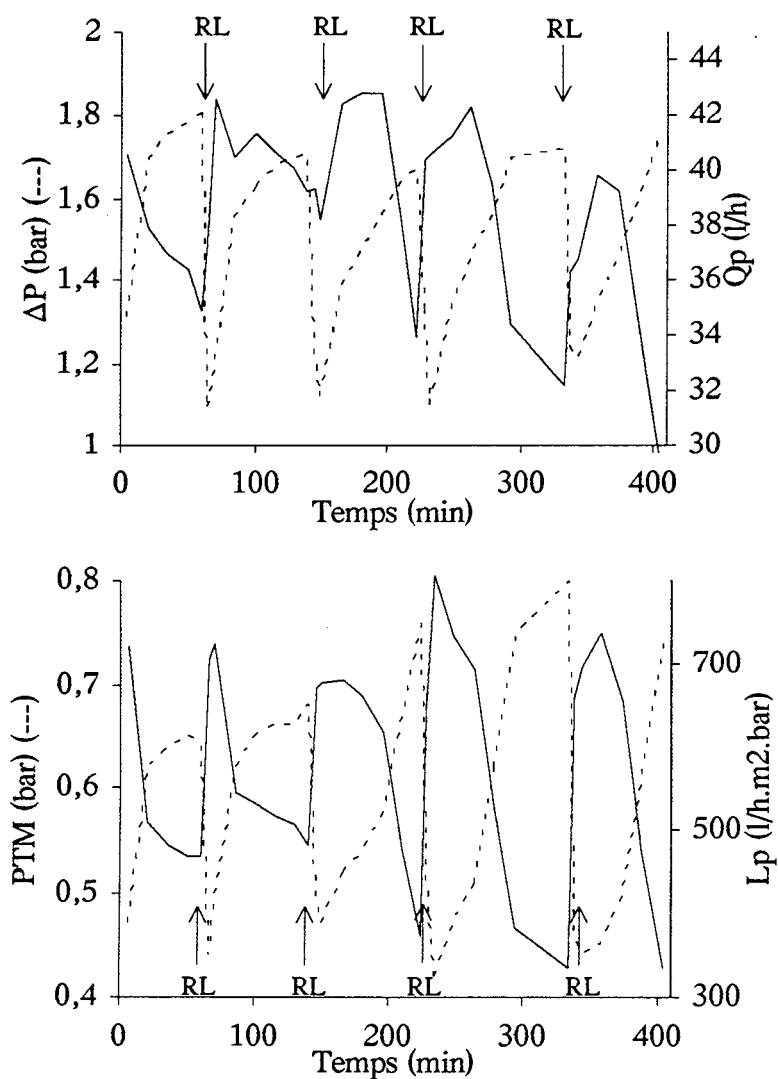


Figure VI.7 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS2 en fonction du temps
[(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]

Tableau VI.3 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS2

	[MES] en g/l	FC
Bac d'alimentation ($pH = 10,1$)	9,9	-
Cycle 1	66,6	6,6
Cycle 2	81	8,1
Cycle 3	101,2	10,2
Cycle 4	105,1	10,6
Cycle 5	113,9	11,5

- le produit CS3 (figure VI.9)

L'évolution de la ΔP au cours du premier cycle est irrégulière et est comprise entre 1,25 et 1,8 bars pendant toute la filtration. Les valeurs maximales et minimales de la perte de charge augmentent au cours de l'essai ce qui indique que la membrane se colmate petit à petit sur toute la longueur des canaux. Le débit de perméat reste égal à 40 l/h pendant les deux premiers cycles et diminue jusqu'à 30 l/h pour le dernier. Parallèlement, la pression transmembranaire montre une augmentation des valeurs minimales (0,4 bar) et maximales (0,67 bar) qui confirme l'hypothèse du colmatage progressif. La perméabilité n'est pas bien récupérée à chaque rétrolavage et passe de 870 à 400 l/h.m².bar entre le début et la fin de l'essai avec une diminution progressive des valeurs maximales et minimales.

Le tableau VI.5 donne les valeurs des concentrations en MES dans les différents rétrolavages. Elles augmentent d'environ 10 g/l à chaque cycle ce qui conduit à une valeur de 120 g/l en fin d'essai. Les valeurs des facteurs de concentration sont dans la gamme des deux essais précédents.

Ces résultats supposent qu'il y a un colmatage progressif de la membrane au cours de la filtration favorisé et/ou induit par une faible efficacité des rétrolavages. Si une telle évolution se maintenait, un lavage chimique se serait rapidement avéré nécessaire.

Si l'on compare cet essai à celui où l'effluent OM est traité avec le produit CS2, on peut penser que l'augmentation du rapport $R_m = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ du silicate contenu dans ces produits conduit à la formation d'une boue qui est légèrement plus colmatante pour des valeurs de concentration en MES identiques.

- le produit CS3B (figure VI.10)

La perte de charge passe de 1,05 à 1,35 bars, de 1,05 à 1,45 et de 1,1 à 1,55 bars pour chacun des trois cycles. Il y a donc une légère augmentation de la valeur moyenne. La pression transmembranaire voit ses valeurs maximales passer de 0,55 à 0,75 bar en fin d'essai et ses valeurs minimales de 0,35 à 0,5 bar. La diminution progressive de la perméabilité va dans le sens des résultats précédents et indique la présence d'une couche colmatante sur la peau interne de la membrane qui est incomplètement éliminée à chaque rétrolavage.

Les concentrations en MES dans chaque rétrolavage sont de l'ordre de 120 à 130 g/l pour les trois cycles et les facteurs de concentrations sont proches de ceux obtenus pour les essais précédents (tableau VI.6).

Dans le cas des matériaux CS3 et CS3B, la présence de l'argile ne semble pas influencer les performances hydrauliques du système.

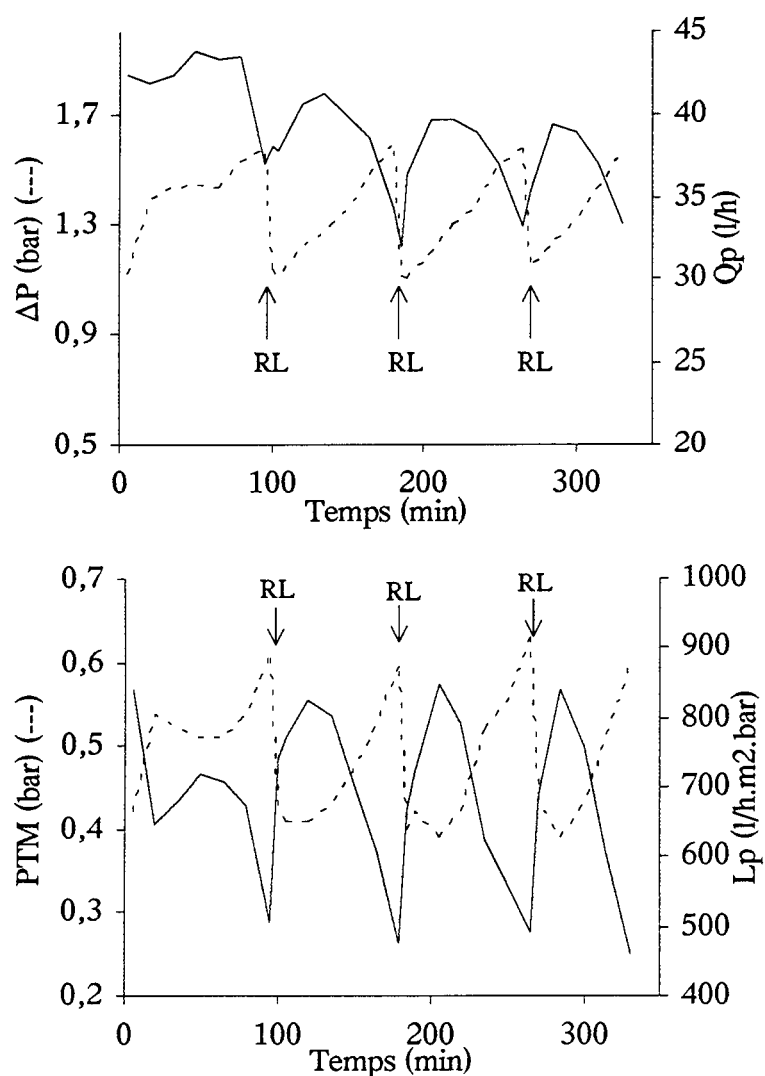


Figure VI.8 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS2B en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]

Tableau VI.4 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS2B

	[MES] en g/l	FC
Bac d'alimentation ($pH = 9,9$)	11,2	-
Cycle 1	127,5	11,4
Cycle 2	124,2	11,1
Cycle 3	120,3	10,7
Cycle 4	115,4	10,3

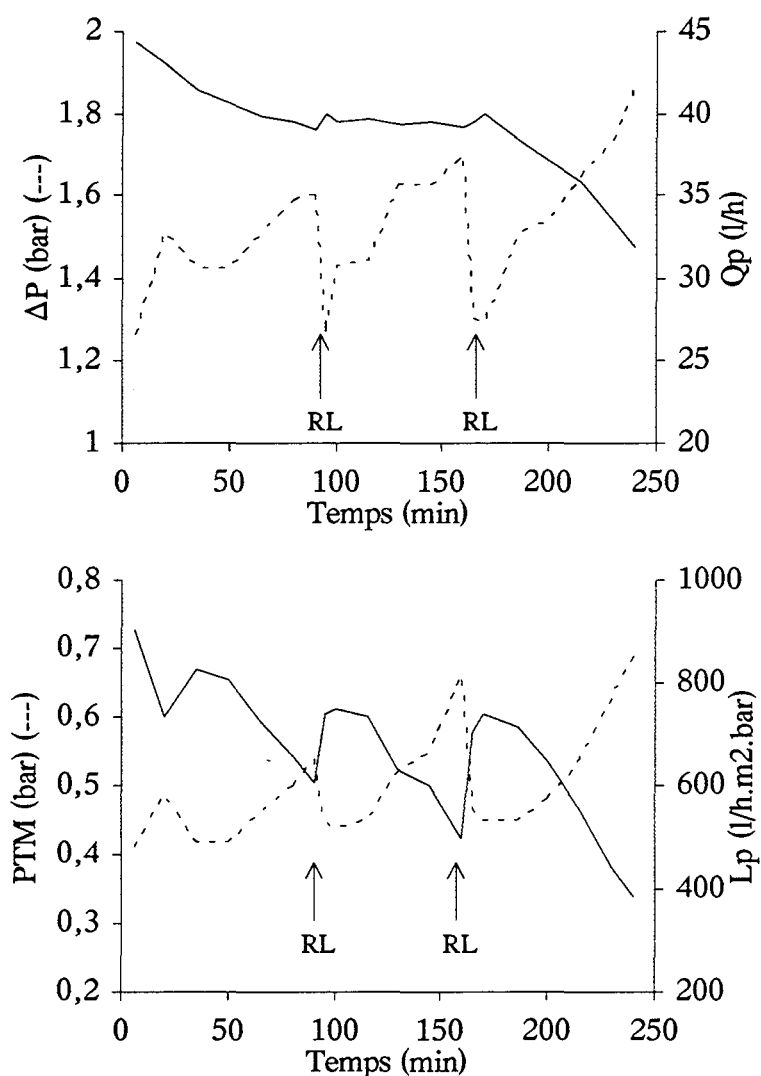


Figure VI.9 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS3 en fonction du temps
[(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]

Tableau VI.5 : concentrations (g/l) en MES dans le bac d'alimentation et dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS3B

	[MES] en g/l	FC
Bac d'alimentation ($pH = 9,9$)	9,2	-
Cycle 1	97,4	10,6
Cycle 2	109,3	11,9
Cycle 3	119,8	13

- Conclusion des essais courte durée avec la mise en oeuvre de l'effluent OM

Il est apparu quelques difficultés de mesures (imprécisions et enregistrements défectueux) qui n'ont pas permis de calculer avec une grande précision l'évolution de chacun des paramètres de filtration dans tous les essais. D'autre part, les faibles quantités de matériaux disponibles lors de ces essais n'ont pas permis de réduire ces imprécisions par une augmentation du nombre des essais. Cependant, ces résultats nous donnent les tendances, les limites d'évolution des paramètres de filtration et les valeurs de concentrations finales de boues auxquelles on peut s'attendre.

Globalement, pour tous les matériaux, les concentrations en MES de la boue en sortie de filtration sont supérieures à 100 g/l et ceci dans des conditions de filtration acceptables. Dans le cadre de la chaîne de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération, cette concentration permet, a priori, la déshydratation de la boue sur filtre-presse sans conditionnement préalable. La filtration sur membrane répond donc bien à nos attentes dans le cas de l'effluent de type OM.

Le choix d'un matériau parmi tous ceux testés était aussi un des objectifs de ces essais. La variabilité des conditions de filtration (durée de cycle, débit du perméat, état initial de la membrane après un lavage...) et le manque de matériau ne permet pas de faire un choix mais simplement de soulever quelques remarques :

- la présence de l'argile ne semble pas favoriser la filtration membranaire
- l'augmentation du rapport R_m , c'est à dire l'augmentation de la concentration en SiO_2 dans le matériau semble être un facteur plutôt négatif vis à vis du colmatage de la membrane
- l'essai mettant en oeuvre le produit CB possède des temps de cycle supérieurs aux autres essais. Il est cependant difficile de favoriser ce matériau sans procéder à de nouveaux tests.

Remarque :

Les lavages chimiques de la membrane avant chaque début d'essai se sont avérés plus ou moins efficaces dans la mesure où la valeur de la L_p en début de filtration est variable (comprise entre 800 et 1000 l/h.m².bar). Cette valeur initiale est plus faible que celle donnée par le fabricant, qui n'a jamais pu être obtenue après les premiers essais malgré des lavages répétitifs.

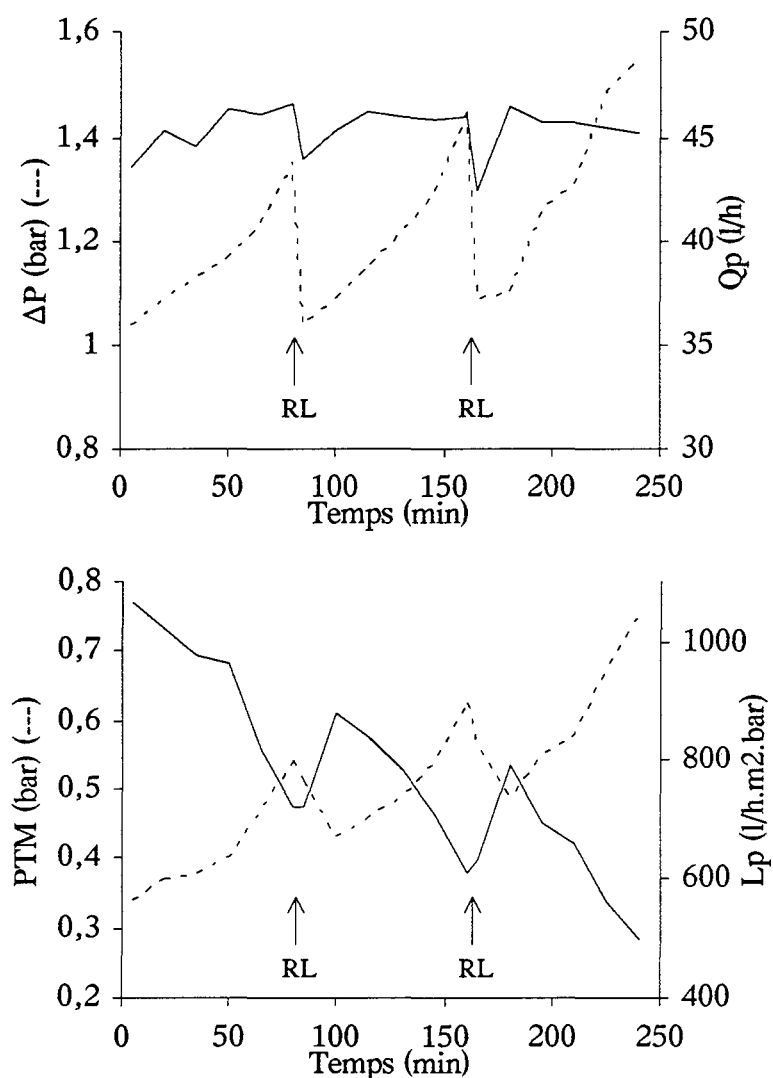


Figure VI.10 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS3B en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]

Tableau VI.6 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS3B

	[MES] en g/l	FC
Bac d'alimentation ($pH = 9,9$)	11,8	-
Cycle 1	128,4	10,9
Cycle 2	126,4	10,7
Cycle 3	119,2	10,1

Les analyses du perméat n'ont pas été réalisées pendant ces essais car la filtration frontale sous vide sur un filtre Millipore à $0,45\ \mu\text{m}$ des mêmes suspensions ne montrait aucun relargage de métaux. D'autre part, les métaux sont piégés sous forme de précipités (formes chimiques solides) qui ne peuvent pas se dissoudre (ou difficilement) simplement sous l'action de forces de cisaillement qui s'exercent dans une boucle de filtration. Le temps de filtration d'un cycle est trop court pour permettre la solubilisation ou la désagrégation des phases solides.

→ l'essai longue durée : OM + CS2B

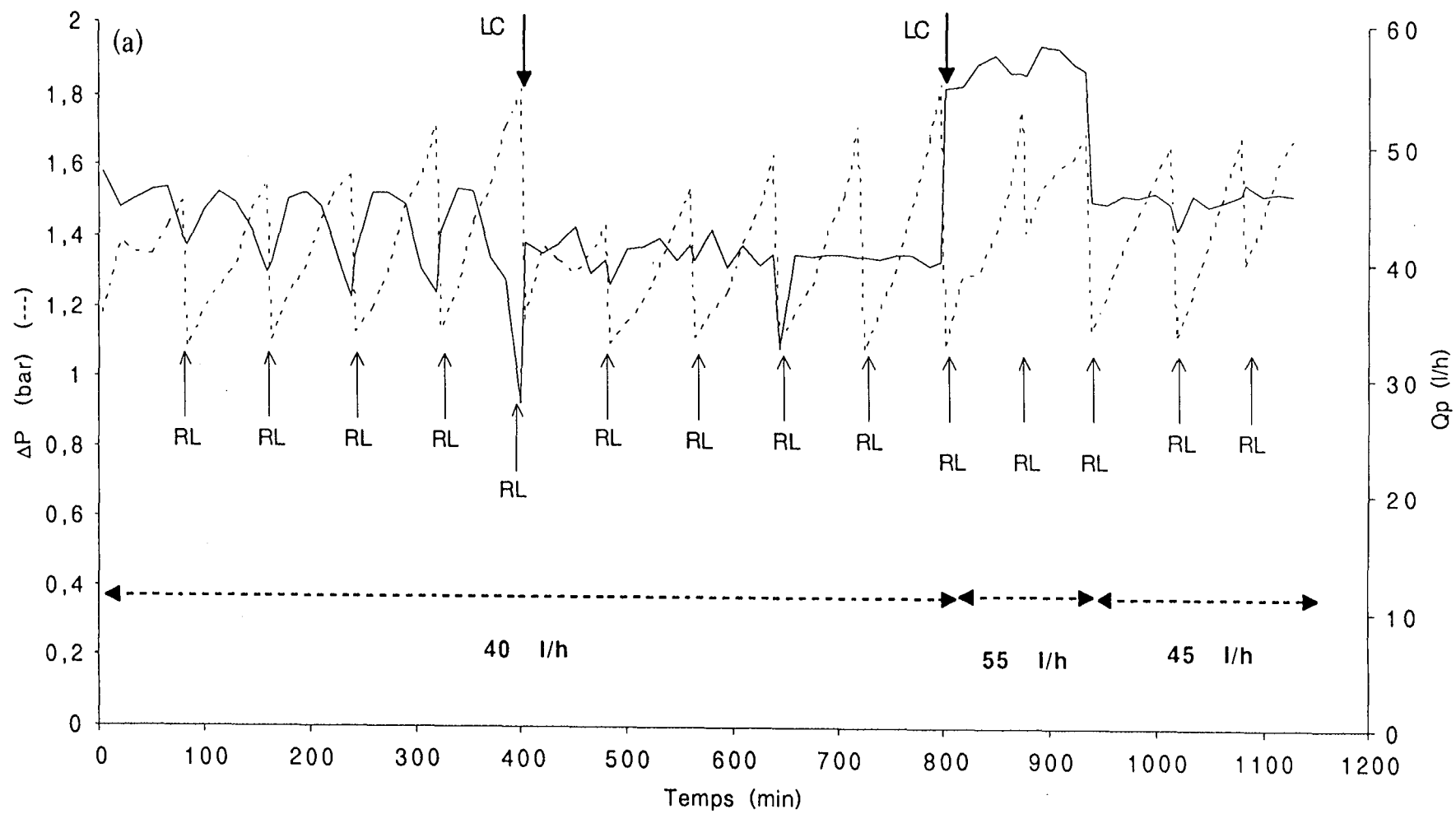
Les imprécisions sur les mesures précédentes ont été réduites en mettant en oeuvre l'effluent OM traité avec le matériau CS2B dans un essai de filtration de longue durée. Le matériau CS2B a été utilisé, d'une part parce qu'il répond à nos objectifs d'élimination des métaux et qu'il ne présente pas de caractère défavorable à la filtration d'après les essais précédents, et d'autre part, parce qu'il est le matériau disponible en grande quantité.

Le bac de gavage est rempli (environ 400 l) de l'effluent OM traité avec le produit CS2B à pH 10. La durée des cycles est de 80 minutes pour un flux de perméat compris entre 40 et 45 l/h. qui sont les conditions proches de celles utilisées dans les essais précédents et la membrane est neuve. Les lavages chimiques sont réalisés lorsque la perméabilité descend en dessous de $200\ \text{l/h.m}^2.\text{bar}$. A l'issue d'un de ces lavages, le débit de perméat a été augmenté jusqu'à 55 l/h afin de tester le comportement du système face à une augmentation du flux.

Les résultats de cet essai sont présentés sur les figures VI.11 a et b et les bilans massiques dans le tableau VI.7. On constate qu'un lavage chimique est nécessaire tous les cinq cycles car la perméabilité chute à moins de $200\ \text{l/h.m}^2.\text{bar}$. Le temps de filtration entre deux lavages étant d'environ 7 heures, chacune de ces trois séries a été effectuée pendant la journée et le système était arrêté pendant la nuit, après un lavage chimique.

1^{er} et 2^{ème} jour :

L'évolution des paramètres de filtration pour le premier et le second jour est globalement la même, bien que, dans la seconde partie, le débit de perméat soit maintenu à 40 l/h, alors qu'il oscille entre 37 et 45 l/h pendant le premier jour. Ainsi, la perte de charge passe de 1,1 à 1,8 bars du début à la fin de la série. La valeur minimale de ΔP , en début de cycle, augmente progressivement avec le temps et il en est de même pour la valeur maximale, en fin de cycle. Les rétrolavages apparaissent de moins en moins efficaces. La pression transmembranaire passe de 0,4 à 1,3 bars à la fin du dernier cycle. La valeur maximale de la PTM en fin de cycle augmente progressivement avant chaque rétrolavage.



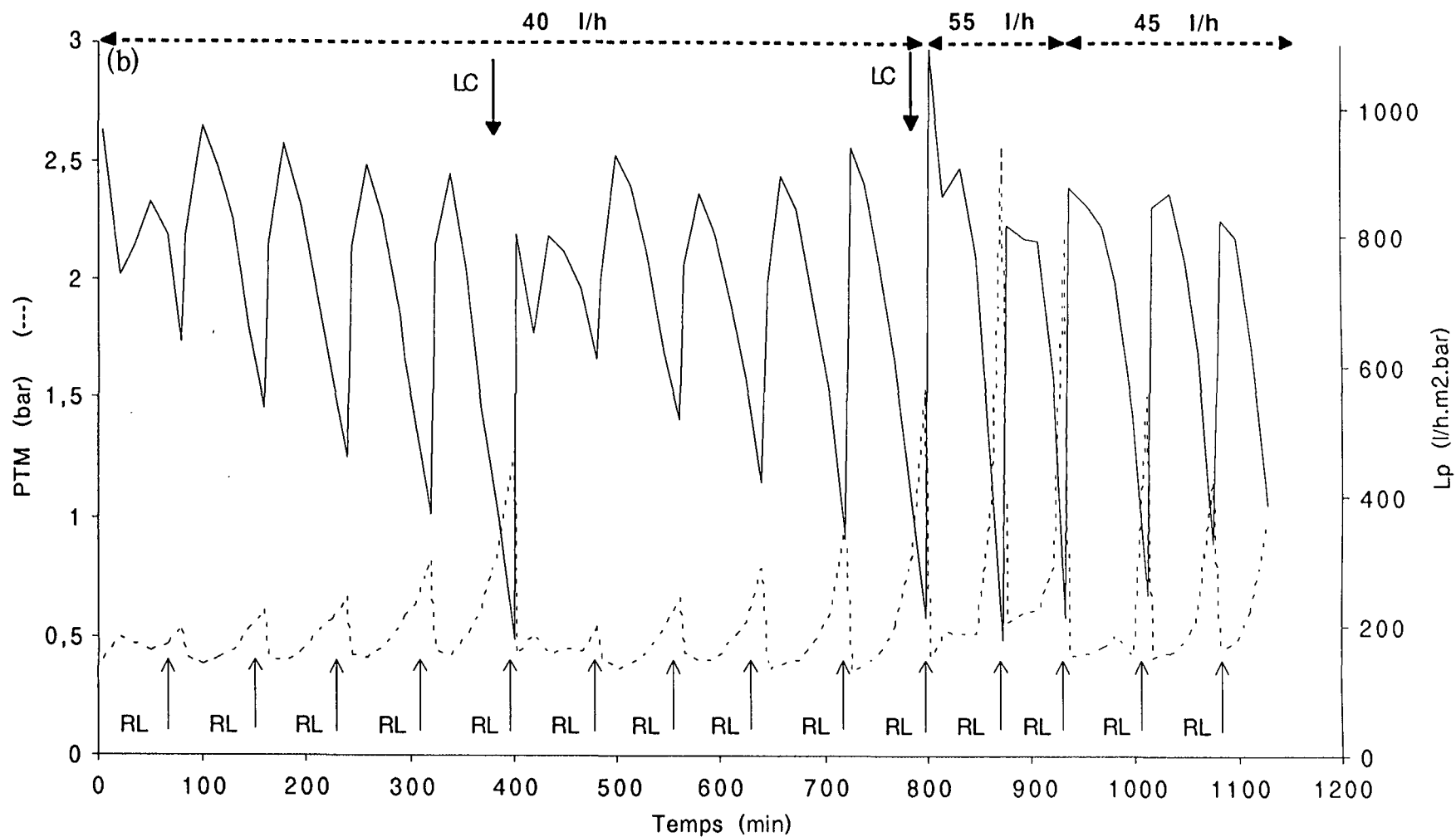


Figure VI.11 (a et b) : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS2B en fonction du temps ;
 [(---) ΔP (a) et PTM (b); (—) Q_p (a) et L_p (b)] ; LC : lavage chimique

Les rétrolavages permettent aussi de récupérer la perméabilité dont la valeur maximale reste proche de 1000 à 900 l/h.m².bar. Par contre les variations entre le début et la fin d'un cycle sont de plus en plus fortes, jusqu'à chuter à environ 200 l/h.m².bar à la fin du cinquième cycle.

Les valeurs des concentrations en MES (tableau VI.7) varient de 108 à 158 g/l pour les deux jours et les facteurs de concentration sont compris entre 9 et 13 pour le premier jour et 10 et 13 pour le second

Ces résultats indiquent que la surface filtrante de la membrane se colmate petit à petit, sans qu'il y ait bouchage des canaux et aussi que le rétrolavage perd de son efficacité à chaque cycle car il laisse une pellicule de boue recouvrant les canaux. A chaque début de cycle, la solution d'alimentation reprend une partie de cette pellicule, de plus en plus concentrée, dans la boucle et ceci provoque l'augmentation progressive de la concentration finale en MES de la boue en fin de cycle.

Le lavage chimique entre la première et la seconde série permet de ramener la perte de charge à son plus bas niveau et la perméabilité est elle aussi bien récupérée, un premier cycle étant néanmoins nécessaire pour stabiliser le système.

3^{ème} jour :

L'augmentation du débit de perméat à 55 l/h provoque une rapide augmentation de la perte de charge dès le premier cycle qui passe de 1,1 à 1,7 bars en 80 minutes. Le rétrolavage qui suit permet de ramener la ΔP à 1,4 bars. Seulement deux cycles ont été réalisés en maintenant un tel débit car la perméabilité a diminué jusqu'à 200 l/h.m².bar dès la fin du premier cycle et le rétrolavage n'a pas permis de la récupérer entièrement. La pression transmembranaire suit le même genre de variation que la perte de charge puisqu'elle augmente de 2,3 bars pendant le premier cycle (elle passe de 0,4 à 2,7 bars). Le débit a donc été à nouveau fixé à 45 l/h ce qui a permis à la perte de charge d'être bien récupérée à chaque rétrolavage et à la perméabilité d'osciller entre 800 et 400 l/h.m².bar.

Les concentrations en MES des deux premiers rétrolavages sont supérieures à celles obtenues pour un débit de 40 l/h, puis se situent entre 120 et 144 g/l pour les cycles suivants (les cycles trois et quatre «profitent» de la forte concentration en MES de la boue épaissie des deux cycles précédents). Le gain de concentration, apporté par l'augmentation du flux de perméat, n'est pas très important car le FC reste compris entre 10 et 13, comme pour le jour précédent. D'autre part, cette augmentation de flux entraîne une telle variation des paramètres de filtration en 80 minutes qu'il ne paraît pas judicieux de le maintenir à une telle valeur.

Tableau VI.7 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS2B au cours des 3 jours d'essai

1er jour	[MES] en g/l	FC
Bac d'alimentation ($pH = 9,9$)	11,6	-
Cycle 1	108,3	9,3
Cycle 2	120,7	10,4
Cycle 3	128,7	11,1
Cycle 4	144,6	12,5
Cycle 5	155,9	13,4

2ème jour ← Lavage Chimique

Bac d'alimentation ($pH = 9,9$)	11,2	-
Cycle 1	107,8	11,5
Cycle 2	119,8	10,5
Cycle 3	132	13,1
Cycle 4	136,8	13,4
Cycle 5	158	14,1

3ème jour ← Lavage Chimique

Bac d'alimentation ($pH = 10$)	10,8	-
Cycle 1	124,5	11,5
Cycle 2	113,3	10,5
Cycle 3	141,4	13,1
Cycle 4	144,3	13,4
Cycle 5	119,3	11

- Conclusion sur l'essai longue durée

Grâce à cet essai longue durée, il est possible de mieux connaître les problèmes qu'engendre la concentration par filtration membranaire d'une boue minérale contenant des silicates et de définir

plus précisément les conditions de filtration et la fréquence des lavages chimiques à mettre en oeuvre pour optimiser la séparation solide/liquide. Le but de cette séparation est de produire un perméat propre tout en garantissant un degré de concentration à la boue qui permette la déshydratation directe sur filtre-pressé. Pour cela, il semble qu'un flux de 350 l/h.m^2 , avec une vitesse de circulation de 5 m/s et une durée de cycle de 80 minutes soient adaptés pour produire une boue (de type OM) concentrée à plus de 115 g/l . Dans ces conditions, un lavage chimique est nécessaire tous les 5 cycles.

Les résultats concernant l'effluent OM + CS2B, concentré soit par une décantation, soit par une filtration sur membrane, permettent de comparer les deux techniques séparatives dans ce cas précis. Les conditions de précipitation sont légèrement différentes d'un essai à l'autre car dans le premier cas, la précipitation est effectuée à pH 9 et dans le second cas, elle est effectuée à pH 10. Cependant la décantation produit une boue concentrée à $34,5 \text{ g/l}$ alors que la concentration de la boue filtrée est de l'ordre de 120 g/l , pour des facteurs de concentration de 1,8 et de 12 respectivement. Si l'on considère que la différence de pH de précipitation a peu d'influence sur ces résultats, il semble que la filtration sur membrane soit une technique mieux adaptée que la décantation à la concentration des effluents de type OM.

* Les tests de filtration mettant en oeuvre l'effluent DI-Cl

Seuls les produits CS2, CS3 et CS3B ont été testés sur cet effluent car les autres matériaux n'étaient pas disponibles.

Les conditions de filtration sont définies à partir des essais précédents (flux, vitesse de circulation) et le temps de filtration entre deux rétrolavages est déterminé en fonction des variations des paramètres de filtration, c'est à dire pour des augmentations importantes de perte de charge et de pression transmembranaire. Un lavage chimique est effectué chaque fois que la valeur de la perméabilité descend en dessous de $200 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$.

- Le produit CS2

Le flux de perméat ayant été fixé à 40 l/h en moyenne, il a été possible de réaliser 8 cycles de 30 minutes séparés par un lavage chimique au bout de 5 cycles étant donnée la valeur de la perméabilité (figure VI.12). La perte de charge passe de 1,2 à 1,7 bars pendant les cinq premiers cycles. Après chaque rétrolavage, elle est ramenée à 1,3 ou 1,4 bars, sauf au début du cinquième cycle où elle vaut 1,5 bars. Les rétrolavages ne permettent donc pas de retrouver une valeur initiale ΔP proche de celle du début de filtration, ce qui entraîne une augmentation progressive de sa valeur moyenne. La pression transmembranaire passe de 0,45 à 1,2 bars dès le premier cycle puis les valeurs minimales et maximales augmentent progressivement au cours des cycles suivants,

jusqu'à atteindre 0,6 et 1,5 bars. La diminution de la perméabilité est forte dès les trente premières minutes puisqu'elle passe de 750 à 300 l/h.m².bar puis se stabilise entre 600 et 200 l/h.m².bar. Les valeurs de la pression transmembranaire ont aussi été prises en compte pour décider de stopper la filtration afin de procéder à un lavage chimique.

Les valeurs des concentrations en MES des différents rétrolavages sont présentées dans le tableau VI.8. Les concentrations en MES dans le bac d'alimentation sont importantes (18 et 15 g/l environ) et conduisent à une boue dont la concentration, assez constante dans le temps, est comprise entre 70 et 80 g/l. Les facteurs de concentration sont compris entre 4 et 6.

Tableau VI.8 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent DI-Cl + CS2

1ère série	[MES] en g/l	FC
Bac d'alimentation (<i>pH</i> = 10)	18,1	-
Cycle 1	75,4	4,2
Cycle 2	73,5	4,1
Cycle 3	79,3	4,4
Cycle 4	69,2	3,8
Cycle 5	75,6	4,2

2ème série	← Lavage Chimique →	
Bac d'alimentation (<i>pH</i> = 10)	14,5	-
Cycle 1	76,3	5,3
Cycle 2	82,3	5,7
Cycle 3	77,7	5,4

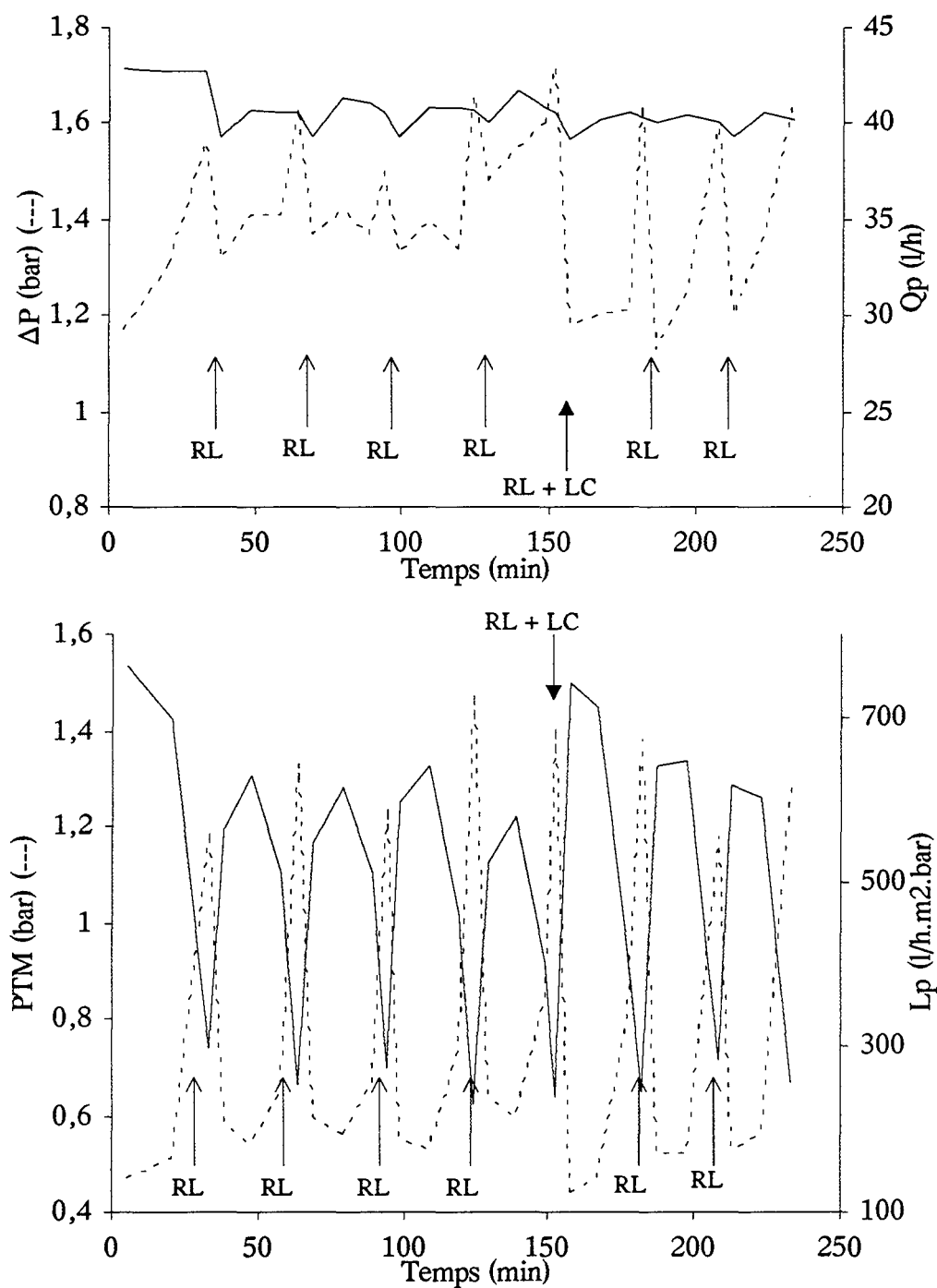


Figure VI.12 : évolution des paramètres de filtration de la solution DI-Cl + CS₂ en fonction du temps [(---) ΔP et PTM ; (—) Q_p et L_p] ; LC : lavage chimique

En conclusion, la durée des cycles est d'environ 30 minutes dans le cas de l'effluent DI-Cl traité avec le matériau CS2 et l'on obtient des concentrations en MES dans les rétrolavages qui sont intéressantes ($> 70 \text{ g/l}$) étant données les fortes concentrations en fer et aluminium présentes dans l'effluent initial. Les boues ont des concentrations semblables à chaque rétrolavage et ceci dès le début de la filtration.

- Le produit CS3

Seulement trois cycles de 35 minutes ont pu être réalisés pour ce matériau car la tête du module s'est bouchée à l'issue de ces 3 cycles (figure VI.13). Ce problème est intervenu très rapidement au cours de la filtration et malgré une évolution régulière des paramètres de filtration. En effet, la perméabilité est restée supérieure à $400 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ et la pression transmembranaire a simplement doublé en 3 cycles passant de 0,4 à 0,8 bar.

Les valeurs des concentrations en MES des rétrolavages sont inférieures à celles de l'essai précédent et ne sont donc pas la cause immédiate du bouchage de la tête du module (tableau VI.9). Deux constatations faites lors de l'essai peuvent permettre de donner une explication à ce phénomène brutal :

- tout d'abord, lors de la préparation de l'effluent, la dissolution du matériau n'a pas été totale, certainement à cause de la procédure de précipitation. A pH 8, les silicates ne se dissolvent pas bien et le fort rapport $R_m = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3$ ne favorise pas cette dissolution à des pH neutres
- par la suite, des particules solides (CS3) recouvertes d'une couche d'hydroxyde de fer ont été récupérées pendant le lavage chimique

Ces deux phénomènes peuvent expliquer le bouchage du module de filtration.

- Le produit CS3B

La quantité de matériau disponible pour cet essai a permis la réalisation de 6 cycles de 35 minutes pour un débit de perméat de 40 l/h en moyenne. L'évolution des paramètres de filtration est présentée sur la figure VI.14. Les rétrolavages semblent être efficaces sur la perte de charge puisque sa valeur minimale en début de cycle se stabilise à 1,1 bars. Les valeurs maximales (en fin de cycle) se stabilisent à 1,55 bars après les deux premiers cycles. Parallèlement, la pression transmembranaire montre des variations de plus en plus importantes au fur et à mesure des cycles et une augmentation de sa valeur moyenne. Elle passe de 0,3 à 0,55 bar pour les 35 premières minutes puis de 0,4 à 0,9 bar pour le dernier cycle (le quatrième cycle n'est pas significatif). La perméabilité diminue progressivement au cours du temps et est de moins en moins bien récupérée à chaque rétrolavage. A la fin du sixième cycle, elle est de $300 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ ce qui laisse supposer qu'un septième cycle aurait pu être réalisé.

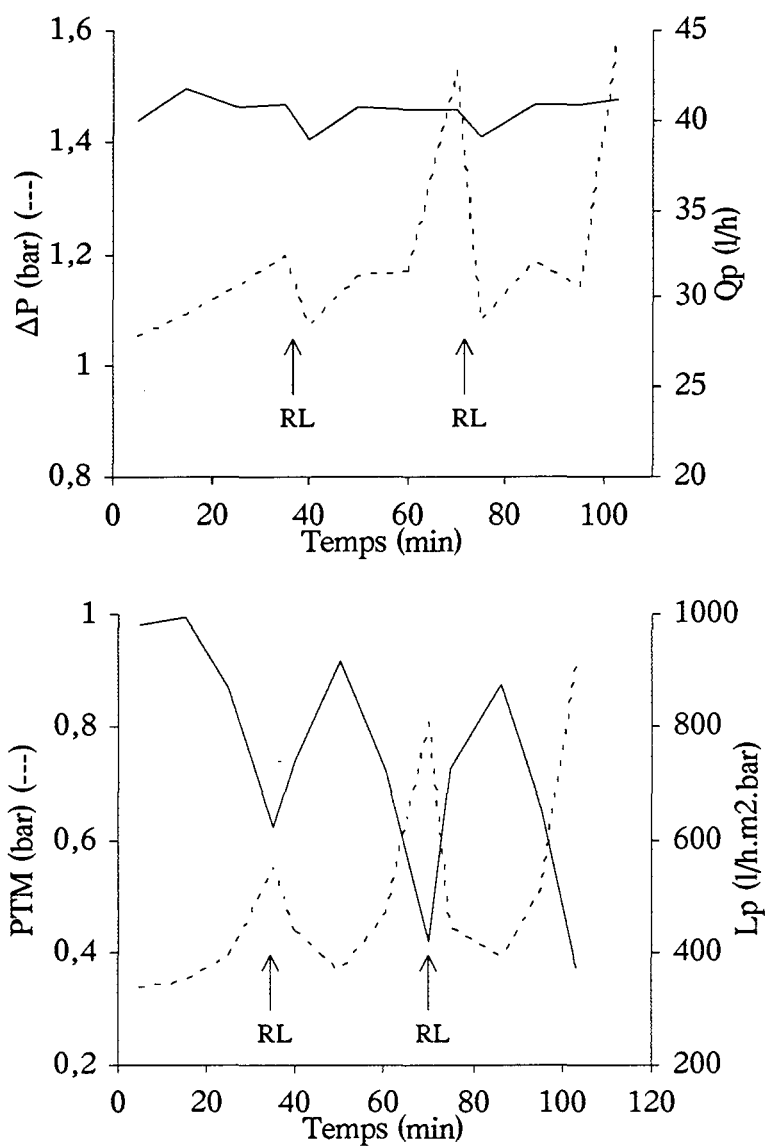


Figure VI.13 : évolution des paramètres de filtration de la solution DI-Cl + CS3 en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]

Tableau VI.9 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS3

	[MES] en g/l	FC
Bac d'alimentation ($pH = 10$)	17,3	-
Cycle 1	67,2	3,9
Cycle 2	66,1	3,8
Cycle 3	68,7	4

Les concentrations en MES des rétrolavages sont comprises entre 74 et 96 g/l et les facteurs de concentration entre 4 et 6 (tableau VI.10).

Les essais uniques effectués sur les produits CS3 et CS3B ne permettent pas de connaître l'influence de l'argile sur la filtration étant donné le problème de bouchage rencontré pour le matériau CS3. Par rapport au produit CS2, il semble que l'on puisse concentrer plus longtemps avant de faire un lavage chimique mais cette remarque demanderait à être vérifiée.

Les essais de concentration de l'effluent DI-Cl traité avec les différents matériaux disponibles sont intéressants. En effet, les résultats montrent qu'il est possible de concentrer 4 à 5 fois la boue initiale, en 35 minutes, pour un flux de perméat de 315 l/h.m².

Si l'on compare avec l'effluent OM, les caractéristiques de la boue ne permettent pas d'avoir des durées de cycles équivalentes pour un même flux. La boue de l'effluent DI est beaucoup plus collante et ceci à cause des oxydes de fer et d'aluminium en quantités plus importantes.

La valeur de la concentration de la boue finale n'est pas seulement le résultat d'un compromis entre les conditions de filtration (temps de cycle, flux du perméat, ...) mais elle dépend aussi de la texture de la boue. Il faut noter que les valeurs des concentrations en fer et en aluminium sont aussi des paramètres importants dans les processus de séparation solide/liquide par décantation.

VI.3. Conclusions générales sur les essais de filtration

L'objectif de ces essais était de répondre à la question suivante : est-il possible d'utiliser une membrane de microfiltration pour concentrer une boue minérale issue du traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération et jusqu'à quelle limite de concentration ? Les résultats précédents montrent que la réponse est oui dans le cas des effluents OM et DI-Cl. Les conditions de filtration, définies à partir des essais précédents, sont les suivantes :

* en OM :

- la vitesse de circulation dans la boucle est de 5 m/s (aucune autre vitesse n'a été testée)
- le débit du perméat est fixé à 375 l/h.m², à 20 °C entre deux rétrolavages
- la durée des cycles est de 80 minutes
- les lavages chimiques (acides et basiques, à une température de 50 °C) sont effectués tous les 5 cycles. La consommation totale en eau du réseau est de 47 l et la durée du lavage est de 60 minutes.

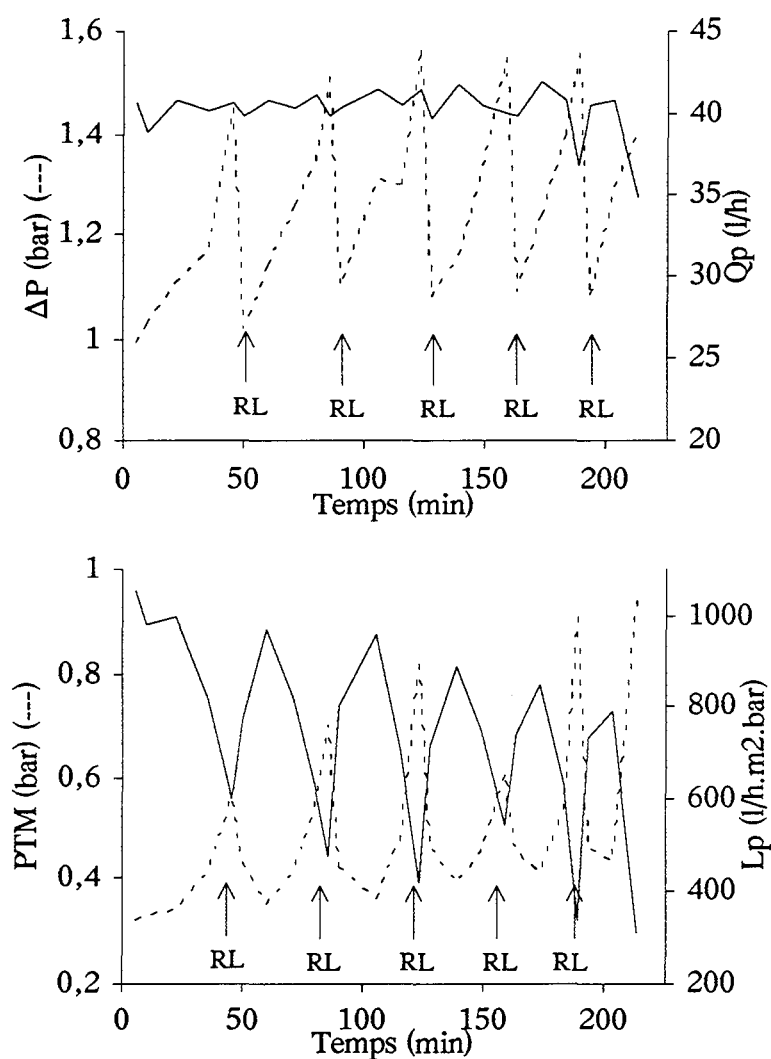


Figure VI.14 : évolution des paramètres de filtration de la solution DI-Cl + CS3B en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]

Tableau VI.10 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent DI-Cl + CS3B

	[MES] en g/l	FC
Bac d'alimentation ($pH = 10$)	16,6	-
Cycle 1	73,9	4,5
Cycle 2	88,6	5,3
Cycle 3	76,3	4,6
Cycle 4	87,8	5,3
Cycle 5	95,9	5,8
Cycle 6	87,3	5,3

- les rétrolavages sont effectués en deux étapes : une vidange de la boucle en fin de cycle sous une pression d'air de 4 bars environ permet de récupérer le concentrat, puis le décolmateur est utilisé pour enlever la boue qui reste dans la boucle (la suspension ainsi récupérée est recyclée en tête de filtration).

Dans de telles conditions, les concentrations en MES de la boue concentrée sont comprises entre 110 et 120 g/l pour un facteur de concentration de l'ordre de 12. On rappelle que l'effluent de type OM est précipité en deux étapes : une préneutralisation à pH 4 avec de la soude, puis à pH 10 avec le matériau.

*** en DI-Cl**

- la vitesse de circulation est de 5 m/s dans la boucle
- le débit du perméat est fixé à 330 l/h.m²
- la durée des cycles est de 35 minutes
- un lavage chimique est nécessaire tous les 5 ou 7 cycles suivant le produit

Les conditions de rétrolavage et de lavage sont les mêmes que pour la filtration de l'effluent OM.

Ces conditions de filtration entraînent la production d'une boue concentrée à 80 g/l environ, pour un facteur de concentration de 5. Trois étapes de neutralisation successives ont permis d'éliminer les métaux : une préneutralisation à pH 4 avec de la soude, puis à pH 8 avec le matériau et enfin à pH 10 avec de la soude.

Les différents essais effectués sur les matériaux et les deux types d'effluents montrent des comportements à la filtration différents d'une suspension à l'autre. La rhéologie de chacune de ces boues est différente et liée à la concentration en MES, au type d'effluent, à la pression appliquée, ...C'est un problème complexe qui mériterait une étude spécifique approfondie.

Le nombre d'essais effectués étant limités, il faut prévoir une marge d'erreur quant aux résultats qui seront obtenus si les conditions précédentes sont appliquées à l'effluent de type DI-Cl.

L'ensemble de ces essais a été effectué à température ambiante, mais dans un cas réel d'eau de lavage de fumées d'incinération, la température des effluents est de l'ordre de 50 à 60 °C. Cette forte température devrait conduire à l'amélioration des performances de filtration.

L'intérêt de la filtration sur membrane intervient aussi dans la mesure où, sans conditionnement, la boue concentrée de type OM peut, a priori, être déshydratée sur filtre-presse, puisque la concentration en MES de ce type de boue est supérieure à 100 g/l. Pour l'effluent de type DI-Cl, les concentrations des boues sont intéressantes mais nécessiteront probablement l'ajout d'un polymère pour permettre la déshydratation sur filtre-presse. Il faut noter que si l'on compare une boue concentrée par filtration sur membrane et par décantation dans le cas de l'effluent OM précipité avec le matériau CS2B (voir chapitre V), la filtration s'avère plus efficace en terme de concentration finale et plus simple à mettre en oeuvre que la décantation.

Ces essais devaient aussi permettre de comparer les matériaux dans des conditions de filtration équivalentes. Malheureusement, le manque de données et les trop faibles différences observées entre chaque matériau ne permettent pas de dire si un matériau est beaucoup plus performant que les autres en OM ou en DI-Cl. L'apport de l'argile ne semble pas influencer les performances de filtration. L'augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ semble influencer plutôt négativement la filtration dans la mesure où sa dissolution du matériau est plus difficile dans notre gamme de pH.

L'optimisation de la filtration de ces suspensions nécessite de nombreux autres tests visant à définir les conditions les plus adaptées à notre système. Ainsi, plusieurs voies sont envisageables :

- augmenter la pressions et/ou la durée du rétrolavage pour améliorer son efficacité
- faire varier les conditions du lavage chimique (utiliser des lessives pour éliminer le fer)
- estimer l'influence de la taille et du nombre de canaux de la membrane en changeant de membrane
- tester une vitesse de circulation plus faible.

CONCLUSION DE LA PARTIE B

Les différentes conclusions tirées à l'issue de ces résultats montrent que l'étape de séparation solide/liquide par filtration sur membrane des suspensions de type OM ou DI-Cl traitées avec les matériaux synthétiques est possible mais pas encore optimisée à ce jour. De plus, elle permet d'obtenir des boues d'une concentration d'environ 80 g/l pour l'effluent DI-Cl et de 120 g/l pour l'effluent OM. Ces résultats sont obtenus sans ajout de réactif de conditionnement et permettent d'obtenir, d'autre part, par cette unique étape, un effluent liquide parfaitement propre, valorisable par électro-électrodialyse. Les résultats du chapitre V montrent que la mise en oeuvre de cette séparation par une décantation nécessitent à la fois le prétraitement des suspensions quel que soit le réactif utilisé pour éliminer les métaux, mais aussi une étape supplémentaire de clarification visant à produire une eau sans particules, valorisable.

Les produits synthétiques de type CSB répondent bien aux objectifs fixés pendant cette étude car ils permettent de former des phases solides qui peuvent être concentrées par une filtration sur membrane et donner des boues pouvant être déshydratées telles quelles. De plus, ils simplifient le procédé actuellement mis en oeuvre pour traiter ces eaux de lavage de fumées d'incinération dans la mesure où un seul réactif suffit pour éliminer la totalité des polluants contenus dans ces effluents.

La filtration sur membrane des effluents de type OM et DI-Cl précipités par la chaux, la soude ou les carbonates auraient permis de comparer ces réactifs aux produits synthétiques sur l'ensemble des deux étapes que sont le piégeage des métaux et la concentration des boues.

En mettant en oeuvre un produit de type CS2B-S pour traiter un effluent de type OM OU DI, suivie d'une filtration sur membrane, il est donc possible de simplifier le procédé actuellement utilisé et surtout d'améliorer la qualité des deux phases finales : l'eau épurée et la boue concentrée.

PARTIE C

La déshydratation et la stabilité des boues

<u>INTRODUCTION DE LA PARTIE C :</u>	200
 <u>CHAPITRE VII : TRAITEMENT DES BOUES : DESHYDRATATION ET DEVENIR</u>	
VII.1. La déshydratation.....	201
VII.1.1. Les techniques utilisées	201
VII.1.2. Le conditionnement des boues	206
VII.1.3. Conclusions - le choix INCIPRO.....	208
VII.2. Le devenir des boues déshydratées.....	209
VII.3. Conclusions.....	212
 <u>CHAPITRE VIII : ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES BOUES CONCENTREES</u>	
VIII.1. Objectif et démarche.....	213
VIII.2. Matériel et méthode.....	212
VIII.3. Résultats.....	215
VIII.3.1. Les boues décantées	216
VIII.3.2. Les boues filtrées sur membrane.....	217
VIII.4. Etude comparative.....	218
VIII.4.2. Les boues décantées	219
VIII.4.3. Les boues filtrées sur membrane.....	221
VIII.4.4. Le produit CS2B.....	221
VIII.5. Conclusions.....	222
 <u>CHAPITRE IX : ETUDE DE LA STABILITE DES BOUES DESHYDRATEES</u>	
IX.1. Les différents tests de lixiviation	224
IX.1.1. Les tests de lixiviation normés	224
IX.1.2. La lixiviation en continu	226
IX.2. Matériel et méthode	227
IX.3. Résultats.....	232
IX.3.1. Le test normé.....	232
IX.3.2. Le test en continu	233
IX.4. Conclusions.....	245
 <u>CONCLUSION DE LA PARTIE C :</u>	247

INTRODUCTION DE LA PARTIE C

L'augmentation de la production de boues urbaines et industrielles est un réel problème environnemental car ces boues correspondent au produit final de l'épuration d'effluents chargés en polluants d'origine organique ou minérale. Le renforcement de la réglementation française et européenne relative à la gestion des déchets affecte la problématique des boues. En effet, d'une part l'exigence des rejets propres impose d'accroître le rendement global des unités d'épuration et donc souvent la quantité de boues produites, et d'autre part, de nombreuses restrictions, concernant le devenir ultime des déchets (c'est le cas des boues), ont pour conséquence la réduction des filières d'élimination et imposent souvent une valorisation de ces résidus solides. Dans le cas d'un stockage obligatoire en décharge, c'est à dire pour les résidus ultimes, la diminution du coût d'élimination passe par la réduction du volume de boue. Cette réduction peut être effectuée dès le traitement d'épuration, c'est à dire en amont de la production de boue, ou alors, elle peut être obtenue grâce à des techniques permettant l'élimination maximale de l'eau contenue dans ces boues. La déshydratation, l'étape qui suit l'épaississement des boues dans une filière globale d'épuration d'effluents industriels, est réalisée par des procédés appelés à se développer ou à évoluer. Le choix d'un de ces procédés est lié aux caractéristiques intrinsèques de la boue mais aussi à leur aptitude à subir ledit procédé.

En 2002, ne seront acceptés en décharge que les déchets ultimes stabilisés. Les boues issues du traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération rentrent dans le cadre de cette législation depuis Mars 1995 (arrêté du 25 Janvier 1991⁽²⁾). Le stockage en centre d'enfouissement technique impose donc de mettre en oeuvre des procédés de stabilisation dont l'efficacité est contrôlée par des tests de lixiviation.

Cette partie du mémoire s'articule autour de deux thèmes très liés : la déshydratation des boues et sa mise en oeuvre, et leur devenir des boues et notamment les procédés de stabilisation utilisés industriellement. Les boues des ELFI synthétiques épaissies par décantation ou par filtration sur membrane sont caractérisées en vue de leur déshydratation sur filtre-presse et soumises à un test de lixiviation. Ce test a pour but de déterminer leur potentiel polluant et de définir les mécanismes qui conduisent à ce relargage.

CHAPITRE VII :

TRAITEMENT DES BOUES : DESHYDRATATION ET DEVENIR

VII. 1. La déshydratation

La déshydratation est donc l'étape qui permet de donner aux boues une consistance physique plus ou moins solide. La texture et le taux d'humidité du sédiment doivent répondre aux exigences de la destination finale choisie ou imposée. Les principales techniques employées industriellement sont la filtration et la centrifugation dont le rendement peut être amélioré par la mise en oeuvre d'un prétraitement.

VII. 1. 1. Les techniques utilisées

Les procédés mécaniques sont les plus couramment utilisés, ils peuvent être couplés à une source de chaleur permettant une évaporation partielle de l'eau contenue dans la boue.

a) La filtration

L'essorage des boues par filtration est le mode de déshydratation le plus utilisé. Cette filtration peut consister en un simple drainage sur lit de sable, ou en une filtration mécanique, sous vide ou sous pression. Plusieurs grandeurs caractérisent la filtrabilité d'une boue :

- la résistance spécifique: c'est la résistance qu'oppose à la filtration une quantité de gâteau déposée sur 1 m² de surface filtrante et contenant 1 kg de matières sèches. Pour calculer cette résistance, on suppose que la résistance du support filtrant est négligeable par rapport à celle du gâteau. Il est d'usage d'établir des comparaisons entre différentes boues à partir de $r_{0,5}$ (résistance spécifique déterminée sous une pression différentielle de 0,5 bar). D'une façon générale $r_{0,5}$ dépend de la viscosité de l'eau contenue dans les boues ($r_{0,5}$ est inversement proportionnelle à la viscosité) et de sa charge massique. HSIEH (1993) a montré que la résistance spécifique de boues d'oxyde de fer (III) est fonction de son potentiel électrocinétique (r est minimum au point de charge nulle) et de la présence d'ions du type Cl⁻ qui améliore la déshydratabilité de la boue.
- le facteur de compressibilité de la boue permet de déterminer si une montée en pression pourra ou non augmenter significativement la siccité de la boue. Lorsque la pression différentielle augmente, il se produit un resserrement des pores du gâteau conduisant à une résistance accrue de la filtration. On peut alors exprimer cette résistance par la relation : $r_{spe} = 2^s \cdot r_{0,5} \cdot P^s = r'_{spe} \cdot P^s$. La valeur de s , définie graphiquement par la pente de la droite $\log(r_{spe}/r'_{spe}) = s \cdot \log(P)$ intervient sur le débit de filtration. Pour $s < 1$, le débit de filtration augmente avec P croissant, et pour $s > 1$ le débit de filtration diminue avec P croissant.
- la siccité limite est la siccité du gâteau obtenue après un temps «infini» de filtration sous pression (en pratique, c'est lorsqu'il n'y a plus de filtrat). Elle permet de prévoir les performances des différents appareils de filtration mécaniques.

La détermination d'une ou de plusieurs de ces grandeurs permet, soit de choisir un type d'appareil de déshydratation pour une boue donnée, soit de définir un conditionnement de la boue avant la déshydratation (voir chapitre VII.1.2).

* La filtration sous vide

Ce procédé, le plus ancien de déshydratation mécanique continue, n'a plus aujourd'hui que des applications limitées car il est difficile à mettre en oeuvre. La pression appliquée est de l'ordre de 0,4 à 0,8 bar. La capacité de filtration d'un tel appareil est fonction de la racine carrée de la concentration de la boue, et est inversement proportionnelle à la racine carrée de la résistance spécifique.

* La filtration sous pression en chambres étanches

Elle est assurée par des filtres-presses et est de plus en plus répandue malgré le caractère discontinu de son fonctionnement. Ce filtre est constitué de plaques évidées juxtaposées et appuyées fortement les unes contre les autres par des vérins hydrauliques placés à l'extrémité de la batterie (figure VII.1). Les boues à filtrer sont amenées sous pression dans les chambres créées entre les plaques contiguës. Sur les deux faces cannelées des plaques, sont appliquées des toiles filtrantes de maille assez fine (10 à 300 μm). Le filtrat est évacué au moyen de conduits internes. Le filtre-pressé fonctionne par cycle : le remplissage, la filtration, le débâtissage, puis la fermeture et le rebâtissage et enfin le nettoyage. Le nettoyage consiste à laver périodiquement les toiles filtrantes avec un système à haute pression.

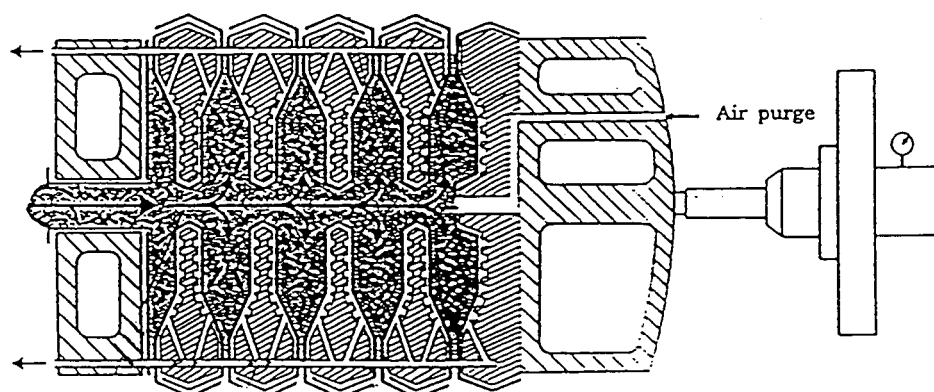


Figure VII.1 : schéma de principe d'un filtre presse (Memento technique de l'eau, 1989)

La capacité de production d'un filtre-pressé dépend de quatre paramètres principaux, qui sont :

- l'épaisseur du gâteau
- la résistance spécifique à 0,5 bar
- la concentration de la boue (elle doit être la plus forte possible)
- le coefficient de compressibilité de la boue (il doit être inférieur à 1)

Les pressions exercées sur la boue pendant la filtration vont de 5 à 15 bars et les temps de pressée sont inférieurs à 4 heures. Après quelques minutes de filtration, le filtrat est peu ou n'est pas chargé en MES car la filtration s'effectue au travers d'une précouche de gâteau en formation.

Les performances d'un tel procédé dépendent de la nature des boues traitées et de l'optimisation du conditionnement. Par exemple, pour un conditionnement optimal, la siccité finale des boues minérales hydrophiles est généralement supérieure à 30 %, alors que celle des boues minérales hydrophobes est en moyenne supérieure à 50 %. L'application systématique de fortes pressions n'aboutit pas forcément à l'obtention d'une boue moins chargée en eau, cela dépend des grandeurs de filtration comme la résistance spécifique et le facteur de compressibilité.

La mécanisation de plus en plus poussée de ces appareils permet de réduire considérablement leur maintenance et la surveillance lors des débâtissages.

* Les filtres à bandes presseuses

Ces filtres, d'utilisation récente, sont très répandus du fait de la continuité du procédé et de sa grande facilité d'exploitation. La déshydratation est obtenue par l'application d'une pression progressive sur un lit de boue défilant en continu sous un système presseur. La boue, de consistance suffisante est emprisonnée entre deux toiles filtrantes qui forment un coin et la compriment progressivement. Le sandwich formé s'enroule alors autour de tambours perforés, puis de rouleaux disposés en quinconce suivant un parcours qui varie selon le type de filtre (figure VII.2).

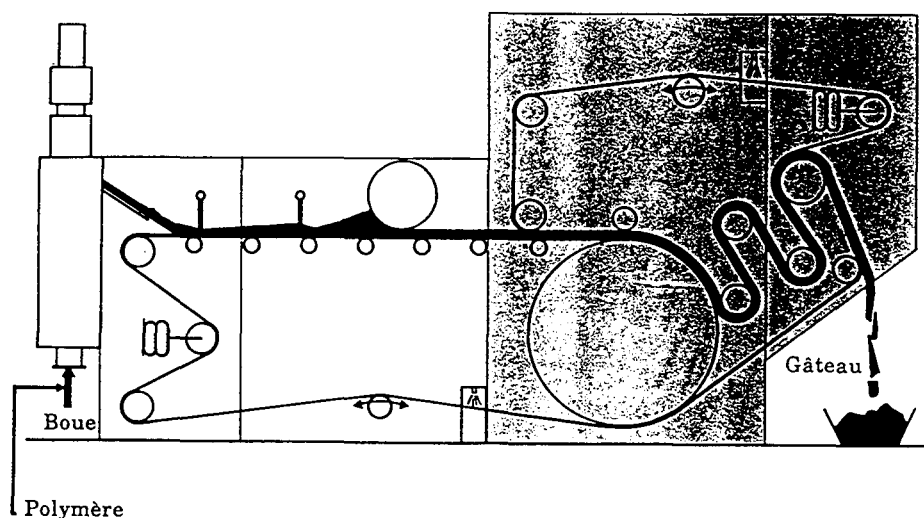


Figure VII.2 : schéma d'un filtre à bandes presseuses

Au niveau de la partie horizontale du système, la boue est soumise à une séparation gravitaire ce qui entraîne son égouttage. L'application de la pression n'est effective qu'après cette phase de drainage. Cette première étape est importante car elle permet d'augmenter la concentration de la boue et sa viscosité. La structure de la boue est un paramètre qui influence la capacité de filtration

du filtre : plus la boue est colloïdale et plus la capacité de filtration chute, jusqu'à rendre parfois le système inexploitable.

Les performances des filtres à bandes presseuses dépendent du type de boue traitée et du conditionnement mis en oeuvre. Pour une boue minérale hydrophile, par exemple issue de l'épuration de bains de traitement de surface, la siccité obtenue en sortie de filtre est de l'ordre de 18 à 24 %, pour un conditionnement à la chaux et au polymère. Pour une boue hydrophobe de type boue de décarbonatation contenant 65 % de CaCO_3 et 10 % de fer, la siccité finale peut atteindre 40 % avec un conditionnement au polymère.

b) La centrifugation

La centrifugation des boues en vue de leur déshydratation s'utilise essentiellement pour des boues difficiles à filtrer, sur des décanteuses continues à bol cylindrique (figure VII.3).

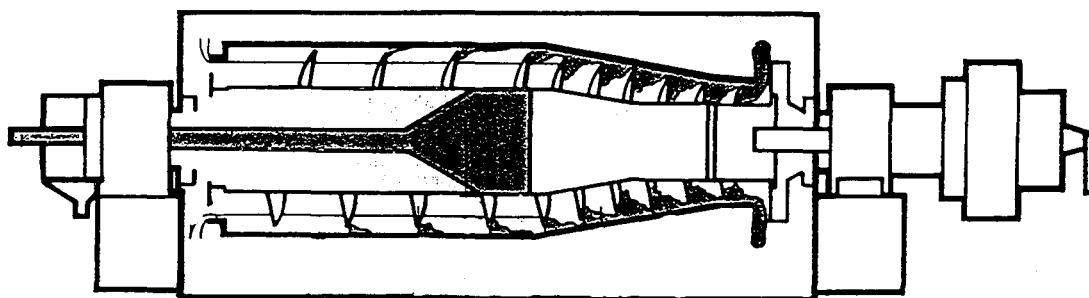


Figure VII.3 : coupe schématique d'une décanteuse en continu
(Mémento technique de l'eau, 1989)

Le débit hydraulique d'alimentation ne doit pas perturber la décantation accélérée et de ce fait, afin d'améliorer la capacité de filtration, la concentration de la boue devra être suffisamment élevée pour que le débit de sédiment soit le seul facteur limitant. Le conditionnement avec des polymères est fortement conseillé pour augmenter le taux de capture. Les performances obtenues en centrifugation sont du même ordre que celles des filtres à bandes presseuses.

Comparé à ces systèmes bien connus, le développement industriel de l'électro-osmose comme procédé de déshydratation est peu important. Cette technique consiste à déplacer l'eau au sein d'un solide poreux sous l'action d'un champ électrique continu. Des taux de siccité de 50 % ont été obtenus par ce procédé de déshydratation (LECLERC, 1995).

La description rapide de chacune de ces techniques montre que l'amélioration de leurs performances passe par l'utilisation de réactifs minéraux ou organiques pour conditionner les boues.

VII. 1. 2. Le conditionnement des boues

Malgré l'amélioration constante portée aux appareils de déshydratation (facilité de maintenance, automatisation, applications de fortes pressions), le taux de déshydratation est essentiellement augmenté grâce à l'application d'un conditionnement chimique ou thermique qui tend à augmenter la taille des particules solides.

a) Le conditionnement chimique

Tout comme pour l'épaississement des boues par décantation, deux catégories de produits sont utilisées pour faciliter la déshydratation des boues : les réactifs minéraux et organiques.

* Les réactifs minéraux

Ils sont mieux adaptés à la déshydratation sur filtres-presses ou filtres à vide, aux procédés mettant en oeuvre une filtration au travers d'un gâteau en formation. Ces réactifs minéraux conduisent à la formation de floccs fins mais mécaniquement stables. Pourtant, certains industriels préconisent leur remplacement par des flocculants organiques pour une déshydratation sur filtre-presse (REUTER et SCHUR, 1990). Des sels métalliques (fer, aluminium) et la chaux, seuls ou associés, sont les plus fréquemment mis en oeuvre :

↳ les sels métalliques sont très souvent utilisés du fait de leur faible coût de revient. Comme pour l'épaississement des boues, on utilise des chlorures ou sulfates ferriques ou ferreux, et de façon moins importante des sels d'aluminium. L'action de ces sels métalliques est double : une action coagulante et une action flocculante (voir chapitre IV.2) par la formation d'hydroxyde de fer (ou d'aluminium) qui joue le rôle d'un polymère minéral. Les particules sont donc déstabilisées avant de former des floccs de plus grande taille. Les quantités d'électrolyte à mettre en oeuvre sont définies à partir du Jar-test (voir chapitre IV.2).

↳ la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ajoutée consécutivement aux sels métalliques est d'un grand intérêt. L'amélioration de la filtration est obtenue par l'action des ions Ca^{2+} ou carbonates, en milieu basique, qui provoquent la précipitation d'un certain nombre de sels de calcium ou de carbonates métalliques favorables à la filtration. L'apport de cette charge minérale dense et la diminution de la quantité d'eau liée du gâteau tendent à diminuer simultanément la résistance spécifique du gâteau et sa compressibilité. La chaux provoque donc une amélioration de la structure de la boue au niveau moléculaire. L'ajout de chaux consécutive à celui des sels métalliques provoque une augmentation de pH bénéfique pour la flocculation des particules, mais il peut aussi provoquer la dissolution de certains hydroxydes de cations amphotères comme l'aluminium et le plomb. D'autre part, une partie du calcium contenu dans la chaux se retrouve sous forme soluble

dans le filtrat. Cette concentration peut alors être un facteur négatif dans l'optique d'une valorisation du filtrat. La chaux peut aussi être ajoutée seule (sans sels métalliques) et ceci plus particulièrement dans le cas des boues d'hydroxydes hydrophiles. Les quantités de chaux à mettre en oeuvre dépendent de la nature de la boue à filtrer, et peuvent aller de 10 à 60 % (en poids) des matières sèches.

Les coûts de ces réactifs minéraux sont peu élevés et ces produits permettent d'améliorer la structure de la boue et de la rendre compatible avec une technique de déshydratation. Pour évaluer l'amélioration de la filtrabilité après l'ajout des réactifs, on mesure la résistance spécifique d'une boue conditionnée par différents produits, à des doses variables. Dans la pratique, la résistance spécifique d'une boue destinée au filtre-pressé doit être comprise entre 5 et 15 10^{11} m/kg, et entre 2 et 5 10^{10} m/kg pour un filtre à vide (Memento technique de l'eau, 1989). Le surdosage en réactifs n'améliore pas ou peu les résultats de filtration.

Les quantités de réactifs ajoutées à la boue augmentent considérablement la quantité de matières à filtrer car une forte proportion des agents chimiques reste sous forme solide dans la boue déshydratée par suite de la précipitation d'hydroxydes métalliques, de sels de calcium et de CaCO_3 . En effet, 60 à 70 % du poids de FeCl_3 ajouté se retrouve dans le gâteau et ce pourcentage atteint 80 à 90 % pour la chaux.

* Les polyélectrolytes

Les polymères naturels, neutres pour la plupart (amidon, polysaccharides, alginates, ...) ont peu d'application pour le conditionnement des boues avant la déshydratation du fait de leur faible pouvoir floculant. Par contre, les polyélectrolytes forment des floccs volumineux bien différenciés dans l'eau interstitielle clarifiée. Leur action est double : ils provoquent une floculation très marquée par formation de ponts entre les particules (voir chapitre IV.2), ainsi qu'une forte diminution de la résistance spécifique de la boue. L'eau interstitielle peut être rapidement drainée, mais les floccs spongieux et hydrophiles entraînent une augmentation de la compressibilité de la boue.

L'utilisation des polyélectrolytes est particulièrement bien adaptée aux filtres à bandes presseuses et aux centrifugeuses. Le choix du polyélectrolyte et la quantité à mettre en oeuvre sont établis après des tests en laboratoire (Jar-test, comparaison des valeurs des résistances spécifiques pour différents cas de conditionnement, estimation de la résistance mécanique, ...). Les polyélectrolytes cationiques sont plutôt utilisés pour les boues à teneur élevée en matières organiques, alors que les anioniques s'utilisent sur des boues dont le caractère minéral est prédominant. La déshydratation sur filtre-pressé à la suite d'un conditionnement au polyélectrolyte est possible si un sel métallique est précédemment ajouté.

b) Le conditionnement thermique

Les liaisons entre l'eau et les matières colloïdales peuvent également être rompues par voie thermique. Ce conditionnement est principalement utilisé pour les boues contenant une proportion importante de matières organiques. La montée en température provoque la transformation irréversible de la structure physique de la boue. Les températures de cuisson se situent entre 150 et 200 °C. Cette technique permet d'améliorer la filtration de la boue sans apport de réactif, créant ainsi une boue d'une siccité finale supérieure à 50 %.

La congélation des boues pendant un temps suffisant permet aussi de réduire de façon importante la quantité d'eau liée à la matière. Le regroupement des particules consécutif à cette congélation est stable après la fusion de la glace. Les températures de congélation sont de l'ordre de -10 à -20 °C. Ce conditionnement s'applique principalement aux boues minérales et est souvent associé à une filtration sous vide. Il diminue la résistance spécifique et la compressibilité de la boue.

Ces traitements thermiques n'entraînent pas d'ajout de réactifs mais nécessitent une forte dépense d'énergie et des frais d'investissement importants.

c) Les autres conditionnements

Il est possible d'apporter des matières sèches à la boue et ainsi favoriser sa cohésion et disperser le milieu colloïdal. Ceci favorise la filtrabilité et diminue considérablement la compressibilité de la boue. Ces agents peuvent être du gypse, du CaCO_3 ou des cendres. Le traitement par la combinaison de plusieurs boues (minérales + organiques) de nature différente proposé dans les années 80 est actuellement abandonné (HAUBRY, 1995).

Le conditionnement électroacoustique peut servir à améliorer les avantages apportés par un conditionnement avec un sel métallique ou un polyélectrolyte.

La grande diversité des conditionnements montre que cette étape est un facteur primordial pour l'obtention de taux de déshydratation adaptés à la destination finale des boues.

VII.1.3. Conclusions - le choix INCIPRO

Le choix d'une technique de déshydratation dépend donc de la nature de la boue et de sa destination finale. Dans le cas des boues issues des eaux de lavage des fumées d'incinération, la boue est fortement minérale et contient principalement des métaux précipités et des sels. La siccité finale de cette boue devra être supérieure ou égale à 35 %. Sa destination finale est le stockage en décharge de classe I après une étape de stabilisation / solidification. Dans le traitement actuel, le filtre-pressé est utilisé, précédé d'un conditionnement avec du chlorure ferrique et un polyélectrolyte. Cette

technique, bien adaptée à la déshydratation de boues minérales est couramment utilisée au niveau industriel. Le tableau VII.1 résume les différents procédés de déshydratation et en précise les avantages et les contraintes. Il permet de situer la déshydratation sur filtre-presse par rapport aux autres techniques.

Les performances de tous ces procédés sont améliorées par deux facteurs principaux :

- le conditionnement
- la forte concentration préalable des boues

Le chapitre VI a montré que la filtration sur membrane des boues d'ELFI conduit à l'obtention d'une boue épaissie, concentrée à 80 ou 120 g/l pour les effluents de type DI-Cl et OM respectivement. L'utilisation du filtre presse sans conditionnement préalable, à la suite de cette étape, doit permettre la déshydratation de ces boues jusqu'à des valeurs de siccité respectant la norme ($\geq 35 \%$).

VII.2. Le devenir des boues déshydratées

Une fois que la boue est déshydratée, l'étape ultime consiste en son élimination : plusieurs destinations sont possible selon leur nature et les normes qui les régissent. D'une façon générale, les trois grandes filières actuelles d'élimination des boues industrielles sont (PEUCHOT, TRASSAERT, 1995) :

- l'épandage agricole, qui convient aux boues de la plupart des industries agro-alimentaires et aux boues biologiques de nombreux autres secteurs. L'aptitude à l'épandage est déterminée par une norme pour laquelle les concentrations seuils en métaux contenus dans ces boues sont de plus en plus faibles.
- l'incinération des boues industrielles, qui devra suivre les mêmes règles que l'incinération des déchets industriels (voir chapitre Cadre de l'Etude), est amenée à se développer au fur et à mesure que progressent les système d'épuration des gaz d'incinérateur et qu'apparaissent de nouvelles filières de valorisation ou de stabilisation des cendres et des mâchefers. Une co-incinération avec les ordures ménagères peut être réalisée.
- le stockage en décharge : seules les boues stabilisées et ne présentant pas de risque de lixiviation seront acceptées. En 2002, la décharge sera interdite aux résidus boueux non minéraux, de siccité supérieure à 30 %, non stabilisés et renfermant des contaminants.

Les coûts de ces différentes filières sont variables (voir tableau VII.2) mais poussent les industriels à réduire le volume des boues à traiter, leurs masses et à les recycler ou les valoriser.

Tableau VII.1 : procédés de déshydratation des boues, avantages et contraintes

Procédé / Appareils	Avantages	Contraintes
- Filtration - filtre à vide - filtre presse - filtre à bandes - lits de séchage - Centrifugation	gâteau solide plastique ; fonctionnement continu ; performances stables dans le temps bonnes performances ; mécanisation poussée ; lavage toutes les 15 à 30 pressées facilité d'exploitation ; fonctionnement continu ; coût d'investissement réduit faible maintenance ; faible investissement peu d'encombrement ; fonctionnement en continu ; surveillance réduite ; convient aux boues difficiles déjà concentrées	forte concentration préalable des boues ; résistance spécifique $< 3 \cdot 10^{11}$ m/kg ; important conditionnement minéral ; entretien ; coût énergétique résistance spécifique comprise entre 5 et $15 \cdot 10^{11}$ m/kg ; coût d'investissement ; fonctionnement discontinu conditionnement au polyélectrolyte obligatoire (macroflocs) ; nécessité de peu d'hydroxydes métalliques (colloïdes) performances dépendantes des conditions climatiques ; nécessite de grandes surfaces de terrain coût énergétique ; homogénéité de la boue ; contrôle du débit ; non visualisation de la boue pendant le traitement ; entretien important

Tableau VII.2 : coûts moyens d'évacuation des boues (HAUBRY, 1995)

Filière d'élimination	Coût (F/tonne de boue)
Valorisation agricole	100 - 150
Incinération	600 - 1000
Co-incinération avec des OM	200 - 250
Stockage CET de classe I	700 - 1000
CET de classe II (*)	250 - 400

(*) n'existera plus en 2002

En ce qui concerne les boues de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération, le stockage en décharge est actuellement la seule voie possible. Depuis Mars 1995, une loi impose la stabilisation de ces boues avant leur stockage, pour éviter la contamination du milieu récepteur par les polluants contenus dans ces boues. Depuis plusieurs années déjà, des techniques d'inertage (stabilisation et solidification) ont été mise au point pour répondre à cette nouvelle législation. Les trois grandes techniques de stabilisation sont (GUERIN, 1995) :

- l'utilisation de liants hydrauliques : les boues sont mélangées à des ciments et à certains adjuvants de prise. C'est un procédé à froid dont le coût est de 500 à 900 F par tonne de déchets.
- la vitrification : les boues sont portées à haute température (> 1300 °C) de façon à produire un verre dit inerte. Cette technique dont le prix de revient est de 1700 F la tonne, est utilisée depuis plusieurs années dans le domaine des déchets nucléaires.
- l'utilisation de liants organiques consiste à enrober dans une gangue étanche les composants polluants du déchet. Les liants utilisés sont le bitume (de 600 à 900 F la tonne de déchets) ou les thermoplastiques.

Les mécanismes de piégeage des polluants pour chacune de ces méthodes restent mal connus et de nombreuses études sont en cours pour comprendre ces phénomènes. La fiabilité de ces techniques est évaluée par des tests de lixiviation normalisés (qui varient d'un pays à l'autre, voir chapitre IX.2) et des tests d'intégrité de structure. Les teneurs en polluants et la fraction soluble obtenues à l'issue de ces tests ne doivent pas dépasser des valeurs seuils (définies par une norme) qui réglementent le stockage en décharge.

VII. 3. Conclusions

Le traitement des boues apparaît donc comme une étape importante dans les filières d'épuration d'effluents industriels. La réduction du volume des boues passe le plus souvent par l'ajout d'un ou plusieurs réactifs (c'est le conditionnement) indispensable pour obtenir des taux de déshydratation suffisants. De plus, la tendance n'est pas particulièrement à la recherche de nouvelles techniques de déshydratation mais plutôt au développement de prétraitements et à leur optimisation. Cette constatation met en évidence la nécessité de produire une boue épaissie dont la concentration et la texture soient favorables à la déshydratation. C'est la diminution des filières d'élimination des boues et leurs coûts qui ont poussé les industriels à améliorer l'étape de déshydratation.

CHAPITRE VIII :

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES BOUES CONCENTREES

VIII.1. Objectif et démarche

Dans le but de savoir si les boues épaissies par filtration sur membrane ont des caractéristiques permettant une déshydratation sur filtre-presse, des mesures de résistance spécifique à 0,5 bar ont été effectuées sur les deux types d'effluents OM et DI-Cl précipités avec les produits synthétiques. Parallèlement, les boues décantées issues de la précipitation de ces mêmes effluents avec de la chaux, de la soude, des carbonates ou le matériau CS2B seront étudiées. En plaçant ces boues dans les mêmes conditions d'essai, il est possible d'une part de comparer les valeurs des résistances spécifiques obtenues, par rapport à celle préconisée pour une déshydratation sur filtre-presse et d'autre part, de comparer ces valeurs entre elles. Les boues décantées et filtrées sur membrane seront comparées dans un schéma simple de traitement, sans conditionnement avant les mesures de résistances. Les boues utilisées sont celles obtenues à l'issue des tests de décantation et de filtration présentées dans les chapitres V et VI. Le but de cette étude n'est pas d'optimiser l'étape de déshydratation, mais l'ensemble de ces résultats devra permettre de comparer les performances en déshydratation des boues séparées par décantation ou par filtration. La comparaison des différentes boues, en terme de filtrabilité, permettra de situer le matériau CS2B par rapport aux autres réactifs dans cette étape de déshydratation.

VIII.2. Matériel et méthode

* les boues concentrées

Deux séries de boues concentrées ont été étudiées pour chaque type d'effluent OM et DI-Cl :

- les boues issues de la précipitation des deux effluents par différents réactifs (chaux, soude, carbonate de sodium et CS2B), suivies d'une décantation avec ou sans conditionnement au polymère organique (chapitre V). Elles sont récupérées après 24 heures de décantation par élimination du surnageant.
- les boues issues de la précipitation des effluents par les différents matériaux synthétiques (CB, CS1B, CS2, CS2B, CS3, CS3B), suivies d'une concentration par filtration membranaire (chapitre VI) lors des essais courte durée. La boue testée est un échantillon du mélange des différents rétrolavages récupérés au cours de chaque filtration.

* La mesure de la résistance spécifique à 0,5 bar

La résistance spécifique d'une boue se mesure en filtrant sous vide cette boue sur un büchner muni d'un filtre papier de type rapide (le seuil de coupure est d'environ $5\ \mu\text{m}$), sans cendre sous une dépression de 0,5 bar. La figure VIII.1 donne le schéma du dispositif.

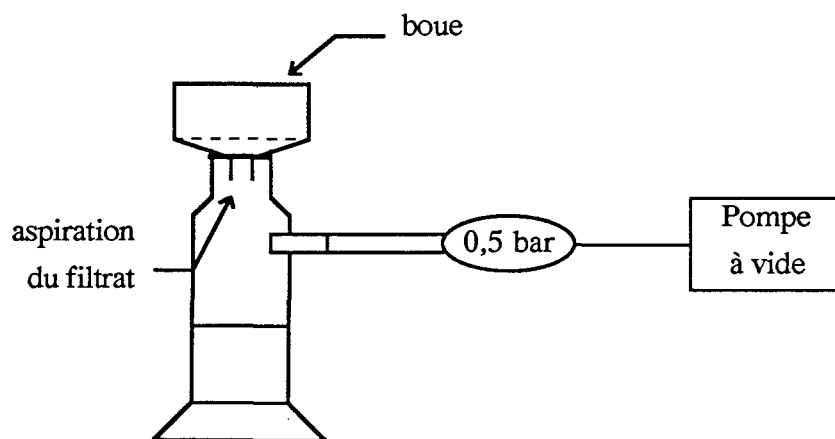


Figure VIII.1 : schéma du dispositif de mesure de la résistance spécifique

Le büchner est rempli avec 150 ml de boue, ensuite le vide est établi, puis, rapidement la dépression à 0,5 bar. Le chronomètre est alors déclenché après avoir noté le volume V_0 de filtrat

déjà dans l'éprouvette. A des temps donnés (T), les volumes de filtrat sont notés et la filtration est arrêtée au début du craquèlement du gâteau dans le büchner. On trace la courbe $T / (V - V_0)$ en fonction de V. Les points de cette courbes sont alignés sauf en début et en fin de filtration. La pente de la droite (a) est exprimée en s/ml^2 . La valeur de la résistance spécifique $r_{0,5}$, exprimée en m/kg , est donnée par la relation suivante :

$$r_{0,5} = \frac{2 \times a \times P \times S^2}{C \times \eta} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} P \text{ pression en baryes (1 barye} = 10^{-4} \text{ bar)} \\ S \text{ la surface du filtre en cm}^2 \text{ (1,246 } 10^{-3} \text{ dans notre cas)} \\ C \text{ la concentration en matière sèche de la boue} \\ \text{(charge massique) (g/cm}^3\text{)} \\ \eta \text{ la viscosité du liquide (à } 20 \text{ } ^\circ\text{C, } 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ poises)} \end{array}$$

La viscosité du liquide est supposée être proche de celle de l'eau.

* la siccité

La mesure de la siccité se fait par pesée, avant et après séchage de la boue à $103 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$. Si M1 est la masse de la boue avant le passage à l'étuve et M2 la masse après, la siccité s'exprime de la façon suivante :

$$\text{Siccité (\%)} = (M1/M2) \times 100$$

Le protocole expérimental suivi est identique pour chaque boue concentrée étudiée : la siccité de la boue avant la filtration à 0,5 bar est mesurée, puis 150 ml de cette boue sont filtrés selon le protocole de mesure de la résistance spécifique jusqu'au craquèlement du gâteau. Ce dernier est récupéré, pesé immédiatement et placé dans l'étuve. La siccité de la boue après la filtration à 0,5 bar est alors calculée.

VIII. 3. Résultats

Les résultats sont présentés par type de boue (décantées ou filtrées sur membrane) puis par type d'effluent (OM ou DI-Cl)

VIII. 3. 1. Les boues décantées

* Tests sur l'effluent de type OM

Le tableau VIII.1 présente les valeurs des siccités de la boue avant et après la filtration sous vide et les valeurs des résistances spécifiques pour chaque réactif utilisé (avec ou sans conditionnement au polymère). Les temps de filtration jusqu'au craquellement du gâteau sont aussi indiqués.

Le conditionnement au polymère permet de réduire de moitié le temps de filtration et d'obtenir un filtrat limpide dans tous les cas de réactif. D'autre part, les siccités après la filtration sous vide sont améliorées et seule la résistance spécifique du réactif CS2B n'est pas réduite d'un facteur 10 environ. Dans ce cas, il n'y a donc pas d'intérêt de choisir le produit CS2B par rapport aux autres réactifs

L'optimisation du choix et de la concentration des polymères doit permettre d'améliorer la déshydratabilité de chacune de ces boues.

Tableau VIII.1 : siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration de l'effluent OM précipité avec de la soude, de la chaux, des carbonates ou CS2B, avec ou sans conditionnement au polymère

Sans polymère :

	Siccité (% de solide)		Résistance spécifique (m/kg)	Temps de filtration (min)	Remarque sur le filtrat
	avant	après			
Chaux	6	13	$1,3 \cdot 10^{12}$	11	trouble
Soude	5	13	$1,1 \cdot 10^{12}$	10	trouble
Na_2CO_3	6,8	18	$1,0 \cdot 10^{12}$	10	-
CS2B	11,1	22	$1,7 \cdot 10^{12}$	14	-

Avec polymère :

Chaux	7	14	$5,7 \cdot 10^{11}$	6	-
Soude	5	14	$4,7 \cdot 10^{11}$	5	-
Na_2CO_3	9	30	$3,8 \cdot 10^{11}$	5	-
CS2B	13	27	$1,1 \cdot 10^{12}$	8	-

* Tests sur l'effluent de type DI-CI

Le bilan des résultats de filtration sous vide à 0,5 bar concernant l'effluent DI-Cl précipité avec les différents réactifs est présenté dans le tableau VIII.2.

Tout comme pour l'effluent OM, l'ajout de polymère permet une baisse du temps de filtration sauf dans le cas d'une précipitation avec de la soude pour laquelle la boue décantée n'est pratiquement pas filtrable. Le polymère améliore aussi la qualité du filtrat pour la chaux, mais n'améliore que très sensiblement la résistance spécifique quelque soit le réactif. L'optimisation de la concentration et de la mise en oeuvre de polymères auraient probablement permis une diminution des différentes valeurs de $r_{0,5}$.

Tableau VIII.2 : siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration de l'effluent DI-Cl précipité avec de la soude, de la chaux, des carbonates ou CS2B, avec ou sans conditionnement au polymère

Sans polymère :

	Siccité (% de solide)		Résistance spécifique (m/kg)	Temps de filtration (min)	Remarque sur le filtrat
	avant	après			
Chaux	7	18	$5,5 \cdot 10^{12}$	54	trouble
Soude	8	16	$9,3 \cdot 10^{12}$	> 60	trouble
Na_2CO_3	7	19	$8,4 \cdot 10^{12}$	> 60	trouble
CS2B	12	15	$2,3 \cdot 10^{12}$	19	-

Avec polymère :

Chaux	7	6	$3,4 \cdot 10^{12}$	29	-
Soude	6	17	$6,4 \cdot 10^{12}$	30	trouble
Na_2CO_3	7	?	?	> 24 heures	absence
CS2B	7	16	$1,0 \cdot 10^{12}$	8	-

VIII. 3.2. Les boues filtrées sur membrane

Les boues étudiées correspondent à un mélange de tous les rétrolavages pour un matériau donné en contact avec un effluent donné. Il n'y a pas de résultats concernant les boues issues de la précipitation de l'effluent OM par le produit CS3B.

* Tests sur l'effluent de type OM

Le bilan des siccités et des résistances spécifiques obtenues sur les boues de type OM concentrées par filtration, après la précipitation avec les différents matériaux synthétiques, est présenté sur le tableau VIII.3.

Tous les filtrats sont limpides. Les siccités après la filtration sous vide sont 2 à 3 fois supérieures aux siccités initiales pour tous les réactifs. Le pourcentage d'eau dans le gâteau final est différent selon le matériau (compris entre 71 et 58 %) alors que la filtration s'est prolongée jusqu'au craquèlement du gâteau. La texture de la boue influence sa filtrabilité et de ce fait, la capacité de l'eau à être expulsée est différente pour chaque type de boue.

Tableau VIII.3 : siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration de l'effluent OM précipité avec CB, CS1B, CS2, CS2B ou CS3

	Siccité (% de solide)		Résistance spécifique (m/kg)	Temps de filtration (min)
	avant	après		
CB	15	42	$2,1 \cdot 10^{12}$	45
CS1B	14	37	$1,5 \cdot 10^{12}$	30
CS2	13	31	$1,9 \cdot 10^{12}$	23
CS2B	14	34	$1,6 \cdot 10^{12}$	20
CS3	14	29	$1,4 \cdot 10^{12}$	41

* Tests sur l'effluent de type DI-Cl

Pour l'effluent DI-Cl, les résistances spécifiques sont voisines de celles obtenues en OM mais pour des temps de filtration plus longs et les siccités finales sont plus faibles (tableau VIII.4).

VIII.4. Etude comparative

Les données de la littérature indiquent qu'il est possible de filtrer une boue sur filtre-pressé, sans conditionnement, si la valeur de la résistance spécifique est comprise entre $5 \cdot 10^{11}$ et $1,5 \cdot 10^{12}$ m/kg (Memento technique de l'eau, 1989). Au delà de cette valeur limite de $1,5 \cdot 10^{12}$ m/kg, la boue nécessite un conditionnement qui tend à diminuer la résistance spécifique. Le temps de filtration apparaît aussi comme un paramètre important permettant d'apprécier la facilité d'une boue à être

déshydratée. Nous avons choisi de maintenir la filtration jusqu'au craquèlement du gâteau même si les temps correspondant sont très longs et de mesurer la siccité à la fin de ce temps. Cette siccité ne représente pas celle obtenue, a priori, en sortie de filtre-presse (les pressions appliquées étant 10 à 15 fois supérieures à celle du test), mais elle correspond à la valeur minimale qu'il est possible d'atteindre après un filtre-presse. D'autre part, les essais ayant tous été réalisés dans les mêmes conditions, les valeurs de ces siccités pour chaque cas de boue peuvent être comparées.

Tableau VIII.4 : siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration de l'effluent DI-Cl précipité avec CS2, CS3B ou CS3

	Siccité (% de solide)		Résistance spécifique (m/kg)	Temps de filtration (min)
	avant	après		
CS2	10	21	$4,4 \cdot 10^{12}$	> 60
CS3	11	pas mesurée	$4,1 \cdot 10^{12}$	> 60
CS3B	10	17	$4,8 \cdot 10^{12}$	> 60

VIII.4.2. Les boues décantées

Les résultats obtenus sur les boues décantées vont permettre de comparer les différents réactifs de précipitation et le rôle du polymère car les essais ont tous été faits dans les mêmes conditions.

* Tests sur l'effluent de type OM

L'obtention d'un filtrat trouble dans le cas de la chaux et de la soude (sans polymère) indique qu'une étape supplémentaire de clarification (suite à la filtration sur filtre-presse) est nécessaire pour obtenir un filtrat limpide, destiné à être rejeté dans le milieu naturel (ou valorisé). Cette alternative n'est pas envisageable dans le contexte visant à simplifier la ligne de traitement actuelle. L'ajout de polymère supprime ce problème par la formation de floccs plus gros qui sont stables durant la filtration et ne traverse pas le filtre.

Les résistances spécifiques obtenues sont toutes inférieures ou égales (sauf pour CS2B sans conditionnement) à $1,5 \cdot 10^{12}$ m/kg. Ceci indique donc, dans le cas où il n'y a pas de conditionnement, que les boues sont filtrables telles quelles. Cependant, le temps de filtration est presque divisé par deux lorsque du polymère est ajouté. D'un point de vue rendement, cette

remarque est intéressante. Parallèlement à la diminution du temps de filtration et celle des résistances spécifiques, on ne note pas d'amélioration nette de la siccité finale excepté dans le cas de la précipitation aux carbonates. L'eau des formes solides issues de la précipitation des métaux de l'effluent OM avec les carbonates est plus facilement expulsable que pour les autres réactifs. Ceci est peut-être dû à une cristallisation plus marquée des carbonates métalliques par rapport aux formes hydroxydes ou silicates.

Tout comme pour la décantation (chapitre VI), les précipités de carbonates métalliques donnent les résultats les plus intéressants en terme de filtrabilité et de siccité finale. L'ajout de polymère n'est pas efficace dans le cas de CS2B (la diminution de la résistance spécifique est très faible), contrairement aux autres réactifs. En tenant compte de toutes ces remarques, on peut estimer que seule la filtration, sur filtre-pressé, de la boue issue de la précipitation avec Na_2CO_3 est possible directement après la décantation, sans conditionnement. Le conditionnement avec un polymère organique (tel qu'il a été défini dans le chapitre VI) rend possible la déshydratation des autres boues avec des temps de filtration relativement court.

* Tests sur l'effluent de type DI-CI

Lorsqu'il n'y a pas de conditionnement, aucune des boues étudiées n'est filtrable sur filtre-pressé telle quelle : les valeurs des résistances spécifiques sont toutes supérieures à $1,5 \cdot 10^{12}$ m/kg. Les temps de filtration sont très longs sauf dans le cas du matériau CS2B, pour lequel, par ailleurs, le filtrat obtenu est limpide. Les différentes siccités finales obtenues sont relativement proches. Les temps de filtration et la quantité d'eau éliminée entre le début et la fin de la filtration sont tous différents pour chaque réactif, ce qui indique que les qualités de boues sont très variables.

L'ajout d'un polymère organique permet la diminution des temps de filtration (sauf dans le cas de la soude), l'élimination de la turbidité dans le filtrat de la boue obtenue avec la chaux et la diminution de la résistance spécifique d'un facteur inférieur à deux pour la chaux et les carbonates et d'un facteur deux pour CS2B.

Ces résultats montrent que la filtration des différentes boues décantées de type DI-CI est difficile. Un conditionnement avec un polymère organique améliore les résultats mais reste insuffisant (ou mal adapté dans les conditions opératoires testées) dans le cas de la chaux, de la soude et des carbonates. Pour le matériau CS2B, la déshydratation sur filtre-pressé est possible après un conditionnement mais la siccité finale reste faible.

Ces résultats nous permettent de montrer que les boues décantées présentent des caractéristiques différentes suivant le réactif utilisé pour la précipitation de l'effluent. En OM, les boues carbonates (Na_2CO_3) sont de loin les plus facilement déshydratables, tout comme les boues CS2B en DI-CI. De meilleurs résultats peuvent vraisemblablement être obtenus en optimisant le conditionnement (ajout de chaux, de chlorure ferrique et/ou de polymère), ce qui implique l'augmentation du

nombre et de la quantité des réactifs de conditionnement. Cette optimisation est envisageable mais ne rentre pas dans l'objectif défini au début de cette étude, pour laquelle la ligne de traitement des boues doit être la plus simple possible.

VIII.4.3. Les boues filtrées sur membrane

* Tests sur l'effluent de type OM

Il y a peu de différence entre les boues issues de la précipitation avec les cinq différents matériaux synthétiques. Les valeurs des résistances spécifiques sont relativement élevées et sont proches de la valeur limite de $1,5 \cdot 10^{12}$ m/kg. Les temps de filtration sont importants ce qui suggère une filtration sur filtre-pressé difficile. Les siccités finales sont entre 29 et 40 %. La présence d'argile n'améliore pas significativement la filtration sous vide car les valeurs des résistances spécifiques sont similaires pour les produits CS2 et CS2B.

Les résultats obtenus laissent supposer qu'un conditionnement avec un polymère tendrait à diminuer le temps de filtration et peut-être à diminuer la résistance spécifique. Ces hypothèses sont à vérifier.

* Tests sur l'effluent de type DI-CI

Quelque soit le matériau utilisé, les valeurs des résistances spécifiques et des temps de filtration imposent un conditionnement. En effet, les valeurs des résistances spécifiques sont toutes supérieures à $4 \cdot 10^{12}$ m/kg et les temps de filtration supérieurs à une heure pour des siccités finales relativement faibles.

Ces résultats montrent que la déshydratation des boues de filtration est possible en effluent de type OM mais devra nécessiter un conditionnement (polymère organique) visant à diminuer le temps de filtration essentiellement. Pour l'effluent DI-CI, le conditionnement est aussi nécessaire pour améliorer la déshydratabilité des boues.

VIII.4.4. Le produit CS2B

Il est possible de comparer les boues issue de la décantation et de la filtration dans le cas de la précipitation de l'effluent OM avec le matériau CS2B. Les conditions de précipitation sont légèrement différentes car la précipitation a lieu à pH 9 dans le cas de la décantation et à pH 10 dans le cas de la filtration, ce dernier entraînant bien sûr une légère augmentation de la charge massique.

Cependant, les tests de filtrabilité ont été réalisés dans les mêmes conditions et les valeurs de siccité, de résistance spécifique et les temps de filtration peuvent être comparées.

Le tableau VIII.5 présente les résultats de filtration pour les boues OM + CS2B décantées ou filtrées sur membrane.

Tableau VIII.5: siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration des boues décantées ou filtrées de l'effluent OM + CS2B

OM + CS2B	Siccité (% de solide)		Résistance spécifique (m/kg)	Temps de filtration (min)
	avant	après		
Boue décantée	11	22	$1,7 \cdot 10^{12}$	14
Boue filtrée sur membrane	14	34	$1,6 \cdot 10^{12}$	20

Les deux filtrats sont limpides.

Les siccités des boues avant et après filtration sont multipliées par 2 pour la boue décantée et par 2,3 pour la boue filtrée sur membrane. Les résistances spécifiques sont identiques et le temps de filtration de la boue filtrée plus long. On peut donc dire que la différence entre les deux techniques de séparation se fait particulièrement au niveau de la valeur de la siccité finale. Celle de la boue filtrée est déjà égale à la norme sachant et pourtant, elle est inférieure à la valeur en sortie de filtre-pressé. Malgré ces valeurs, il semble que les deux types de boues nécessitent un conditionnement pour améliorer leur déshydratabilité.

VIII.5. Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la déshydratation sur filtre-pressé des boues issues de la précipitation des effluents OM et DI nécessite, d'une façon générale, un conditionnement si l'on veut obtenir des valeurs de résistance spécifique comprises dans la gamme couramment utilisée. L'influence du réactif servant à précipiter ces effluent est à noter. En effet, l'utilisation du carbonate de sodium semblent favoriser la déshydratation et principalement dans le cas de l'effluent OM. Les précipités de carbonates métalliques semblent être plus facilement déshydratables que ceux d'hydroxydes. SCHMIDT (1975) a montré que la présence de carbonate de calcium favorise la déshydratation d'une boue. Il montre aussi que plus il y a d'hydroxydes métalliques dans une boue, moins celle-ci est déshydratable. HEDEN and WILHELM (1975)

constatent aussi l'influence positive du carbonate de calcium sur l'élimination de l'humidité contenue dans une boue issue du traitement des déchets de centrale électrique.

Les fortes concentrations en fer et en aluminium de l'effluent DI-Cl conduisent à la formation de floccs chargés en eau, qui d'une part ne décantent pas bien, et d'autre part, sont difficilement déshydratables. La plus forte concentration initiale des boues DI-Cl par rapport aux boues OM ne favorise pas la déshydratation. La qualité des floccs reste un facteur prédominant pour améliorer la déshydratation. Les sels ferriques contenus dans l'effluent DI-Cl et habituellement utilisés pour le prétraitement des boues avant leur déshydratation sont ici un inconvénient, soit parce que leur concentration est trop importante, soit parce que le pH de précipitation n'est pas adapté à une bonne coagulation.

L'influence des différents réactifs des boues de filtration n'est pas significative. Elles possèdent des siccités finales supérieures à 25 % dans tous les cas (en OM) mais les temps de filtration sont importants.

Si l'on se replace dans le contexte global du procédé, il apparaît que les boues filtrées sur membrane présentent un intérêt certain du fait des fortes siccités finales obtenues en effluent de type OM. Pour l'effluent DI-Cl, un conditionnement des boues décantées permet de se rapprocher des siccités finales des boues filtrées sur membrane.

Pour les deux types d'effluents, les fortes concentrations obtenues à l'issue de l'étape d'épaississement par filtration sur membrane (80 ou 120 g/l selon l'effluent) sont un atout pour une déshydratation sur filtre-presse (voir chapitre VII).

Il est cependant difficile de prévoir, à partir des essais expérimentaux menés ici, le comportement des boues sur un filtre-presse car les pressions appliquées sont de l'ordre de 5 à 15 bars et l'expulsion de l'eau se fait par compression et non par aspiration. D'autre part, même si ce test standard de mesure de la résistance spécifique est utilisé par plusieurs auteurs (PURCHAS, 1976), le rapprochement entre la théorie et la pratique est difficile. Des tests supplémentaires devraient permettre de définir un conditionnement adapté à chaque type de boue, mais ce n'était pas le but de cette étude.

CHAPITRE IX :

ETUDE DE LA STABILITE DES BOUES DESHYDRATEES

Des tests normés de lixiviation permettent d'évaluer le potentiel polluant initial d'un déchet. La valeur obtenue par ces tests peut ensuite être comparée à une norme qui réglemente l'entrée des déchets industriels en centre d'enfouissement. Plusieurs de ces procédures, qui font référence au niveau international, seront présentées dans un premier temps. Pour identifier les comportements des différents polluants tant du point de vue du potentiel lixiviable que de la dynamique de relargage, de nombreux auteurs (BISHOP, 1986 - VAN DER SLOOT, 1990) ont mis au point des tests de lixiviation en continu, en batch ou en colonne. Dans notre cas, une procédure en continu a été définie pour tenter de comprendre les mécanismes de relargage de quelques éléments piégés pendant l'étape de précipitation. L'intérêt de soumettre les boues issues de la précipitation des effluents synthétiques avec les matériaux de type CS et CSB à deux types de tests de lixiviation (le test normés français et un test en continu), est double : il est ainsi possible d'une part de savoir si les normes de mise en décharge sont respectées, et d'autre part, de proposer les scénari susceptibles de se produire à plus ou moins longue échéance au sein du déchet, en terme de relargage des polluants. L'ensemble de ces résultats devra permettre de conclure sur l'intérêt d'utiliser les matériaux synthétiques de type CSB pour le traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération. Les tests d'intégrité de structure ne seront pas abordés dans ce chapitre.

IX.1. Les différents tests de lixiviation

L'évaluation du potentiel polluant d'un déchet industriel vis à vis de l'environnement, via la lixiviation est, ces dernières années, au coeur d'une discussion très animée entre les industriels producteurs et éliminateurs d'une part, et les autorités administratives de l'autre. La complexité du problème se traduit par la mise en place de nombreuses procédures de lixiviation normées ou non suivant les informations que l'on souhaite obtenir. Les différentes catégories de tests de lixiviation se distinguent par trois facteurs principaux :

- la préparation du déchet avant le test
- la nature de la solution qui est mise au contact du déchet
- le temps de contact entre le déchet et la solution lixiviante

Chaque test possède ses propres caractéristiques qui sont le résultat de l'association des trois facteurs décrits ci-dessus.

IX.1.1. les tests de lixiviation normés

Quatre procédures faisant référence au niveau international seront présentées, ainsi que la procédure française (d'après MOSZKOWICZ P. et al, 1993).

* la procédure américaine (ou TCLP)

Elle ne s'applique pas spécifiquement aux matériaux massifs ou solidifiés mais systématiquement lorsqu'une étape de prétraitement est réalisée avant un enfouissement. TCLP signifie Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Le déchet, broyé à 9,5 mm est lixivié sous agitation pendant 18 heures avec des solutions acidifiées (acétate / acide acétique) à pH 2,9 ou 4,9 selon la basicité du déchet, dans un rapport liquide/solide de 20/1.

* la procédure canadienne (WTC1 et 2)

L'approche canadienne semble être une des plus complètes proposées actuellement. Le test de solubilisation comporte deux étapes :

- un test de solubilisation et d'effet tampon sur le déchet finement broyé (WTC1). C'est la même procédure que pour le TCLP, mais le déchet est broyé à 150 µm.
- un test de lixiviation sur le déchet massif (WTC2), par contacts successifs (11 fois sur 90 jours), sous agitation, avec de l'eau déminéralisée, dans un rapport volume de liquide sur surface du solide de 10/1.

WTC signifie Wastewater Technology Center.

* la procédure néerlandaise (AT et TLT)

Elle a été établie dans un esprit de valorisation des déchets comme matériaux de construction. De nombreux pays du nord de l'Europe utilisent ce test qui comporte deux étapes :

- une double lixiviation sur le déchet broyé à 125 mm avec de l'eau (3 heures à pH 7) et de l'eau acidifiée (3 heures à pH 4 maintenu avec de l'acide nitrique) et ceci pour un rapport volumique liquide sur solide de 100/1. (AT : Availability Test)
- la lixiviation du déchet massif par contacts successifs (8 fois en 64 jours), sans agitation, avec de l'eau acidifiée à pH 4 (par de l'acide nitrique), dans un rapport liquide sur solide volumique de 10/1 (TLT : Tank Leaching Test)

* la procédure française (TL)

Elle comporte (outre un test d'intégrité de structure) un test de solubilisation du déchet massif par contacts successifs. Trois lixiviations d'une durée de 16 heures chacune sont effectuées sur le déchet massif avec de l'eau déminéralisée, dans un rapport massique solide sur liquide de 10/1. (TL : Test de Lessivage) (norme AFNOR X 31-210)

IX.1.2. La lixiviation en continu

A chaque temps t d'une lixiviation, la force chimique qui conduit au relargage d'une espèce de la surface du solide dans l'eau, est proportionnelle à la différence de potentiel chimique entre la surface du solide et l'eau. Dans les tests statiques, où le lixiviat n'est pas renouvelé, la saturation de la solution en une espèce peu éventuellement être atteinte. Au cours du temps, le potentiel chimique du lixiviat augmente et la force chimique décrite précédemment diminue jusqu'à l'équilibre. L'intérêt de procéder à une lixiviation continue est donc d'éviter d'atteindre cet état d'équilibre pour lequel la quantité de polluants relarguée n'évolue plus.

Le test que nous avons défini pour comprendre les mécanismes de relargage de quelques cations piégés par précipitation avec un matériau synthétique est un test en continu, sur des solides non massifs, et à différentes températures. Les températures élevées permettent d'accélérer les cinétiques de réaction et donc de simuler des temps de contact plus longs (KIRBY and RIMSTIDT, 1994) et ainsi de déterminer les phases solides sensibles à cette variation de température. Les températures d'essai sont de 25, 37, 48 ou 60 °C et le temps de lixiviation varie de 4 à 5 jours selon les essais. La solution lixiviante est renouvelée constamment et le temps nécessaire pour que la totalité du volume en contact avec le solide soit remplacée dépend du débit d'alimentation du réacteur.

IX.2. Matériel et méthode

a) Le test normalisé français

L'ensemble de ces tests normés ainsi que les analyses des lixiviats ont été réalisés au Centre de Recherche de Rhône -Poulenc à Aubervilliers.

Il consiste en trois lixiviations successives du déchet broyé, pendant 16 heures chacune, avec de l'eau déminéralisée (norme AFNOR X031-210). Dans notre cas, la granulométrie des déchets est plus faible que celle prévue dans la norme, puisque les particules ont une taille proche du micromètre. Le solide est placé dans un flacon de 1,5 litres, contenant un litre d'eau ultrapure saturée en CO₂ (la résistivité de l'eau doit être supérieure à 0,2 MΩ.cm) et tel que le rapport massique liquide sur solide soit égal à 10/1. L'agitation de l'ensemble est assurée par des cylindres roulants, à température ambiante. A la fin des 16 heures de temps de contact, la solution est filtrée sur un filtre à 0,45 µm : le filtrat peut alors être analysé et le solide peut subir une nouvelle lixiviation de 16 heures.

Les solides ayant été soumis à ce test sont les résidus secs (séchés à température ambiante) des boues concentrées par filtration sur membrane. Les trois solides qui ont été testés correspondent à la précipitation de l'effluent OM, soit avec le matériau CS2, CS2B, ou le produit CS3.

Les éléments analysés par ICP sur les différents lixiviats sont : le plomb, le zinc, le fer, le silicium, le cadmium, le mercure et l'aluminium. Les concentrations en ions chlorures, sulfates et sodium ont aussi été mesurées.

b) Le test en continu

* Les phases solides

Les deux déchets solides étudiés sont issus de la précipitation par le matériau CS2 des effluents OM et DI-Cl dopés en métaux. Chaque effluent est préparé par dissolution des chlorures métalliques, du chlorure de sodium et du sulfate de sodium dans de l'eau ultrapure. Les concentrations en fer (III), aluminium, calcium, zinc, chlorure et sulfate sont identiques à celles définies en début d'étude pour les effluents OM et DI-Cl. Par contre, pour augmenter le potentiel polluant des déchets et permettre ainsi leur suivi pendant toute la durée du test, les concentrations en plomb, cuivre, nickel, cadmium et mercure sont multipliées par 10. Le tableau IX.1 donne les concentrations des effluents OM et DI-Cl utilisés pour les tests de lixiviation.

La concentration en ions chlorures des deux effluents est de 40 g/l et celle en ions sulfates est de 1 g/l pour l'effluent OM et de 0 g/l pour l'effluent DI-Cl.

Tableau IX.1 : concentrations (mg/l) des éléments contenus dans les effluents de type OM et DI-Cl utilisés pour les tests de lixiviation

	Fe ³⁺	Al ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺
OM	50	50	1000	50	50	50	150	100	100
DI-Cl	500	500	id	id	id	id	id	id	id

Les effluents sont préneutralisés à pH 4 avec de la soude molaire, puis le pH est ajusté à 10 par l'ajout du matériau CS2 à raison de 7,8 g/l ($r' = 1,7$) pour l'effluent OM et 18,9 g/l pour l'effluent DI-Cl. Pour l'effluent de type OM non dopé en métaux, la concentration en CS2 nécessaire pour ajuster le pH à 10 est de 6,1 g/l ($r' = 1,9$). Après 30 minutes d'agitation, les solutions sont filtrées, rincées et les phases solides sont lyophilisées. Les concentrations en MES des suspensions sont déterminées selon le protocole décrit au chapitre V.

Après l'ajout du matériau, les rapports molaires $\frac{\text{Si}}{\text{Ca} + \text{Al} + \text{Zn} + \text{Pb}}$, Si/Al et Si/Ca dans les effluents OM et DI-Cl sont donnés dans le tableau IX.2.

Tableau IX.2 : rapports molaires dans les effluents OM et DI-Cl après précipitation avec le matériau CS2

	$\frac{\text{Si}}{\text{Ca} + \text{Al} + \text{Zn} + \text{Pb}}$	Si/Al	Si/Ca
OM	1	16	1,2
DI-Cl	1,5	3,9	2,9

Les masses des solides avant et après la lixiviation sont déterminées par pesée afin d'estimer les pertes de masse (%) à chaque température.

* Les phases liquides

Les concentrations résiduelles en cations, après la précipitation, sont déterminées par ICP (appareil JOBIN YVON 400 Plus) sur les suspensions filtrées à 0,45 µm et acidifiées avec de l'acide nitrique.

La solution lixiviante est de l'eau ultrapure stockée dans un bidon en PFTE (Téflon). Les lixiviats, c'est à dire la solution lixiviante après contact avec les échantillons, sont stockés dans des flacons en plastique après avoir été filtrés à 0,45 µm et acidifiés avec de l'acide nitrique. Les concentrations

en calcium, plomb, zinc, aluminium et silicium sont mesurées par Adsorption Atomique sur les échantillons conditionnés. L'appareil utilisé est un HITACHI Z8200 à effet Zeeman et fonctionne, dans notre cas, en mode four. Les seuils de détection sont de 0,1 mg/l pour le plomb et le calcium, et de 0,02 mg/l pour le zinc et l'aluminium et le pourcentage d'erreur analytique sur chaque mesure est inférieur à 5 %.

* Le dispositif

Ce dispositif a été entièrement mis au point dans le laboratoire. Une masse d'environ 2,5 g de produit solide est enfermée dans un filtre (BIOBLOCK) à 0,4 μm selon le schéma de la figure IX.1.

Ce filtre est placé au deux tiers de la hauteur d'un réacteur en Téflon contenant 70 ml d'eau ultrapure. Un barreau magnétique placé sous le filtre permet d'assurer l'agitation. L'arrivée et la sortie d'eau sont respectivement au fond et en haut du réacteur. Le tuyau d'arrivée d'eau, de petit diamètre, est placé entre la paroi et le filtre. La figure IX.2 donne un schéma du réacteur utilisé. Le couvercle du réacteur est maintenu par des vis en Téflon, et l'ensemble est hermétique. Etant donnés les points d'arrivée et de sortie d'eau, le faible débit d'alimentation (0,036 l/h) et le maintien permanent d'une agitation, on suppose que l'eau passe au travers du filtre avant de ressortir et que le temps de contact entre la solution entrante et le solide est suffisamment long pour permettre les échanges solide/liquide. Le renouvellement total du volume du réacteur s'effectue en deux heures environ.

Une pompe péristaltique multicanaux assure l'arrivée d'eau et la sortie du lixiviat au même débit (voir figure IX.3). Ce dernier est récupéré en continu dans des flacons en plastiques. Le réacteur est ensuite placé dans un bain thermostaté, disposé lui-même sur des agitateurs magnétiques qui permettent la rotation du barreau aimanté à l'intérieur du réacteur. Pour chaque température, le bain thermostaté contient les deux réacteurs dans lesquels sont placés, le solide de type OM pour l'un, et le solide de type DI-Cl pour l'autre.

Trois prélèvements sont réalisés par 24 heures, c'est à dire que, chaque jour, la totalité du lixiviat est récupérée à 8 heures, 13 heures et 18 heures. Le volume du prélèvement et son pH sont mesurés à chaque prise d'échantillon.

Le tableau IX.3 résume les principales caractéristiques de cette procédure. La masse exacte du solide placé dans le filtre est déterminée avant et après la lixiviation ce qui permet de contrôler la perte de masse.

Tableau IX.3 : résumé des principales caractéristiques de la procédure de lixiviation sur les solides de type OM et DI-Cl

Paramètres	Conditions d'essai pour les solides OM et DI-Cl
Températures d'essai	25 °C - 37 °C - 48 °C - 60 °C
Durée de l'essai	84 heures à 25 °C et 108 heures pour les autres températures
Débit entrant	0,036 l/h
Débit sortant	0,036 l/h
Volume d'eau dans le réacteur	70 ml
Paramètres mesurés	
- sur le prélèvement	pH, volume, conductivité
- sur le prélèvement conditionné	concentrations en Ca, Al, Si, Pb, et Zn

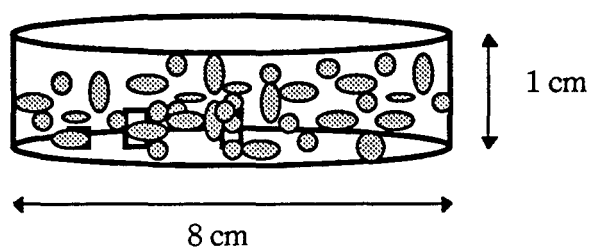


Figure IX.1 : schéma du filtre dans lequel est placé le solide

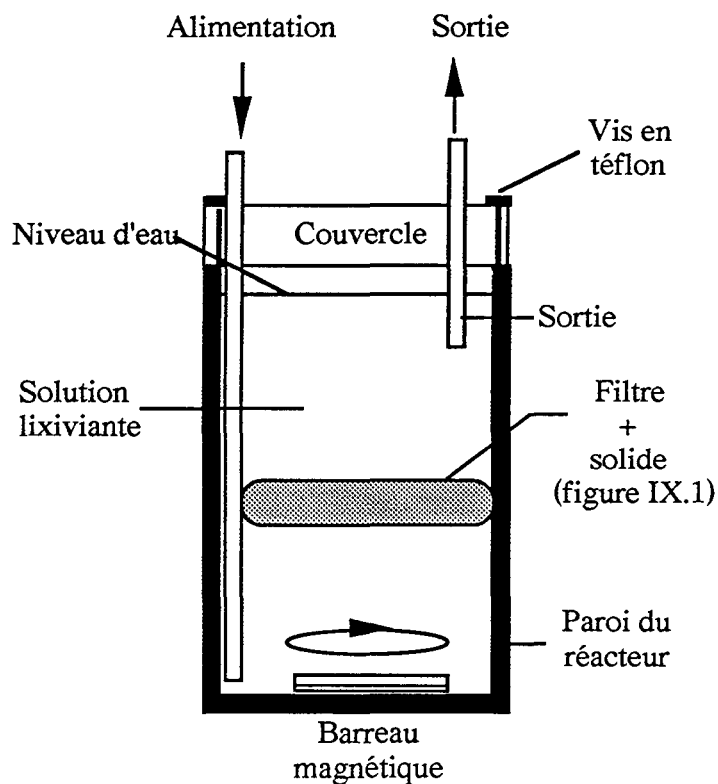


Figure IX.2 : schéma du réacteur de lixiviation

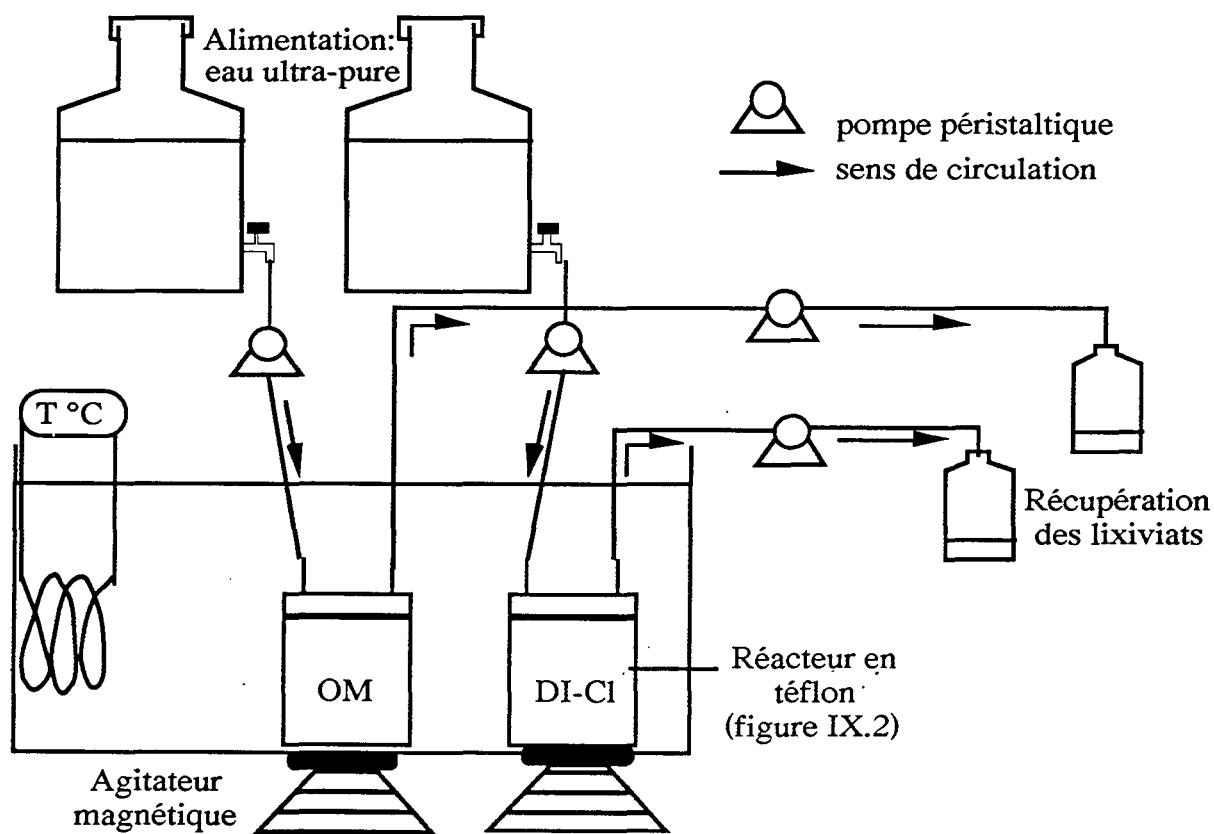


Figure IX.3 : schéma du montage du test de lixiviation en continu

IX.3. Résultats

Les deux tests de lixiviation seront présentés successivement.

IX.3.1. Le test normé

Le tableau IX.4 présente les concentrations cumulées des éléments relargués (en mg/kg de déchet), ainsi que les normes autorisées pour le stockage en décharge des déchets stabilisés (Arrêté du 18 Février 1994⁽⁷⁾).

Tableau IX.4 : pH, fraction soluble, et concentrations (mg/kg) totales en cations dans les lixiviats des solides issus de la précipitation de l'effluent OM avec les produits CS2, CS3 ou CS2B

Elément (mg/kg)	OM + CS2	OM + CS2B	OM + CS3	Norme
Plomb	1,1	< 0,1	0,3	50
Zinc	< 4	5	13	250
Cadmium	< 0,1	0,2	0,3	25
Nickel	< 2	< 2	< 2	50
Mercuré	< 0,6	< 0,6	< 0,6	5
Silicium	1,1	1,1	1,3	-
Aluminium	< 2	< 2	< 2	-
Fer	< 2	< 2	< 2	-
pH moyen	11	11	11	4 à 13
Fraction soluble (%)	10 à 20	10 à 20	10 à 20	< 10

Les résultats concernant la concentration en mercure ne sont pas significatifs car la précipitation de l'effluent OM par les produits CS2, CS2B ou CS3 ne permet pas d'éliminer le mercure initialement présent en solution (voir les résultats du chapitre II). De ce fait, cet élément n'est pas présent dans le déchet solide, ou alors en quantité très faible. Les quantités de métaux relargués par chacun de ces solides sont toutes inférieures aux normes qui réglementent le stockage en décharge, et les concentrations en fer, aluminium et silicium sont elles aussi faibles. Par contre, la fraction soluble essentiellement due au relargage des ions chlorures, sulfate et sodium est supérieure à 10 % (la valeur seuil) et ceci quel que soit le produit lixivié. Le séchage des boues concentrées avant les tests de lixiviation est probablement la cause de cette importante concentration en ions solubles. En effet, les boues de rétrolavage ont été filtrées sous vide puis séchées à température ambiante ce qui a

favorisé la précipitation du chlorure de sodium par élimination de l'eau contenue dans les boues. Dans la ligne de traitement prévue, les boues concentrées par filtration sont déshydratées grâce à un filtre-pressé. Cette technique de séparation doit permettre d'éliminer l'eau par pression et les ions solubles encore liés aux phases solides par des forces électrostatiques ce qui évite la saturation en NaCl par évaporation et sa précipitation.

Les résultats montrent que les métaux piégés par les produits CS2, CS2B ou CS3 constituent des phases solides stables dont le potentiel polluant reste très inférieur aux normes exigées avant l'admission en décharge. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces faibles concentrations en métaux et notamment la basicité du pH naturel des lixiviats. En effet, il a été vu (chapitre I) que les solubilités des hydroxydes et carbonates métalliques sont minimum à des pH basiques et donc, inversement, leur dissolution est favorisée par la diminution du pH. Cependant, les faibles concentrations de certains ions amphotères comme le plomb et l'aluminium dans les lixiviats mettent en évidence le rôle important des silicates dans les mécanismes de piégeage des métaux et par cela même, dans ceux qui conduisent au relargage de ces cations en solution. La présence de l'argile ou la différence du rapport $R_m (= SiO_2/Na_2O)$ des silicates ne semble pas avoir d'influence significative sur les concentrations en métaux des lixiviats.

Ce test normalisé permet donc d'évaluer le potentiel polluant des boues issues de la précipitation de l'effluent OM par certains matériaux synthétiques. Ce potentiel est constitué de deux entités aux comportements distincts qui sont, d'une part les métaux et d'autre part les sels solubles comme le NaCl ou le Na_2SO_4 . Les premiers ne sont relargués qu'en très faibles quantités dans la solution lixivante, alors que les seconds conduisent au dépassement de la valeur de la fraction soluble autorisée par la norme. Si la séparation par filtre-pressé ne s'avère pas favoriser l'élimination simultanée de l'eau et des sels solubles, il faudra envisager de laver les boues pendant cette dernière étape du traitement. De plus, il faut rappeler que le stockage en décharge est aussi réglementé par un test d'intégrité de structure qui assure la stabilité physique des déchets. Ceci implique la solidification des boues grâce à l'ajout de ciments qui peut, dans une certaine mesure, (CHEESEMAN et al, 1993 - CHATELET, 1995) favoriser la rétention des métaux dans le solide. Ce test n'a pas, actuellement, un caractère obligatoire.

IX.3.2. Le test en continu

Ce test a été mis en oeuvre pour tenter de déterminer les mécanismes qui conduisent à la solubilisation des phases solides issues de la précipitation des effluents OM et DI-Cl avec le matériau CS2, ainsi que pour évaluer le potentiel polluant de ces solides soumis à des conditions de lixiviations plus poussées que celles du test normalisé.

- a) concentrations résiduelles en métaux dans les effluents OM et DI-Cl précipités avec le matériau CS2

Les concentrations résiduelles en métaux et en calcium obtenues après la précipitation des effluents OM et DI-Cl avec le matériau CS2, à pH 10, sont données dans le tableau IX.5. L'élimination des métaux est bonne (sauf pour le mercure) puisque les seuils de détection analytiques sont atteints. Seulement 90 et 99 % du calcium présent initialement dans les effluents OM et DI-Cl, sont éliminés et se retrouvent donc dans la phase solide. Le tableau IX.5 exprime les quantités de métaux contenues dans les solides en mg/kg.

Tableau IX.5 : concentrations résiduelles en métaux (mg/l) et en calcium dans les effluents OM et DI-Cl après ajout du matériau CS2 à pH 10 (a) et concentrations en métaux (en mg/kg) dans les solides issus de la précipitation (b)

(a)	Fe	Al	Ca	Cu	Ni	Cd	Zn	Pb	Hg
OM	< 0,2	< 0,2	100	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,5	9,7
DI-Cl	< 0,2	< 0,2	12	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,5	9,8
(b)									
OM	3,8	3,8	68,2	3,8	3,8	3,8	11,4	7,6	≡ 0
DI-Cl	22,7	22,7	45	22,7	22,7	22,7	6,8	4,5	≡ 0

- b) les concentrations en métaux et calcium dans les lixiviats

Pour chaque cation analysé, lorsque sa concentration est inférieure au seuil de détection analytique (voir cahapitre IX.2.b), on utilise cette valeur seuil dans les calculs et donc sur les représentations graphiques. En ce qui concerne les quantités totales d'éléments relarguées, la valeur réelle est donc toujours inférieure à la valeur indiquée, dans la mesure où le seuil de détection est atteint pour au moins un des prélèvements.

→ Les pourcentages massiques totaux d'éléments relargués

Cette procédure de lixiviation permet de déterminer les pourcentages massiques de calcium, d'aluminium, de plomb, de silicium et de zinc relargués par les solides OM et DI-Cl, au bout de 4 à

5 jours de lixiviation, aux quatre températures d'essai (figures IX.4, IX.5 et IX.6) ainsi que les temps nécessaires à la disparition d'un gramme de solide dans les conditions de l'essai.

Pour le solide OM + CS2 (figures IX.4 et IX.6), les pourcentages de plomb, de zinc et d'aluminium relargués sont inférieurs à 2,5 % quelle que soit la température. Pour le calcium, ces pourcentages dépassent 10 % lorsque la température est supérieure ou égale à 48 °C. L'influence de la température est marquée pour le zinc, le silicium et l'aluminium car les pourcentages massiques relargués augmentent avec la température. Ce n'est pas le cas pour le plomb pour lequel la quantité totale retrouvée en solution est stable ($\cong 2\%$). Les pourcentages totaux de calcium relargués à 48 et 60 °C sont très supérieurs à ceux correspondant aux températures de 25 et 37 °C. On peut supposer que l'augmentation de température favorise la dissolution de la phase solide qui piège le calcium.

Dans le cas du solide DI-Cl + CS2 (figures IX.5 et IX.6), on constate que les pourcentages maximaux en aluminium, calcium, zinc et plomb, mesurés en solution sont inférieurs à 3,5 %, quelle que soit la température et l'élément. L'augmentation de la température a peu d'influence sur les masses totales de plomb et de silicium qui se retrouvent en solution, mais elle favorise le relargage du zinc et de l'aluminium. Le comportement du calcium est inverse : la masse totale redissoute diminue avec la température, contrairement au solide OM + CS2. Les pourcentages massiques de silicium libérés par le solide DI-Cl sont beaucoup plus faibles que ceux du solide OM + CS2, bien que la concentration initiale en CS2 ajoutée dans l'effluent soit inférieure dans le second cas.

Ces résultats montrent que les pourcentages de chacun de ces éléments en solution, après 4 ou 5 jours de lixiviation, ne sont pas négligeables. Il est intéressant de constater que chaque cation répond de façon différente à une variation de température. L'augmentation de celle-ci ne favorise pas forcément la solubilisation. Ainsi, le plomb ne semble pas être influencé par son élévation alors qu'elle favorise la dissolution des phases solides contenant du zinc ou de l'aluminium. Le calcium a un comportement différent selon qu'il s'agit de l'effluent DI-Cl ou OM, qui diffèrent principalement par leurs concentrations initiales en fer et aluminium et par la masse de CS2 ajoutée pour obtenir un pH de 10 (7,8 g/l pour l'effluent OM et 18,1 pour l'effluent DI-Cl).

Ces résultats sont intéressants dans la mesure où, d'une part, ils apportent, des renseignements quantitatifs qui sont les gammes de pourcentages susceptibles d'être relargués dans le milieu naturel et ceci dans des conditions de lixiviation poussées, et d'autre part, ils donnent les premières indications de comportement des différents éléments en fonction de la température.

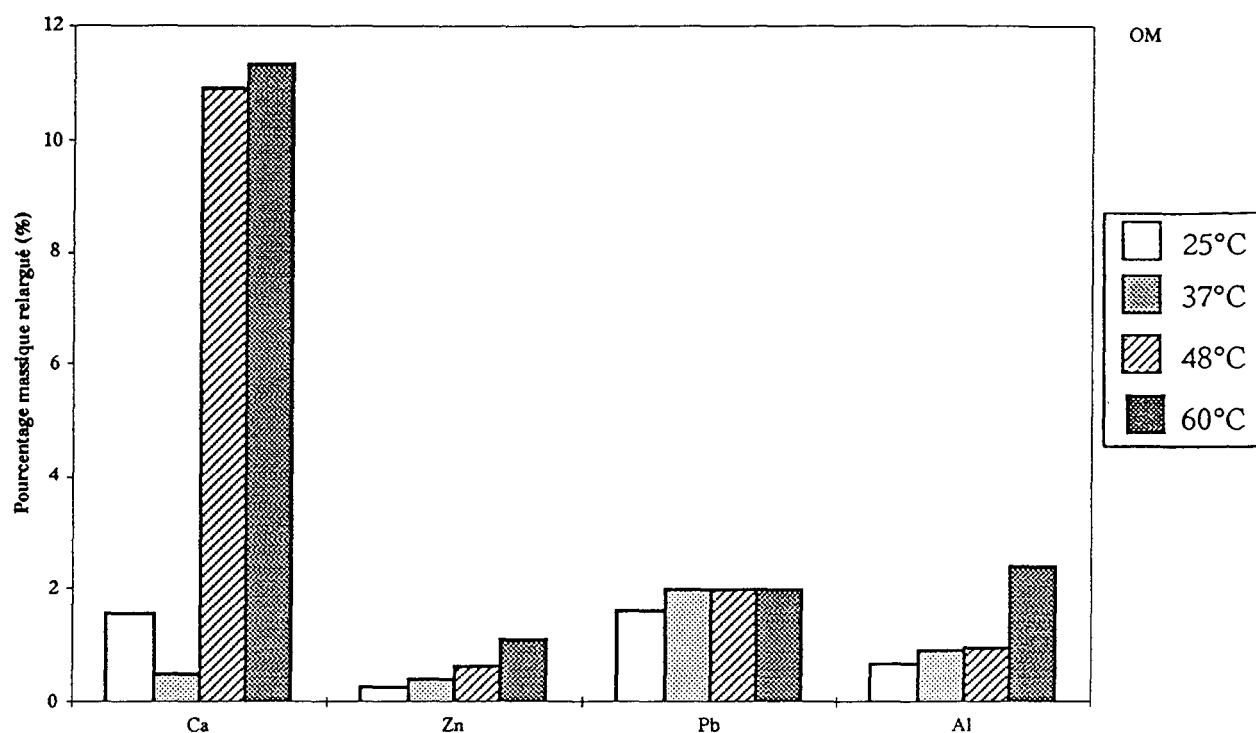


Figure IX.4 : pourcentages massiques de calcium, de zinc, de plomb et d'aluminium relargués par le solide OM + CS2 au bout de 4 (à 25 °C) ou 5 jours (à 37, 48 et 60 °C)

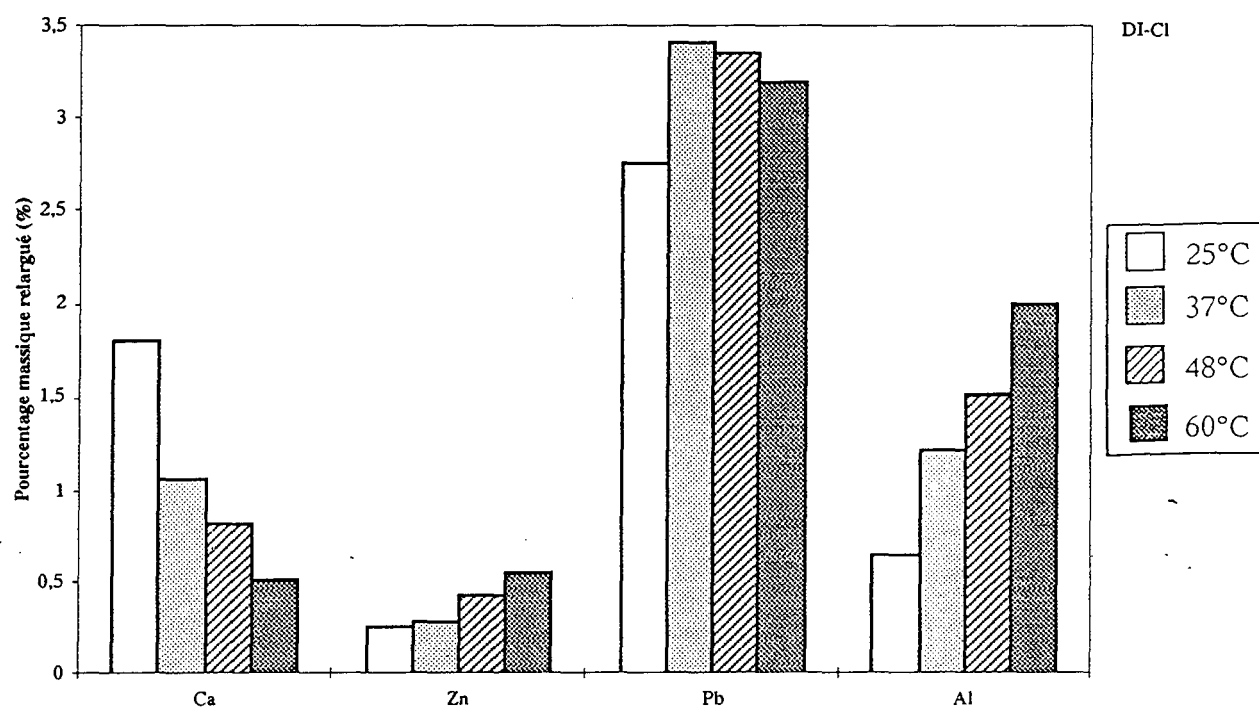


Figure IX.5 : pourcentages massiques de calcium, de zinc, de plomb et d'aluminium relargués par le solide DI-Cl + CS2 au bout de 4 (à 25 °C) ou 5 jours (à 37, 48 et 60 °C)

La mesure des pertes de masse durant les essais de lixiviation permet de calculer le temps nécessaire à la dissolution complète des solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 dans le cas d'un flux d'eau de 0,13 l/m²/an. On suppose pour cela, que la surface des solides considérés est de l'ordre de 200 m²/g et que leur dissolution est un phénomène linéaire. Le tableau IX.6 donne les temps nécessaires à la disparition de 1g de solide OM + CS2 ou DI-Cl + CS2 à des températures variant de 37 à 60 °C et pour des flux de 0,13 et 100 l/m²/an. Ces flux sont dans la gamme de ceux utilisés dans les simulations de relargage des déchets radioactifs stockés dans des sites protégés.

Ces valeurs montrent que pour un débit faible, les temps de solubilisation totale des solides formés par précipitation des effluents OM et DI-Cl avec le matériau CS2 sont faibles. Ils sont influencés par la température essentiellement dans le cas du solide OM + CS2. Les mesures de perte de masse à 25 °C n'ont pas pu être déterminées.

Il s'agit donc maintenant de préciser les dynamiques de relargage de chaque cation et de déterminer les paramètres qui les influencent.

→ L'évolution du pH et des concentrations en métaux et en calcium des lixiviats au cours du temps

* Présentation des résultats

L'un des principaux paramètres qui peut influencer le relargage de certaines espèces en solution est le pH (BISHOP, 1986), c'est pourquoi il a été mesuré à chaque prélèvement, pour les deux types de solides et à chaque température. La figure IX.7 présente l'évolution du pH des lixiviats en fonction du temps aux différentes températures d'essai.

Les pH des solutions après passage sur l'échantillon sont compris entre 10 et 6,5. D'une façon générale, ils diminuent dans un premier temps puis se stabilisent au bout de 50 heures environ, sauf pour l'essai à 37 °C, pour lequel les pH des lixiviats OM et DI-Cl continuent à baisser. Le caractère basique de la grande majorité des lixiviats prélevés est la conséquence du caractère alcalin des solides étudiés et du faible pouvoir tampon de la solution lixivante (eau ultrapure). A 37 °C, il semble que l'alcalinité des solides diminue plus fortement que pour les autres températures et de façon continue.

Pour suivre l'évolution des différentes phases solides des échantillons OM + CS2 et DI-Cl + CS2, nous avons choisi d'exprimer le logarithme (log) de la concentration C (mol/l) du lixiviat pour chacun des éléments étudiés, en fonction du temps. Les courbes sont donc de la forme $pC = f(t)$.

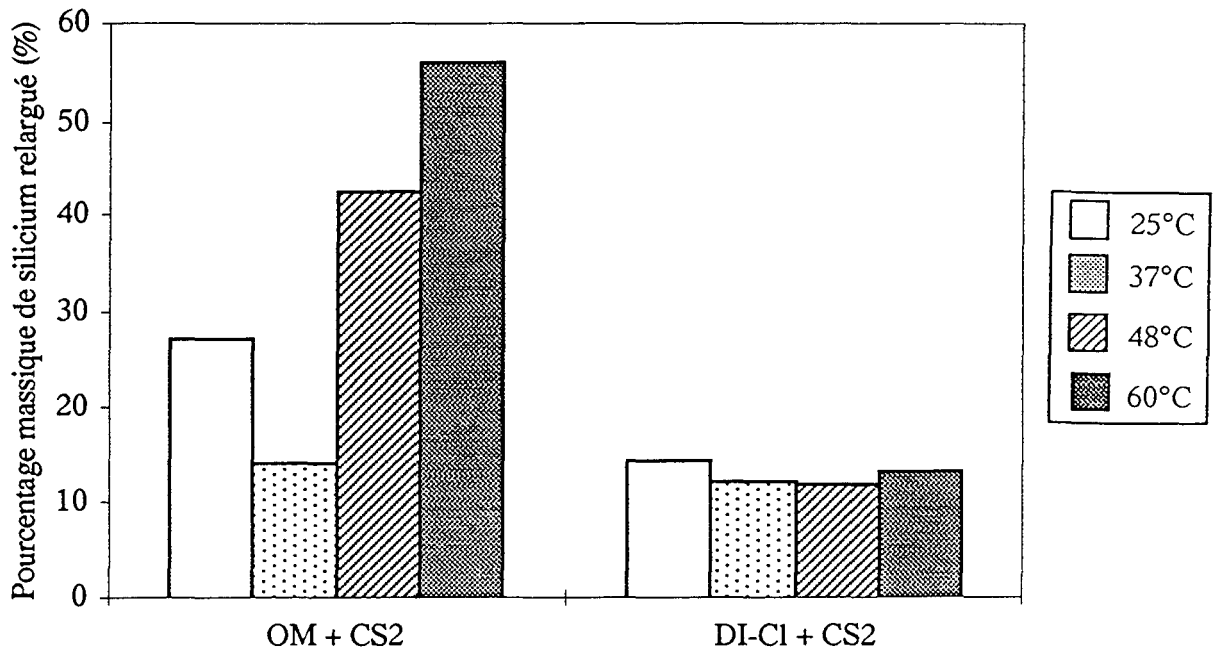


Figure IX.6 : pourcentage massique de silicium relargués par les solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 au bout de 4 (à 25 °C) ou 5 jours (à 37, 48 et 60 °C)

Tableau IX.6 : temps nécessaires à la disparition d'1 g des solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 à 37, 48 et 60 °C pour des flux de 0,13 et 100 l/m²/an.

Température de lixiviation	Solide OM + CS2		Solide DI-Cl + CS2	
Flux (l/m ² /an)	0,13	100	0,13	100
37 °C	33 j	1 h	22 j	41min
48 °C	23j	42 min	20j	39 min
60 °C	20j	38min	20j	38 min

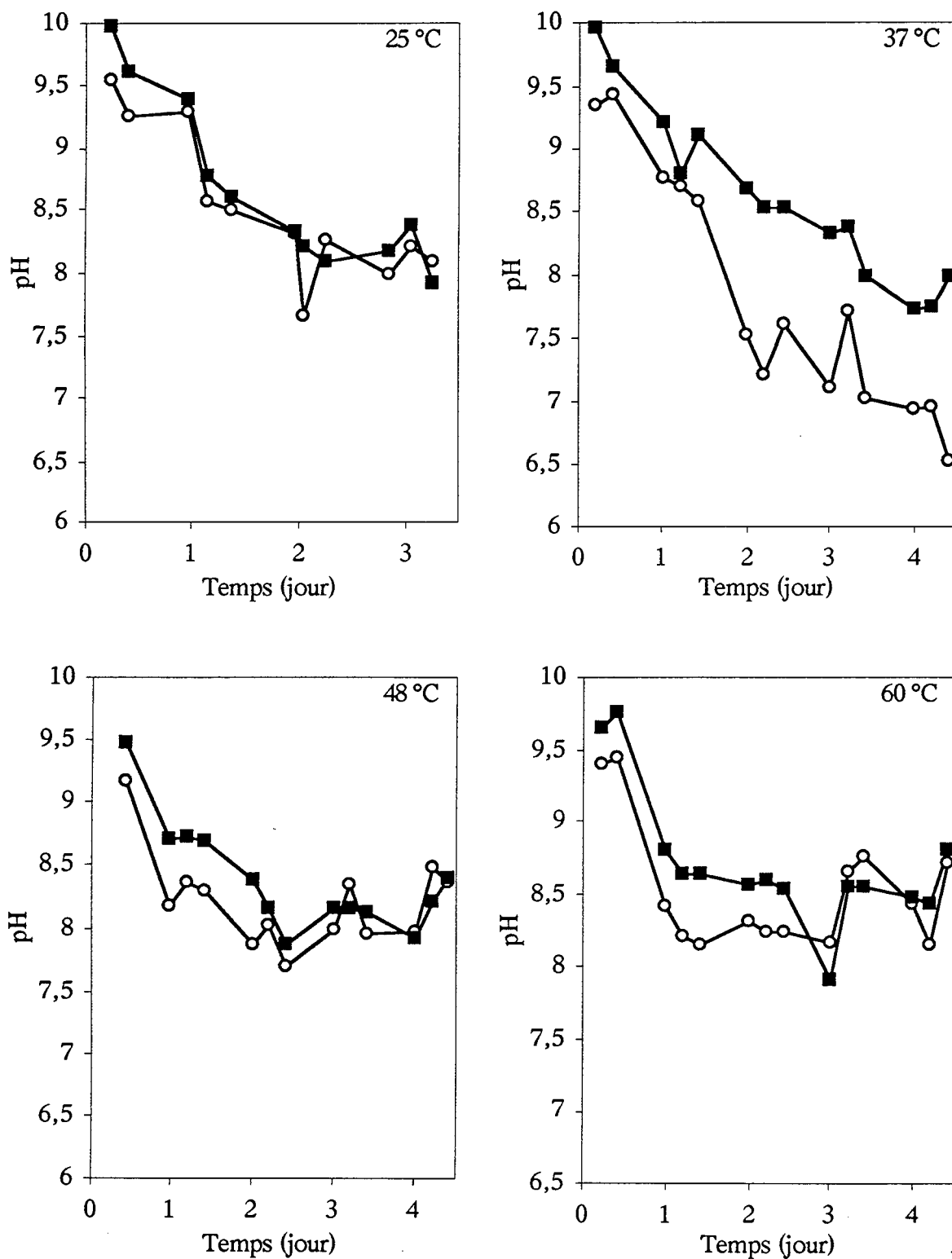


Figure IX.7 : évolution du pH des lixiviats des solides OM + CS2 (—○—) et DI-Cl + CS2 (—■—) en fonction du temps et à 25, 37, 48 et 60 °C.

Les courbes de relargage du calcium, du zinc, du plomb, de l'aluminium et du silicium en fonction du temps, à différentes températures, sont présentées sur la figure IX.8 pour le solide OM + CS2 et sur la figure IX.9 pour le solide DI-Cl + CS2. «LD» est la limite de détection analytique exprimée en $\log ([C] \text{ mol/l})$.

L'étude de l'ensemble de ces courbes permet de dégager deux allures de courbes particulières qui correspondent à deux dynamiques de relargage. La figure IX.10 présente ces deux courbes schématiques définissant deux types de comportements. Les scénarios correspondant à ces deux allures sont les suivants :

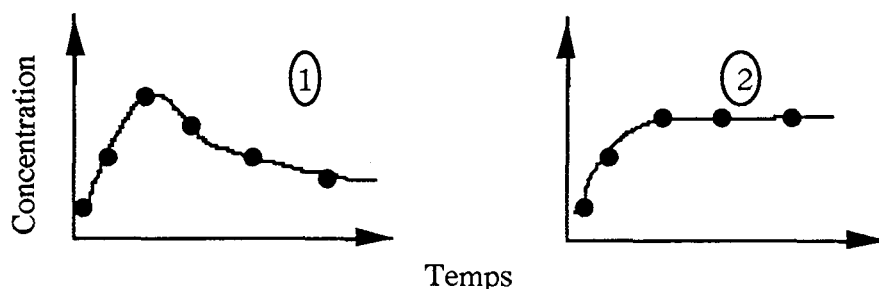


Figure IX.10 : courbes schématiques des deux principaux comportements rencontrés lors de la lixiviation des solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2

- ① : la concentration de l'espèce augmente dans un premier temps dans le lixiviat par solubilisation de la phase solide la plus soluble qui la contient. Dans un second temps, la chute de la concentration indique que le cation considéré est engagé dans une réaction de précipitation qui donne naissance à une phase solide différente et moins soluble que la première. Les ions aluminium, zinc et silicium possèdent ce type de comportement pour les solides issus de la précipitation des effluents OM et DI-Cl.

- ② : dans le second cas, l'augmentation de la concentration dans le lixiviat est progressive jusqu'à atteindre un certain état d'équilibre lié à la phase solide qui se solubilise. Ce comportement est caractéristique des ions calcium dans les deux échantillons solide OM et DI-Cl.

Les concentrations en calcium et en silicium évoluent de façon similaire avec la température dans les solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 (figures IX.8 et IX.9 respectivement). En effet, dans le premier cas, lorsque la température augmente, les concentrations en silicium et en calcium augmentent aussi. Pour le solide DI-Cl + CS2, l'augmentation de température conduit à une diminution globale des concentrations en calcium et en silicium.

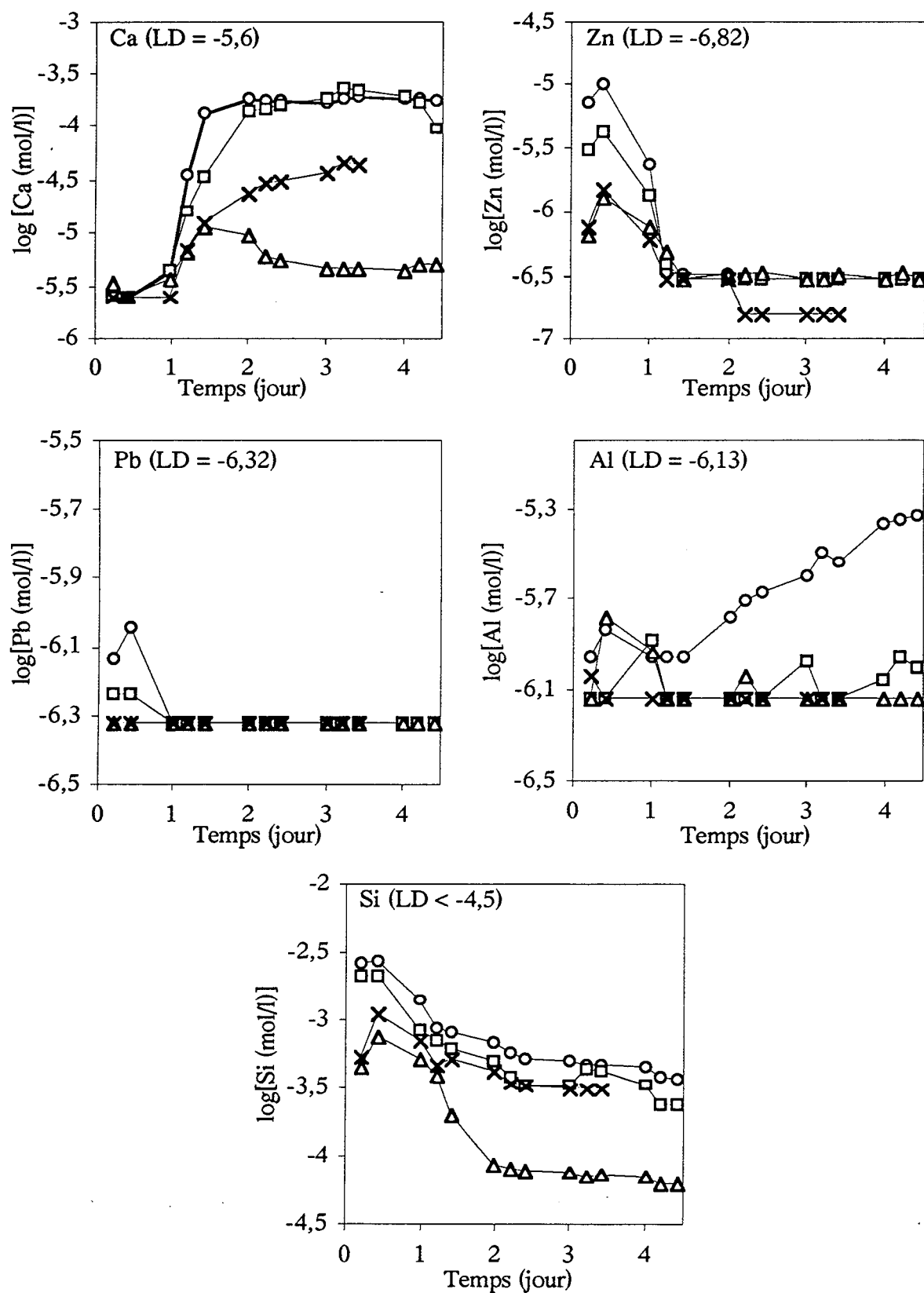


Figure IX.8 : évolution au cours du temps des concentrations en calcium, zinc, plomb, aluminium et silicium dans le lixiviat du solide OM + CS₂ à 25 °C (—x—), 37 °C (—Δ—), 48 °C (—□—) et 60 °C (—O—) - LD = limite de détection en log [C(mol/l)].

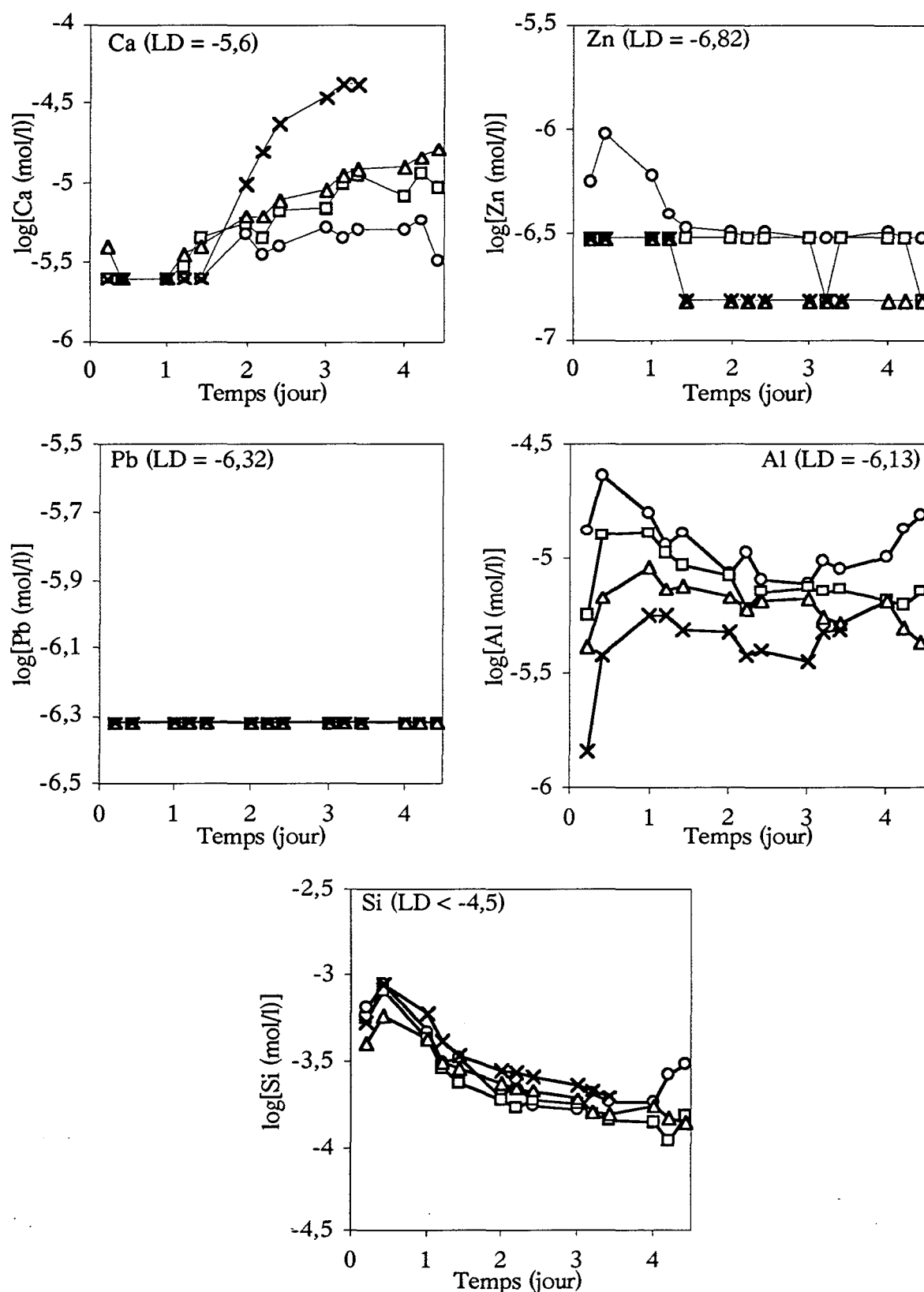


Figure IX.9 : évolution au cours du temps des concentrations en calcium, zinc, plomb, aluminium et silicium dans le lixiviat du solide DI-Cl + CS₂ à 25 °C (—×—), 37 °C (—△—), 48 °C (—□—) et 60 °C (—○—) - LD = limite de détection en $\log [C(\text{mol/l})]$.

Les courbes correspondant à une température de lixiviation de 37 °C ne rentrent pas dans ce schéma et sont à mettre en parallèle avec les courbes de la figure IX.7 qui donnent l'évolution du pH des lixiviats au cours du temps. La diminution de pH est, en effet, plus forte dans le cas de la lixiviation à 37 °C.

En ce qui concerne le zinc, l'aluminium et le plomb, les concentrations globales en cations dans les lixiviats augmentent avec l'augmentation de la température quel que soit le solide lixivié (OM + CS2 ou DI-C1 + CS2).

Dans le cas du solide OM + CS2, les gammes de concentrations en cations relargués sont légèrement supérieures à celles obtenues pour le solide DI-C1 + CS2, excepté pour l'aluminium où c'est l'effet inverse.

* Interprétation des résultats

D'une façon générale, il faut être prudent pour interpréter ces résultats car les concentrations en cations mesurées sont parfois en limite de détection analytique (notamment dans le cas du plomb). D'autre part, de nombreux phénomènes sont la cause d'évolutions particulières des concentrations en cations dans les solutions, comme par exemple, des processus physiques liés à la texture du solide ou des contraintes cinétiques qui limitent des réactions supposées possible thermodynamiquement. Il est difficile, dans le système complexe que nous étudions, de prendre véritablement en compte l'ensemble de ces paramètres. Cependant, les interprétations suivantes peuvent être faites.

L'évolution parallèle des concentrations en calcium et en silicium avec la température, dans les deux échantillons montre que ces deux éléments et la dissolution des phases solides qui les contiennent sont fortement liées. L'étude des mécanismes d'élimination de quelques cations par les silicates et les carbonates du matériau CS2 a permis de déterminer les phases solides dans lesquelles est piégé le calcium, c'est à dire la calcite et un silicate de calcium hydraté. Le diagramme de solubilité de la calcite à 25 °C (SIGG et al, 1994) donne des concentrations en calcium, en équilibre avec le solide, supérieures à celles mesurées dans les lixiviats, même si ces concentrations réelles et théoriques tendent à se rejoindre en fin de lixiviation. D'autre part, il a été montré (LOEWENTHAL and MARAIS, 1973) que la solubilité de la calcite diminue avec l'augmentation de la température. Les courbes des figures IX.9 (pour l'échantillon DI-C1 + CS2) montrent que l'élévation de température provoque la diminution de la quantité totale de calcium relargué, contrairement à l'échantillon OM + CS2.

L'ensemble de ces observations tend à prouver que ce n'est pas la calcite qui contrôle la concentration du calcium dans les lixiviats, mais plutôt un silicate de calcium hydraté. Cette phase solide (CSH) est cependant différente dans le solide OM + CS2 et le solide DI-C1 + CS2 car ces

deux espèces possèdent des comportements inverses en terme de solubilité, lorsque la température augmente. Cette différence de phase est probablement liée à la différence des rapports Si/Ca (tableau IX.2) dans les deux solides : il est égal à 2,9 dans le cas du solide DI-Cl + CS2 et à 1,2 pour l'autre solide. De même, cette différence de rapport peut expliquer les plus faibles concentrations en calcium mesurées dans les lixiviats du solide DI-Cl + CS2 : la concentration initiale relative en silicium dans l'effluent DI-Cl + CS2 est plus forte que dans l'effluent OM + CS2.

En ce qui concerne les autres cations (le silicium, le zinc, l'aluminium et le plomb), qui montrent des comportements proches de l'allure générale ① présentée sur la figure IX.10, la chute ou la stabilisation des concentrations mesurées dans les lixiviats (à toute température) sont significatives d'une précipitation de ces cations en de nouvelles phases moins solubles.

- Dans le cas de l'aluminium, l'étude du diagramme de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (SIGG et al, 1994), à 25 °C, donne des concentrations en aluminium, aux pH des lixiviats, supérieures à celles obtenues sur les courbes des figures IX.8 et IX.9. D'autre part, les études en RMN de l'aluminium sur des solides issus de la précipitation de solutions de chlorure d'aluminium avec le matériau CS2 (voir chapitre III), ont montré qu'à pH 10, pour un rapport Si/Al de 2, il n'y a pas formation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ car tous les atomes d'aluminium ont une symétrie tétraédrique associée à une liaisons avec les atomes de silicium. Ces deux remarques prouvent que ce n'est pas l'hydroxyde d'aluminium qui contrôle la solubilité de l'aluminium dans les lixiviats. Les différences de concentration observées entre les solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 sont à mettre en relation avec les rapports Si/Al des effluents après ajout du matériau CS2 (tableau IX.2). En effet, dans le premier cas le silicium est en concentration nettement supérieure à celle de l'aluminium ($\text{Si}/\text{Al} = 16$), ce qui peut provoquer la formation d'un nombre de liaisons Si-O-Al plus important que dans le cas du solide DI-Cl + CS2, où le rapport Si/Al est de 3,9. Les formes aluminosilicatées qui se solubilisent pendant la lixiviation sont donc différentes d'un solide à l'autre et l'aluminium repris dans des réactions de précipitation tend à former des phases solides moins solubles. La forte augmentation de la concentration en aluminium dans le cas du solide OM + CS2 à 60 °C est difficilement explicable si ce n'est par l'augmentation brutale de la solubilité de la phase aluminosilicatée lorsque la température devient supérieure à 50 °C.
- Il a été montré par les études en RMN du silicium, que le zinc et le silicium réagissent pour former une phase silicatée amorphe. Si l'on suppose qu'un hydroxyde de zinc amorphe se forme en parallèle, et que l'on compare les concentrations d'équilibre en zinc avec $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aux pH des lixiviats avec celles obtenues sur les courbes des figures IX.8 et IX.9, on constate que cet hydroxyde ne peut pas contrôler la solubilité du zinc. On peut donc supposer que c'est le silicate de zinc qui se solubilise au contact de la solution lixivante, libérant ainsi des ions

zinc solubles, qui sont repris dans une réaction de précipitation après quelques heures de lixiviation (la concentration en zinc chute au cours du temps). La présence d'hydroxyde de fer (III) et la diminution du pH au cours de la lixiviation sont des éléments qui peuvent expliquer cette chute. En effet, DZOMBACK et MOREL (1990), qui ont étudié l'adsorption du zinc sur un hydroxyde de fer, montrent que le maximum d'adsorption se situe autour de pH 8. La plus forte concentration en fer de l'effluent DI-Cl et un rapport molaire silicium sur zinc plus élevé expliqueraient les plus faibles concentrations en zinc mesurées dans les lixiviats du solide DI-Cl + CS2, par rapport au solide OM + CS2.

- Il est plus difficile d'interpréter les résultats qui concerne le plomb car très rapidement, les seuils de détection analytiques, supérieurs aux concentrations d'équilibre avec le carbonate de plomb basique (données par les diagrammes de solubilité (PATTERSON, 1982)), sont atteints. On peut cependant supposer que le comportement de ce cation est proche de celui du zinc, et qu'il existe des phénomènes d'adsorption d'espèces plomb sur les hydroxydes de fer.
- Le silicium, fortement lié au calcium, au zinc et à l'aluminium n'est pas de la silice dans les solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 car cette forme solide n'a pas été mise en évidence par RMN du silicium durant les études en eaux synthétiques simplifiées présentées dans le chapitre III. Il semble que l'ensemble de ces phases silicatées présentes dans les solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 se solubilisent au contact de la solution lixivante, libérant ainsi, dans un premier temps, des ions silicium. Par la suite ces cations, sous forme de silicates solubles, sont repris dans des réactions de précipitation.

IX.4. Conclusions

Les deux tests de lixiviation effectués sur les solides issus de la précipitation des effluents OM et DI-Cl avec les matériaux CS2, CS2B et CS3 proposent deux approches différentes permettant d'une part, d'estimer le potentiel polluant de ces solides (pour le test normalisé), et d'autre part, de préciser les dynamiques de relargage de ces polluants (pour le test en continu).

Les concentrations totales en métaux relargués au cours du test normalisé français sont inférieures aux normes fixant l'entrée en centre d'enfouissement technique de classe I. Les fortes concentrations en ions sodium, chlorure et sulfate, mesurées dans les lixiviats, conduisent au dépassement de la fraction soluble autorisée (< 10 %). Ce dépassement est probablement la conséquence du protocole utilisé pour le séchage du solide, antérieur au test de lixiviation ou alors, il sera peut-être nécessaire de prévoir un lavage des boues sur le filtre-pressé. Le test d'intégrité de structure n'ayant pas de caractère obligatoire, ces boues pourront être palcées telles quelles en CET de classe I.

Le test en continu, effectué à différentes températures, donne deux types d'informations. Les premières sont relatives aux pourcentages totaux de plomb, zinc, calcium, silicium et aluminium relargués au bout de 4 jours d'essai. Ces résultats mettent en évidence la solubilisation rapide des solides, favorisée par l'augmentation de température dans le cas du solide OM + CS2. Chacun des éléments polluants, suivi pendant les tests de lixiviation, possède un comportement différent selon que la température augmente et selon le type de solide considéré (OM + CS2 ou DI-Cl + CS2). Le second type d'informations apportées par le test en continu, concerne les cinétiques de relargage des cations étudiés et les processus qui les déterminent. Ainsi, il apparaît que le silicium et le calcium sont fortement liés car leurs concentrations augmentent ou diminuent avec l'élévation de température selon qu'il s'agit du solide OM + CS2 ou du solide DI-Cl + CS2. Les concentrations en plomb, zinc, silicium et aluminium évoluent de la même façon au cours du temps : elles passent par un maximum avant de se stabiliser. Ces comportements sont significatifs d'une réaction de précipitation qui permet la diminution (et/ou à la stabilisation) des concentrations en éléments solubles, après quelques heures de lixiviation. Ce sont vraisemblablement les phases silicatées qui libèrent les cations, alors que les hydroxydes de fer (III) entrent en jeu dans les réactions qui conduisent à la baisse des concentrations dans les lixiviats. De plus, ces tests mettent en évidence l'importance du rapport Si/Me (où Me est un cation présent dans l'effluent) lorsque l'effluent a été mis en contact avec le matériau CS2 : plus il est élevé, et moins la dissolution de ou des phases solides qui contiennent cet élément Me est importante.

Des relations particulières liant les vitesses de dissolution moyennes et la température n'ont pas pu être établies.

Les mécanismes de dissolution et de reprécipitation des éléments polluants sont difficiles à préciser étant donnée la complexité des effluents OM et DI-Cl initiaux. Des essais de lixiviation sur des solides plus simples ne comportant qu'un ou deux cations pourraient permettre de préciser ces processus et de valider les hypothèses (en accord avec les résultats obtenus par les analyses RMN des solides avant la lixiviation) proposées dans ce chapitre.

CONCLUSION DE LA PARTIE C

Tout comme pour le traitement actuel des eaux de lavage de fumées d'incinération, le filtre-pressé semble la technique la mieux adaptée pour déshydrater les boues concentrées par filtration sur membrane. La mesure des résistances spécifiques des boues concentrées par décantation ou par filtration montre qu'un conditionnement s'avère nécessaire dans tous les cas sauf lorsque c'est l'effluent OM qui est précipité avec le matériau CS2B, puis épaissi par filtration membranaire.

A ce stade, la stabilité de ces boues déshydratées devient le problème majeur. La diversité des tests de lixiviation existants reflète la difficulté à estimer le potentiel polluant de ces déchets et leur comportement à long terme. Les boues déshydratées correspondant à la précipitation de l'effluent OM avec les matériaux synthétiques CS2, CS3 et CS2B, soumis au test de lixiviation normalisé français, répondent aux normes (en terme de métaux lourds) qui régissent l'entrée en décharge de classe I. Le test de lixiviation en continu sur les boues issues de la précipitation des effluents OM ou DI-CI avec le matériau CS2 a montré que la dissolution de ces solides est rapide malgré l'existence de réactions de reprécipitation. Il faut rappeler que la solidification de telles boues est obligatoire avant l'entrée en décharge. Cette technique, réalisée le plus souvent par ajout de ciment pourrait permettre minimiser les réactions de dissolution par encapsulation physique de ces solides.

LE BILAN DU PROCÉDE

Le but de ce chapitre est de présenter le procédé INCIPRO de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération dans son ensemble, tel qu'il a été élaboré au cours de l'étude, et, en le comparant au traitement actuellement utilisé, d'en dégager les avantages et inconvénients en terme de performances et de coûts de traitement.

1) Le schéma du procédé (figure 1)

Le procédé, tel qu'il a été défini au début de l'étude, comporte quatre étapes principales, qui sont (1) une préneutralisation de l'effluent avec de la soude, (2) l'élimination des polluants proprement dite, (3) l'épaississement et la séparation solide / liquide et enfin (4) la déshydratation des boues concentrées. Un schéma général du procédé est présenté sur la figure 1, de la récupération des eaux de lavage des fumées jusqu'au stockage en décharge des boues déshydratées.

Le point de départ du procédé est l'effluent, récupéré au niveau de la purge de la tour de lavage des fumées, qui va ensuite passer par les différentes étapes du traitement. Ainsi, le poste de préneutralisation consiste à ajouter une solution de soude concentrée à une effluent faiblement chargé en MES (de 30 à 180 mg/l) et contenant une grande diversité de métaux plus ou moins solubles et de sels. La soude a pour but d'amener le pH de la solution de 1 ou moins à 4 et d'initier la précipitation des différents cations présents dans les effluents, et, ainsi, favoriser le piégeage de ces cations par les silicates du matériau synthétique. Le temps de contact nécessaire à la préneutralisation est de l'ordre de quelques minutes (5 à 6 minutes). La soude est préférée à la chaux ou au carbonate de sodium car elle permet d'élever rapidement le pH de l'effluent grâce aux ions hydroxydes libérés, sans augmenter la concentration en calcium qui est rédhibitoire dans le cas d'une valorisation de l'eau épurée par électro-électrodialyse. Cette préneutralisation permet aussi de réduire la quantité totale de matériau à mettre en oeuvre et donc de réduire le coût global du traitement.

A ce stade, la concentration en MES de la solution a déjà légèrement augmenté et la seconde étape peut être mise en oeuvre. Le dosage du produit CS2B-S (c'est à dire le matériau CS2B sur lequel a été greffé un groupement sulfure) est fixé par le pH final à atteindre. Dans le cas des eaux de type OM, une concentration de l'ordre de 6,8 g/l est nécessaire, et elle est de 14, 1 g/l pour l'effluent de type DI-Cl ou DI-SO₄. Les concentrations en fer et aluminium définies pour ces deux derniers effluents synthétiques (500 mg/l pour chaque élément), correspondent à des valeurs maximales et simulent donc une situation particulièrement pessimiste. L'agitation doit être forte pour permettre une bonne dissolution du matériau et ainsi la libération de ses différents principes actifs (silicates, carbonates et sulfures), et un temps de contact de 30 minutes est nécessaire pour que le pH se stabilise à 9. La suspension ainsi obtenue contient environ 10 à 18 g/l de matières sèches qui correspondent aux MES initiales de l'effluent plus les métaux et le calcium précipités ainsi que l'argile du réactif. L'étape d'élimination des polluants par les matériaux synthétique a fait l'objet d'un brevet (n° 94 05264), de même que les étapes de fabrication des produits de type CSB et CB (n° 94 05214 et 94 05215).

L'unité de filtration sur membrane est alimentée par cette suspension, en continu, sauf pendant les périodes de lavage chimique. Le débit de perméat va fixer le débit d'entrée de cette solution qui circule à 5 m/s dans la boucle. Ainsi, pour l'effluent de type OM, des cycles de 80 minutes pour un débit de 350 l/h.m² à 20 °C permettront de produire une perméat parfaitement propre, répondant aux normes de rejet en milieu naturel et une boue concentrée à 120 g/l. En ce qui concerne les effluents DI-Cl ou DI-SO₄, le débit de filtration est de 320 l/h.m² à 20 °C et les temps de cycles sont de 35 minutes, pour obtenir une boue concentrée à 80 g/l. Un lavage chimique (acide/base) est nécessaire tous les cinq cycles quelque soit l'effluent. Les consommations d'acide et de base utilisés pour le lavage chimique de la membrane dépendent de la surface totale développée par celle-ci. Dans le cas d'une membrane dont la surface filtrante est de l'ordre de 0,12 m², 10 litres d'une solution de soude à 50 g/l et 10 litres d'une solution d'acide nitrique à 5 % sont nécessaires. L'ensemble du lavage chimique consomme 40 litres d'eau du réseau qui sont renvoyés dans le bac d'alimentation. La qualité du perméat en sortie de filtration permet sa valorisation par électro-électrodialyse qui récupère les sels qu'il contient. Cette alternative n'est envisageable que si la concentration en calcium est suffisamment basse pour ne pas encrasser les membranes d'électro-électrodialyse, c'est à dire si le pH de traitement de l'effluent est de 10. Dans le cas d'un rejet en milieu naturel, un pH de 9 suffit pour atteindre les normes. Le système de rétrolavage doit permettre d'une part, de récupérer la totalité du volume de la boue concentrée et d'autre part, d'éliminer le gâteau qui s'accumule au cours de chaque cycle sur la peau filtrante. La propulsion d'un faible volume d'eau sous forte pression (de l'ordre de 4 à 5 bars) en tête de module et la récupération du rétentat en un point bas de la boucle de filtration doit permettre de répondre à ces deux contraintes.

La boue concentrée, récupérée à chaque rétrolavage, peut alors être déshydratée sur un filtre-presse avec l'ajout possible d'un polymère organique à l'entrée de ce dernier, pour améliorer la filtrabilité de la boue. Cette étape conduit à la formation d'une boue à 35 % de siccité et d'un filtrat dont la destination finale est la valorisation ou le rejet en milieu naturel. Les boues déshydratées seront ensuite stockées en décharge de classe I. L'homogénéisation des différents rétrolavages peut être réalisée dans un bac de stockage placé entre l'unité de filtration et le filtre-presse.

L'ensemble du procédé INCIPRO a fait l'objet d'un brevet, déposé par l'ensemble des partenaires du projet (n° 94/06170).

2) Les avantages et les inconvénients du procédé INCIPRO

Le procédé INCIPRO peut être comparé au procédé actuellement utilisé. Ce dernier comporte cinq étapes principales : (1) une neutralisation à la chaux, (2) une coagulation-floculation, (3) un traitement d'affinage visant à éliminer le mercure, (4) une décantation et enfin (5) une

déshydratation sur filtre-pressé. Ainsi, si l'on compare le procédé à celui décrit précédemment, ses avantages principaux sont sa simplicité de mise en oeuvre et la réduction du nombre total de réactifs utilisés tout au long du traitement et une qualité constante de l'effluent traité. L'étape d'élimination nécessite deux réactifs (soude et matériau) pour piéger l'ensemble des métaux ce qui conduit à la formation d'une suspension dont les caractéristiques ne nécessitent pas de prétraitement avant la séparation solide/liquide. Dans le schéma classique, à ce stade du traitement, la charge massique de la suspension a été augmentée par l'apport de chlorure de fer (déjà présent dans l'effluent initial) et de polymère. D'autre part, un second poste d'ajout de réactif (le TMT15) est nécessaire pour éliminer la totalité du mercure de la solution.

L'étape de séparation solide/liquide est considérablement améliorée en terme de concentration lorsque la suspension est filtrée sur la membrane. En effet, la boue en sortie de filtration est plus concentrée qu'après une décantation et le filtrat est de meilleure qualité puisque, dans le cas de la filtration sur membrane, les particules de taille supérieure à 0,2 μm sont retenues dans la phase solide. Du point de vue de la compaction des systèmes, l'encombrement d'une unité de filtration membranaire est considérablement réduit par rapport à celui d'un décanteur.

Le prétraitement par un polymère organique de cette boue concentrée par filtration sur membrane devient indispensable dans le cas des eaux de lavage de type DI, étant donnée l'importante charge massique, constituée essentiellement par les hydroxydes fer. Dans le cas de l'effluent de type OM, la déshydratation peut être effectuée telle quelle, sans traitement préalable et elle conduit à une boue d'une siccité supérieure à 35 %, qui répond aux normes lixiviation en terme de métaux lourds.

Cependant, la mise en place d'un tel procédé apporte un certain nombre de contraintes tant au niveau de la maintenance que du coût. En effet, l'utilisation d'une unité de filtration implique une maintenance plus suivie que pour un décanteur et notamment, pour le lavage des membranes qui impose l'arrêt de la filtration pendant quelques minutes et nécessite la préparation de solutions concentrées de soude et d'acide nitrique à une température de 50 °C. Dans la mesure où le perméat est valorisé par électro-électrodialyse, le coût des réactifs de lavage des membranes peut être considérablement réduit. D'autre part, le rôle double du décanteur qui consiste à séparer les phases solide et liquide et qui sert aussi d'unité de stockage, n'existe plus dans le cas de la filtration. Une comparaison précise des deux filières de traitement (filtration et décantation) nécessiterait des informations supplémentaires et notamment en ce qui concerne les performances de filtration de l'effluent neutralisé avec de la chaux.

Des comparaisons de coûts ont été réalisées par le groupe LAB (industriel partenaire du groupement INCIPRO) dans plusieurs cas de figure qui mettent en oeuvre différentes alternatives à chaque étape du traitement. Ainsi, si l'on suppose que l'effluent traité n'est pas valorisé mais rejeté dans le milieu naturel, l'utilisation de la décantation ou de la filtration sur membrane ne modifie pas le coût global de traitement d'une tonne ordures ménagères : le coût global est de l'ordre de 50 à 60

F/t d'OM. Il en est de même lorsque le matériau synthétique est utilisé à la place d'une neutralisation totale de l'effluent avec de la soude. Par contre, lorsque l'effluent est plus chargé en métaux et en sels comme c'est le cas pour l'incinération des déchets industriels, l'utilisation de la filtration et/ou du matériau synthétique conduit à un surcoût total de 1 à 4 francs par tonne de déchet traité.

Si l'on impose la valorisation de l'effluent par électro-électrodialyse après une filière comprenant le matériau synthétique et la microfiltration, le coût de traitement d'une tonne d'ordures ménagères est presque multiplié par deux par rapport au cas du rejet de l'eau en milieu naturel.

3) Conclusions

En conclusion, l'utilisation d'un nouveau matériau et d'une technique de séparation basée sur les membranes pour le traitement des ELFI répond aux objectifs définis au début de l'étude, c'est à dire qu'ils conduisent à une simplification de la chaîne de traitement et à une diminution de la consommation en réactifs. Par ailleurs, il n'y a pas d'augmentation importante du coût total de traitement d'une tonne d'ordures ménagères dans la mesure où la destination finale de la phase liquide est le rejet en milieu naturel. Cependant, il faut noter que la réglementation nationale et européenne pousse les industriels à diminuer le volume total de leurs rejets, les boues comme les effluents épurés, et les incite donc à mettre au point et développer des techniques de valorisation. Dans ce contexte, le devenir de l'effluent épuré reste d'actualité et ne doit pas être sous-estimé. De plus, la stabilité des boues déshydratées issues de la précipitation des effluents avec le matériau synthétique est un avantage, dans la mesure où elle limite la mise en place d'un traitement final des boues et permet donc de réduire le coût de stockage.

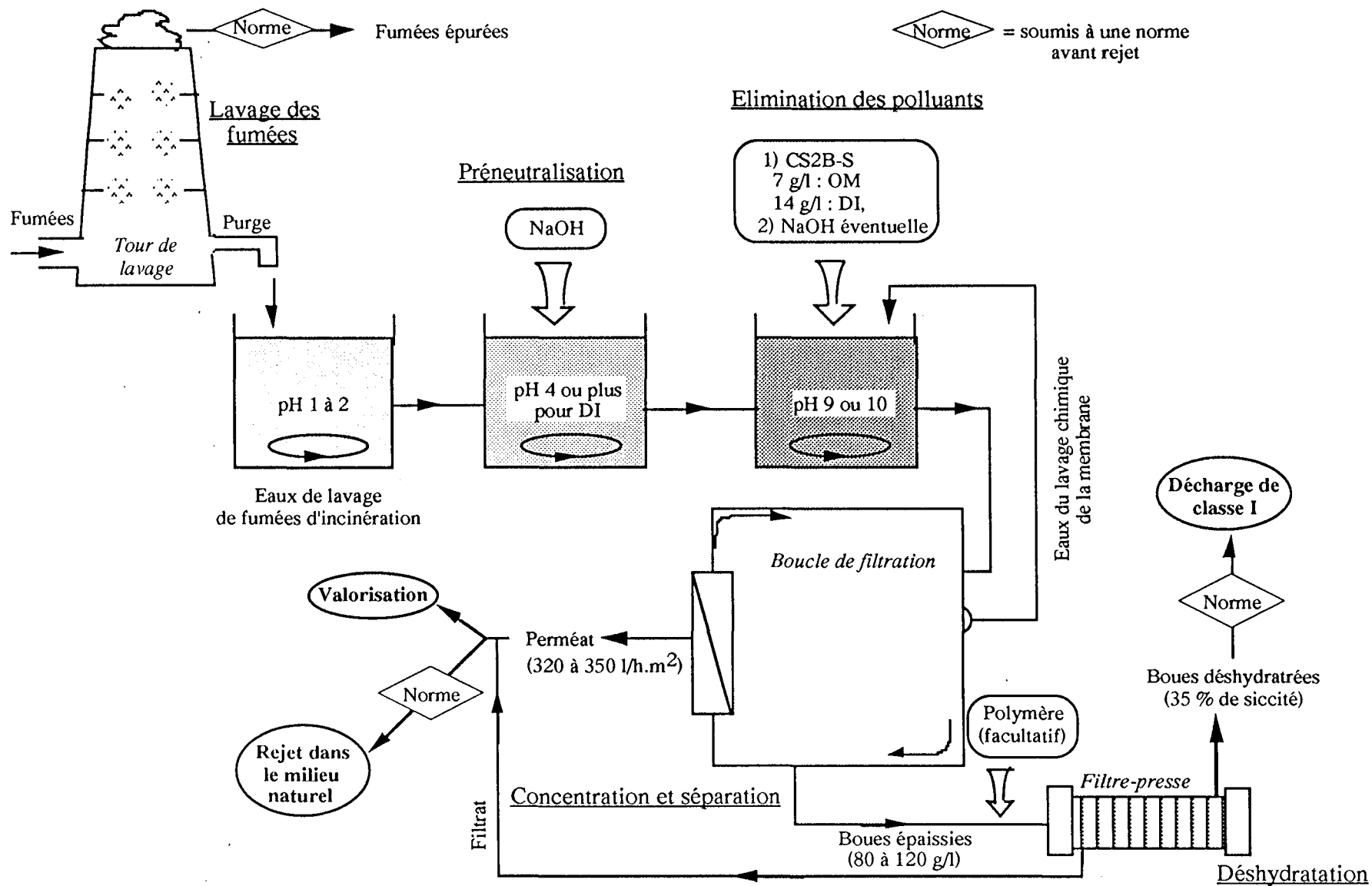


Figure 1 : schéma global de la chaîne de traitement INCIPRO

CONCLUSIONS - PERSPECTIVES

La mise en oeuvre d'un nouveau procédé de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération devait répondre à deux objectifs principaux : l'élimination des métaux contenus dans ces effluents liquides jusqu'à des concentrations résiduelles permettant la valorisation des sels ou le rejet en milieu naturel, et la réduction du volume de boues produit par l'étape précédente. L'étude présentée dans ce mémoire a permis de proposer des traitements répondant à ces objectifs et de définir leurs conditions de mise en oeuvre.

La première partie de ce travail a consisté à définir les conditions d'utilisation de matériaux synthétiques composés d'argile, de carbonates et de silicates de sodium, pour éliminer les métaux et le calcium de deux grands types d'effluents synthétiques représentatifs des eaux de lavage réelles. Ces matériaux ont montré des performances intéressantes en terme d'élimination des métaux puisqu'ils permettent d'atteindre les normes de rejet en milieu naturel, pour un pH final de 9. Dans le cas d'une valorisation par électro-électrodialyse de l'effluent traité, le pH doit être ajusté à 10 pour permettre une élimination maximale du calcium initialement présent dans les effluents. Les conditions de mise en oeuvre de ces matériaux dépendent du type d'effluent considéré et en particulier de leur concentration en fer et en aluminium. En effet, pour les effluents issus de l'incinération des ordures ménagères (OM), faiblement concentrés en fer et en aluminium, l'ajustement du pH à une valeur de 10 peut s'effectuer en deux temps : la préneutralisation de l'effluent à pH 4 avec de la soude, puis, l'ajout du matériau à un dosage proche de 7 g/l. Dans le cas des effluents de type DI (issus de l'incinération de déchets industriels), très concentrés en fer et en aluminium, le schéma de traitement décrit précédemment nécessiterait des quantités importantes de matériau (> 10 g/l), c'est pourquoi il est souhaitable d'augmenter la part de la neutralisation réalisée grâce à la soude, avant et/ou après l'ajout du matériau.

L'utilisation de méthodes analytiques fines, et en particulier la RMN du silicium et de l'aluminium, a permis, dans un deuxième temps, de caractériser les phases solides formées au cours de l'élimination de certains cations par l'un des matériaux synthétiques. Les mécanismes de piégeage du plomb, du zinc, de l'aluminium et du calcium dépendent des affinités relatives de chacun de ces éléments pour les carbonates et les silicates de sodium solubles qui constituent le matériau. Ainsi, le zinc est principalement éliminé par précipitation avec les silicates pour former un solide dont le spectre RMN diffère considérablement de celui des silicates présents dans le matériau initial pur. Le calcium réagit d'une part avec les carbonates pour former de la calcite, et d'autre part avec les silicates solubles pour donner des silicates de calcium hydratés (CSH). Le diagramme en diffraction des rayons X du précipité de plomb est celui d'un carbonate basique associé à une phase amorphe silicatée. La réactivité des atomes d'aluminium avec les entités silicatées solubles est forte à pH basique et l'aluminium, en coordinence tétraédrique, se trouve ainsi lié à un ou deux atomes de silicium. Cette approche analytique a ainsi permis d'améliorer la compréhension des mécanismes moléculaires de piégeage des métaux par les matériaux utilisés et d'apporter de nouvelles informations permettant de mieux comprendre la chimie des silicates et leur interactions

avec les métaux. L'absence de silice montre que les polluants considérés ne sont adsorbés sur des entités de type Q^+ .

L'étude de la séparation solide/liquide des précipités issus de l'étape d'élimination des polluants dans les effluents a montré l'intérêt de mettre en oeuvre une filtration membranaire par rapport à la décantation, utilisée dans le traitement actuel des eaux de lavage de fumées d'incinération. Tout comme pour l'étape d'élimination des métaux, la différence de composition entre les deux types d'effluents (OM et DI) a influencé les performances obtenues sur des essais de filtration à l'échelle pilote. En effet, l'effluent de type OM traité, à pH 10, avec les matériaux synthétiques peut être concentré douze fois, jusqu'à 100 g/l (en 80 minutes) pour un flux de 350 l/h.m², alors que la filtration de l'effluent de type DI (chargé en ions chlorures) conduit à un colmatage plus rapide de la membrane : la suspension est concentrée 4,5 fois, jusqu'à 70 g/l (en 35 minutes) pour un flux de 330 l/h.m². Ces conditions de filtration ont été définies de façon à limiter les phénomènes de colmatage et à optimiser la fréquence des lavages chimiques de la membrane, tout en garantissant des concentrations finales en matières sèches des boues qui permettent leur déshydratation. L'utilisation d'une membrane céramique de microfiltration s'est ainsi avérée bien adaptée à la concentration de suspensions à pH basique, chargées en matières minérales et en sels.

La troisième partie de cette étude a permis de valider l'utilisation du filtre-pressé comme technique de déshydratation des boues concentrées, sans conditionnement préalable pour les boues issues de l'effluent de type OM. Les boues des effluents DI, nécessitent l'apport d'un polymère organique pour améliorer leur filtrabilité. Dans tous les cas, les siccités des boues concentrées par filtration, après le passage sur le filtre-pressé sont supérieures à celles des boues concentrées par décantation.

Les deux types de tests de lixiviation (le test normé français et le test en continu) réalisés sur les solides issus de la précipitation des effluents OM et DI-Cl ont montré l'intérêt d'utiliser un matériau constitué de deux agents réactifs, les silicates et les carbonates de sodium. En effet, les concentrations en métaux dans les lixiviats des solides soumis au test normalisé sont inférieures aux valeurs seuil indiquées dans la norme et les pourcentages massiques des métaux (plomb, zinc et aluminium) solubilisés au cours du test en continu sont faibles. Les comportements à la lixiviation des phases silicatées et carbonatées contenant les métaux sont complexes car ils engagent des réactions de dissolution et de précipitation simultanées.

L'ensemble de ce travail a donc abouti à la définition d'un procédé de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération dont les produits ultimes sont un effluent liquide exempt de métaux et de particules, et une boue concentrée, chacun d'eux répondant aux normes qui contrôlent leurs destinations finales.

De nouveaux axes de recherche sont envisageables à la suite de ce travail étant donnée la diversité des domaines abordés lors de cette étude. Dans un premier temps, les performances d'élimination

des métaux par les matériaux synthétiques devraient être validées par des tests sur des effluents réels, préalablement caractérisés, prélevés sur différents sites industriels. Dans cette optique, une étude parallèle, à l'échelle pilote, du procédé INCIPRO défini précédemment et de la ligne de traitement à la chaux actuellement utilisée permettrait de comparer de façon systématique et continue toutes les étapes du traitement d'un effluent réel et ainsi de déterminer les avantages et les inconvénients des deux procédés dans le contexte général de réduction des rejets liquides et solides. Cette étude devra permettre d'optimiser l'étape de filtration membranaire, notamment les protocoles de lavage et de rétrolavage, en tenant compte des techniques mises en oeuvre en amont (l'élimination des polluants) et en aval (le traitement des boues et leur devenir).

Une évaluation technico-économique rigoureuse du procédé INCIPRO pourrait aussi être faite comparativement à la ligne de traitement actuellement utilisée. Le choix du procédé INCIPRO plutôt que le traitement classique pour les diverses applications OM, DI-Cl ou DI-SO₄ pourrait aussi être argumenté sur des critères techniques (la qualité de l'effluent, la qualité du résidu solide, la fiabilité du procédé, ...) et économiques (coûts d'investissement et d'exploitation).

En ce qui concerne le devenir des solides formés après précipitation des effluents par les matériaux synthétiques, il serait intéressant de les soumettre à des tests de lixiviation à pH acide et de les caractériser tout au long de ces essais grâce, par exemple, à la RMN du silicium. Ces essais, effectués dans un premier temps sur des solides ne comportant qu'un ou deux polluants, permettraient de comprendre l'évolution des espèces silicatées au cours de la lixiviation et de prévoir leurs comportements à plus long terme.

Enfin, étant données les capacités des matériaux synthétiques à éliminer des quantités importantes de métaux dans des effluents complexes et chargés en sels, il serait intéressant de déterminer leur efficacité dans des gammes de concentration plus faibles pour des domaines d'application différents tels que celui des eaux résiduaires urbaines ou des eaux potables où les problèmes liés à la présence d'ions métalliques, sont de plus en plus préoccupants pour l'homme et son environnement.

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
ET LEGISLATION*

LA LEGISLATION

- ⁽¹⁾ **Arrêté du 13 Juillet 1992** qui impose la limitation de mise en décharge aux seuls déchets ultimes d'ici 2002
- ⁽²⁾ **Arrêté du 18 Décembre 1992** relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles : la stabilisation des déchets de catégorie A est obligatoire au 1er Avril 1995
- ⁽³⁾ **Arrêté du 9 Juin 1986** concernant l'élimination des cendres d'incinération (imprécise)
- ⁽⁴⁾ **Arrêté du 25 Janvier 1993** relatifs au rejets gazeux dans l'atmosphère des fumées d'incinération : les normes de rejet en éléments polluants et en poussières sont fixées
- ⁽⁵⁾ **Arrêté du 25 Janvier 1991** concernant le devenir des résidus de l'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères
- ⁽⁶⁾ **Arrêté 3 Mars 1993** concernant les valeurs limites et surveillance de rejets dans les eaux superficielles
- ⁽⁷⁾ **Arrêté 18 Février 1994** relatif au stockage des déchets stabilisés et solidifiés en décharge de classe I.

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABDELOUAHAD A., Influence du coagulant sur l'élimination des métaux lourds, *thèse de l'Université de Paris V*, 1985

ADU-WUSU K. and WILCOX W., Kinetics of silicate reaction with gibbsite, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol.143, n°1, 127-138, 1991

Agence de bassin Seine-Normandie, Les métaux lourds : leurs formes dans l'eau brute, l'amélioration de leur élimination, l'étude de nouveaux traitements, Service de contrôle des eaux de la ville de Paris, 1976

BAKER R.J., FANE A.G., FELL C.J.D. and YOO B.H., Factors affecting flux in cross-flow microfiltration, *Desalination*, vol.53, 81-93, 1985

BALLESTER J.M., Traitement et valorisation des déchets solides, Innovation 128, Centre de Prospective et d'Etudes, 1992

BARBERY G., Flottation : mécanismes et réactifs, *Techniques de l'ingénieur*, Vol. J 2 II, A5350 1-16, 1996

BENJAMIN M.M and LECKIE J.O., Effects of complexation by Cl, SO₄ and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces, *Environ. Sci. Tech.*, vol.16, n°3, 162-170, 1982

BHATTACHARYA D. and CHEN L.F., Sulfide precipitation of nickel and other heavy metals from single- and multi-metal systems, *U.S. Environmental Protection Agency*, EPA/600/S2-86/051, 1986

BISHOP P.L., Prediction of heavy metal leaching rates from stabilized / solidified hazardous wastes, *Hazardous Waste Mid-Atlantic Industrial Waste Conference Proceedings*, 236-252, 1986

BROOKS C.S., Metal recovery from waste acids, *Proceedings of the 40th Purdue Industrial Waste Conference*, West Lafayette, Indiana, 551-559, 1986

BRUNER P. and MONCH M., The flux of metals through a municipal solid waste incinerator, ISWA, *Specialized Seminar Incinerator Emissions of Heavy Metals and Particulates*, Copenhagen, 18-19 Sept. 1985

- CAETANO A., DE PINHO M.N., DRIOLI E. and MUNTAU H., Membrane technology : applications to industrial wastewater treatment, Kluwer Acad. Pub., vol.1, 1995
- CHARLET L. and MANCEAU A., X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol.148, n°2, 443-458, 1992
- CHATELET L., Solidification et stabilisation de REFIOM en matrice cimentaire adjuvantée , Thèse de doctorat de l'INPL, 1995
- CHEESEMAN C.R., BUTCHER E.J., SOLLARS C.J., and PERRY R., Heavy metal leaching from hydroxide, sulphide and silicate stabilised/solidified wastes, *Waste Manag.*, vol.13, n°8, 545-552, 1993
- CHOHJI T., HIRAI E., HAYASHI Y. and TOUDA A., Removal efficiency of heavy metals from laboratory wastewater containing ligands by an aluminium hydroxide co-precipitation system, *Envir. Tech.*, vol.11, 421-428, 1990
- CIAVATTA L. and GRIMALDI M., Equilibrium constants of mercury(II) chloride complexes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol.30, 197-205, 1968
- CORAPCIOGLU M.O. and HUANG C.P., The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Wat. Res.*, vol.21, n°9, 1031-1044, 1987
- CRINE M., Traitement des eaux chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives de développement, comm. n°23 au congrès "Industrie et environnement", Liège, 1992
- DEAN J.G., BOSQUI F.L. and LANOUILLE K.H., Removing heavy metals from waste water, *Envir. Sci. Tech.*, vol.6, n°6, 518-522, 1972
- DELON et CASES, La mesure de la porosité d'adsorbants à canaux de diamètre constant à partir des isothermes d'adsorption de gaz, *J. Chim. Phys.*, n°4, 662-666, 1970
- DRAXLER J., FUERST W. and MARR R., Separation of metal species by emulsion liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 38 (3), 281-287, 1988
- Du PLESSIS P., MAREE J.P., Neutralization of acid water in the chemical industry with limestone, *Wat. Sci. Tech.*, vol.29, n°8, 93-104, 1994
- DZOMBACK D. and MOREL F., Surface complexation modeling - Hydrous ferric oxide, Ed. J. Wiley & Sons, 1990
- EISENBERG T.N., BONNER W.P., CHUANG N.S.R. and GUSS K.M., An evaluation of vermiculite, iron fillings, lime, sulfide, and lime sulfide in the treatment of plating rinsewater,

Proceedings of the 39th Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, Indiana, 443-450, 1985

ELLIOT H.A. and HUANG C.P., Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates, *Wat. Res.*, vol.15, 849-855, 1981

ENTAT M., Décantation, *Techniques de l'ingénieur*, Vol.J 2 II, A5450 1-13, 1996

FALCONE J.S., SPENCER R.W., REIFSNYDER R.H. and KATSANIS E.P.L., Chemical interactions of soluble silicates in the management of hazardous wastes, *Hazardous and industrial management and testing : third symposium*, ASTM STP 851, 213-229, 1984

FALCONE J.S., The effect of degree of polymerization of silicates on their interactions with cations in solution, *ACS Symposium Ser.*, vol.194, 133-148, 1982

FARLEY K.J., DZOMBAK D.A. and MOREL F., A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol.106, n°1, 226-242, 1985

FISHER E and RAASCH, Model tests of particle deposition at the filter medium in cross-flow microfiltration, *Conf. FILTECH*, 26-34, 1986

FITZGERALD J.J., MURALI C., NEBO C.O. and FUERSTENAU M.C., Synthesis, chemical analyses and solid - state NMR studies of aluminium silicate hydrosols, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol.151, n°2, 299-316, 1992

FRANKE J. and MERSMANN A., The influence of the operational conditions on the precipitation process, *Chem. Eng. Sci.* vol.50, n°11, 1737-1753, 1995

GADD G.M., Accumulation of metals by microorganisms and algae, Ed. H.J. Rehm and G. Reed, *Biotechnology*, vol.6b, 401, 1988

GADDE R.R and LAITINEN H.A., Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxydes, *Anal. Chem.*, vol.46, n°13, 2022-2026, 1974

GERY A., MARTEL H., WALLAERT B., Incinération des déchets : un test biologique pour évaluer la qualité des fumées, *TSM*, n°5, 1995

GRIFFIN R.A., SHIMP N.F, Effect of pH on exchange-adsorption or precipitation of lead from landfill leachates by clay minerals, *Environ. Sci. Tech*, vol.10, n°13, 1256-1261, 1976

- GRIFFIN R.A., SHIMP N.F., STEELE J.D., RUCH R.R., WHITE A.W. and HUGHES G.M., Attenuation of pollutants in municipall landfill leachate by passage through clay, *Environ. Sci. Tech.*, vol.10, n°13, 1262-1268, 1976
- GROFFMAN A., PETERSON S. and BROOKINS D., Removing of lead from wastewater using zeolite, *Wat. Environ. Tech.*, May, 54-59, 1992
- GROSSI P.R., SPARKS and AINSMORTH C.C., Rapid kinetics of Cu (II) adsorption/desorption on goethite, *Environ. Sci. Tech.*, 28, 1422-1429, 1994
- GROVES G.R., BUCKLEY C.A., SIMPSON M.J.P., BINDOFF A.L., TREFFY K., ORBIN A., DE WILDE F.G.N. and DAVIES C.J., Microfiltration applications in the treatment of industrial effluents, *Symposium on Forest Products Research International*, Pretoria, 1-15, 1985
- GUERIN C., Quels traitements pour les déchets ultimes ?, *Industries et Techniques*, n°766, 42-45, 1995
- HAHN H.H., Physical and chemical aspects of coagulation in water technology, *Chemical Water and wastewater treatment*, Stuttgart, 1-29, 1985
- HARRISON C., CARTER A.J., SCARLETT S. and TODD A.C., Cross-flow filtration, *Conf. FILTECH*, 395-403, 1981
- HAUBRY A., Les boues des stations d'épuration industrielles : diversité et évolution des traitements, *Récents progrès en génie des procédés*, Boues industrielles : traitements - valorisation, Lavoisier Tech. et Doc., vol.9, 1-7, 1995
- HEDEN S.D. and WILHELM J.H., Deawatering of power plant waste treatment sludge, *Proceedings of the 36th IWC*, Pittsburgh Pennsylvania, 4,5,6 Nov., 107-115, 1975
- HENRY J.D., Cross-flow filtration, *Recent development in separative sciences*, CRC Press Ed., vol.2, 205-225, 1972
- HERMIAT J., Constant pressure blocking laws : application to power-law of non-newtonian fluids, *Trans. Ind. Chem. Eng.*, vol.60, 183-187, 1982
- HEULOT M., Les déchets en chiffres, thèse professionnelle, Les recueils de L'ISIGE, 1993
- HIGGINS T.E. and TERMAATH S.G., Treatment of plating rinsewater by ferrous reduction, sulfide precipitation, coagulation and upflow filtration, *Proceedings of the 36^h Purdue Industrial Waste Conference*, West lafayette, Indiana, 462-471, 1982

- HOLM T.R. and ZHU X.F., Sorption of Cd^{2+} Pb^{2+} and Cd^{2+} from landfill leachate contaminated groundwater, *J. Contam. Hydro.*, 16, 271-287, 1994
- HSIEH Y.H., Effect of ion adsorption with various hydrolysis characteristics on the dewaterability of Fe_2O_3 sludge, *Wat. Sci. Tech.*, vol.28, n° 7, 23-30, 1993
- HUANG C.P. and BLANKENSHIP D.W., The removal of mercury (II) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Wat. Res.*, vol.18, n°1, 37-46, 1984
- HUANG C.P. and HAO J., Removal of some heavy metals by mordenite, *Environ. Tech. Letters*, vol.10, 863-874, 1989
- HUANG C.P. and WIRTH P.K., Activated carbon for treatment of cadmium wastewater, *Envir. Eng. Div.*, Proceedings of the A.S.C.E., vol.108, n°EE6, 12801299, 1982
- ILER R.K., The chemistry of silica, Ed. John Wiley & Sons, New-York, 1976
- JAFFRIN M.Y., GUPTA B.B. and BLANPAIN P., Membrane fouling control by backflushing in microcirculation with mineral membranes, *5th World Filtration Congress*, Nice, France, vol.1, 479-483, 1990
- JAMES R.O. and HEALY T.W., Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol.40, n°1, 65-81, 1972
- JANSSON-CHARRIER M., GUIBAL E., SURJOURS R. et LE CLOIREC P., Elimination des métaux lourds par adsorption sur matériaux d'origine biologique, *T.S.M.*, n°6, 321-326, 1994
- KIRBY C.S. and RIMSTIDT J.D., Interactions of municipal solid waste ash with water, *Envir. Sci. Tech.*, 28, 443-451, 1994
- KLEIN W. and HOELZ W., Cross-flow microfiltration in chemical process, *Chem. Eng., Oct.*, 59-68, 1982
- KNOCKE W.R. and HEMPHILL L.H., Mercury (II) sorption by waste rubber, *Wat. Res.*, vol.15, 275-282, 1981
- KOSAREKL., Removal of various heavy metal and cyanide by membrane processes, Ed. Cooper W.J., *Chem. Wat. Reuse*, vol.1, 261, 1981
- LAHOUSSE-TURCAUD V., WIESNER M., BOTTERO J.Y. and MALLEVIALLE J., Coagulation-floculation à l'aide de sels d'aluminium : influence sur la filtration par des membranes microporeuses, *Wat. Res.*, vol.26, n°5, 695-702, 1992

LECLERC O., Les apports de l'électrochimie à la résolution des problèmes posés par les boues industrielles, *Récents progrès en génie des procédés*, Boues industrielles : traitements - valorisation, Lavoisier Tech. et Doc., vol.9, 43-48, 1995

LECLERC O., Les techniques électrolytiques de dépollution des effluents industriels, *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, n°136, 33-36, 1990

LEFERS J.B. et al, Heavy metal removal from waste water from wet lime(stone)-gypsum flue gas desulfurization plants, *Wat. Res.*, vol.21, n°11, 1345-1354, 1987

LEGRAND L., POIRIER G. et LEROY P., Les équilibres carboniques et l'équilibre calco-carbonique dans les eaux naturelles, Ed. Eyrolles, Coll. AGHTM, 1981

LEWIS D. and KIFF R.J., The removal of heavy metals from aqueous effluents by immobilised fungal biomass, *Environ. Tech. Letters*, vol.9, 991-998, 1988

LIN C.F. and HSI H.C., Resource recovery of waste fly ash : synthesis of zeolite-like materials, *Environ. Sci. Tech.*, vol.29, n°4, 1109-1117, 1995

LOEWENTHAL R.E. and MARAIS G.R., The carbonic system in water treatment, University of Cape Town, research report n°W4, 1973

MACCHI G., PAGANO M. and TIRAVANTI G., Battery industry wastewater : Pb removal and produced sludge, *Wat. Res.*, vol.27, n°10, 1511-1518, 1993

MAES M., La maîtrise des déchets industriels, Pierre Johanet S.A., 1990

MAJONE M., PETRANGELI PANINI M. and ROLLE E., Clay adsorption of lead from landfill leachate, *Environ. Tech.*, vol.14, 629-638, 1993

MANERO F., L'incinération des ordures ménagères : étude bibliographique, rapport FIRTECH, 1993

MANZIONE M.A., MERRIL D.T., McLEARN M and CHOW W., Meeting stringent metals removal requirements with iron adsorption / coprecipitation, *Proceedings of the 44th Purdue Industrial Waste Conference*, West lafayette, Indiana, 335-342, 1990

MARANI D., MACCHI G. and PAGANO M., Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate : testing of thermodynamic predictions, *Wat. Res.*, vol.29, n°4, 1085-1092, 1995

MARANI D., PATTERSON J.W. and ANDERSON P.R., Alkaline precipitation and aging of Cu(II) in the presence of sulphate, *Wat. Res.*, vol.29, n°5, 1317-1326, 1995

- MARAVAL S, Etude de procédés de stabilisation/solidification en vue du traitement des résidus de l'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères, *Synthèse bibliographique*, France Déchets - INSA, 1990
- MAREE J.P et al, Treatment of acidic effluents with limestone instead of lime, *Wat. Sci. Tech.*, vol.26, n°1-2, 345-355, 1992
- MAREE J.P. and du PLESSIS P., Neutralization of acid mine water with calcium carbonate, *Wat. Sci. Tech.*, vol.29, n°9, 285-296, 1994
- McKENZIE R.M., The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganèse and iron, *Aust. J. Soil Res.*, 18, 61-73, 1980
- Memento technique de l'eau, Degremont, 1989
- MERCADE V., Effect of polyvalent metal-silicate hydrosols on the flotation of calcite, *Soc. Mining Eng. AIME, Transactions*, vol.268, 1842-1846, 1981
- MICHOT L., Propriétés physicochimiques superficielles du talc et de la chlorite, *thèse de l'Institut Polytechnique de Lorraine*, 1990
- MILISIC V. and BERSILLON J.L., Anti-fouling techniques in cross-flow microfiltration, *4th World Filtration Congress*, Ostend, Belgium, 1986
- MOSZKOWICZ P., JAUZEIN M. ET MEHU J., Evaluation des déchets solides, note de synthèse, Association R.E.C.O.R.D., 1993
- MUJERIEGO R., Silica removal from industrial water, *thèse de l'université de Berkeley*, Californie, 1976
- MULDER M., Basic principles of membrane technology, Kluwer Acad. Pub., 1991
- MUSTAFA S. and HAQ I., Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) on amorphous iron hydroxide from aqueous electrolyte solution, *Enviro. Tech. Letters*, vol.9, 1379-1386, 1988
- NAKAJIMA A. and SAKAGUCHI T., Selective accumulation of heavy metals by microorganisms, *Appl. Microb. Biotech.*, 24, 59-64, 1986
- NENOV V., ZOUBOULIS A.I., DIMITROVA N. and DOBREVSKY I., As(III) removal from aqueous solutions using non-stoichiometric coprecipitation with iron(III) sulphate and filtration or flotation, *Environ. Pollution*, 83, 283-289, 1994

NEWKIRK D.D, WARNER M.G. and BARROS S., Treatability studies on heavy metal removal in selected inorganic chemical industries, *Proceedings of the 35th Purdue Industrial Waste Conference*, West lafayette, Indiana, 17-28, 1981

NORTH J.C., RUSSEL W.G. and MATHIS R.F., Ion exchange / metal precipitation wastewater treatment system : case history, *Proceedings of the 35th Purdue Industrial Waste Conference*, West lafayette, Indiana, 549-563, 1981

OKUDA T., SUGANO I. and TSUJI T., Removal of heavy metals from wastewater by ferrite co-precipitation, *Filtration & Separation*, Sept.-Oct., 472-475, 1975

ORHAN Y. and BÜYÜKGÜNGÖR, The removal of heavy metal by using agricultural wastes, *Wat. Sci. Tech.*, vol.28, n°2, 247-255, 1993

PANDAY K.K., PRASAD G. and SINGH V.N., Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash, *Wat. Res.*, vol.19, n°7, 869-873, 1985

PATTERSON J.W. et al, Carbonate precipitation for heavy metals pollutants, *J.W.P.C.F.*, 2397-2410, 1977

PATTERSON J.W., BOLCE R.E. and MARANI D., Alkaline precipitation and aging of copper from dilute cupric nitrate solution, *Envir. Sci. Tech.*, 25, 1780-1787, 1991

PATTERSON J.W., Effect of carbonate ion precipitation treatment of cadmium, copper, lead and zinc, *Proceedings of the 36th Purdue Industrial Waste Conference*, West lafayette, Indiana, 579-602, 1982

PORTER M.C., Concentration polarization, with membrane ultrafiltration, PACHEC'77, *Proc. Second Pacific Chem. Eng. Congress*, Denver USA, Vol.2, 975-982, 1977

PURCHAS D.B., Industrial filtration of liquids, Ed. L. Hill Books, 2^d edition, 1971

RAMOS R.L., MARTINEZ A.J. and CORONADO M.G., Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon, *Wat. Sci. Tech.*, vol.30, n°9, 191-197, 1994

REED B.E. and ARUNACHALAM S., Use of granular activated carbon columns for lead removal, *J. Envir. Eng.*, vol.120, n°2, 416-436, 1994

REMACLE J., Procédés biologiques d'élimination des métaux toxiques dissous par les microorganismes, comm. n°21 au congrès "Industrie et environnement", Liège, 1992

- REUTER J. et SCHUR J., Déshdratation des boues sur filtres-presses après conditionnement par flocculants polymères organiques, *L'eau, l'Industrie, les Nuisances*, n° 140, 1990
- RICHAUD-PATILLON O., La microfiltration tangentielle dans le traitement des eaux potables - Application au cas d'une eau dénitrifiée, thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1990
- ROBATEL M. et BOREL P., Centrifugation : généralités et théorie, *Techniques de l'ingénieur*, Vol. J 2 II, A5550 1-18, 1996
- ROBINSON A.K., Sulfide - vs - hydroxide precipitation of heavy metals from industrial wastewater, *U.S. Environmental Protection Agency*, 1978
- SCHMIDT.K., A new concept - gravity/pressure sludge dewatering, *Proceedings of the 36th IWC*, Pittsburgh Pennsylvania, 4,5,6 Nov., 87-94, 1975
- SCHWERTMANN U. and CORNELL R.M., Iron oxides in the laboratory, VCH Weinheim, 1991
- SIGG L., STUMM W; and BEHRA P., Chimie des milieux aquatiques, 2e éd., Masson, 1994
- SITTIG M., Toxic metals - Pollution control and worker protection, *Pollution Technology Review*, N°30, NDC, 1976
- STONE W.E.E., EL SHAFEI G.M.S., SANZ J. and SELIM S.A., Association of soluble aluminium ionic species with silica-gel surface. A solid state NMR study, *J.Phys. Chem.*, 97, 10127-10132, 1993
- STUMM W. and MORGAN J.J., Aquatic chemistry, II ed, John Wiley & Sons, 1981
- THACKSTON E.D. et al, Lead removal with adsorbing colloid flotation, *J.W.P.C.F.*, vol.52, n°2, 317-328, 1980
- TOBIN J.M., COOPER D.G. and NEUFELD R.J., Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Appl. Environ. Microb.*, vol.47, n°4, 821-824, 1984
- TRAM T.V., Advanced membrane filtration process treats industrial wastewater efficiency, *C.E.P.*, 29-33, 1985
- TROESH O., Elimination des résidus d'épuration des fumées de l'incinération des ordures ménagères, GIE Recherche Pôle Energie Chaleur, 1991

- TÜNAY O. and KABDASLI N.I., Hydroxide precipitation of complexed metals, *Wat. Res.*, vol.28, n°10, 2117-2124, 1994
- TÜNAY O. et al, Pretreatment of complexed metal wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, vol.29, n°9, 265-279, 1994
- VAIL J.G., Soluble silicates : their properties and uses, vol.1, Ed. Chapman & Hall, L.T.D., London, 1952
- VAN DER SLOOT H.A., Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials ; characterization for environmental assessment purposes, *Waste Manag. Res.*, 8, 215-228, 1990
- VERBICH S.V., GREBENYUK V.D. and SOROKIN G.V., Sorption of copper (II) and nickel (II) ions from dilute solutions by ion exchanger ANKB-35, *Khimiya i Tekhnologiya*, vol.16, n°2, 186-190, 1994
- VIRARAGHAVAN T. and DRONAMRAJU M.M., Use of fly ash in the removal of copper, nickel and zinc from wastewater, *Water Poll. Res. J. Canada*, vol.28, n°2, 369-384, 1993
- WALLACE J.R. and SINGER P.C., Precipitation of lead from storage battery manufacturing wastewater, *Proceedings of the 35th Purdue Industrial Waste Conference*, West lafayette, Indiana, 702-717, 1981
- WENG C.H. and HUANG C.P., Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation, *J. Environ. Eng.*, vol.120, n°6, 1470-1486, 1994
- WOHLBERG C. and BUCHMOLZ J.R., Silica in water in relation to cooling tower operation, *The International Corrosion Forum*, paper n°143, 1-32, 1975
- YADAVA K.P., TYAGI B.S., PANDAY K.K. and SINGH V.N., Fly ash for the treatment of Cd(II) rich effluent, *Environ. Tech. Letters*, vol.8, 225-234, 1987
- YOKOYAMA T., TAKAHASHI Y. and TARUTANI T., Retarding and accelerating effects of aluminium on the growth of polysilicic acid particles, *J. Coll. Interf. Sci.*, vol.141, n°2, 559-563, 1982
- ZHONGMAO G., QINGJIANG Z. and LANRUI J., Recovery of Ni (II) from rinse water from nickel plating with liquid membrane, *Wat. Treat.*, 5, 170-178, 1990

ANNEXES

ANNEXE II.1 : détermination des surfaces spécifiques

La méthode du point B :

Cette méthode, décrite par BRUNAUER et EMMET en 1937, est basée sur le fait que la complétion de la monocouche est marquée par un genou. Le volume adsorbé en ce point particulier de l'isotherme (le point B) correspond au volume de la monocouche (figure 1).

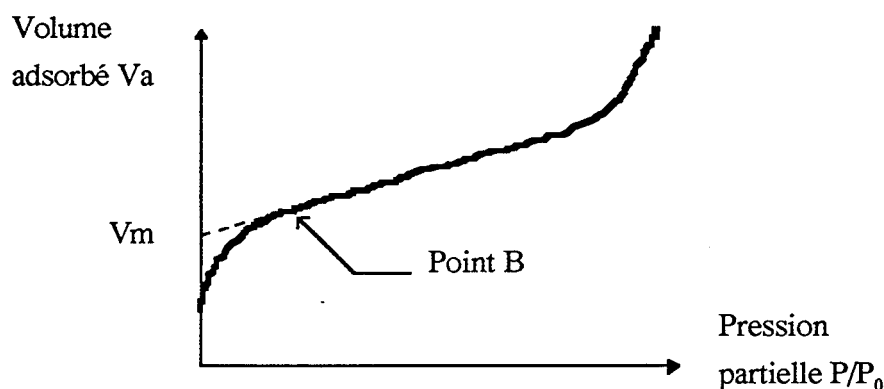


Figure 1 : isotherme d'adsorption expérimentale

L'équation de l'isotherme peut se mettre sous la forme :

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{C-1}{V_m \cdot x} \cdot x + \frac{1}{V_m \cdot x}$$

avec $x = P/P_0$ et C la constante énergétique d'adsorption qui dépend de la température T , de l'énergie d'adsorption en première couche E_1 et de l'énergie de liquéfaction E_L selon :

$$C = k \cdot e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

En traçant l'isotherme d'adsorption dans le plan $(x ; x/V_a(1-x))$, on peut déterminer V_m et C . En connaissant ces valeurs et la valeur de l'encombrement de la molécule adsorbée, il est possible de calculer la surface spécifique.

La méthode du t-plot :

L'application de l'adsorption des gaz est de permettre la détermination des propriétés texturales et de la porosité des solides. Une classification des pores a été définie en fonction de leur diamètre :

Classe	Taille (nm)
Microporosité	< 2
Mésoporosité	2 < < 50
Macroporosité	> 50

Dans la plupart des cas, l'étude de la porosité d'un solide nécessite l'utilisation d'un solide de référence. La comparaison de l'adsorption de l'adsorbat sur un solide non poreux peut renseigner sur la porosité du solide étudié.

La méthode du t-plot quantifie la microporosité d'un solide. On trace l'isotherme de ce solide dans un repère $(P/P_0 ; t)$, où t représente l'épaisseur statistique de la couche adsorbée. T s'exprime selon :

$$t = \frac{V_a}{V_m} \cdot \sigma \quad \text{avec } V_a \text{ le volume adsorbé}$$

V_m le volume adsorbé à la monocouche

σ l'épaisseur de la monocouche

A chaque valeur de t correspond une valeur de V_a comme il est représenté sur la figure 2. Dans le cas de l'adsorption de l'azote, l'épaisseur de la monocouche σ est de 0,354 nm (pour un empilement hexagonal compact des molécules).

Si le solide étudié présente le même comportement standard que la référence, la courbe dans le repère $(t ; V_a)$ est une droite passant par l'origine. La pente de la droite est reliée à la valeur de la surface spécifique selon :

$$S_s = 15,47 \cdot \frac{V_a}{t} \quad \text{dans le cas de l'adsorption d'azote}$$

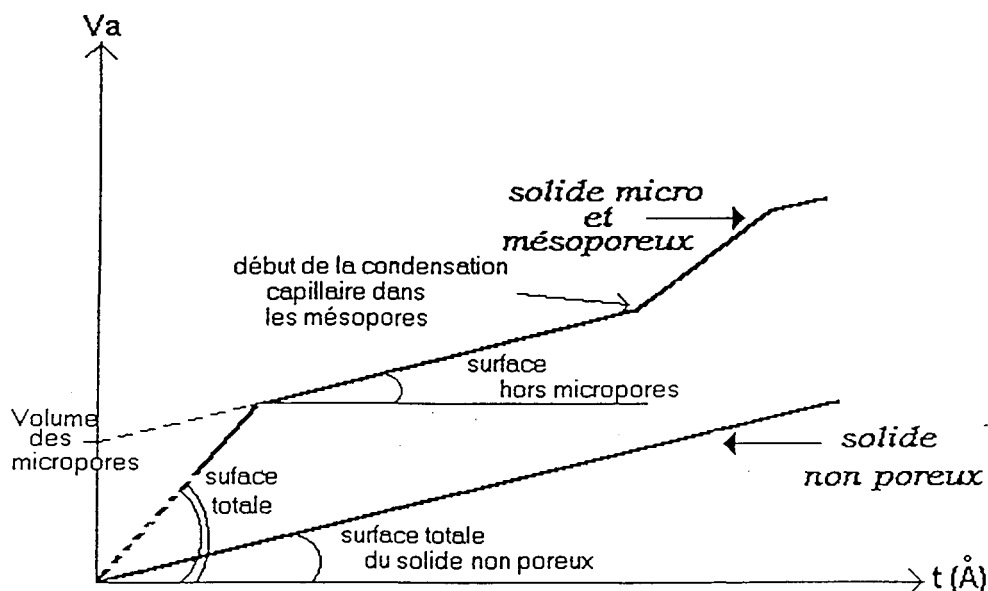


Figure 2 : schéma de principe du t-plot (MICHOT, 1990)

ANNEXE III.1 : les principes des outils analytiques utilisés dans l'étude des mécanismes de piégeage des métaux

1) La microscopie électronique à balayage

Un échantillon est balayé par une sonde électronique (un faisceau d'électrons monocinétique) qui provoque un ensemble considérable d'événements lors de son impact dans l'objet étudié. Les différents types d'émission sont :

- les électrons rétrodiffusés
- les électrons secondaires
- les rayons X
- la cathodoluminescence
- la création d'un courant d'échantillon induit par le faisceau électronique

La figure 1 donne le schéma des événements provoqués dans l'échantillon et la figure 2, le schéma de principe du MEB.

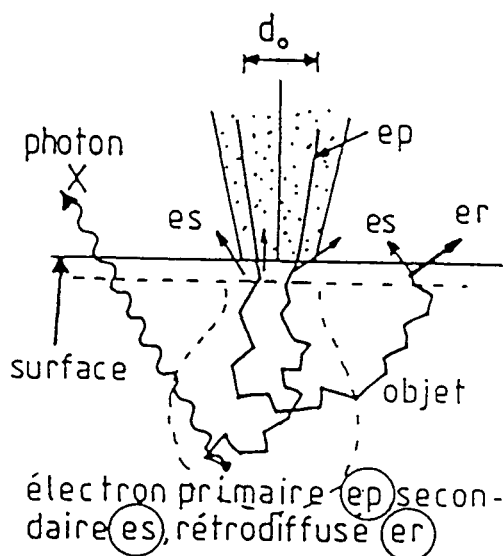


Figure 1 : schéma des événements provoqués par le faisceau incident dans l'échantillon (CHOMEL et ROCHER, 1989)

Chacune de ces émissions possède des propriétés particulières (origine, énergie, ...). Nous nous intéresserons principalement aux émissions d'électrons rétrodiffusés, secondaires et des rayons X.

a) Les électrons rétrodiffusés (e.r) et secondaires (e.s)

Les e.s sont des électrons initialement liés au solide et éjectés par les électrons primaires (incidents) au cours de leur trajectoire et qui peuvent être émis à la surface en subissant des chocs élastiques ou inélastiques. Leur caractéristiques sont (1) une zone d'émission intense, (2) une faible énergie cinétique et (3) une faible profondeur d'échappement. Ils correspondent à la couche superficielle de l'échantillon, $\cong 10 \text{ \AA}$.

Les électrons rétrodiffusés (e.r) proviennent de la diffusion élastique ou quasi-élastique des électrons primaires. Leurs caractéristiques principales sont (1) une large zone d'émission, (2) une forte énergie cinétique et (3) une bonne sensibilité à la composition chimique locale. Leur profondeur de pénétration est de l'ordre de 100 à 1000 $\text{\AA}$.

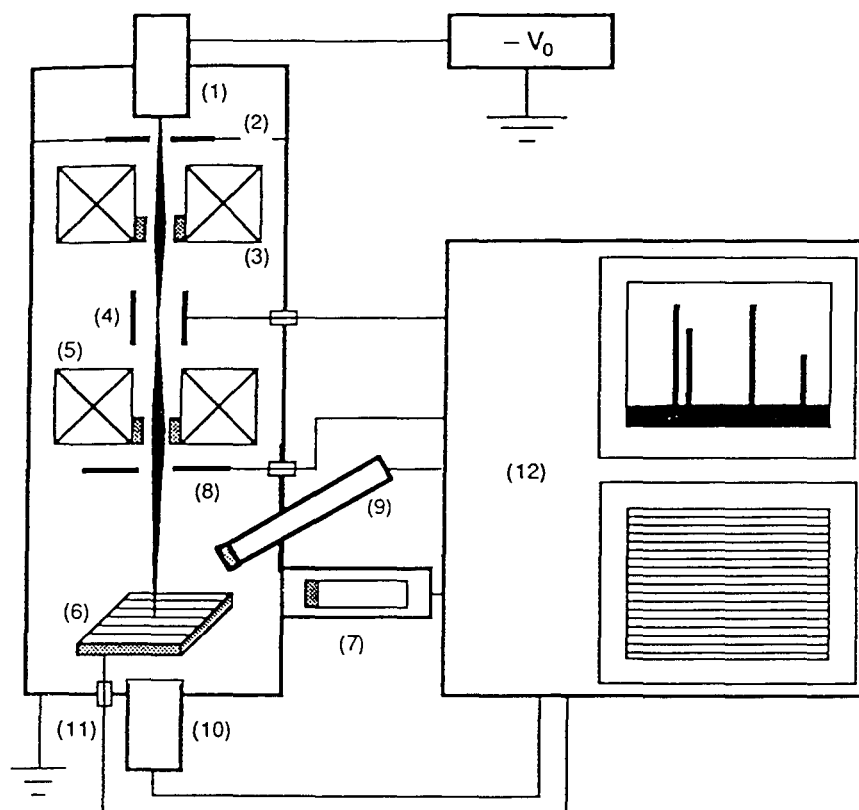


Schéma de principe du microscope électronique à balayage. (1) Canon à électrons à la tension ($-V_0$). (2) Anode à la masse. (3) Condenseur. (4) Système de déflection-balayage. (5) Objectif. (6) Préparation sur porte-objet goniométrique. (7) Détecteur d'électrons à scintillateur. (8) Détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur. (9) Spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie Si(Li). (10) Détecteur d'électrons transmis. (11) Mesure du courant absorbé. (12) Electronique de commande, d'exploitation et de visualisation des images et spectres.

Figure 2 : schéma de principe du microscope électronique à balayage
(EBERHART, 1976)

La détection des e.r et e.s donne lieu à la formation d'images avec des contrastes qui sont de deux types :

- les contrastes topographiques

- les contrastes de composition (ou numéro) atomique

Les premiers sont liés à l'orientation de la sonde par rapport à la surface et sont dus essentiellement aux e.s. Les contrastes de composition chimique sont mis en évidence grâce aux émissions d'e.r car la profondeur de champ est plus grande. Le coefficient de rétrodiffusion (c'est à dire la couleur claire et brillante) augmente avec le numéro atomique.

b) Les rayons X (R.X)

L'émission des R.X provient de l'interaction des électrons incidents avec le solide. Ce sont des ondes électromagnétiques dont les valeurs d'énergie et de longueur d'onde caractérisent les atomes où elles sont créées et sont indépendantes de leur environnement. Ils permettent donc la microanalyse si plusieurs conditions sont respectées :

- un faible diamètre de sonde pour focaliser précisément la zone d'analyse
- une intensité totale du faisceau incident assez grande pour assurer un taux de comptage suffisant
- un flux d'électrons par unité de surface limité par la résistance de l'échantillon au bombardement

La sonde est utilisée en mode fixe pour les analyses quantitatives ou en mode balayage pour cartographier un élément sur une zone donnée. Dans notre cas, le mode de sonde fixe a été utilisé. La détection de l'énergie et du nombre de R.X émis est réalisée grâce à un système EDS (energy dispersive spectrometer) à semi-conducteur Si(Li), associé au microscope électronique à balayage. L'exploitation des signaux est une analyse quantitative dont le principe est le suivant :

- pour chaque élément A du spectre, l'intensité du signal est comparée à l'intensité du signal de l'élément A pur, ce qui permet alors de relier la première à la concentration de A à l'intérieur du solide étudié.
- la présence des autres éléments crée un effet de matrice qu'un certain nombre de corrections permettent d'atténuer. Les trois principales sont : (1) l'effet du numéro atomique dû à la diminution de l'intensité et de l'énergie du faisceau à cause des autres constituants de l'échantillon, (2) l'effet d'absorption des R.X dont le trajet de sortie dépend de la composition de l'échantillon et (3) l'effet de fluorescence dû aux émissions X secondaires de fluorescence émis par un élément B plus lourd que A. La correction s'appelle donc généralement ZAF (numéro atomique - adsorption - fluorescence).

2) La diffraction des rayons X

Un rayonnement X monochromatique est diffusé sans perte d'énergie par les particules de l'échantillon qui sont chargées électriquement (principalement des électrons). Dans le cas des solides cristallisés, les objets diffusants ont une répartition périodique et la quantité de rayonnements diffusés n'est maximale que dans certaines directions où les rayonnements issus des objets diffusants sont en phases. Ce phénomène est appelé diffraction.

L'occurrence d'un rayonnement diffracté dépend des conditions d'existence d'interférences constructives. Ces conditions peuvent être exprimées suivant différentes lois et en particulier, la loi de Bragg qui relie quatre paramètres :

θ l'angle d'incidence ($^{\circ}$)

λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé ($\text{\AA}$)

d la distance réticulaire d'une famille de plans ($\text{\AA}$)

n l'ordre de réflexion

$$2 \times d(hkl) \times \sin \theta = n \times \lambda$$

A partir des valeurs de θ , cette équation permet de déterminer les distances réticulaires des objets cristallisés. Pour un cristal unique, la probabilité d'observer une réflexion dans une direction quelconque de l'espace, est non certaine, c'est à dire que les plans de l'espace direct sont représentés par des points dans l'espace de diffraction. Dans le cas de poudres désorientées, la diffraction permet d'observer la répartition des points sur des cercles, rendant ainsi l'observation indépendante de la direction, donc certaine.

3) La résonance magnétique nucléaire

Le principe :

** Définitions*

La mécanique quantique nous apprend que l'énergie est quantifiée ($E = h\nu$) et que les noyaux atomiques possèdent des nombres quantiques caractéristiques intrinsèques et en particulier le spin I et le nombre quantique magnétique, m , tel que $-I \leq m \leq +I$ avec $m = I, I-1, I-2$ etc...

Ces nombres permettent de définir le moment angulaire $p = m.h$, ainsi que le moment dipolaire

magnétique $\vec{\mu}$ tel que :

$$\mu = p \gamma = m.h.\gamma$$

où γ est le rapport gyromagnétique défini par :

$$\gamma = (g.\beta)/h$$

avec g est le facteur nucléaire et β le magnéton.

Les noyaux de masse paire auront un spin entier ou nul alors que les noyaux de masse impaire auront un spin demi-entier. Si le spin est supérieur à 1, le noyau possède en plus un moment quadrupolaire électrique. C'est le cas de l'aluminium que nous rencontrerons dans nos études.

** Le noyau placé dans un champ magnétique permanent*

Placé dans un champ magnétique permanent $\vec{B}_0$, l'énergie d'interaction entre le noyau de spin I et le champ magnétique peut s'écrire :

$$E_I = -\mu_I \cdot \vec{B}_0 = -m_I g \beta B_0$$

Si l'application de ce champ induit la transition entre deux moments angulaires, la différence d'énergie s'écrit alors :

$$\Delta E = -(m_2 - m_1) h \gamma B_0 = -(m_2 - m_1) g \beta B_0$$

A la résonance, cette énergie quantifiée, absorbée par le noyau s'écrit :

$$\Delta E = h \nu = -(m_2 - m_1) g \beta B_0$$

La fréquence de résonance du noyau, qui correspond donc à la transition d'un niveau d'énergie au niveau supérieur est :

$$\nu = -\frac{\gamma B_0 (m_2 - m_1)}{2\pi}$$

La fréquence d'irradiation induisant une résonance est obtenue pour $(m_2 - m_1) = 1$ et est appelée fréquence de Larmor ν_0 . Elle permet de définir la vitesse angulaire de Larmor ω_0 .

L'ensemble des moments magnétiques d'un échantillon sera appelé $\vec{M}$. L'application d'un champ $\vec{B}_0$ va forcer le moment magnétique $\vec{\mu}$ à s'aligner avec $\vec{B}_0$, et $\vec{M}$ va précesser autour de $\vec{B}_0$ à la vitesse ω_0 .

La variation du moment angulaire dans un champ magnétique va s'exprimer par :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{B}_0$$

La variation du moment magnétique s'exprimera alors par :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{p}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0$$

Si ces vecteurs sont exprimés dans un repère fixe $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y B_z - M_z B_y)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z B_x - M_x B_z)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (M_x B_y - M_y B_x)$$

En appliquant un champ constant $\vec{B}_0$ tel que $\vec{B}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$, les équations précédentes s'écrivent

alors :

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x B_0$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0$$

** Le noyau placé dans un champ magnétique pulsé perpendiculaire à $\vec{B}_0$*

Si un champ $\vec{B}_1$ est appliqué tel que $\vec{B}_0 \perp \vec{B}_1$, la variation des moments magnétiques s'écrit alors:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z B_1 \cos \omega t + M_x B_0)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma (M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t)$$

Le retour à l'équilibre après l'application de ce champ magnétique doit tenir compte des temps de relaxation T_1 et T_2 :

T_1 est le temps de relaxation longitudinal qui correspond au retour à l'équilibre des populations des niveaux d'énergie des spins

- T_2 est le temps de relaxation transversal qui correspond à la modulation des niveaux d'énergie et qui se manifeste par un élargissement des raies de résonance

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (M_z B_1 \cos \omega t + M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma (M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}$$

En résumé, lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique constant $\vec{B}_0$, son moment magnétique précesse autour de $\vec{B}_0$. Lorsqu'un champ magnétique $\vec{B}_1$, perpendiculaire à $\vec{B}_0$, est appliqué, $\vec{M}$ bascule vers le plan xy. Si $\vec{B}_1$ est supprimé, le retour à l'équilibre de $\vec{M}$ s'effectue pendant un temps de relaxation de T_1 selon le long de $\vec{B}_0$ et sa disparition dans le plan xy en un temps T_2 .

* Les différentes interactions

Dans le cas décrit précédemment le noyau a été considéré comme isolé alors qu'il constitue des molécules polynucléaires. Cet environnement va créer des interactions qui vont s'ajouter à celles dues aux champs appliqués. Elles sont au nombre de quatre : l'effet Zeeman, le déplacement chimique, l'interaction dipolaire et l'interaction quadrupolaire.

• L'effet Zeeman

Il correspond à l'interaction entre le champ magnétique $\vec{B}_0$ et le noyau et il dépend de la nature du noyau.

• Le déplacement chimique

Le noyau étudié, qui fait partie d'une molécule, est entouré d'électrons qui créent un champ magnétique local faisant écran au champ principal $\vec{B}_0$. C'est ce que l'on appelle l'écrantage ou déplacement chimique. Il est différent suivant la position du noyau dans la molécule. Le noyau est donc soumis à un champ effectif défini par :

$$B_{0\text{eff}} = (1 - \sigma)B_0$$

où σ est la constante d'écran.

La fréquence de résonance d'un noyau est donc fonction de sa nature et de sa situation dans la molécule. Elle est reportée comme une déviation par rapport à un standard initial et est appelée déplacement chimique δ . Il est donc défini de la façon suivante :

$$\delta(\text{ppm}) = \left(\frac{\nu_{\text{ech}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ech}}} \right) 10^6$$

La valeur de δ donne des renseignements sur la coordinence du noyau, la nature des seconds voisins, voire la symétrie du site. Plus un déplacement chimique est positif, plus la fréquence d'absorption est grande, il est alors corrélé avec un écrantage moindre (c'est à dire que le noyau voit un champ externe de plus grande valeur que B_0 et donc résonne à une fréquence plus haute).

Dans le liquide, toutes les orientations sont moyennées par les mouvements rapides des molécules. Par contre, dans le solide, ces mouvements n'existent pas et les raies spectrales sont élargies par l'anisotropie de déplacement chimique. Pour minimiser cette anisotropie, on fait tourner l'échantillon à l'angle magique $\theta = 54^\circ 44'$.

• L'interaction dipôle-dipôle

Les moments magnétiques des différents noyaux qui entourent le noyau étudié vont engendrer autour d'eux des champs magnétiques locaux. Le noyau excité va donc interagir avec le champ magnétique extérieur augmenté de ces champs locaux. L'énergie d'interaction moyenne est proportionnelle à :

$$\int_0^\pi (1 - 3\cos^2\theta) \sin\theta d\theta$$

lorsque θ est l'angle entre $\vec{M}$ et $\vec{B}_0$.

Dans le cas des liquides, les noyaux sont en constante agitation et θ va prendre toutes les valeurs de 0 à π . Le terme défini ci-dessus est donc nul.

Pour les solides, on cherche à annuler ce terme en donnant la valeur $\theta = 54^\circ 44'$. C'est ce que l'on appelle la rotation à l'angle magique (MASS).

• L'interaction quadrupolaire

Elle ne concerne que les noyaux de spin supérieur à 1/2. Le moment quadrupolaire électrique est orienté selon l'axe du spin. Lorsque ces moments sont placés dans un gradient de champ, des termes énergétiques supplémentaires apparaissent. L'effet quadrupolaire affecte les niveaux

d'énergie et les fréquences de transition au premier et second ordre. Pour minimiser cet effet, il faut travailler avec des intensités de champ élevées.

En résumé, les différentes interactions sont liées à la présence du nuage électronique du noyau étudié, aux autres noyaux de la molécule et à la valeur du spin. Elles provoquent l'augmentation de la largeur des raies et sont minimisées par une rotation de l'échantillon à l'angle magique et l'application d'un champ de forte intensité. La première solution permet de moyenner les contributions dépendant de l'orientation, de l'écrantage tout comme les interactions dipolaires et les interactions quadrupolaires du premier ordre.

L'enregistrement des spectres :

Pour obtenir un signal RMN, il faut appliquer un champ B_0 de forte intensité (pour augmenter la résolution) couplé à un champ B_1 , faible et transitoire, qui tourne autour de B_0 . Le moment magnétique du système bascule alors vers B_1 puis revient à sa position initiale. Ce signal de précession libre est une sinusoïdale amortie appelée FID (free induction decay). La transformée de Fourier de l'interférogramme donne un signal en fonction de la fréquence (figure 3). L'enchaînement de plusieurs pulsions permet le balayage continu en fréquence dans un domaine spectral.

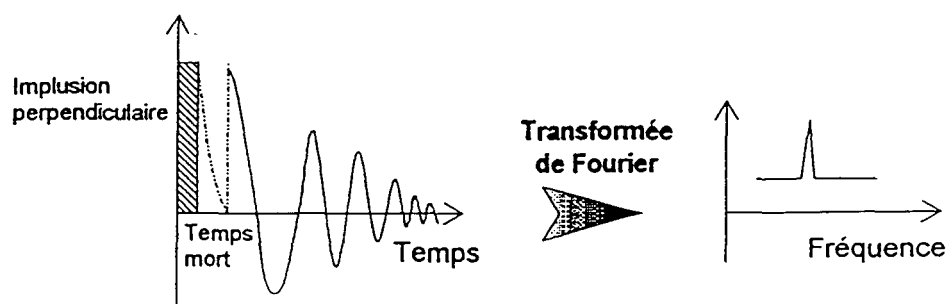


Figure 3 : Schéma de principe de l'obtention d'un spectre RMN

4) La calorimétrie d'immersion

Cette méthode permet d'étudier l'évolution de la chaleur d'immersion d'un solide en fonction de la pression relative de précouvreur de l'échantillon afin d'obtenir la valeur de sa surface spécifique. Elle donne donc des informations sur les caractéristiques texturales du solide.

Le dispositif utilisé est un calorimètre différentiel Calvet dont le schéma est présenté à la figure 4.

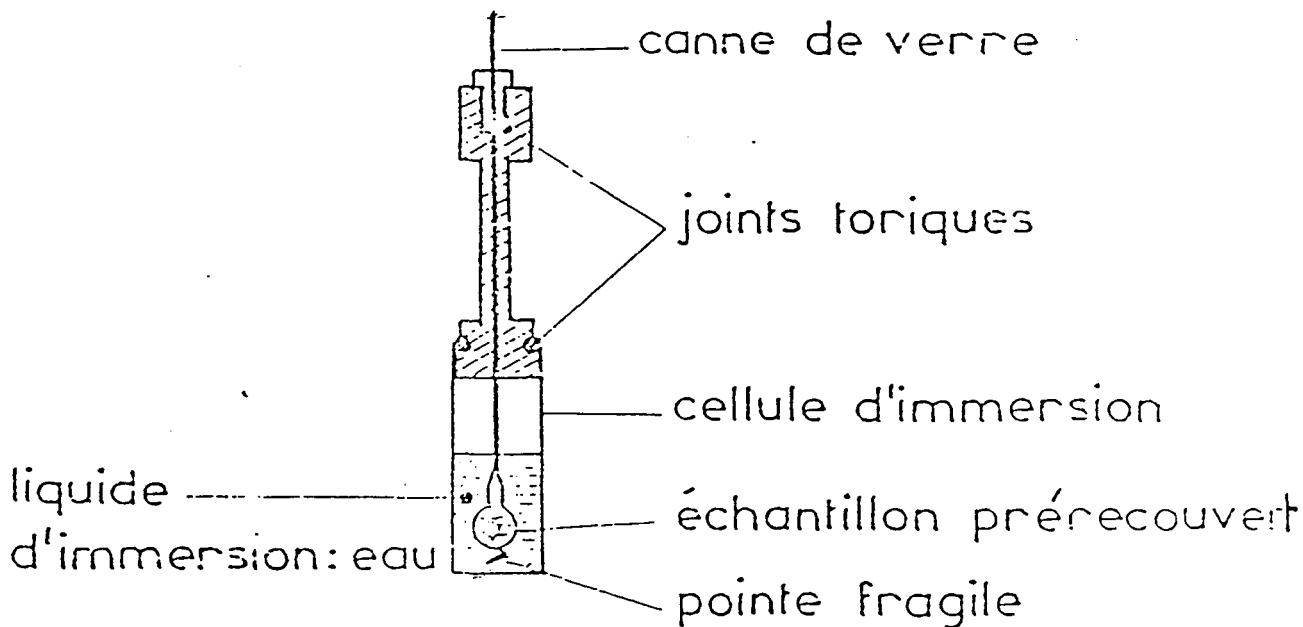


Figure 4 : schéma du calorimètre isotherme de Calvet

L'entrée de la solution, après le bris de l'ampoule, provoque la vaporisation du liquide dans la cellule précédemment mise sous vide. Cette réaction est endothermique comme cela est présenté sur la figure 5 (le premier pic est dirigé vers les valeurs négatives), dans le cas de l'immersion d'une kaolinite dans l'eau. Ensuite la déviation due à l'immersion proprement dite est enregistrée. La valeur de la chaleur dégagée est obtenue par planimétrie en tenant compte des corrections (la chaleur due à la cassure de la pointe, la liquéfaction de l'eau dans l'ampoule ...)

Lorsque les solutions d'immersion contiennent des ions qui peuvent réagir avec les solides immergés, la chaleur d'immersion mesurée comprend alors le mouillage (ou hydratation) du solide, la dissolution et les réactions de précipitation ou d'adsorption simultanées.

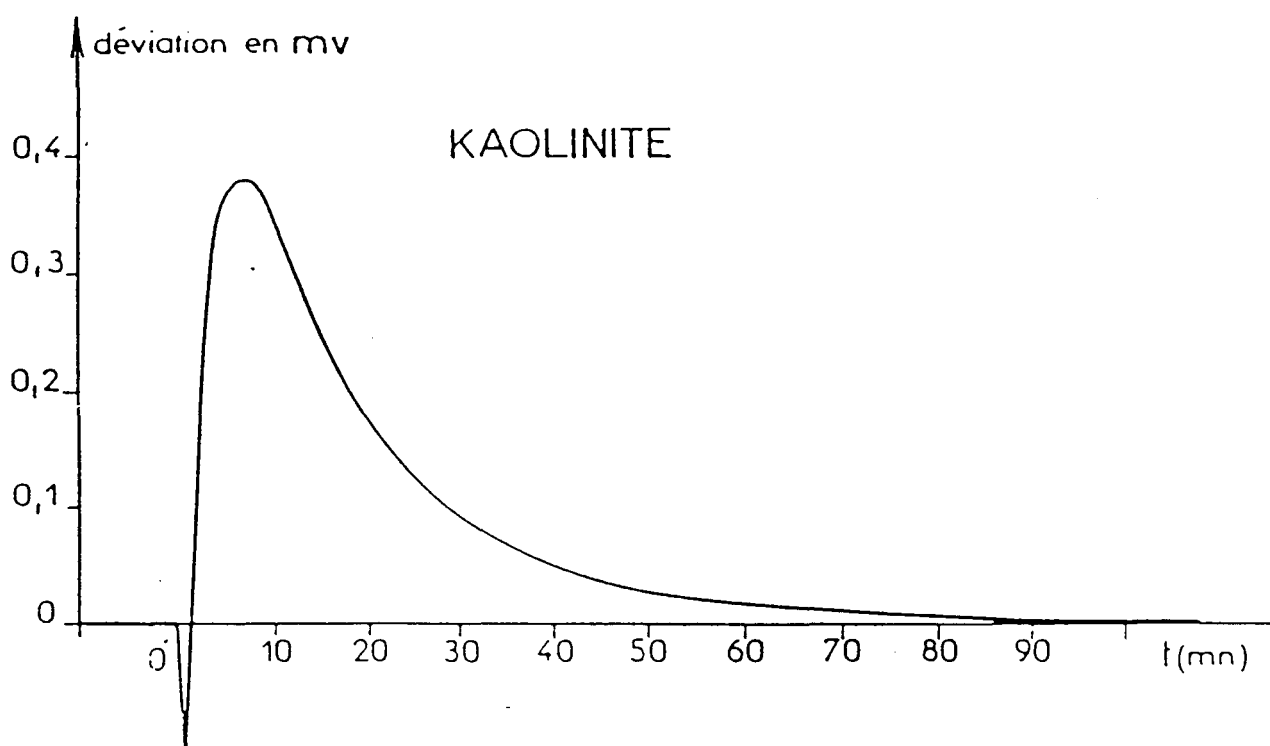
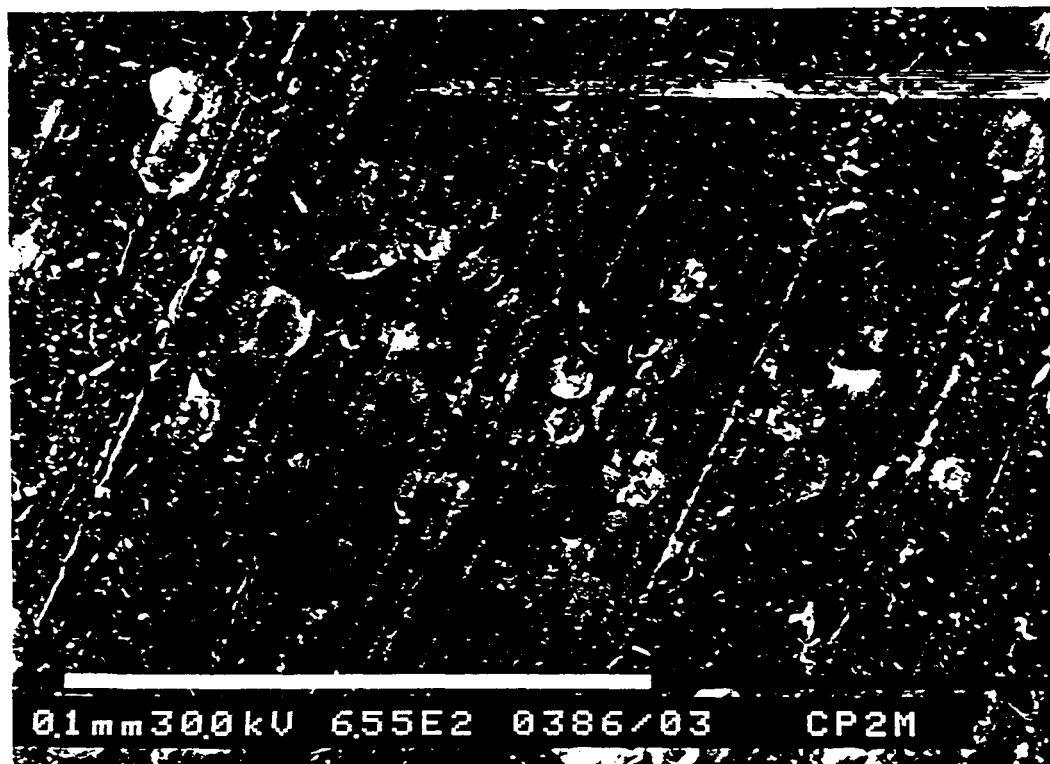


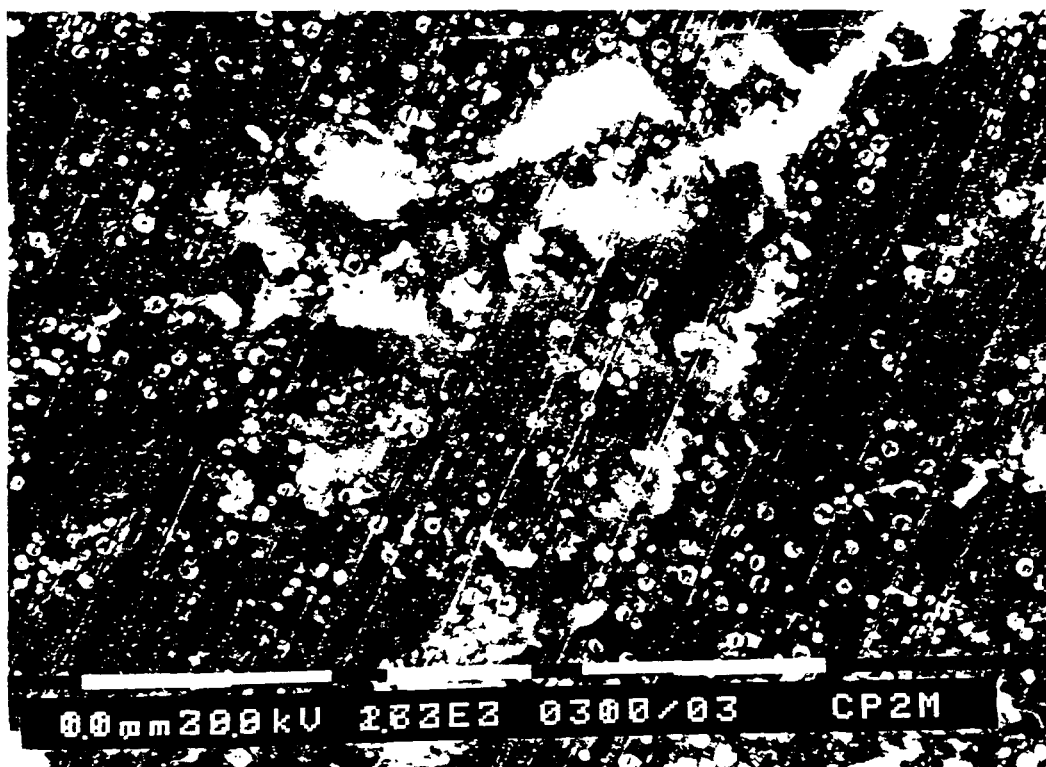
Figure 5 : courbe du flux thermique dû à l'immersion d'une kaolinite dans de l'eau, en fonction du temps.

ANNEXE III.2 : les photos MEB

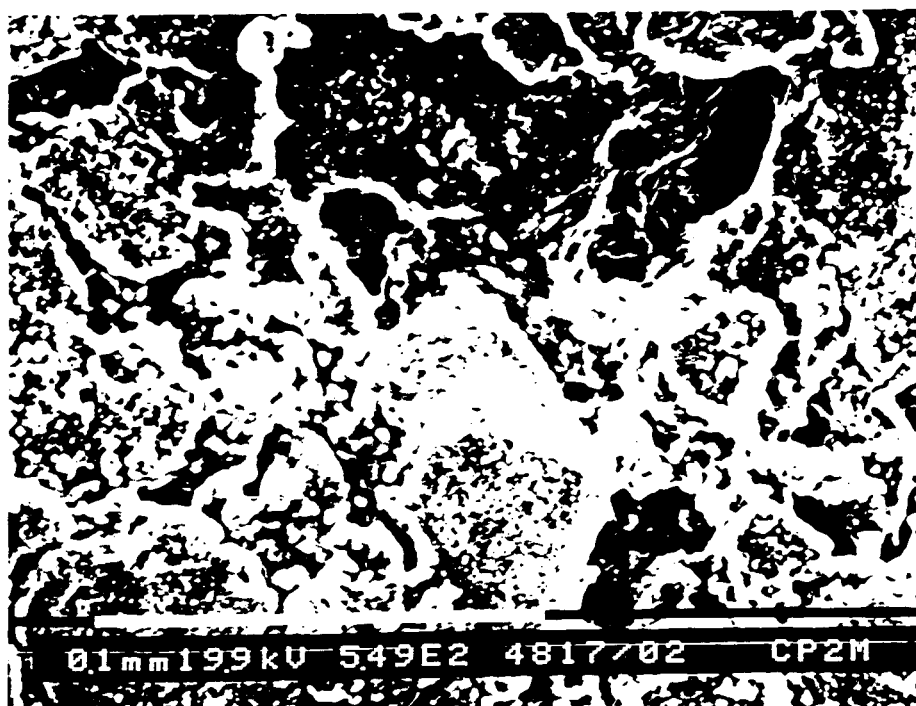
(a) : image au MEB en électrons secondaires d'un grain du précipité OM₅ + CS₂, à pH 10



(b) : image au MEB en électrons secondaires d'une sphère de couleur claire dans un grain du précipité OM₅ + CS₂, à pH 10



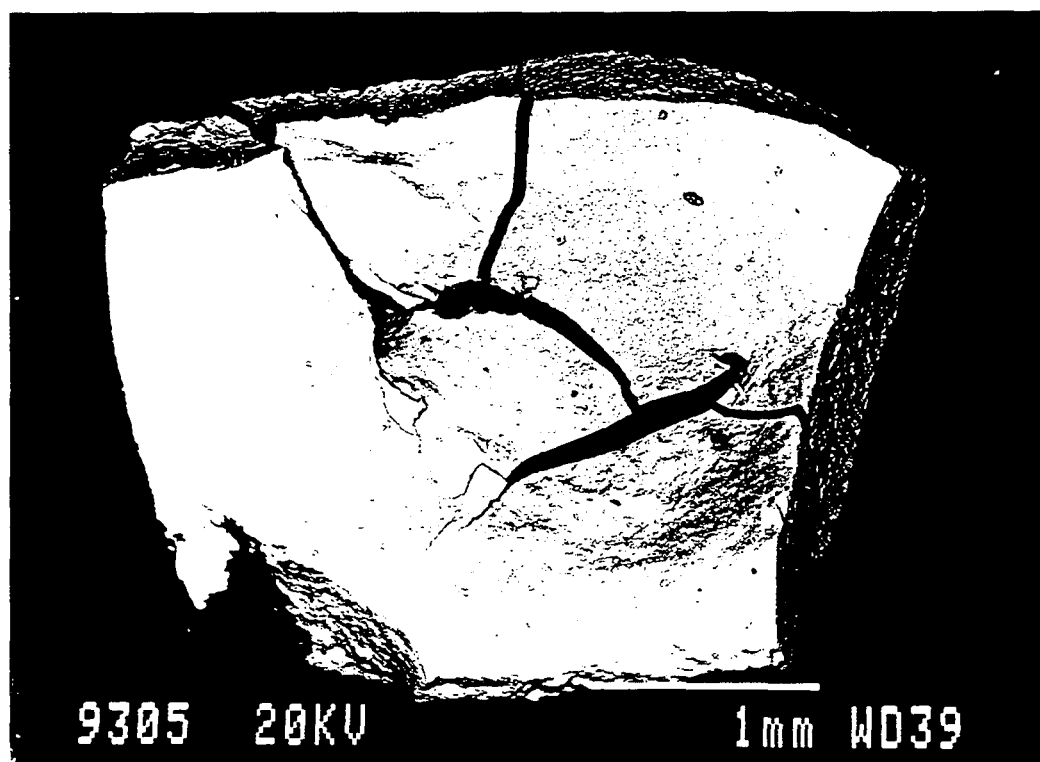
(c) : image au MEB en électrons secondaires d'un grain du précipité DI-Cl₅ + CS₂ à pH 10



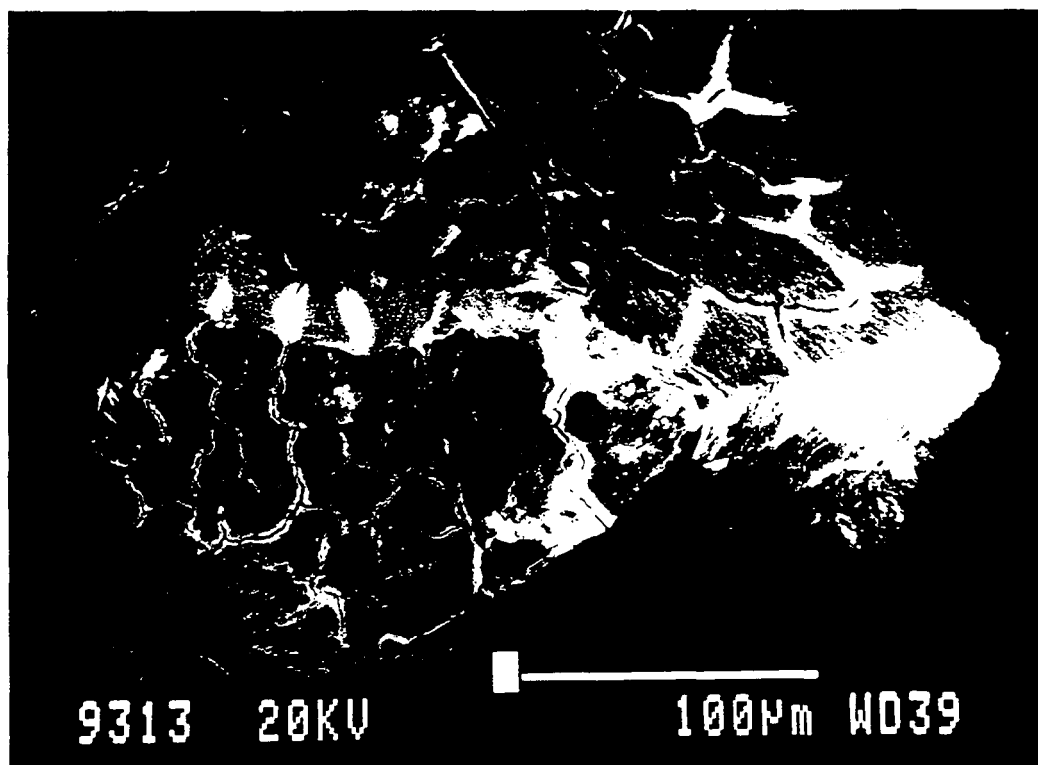
(d) : image au MEB en électrons secondaires du produit CS₂ pur



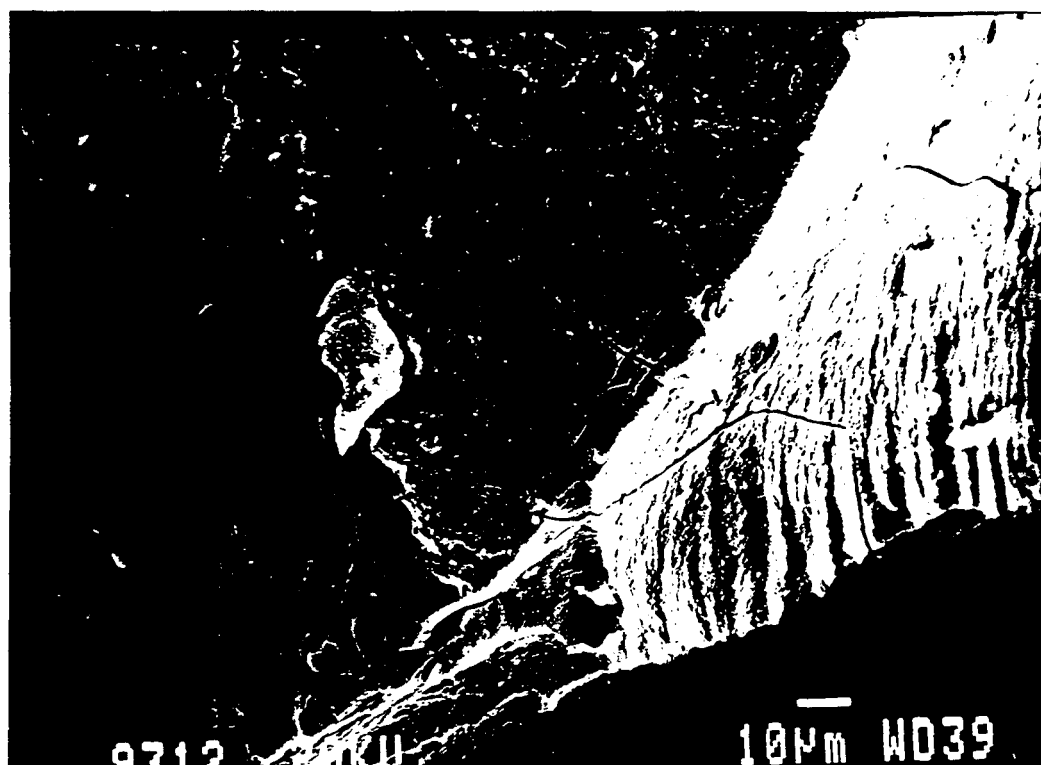
(e) : image au MEB en électrons secondaires d'un grain du précipité CS2 + Ca, à pH 10 et Si/Ca = 1



(f) : image MEB en électrons secondaires de l'échantillon CS2 + Zn, à pH 10 avec Si/Zn = 1



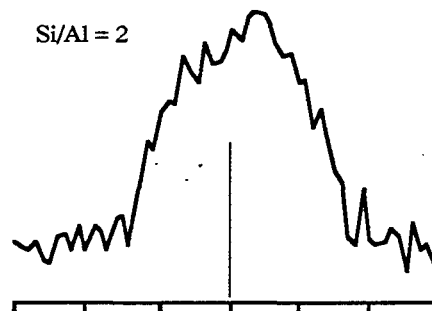
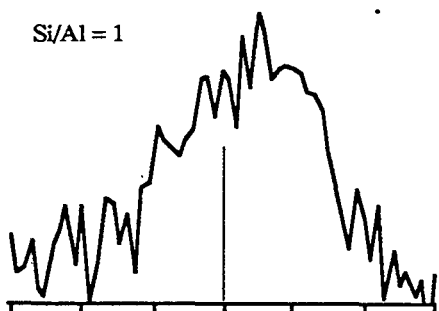
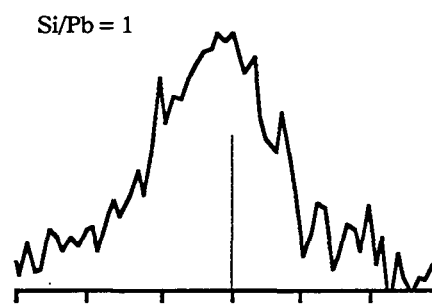
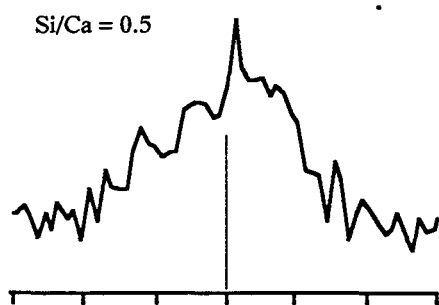
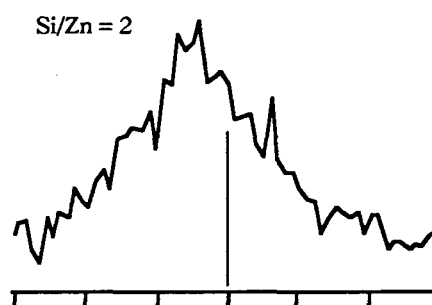
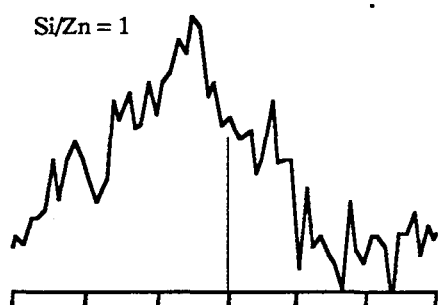
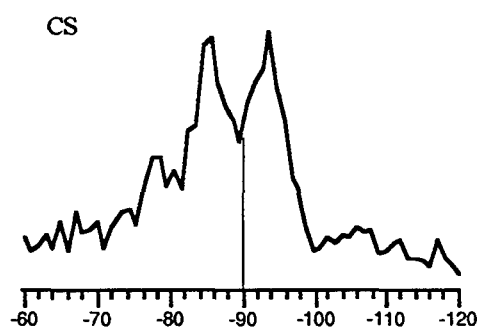
(g) : image MEB en électrons secondaires de l'échantillon CS2 + Al, Si/Al = 1, à pH 7



(h) : image MEB en électrons secondaires de l'échantillon Si/Al = 2, à pH 10

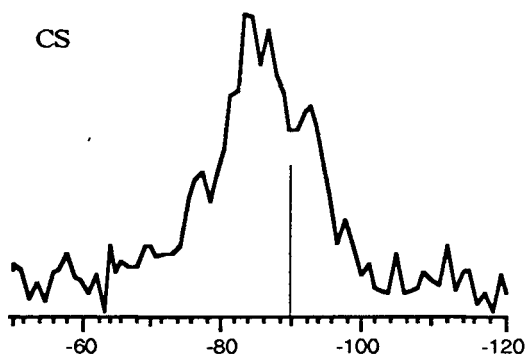
ANNEXE III.3 : les spectres MAS (1) et CP/MAS (2) en RMN du Silicium des différents solides étudiés (référence : TMS)

(1)

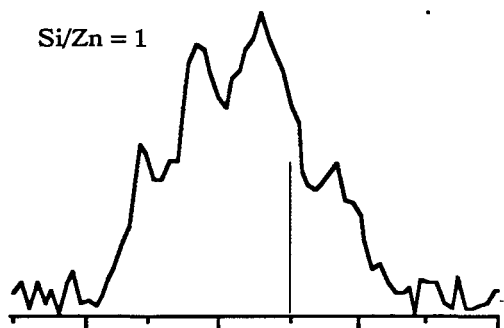


(2)

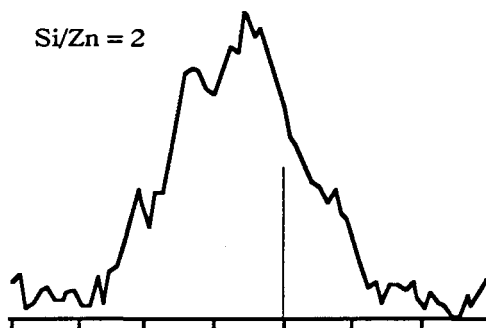
CS



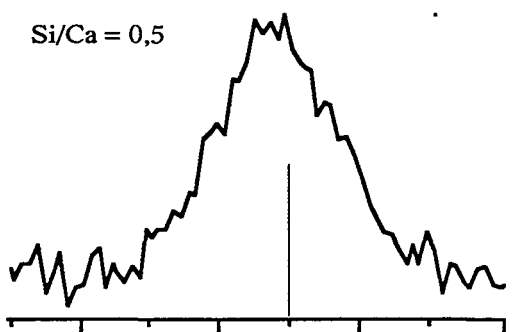
Si/Zn = 1



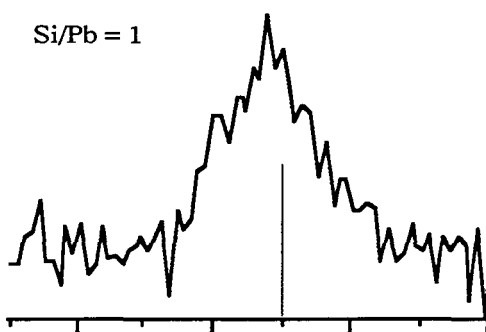
Si/Zn = 2



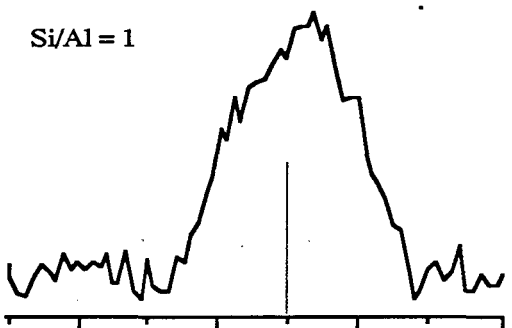
Si/Ca = 0,5



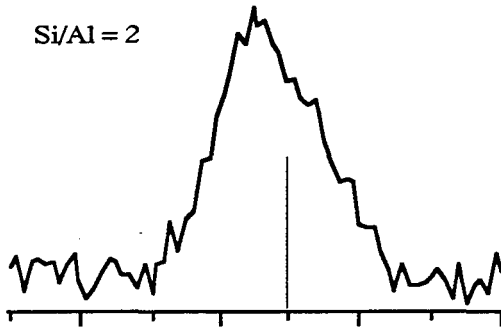
Si/Pb = 1



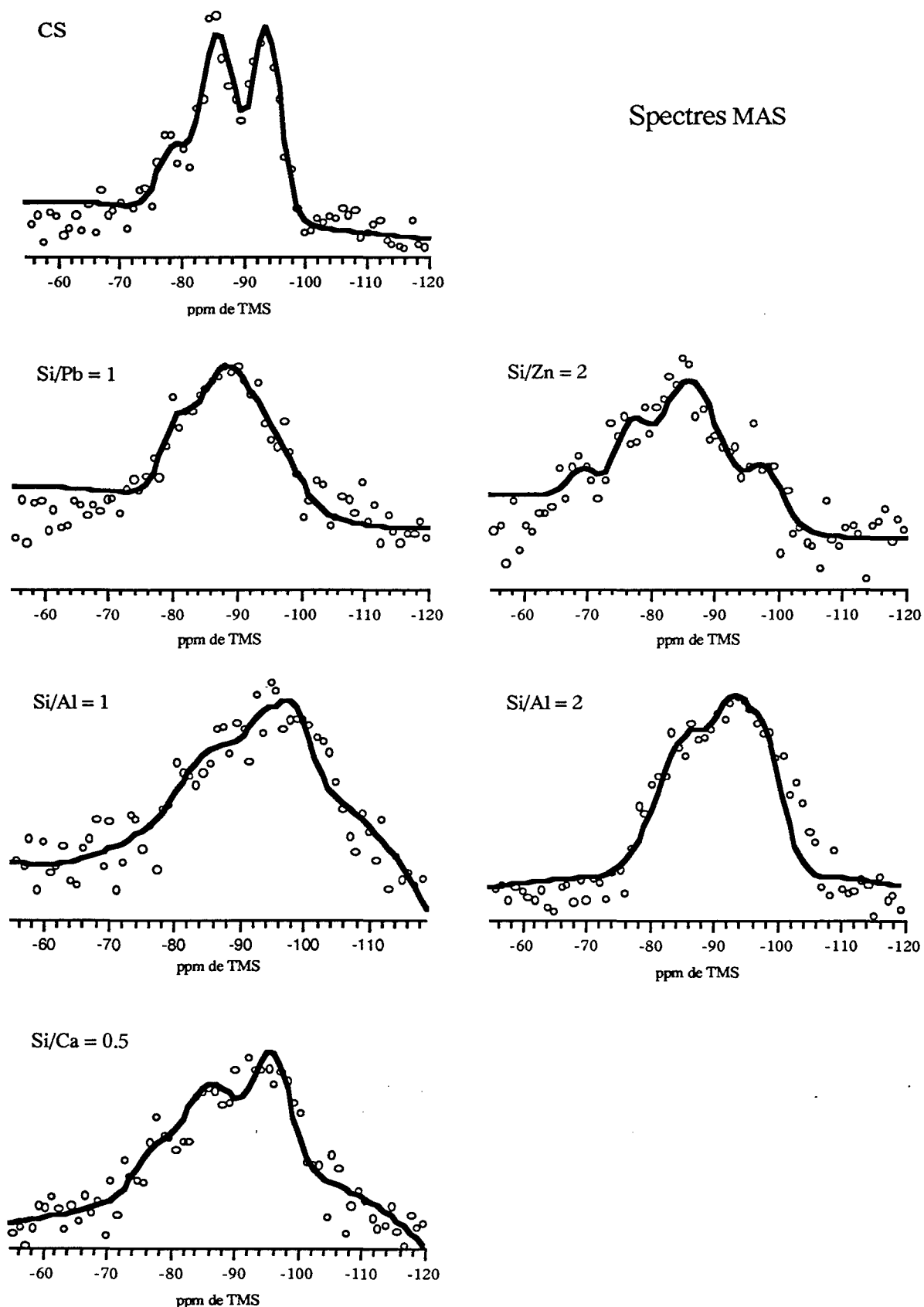
Si/Al = 1



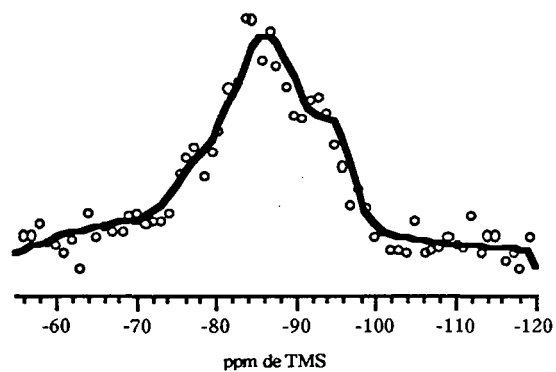
Si/Al = 2



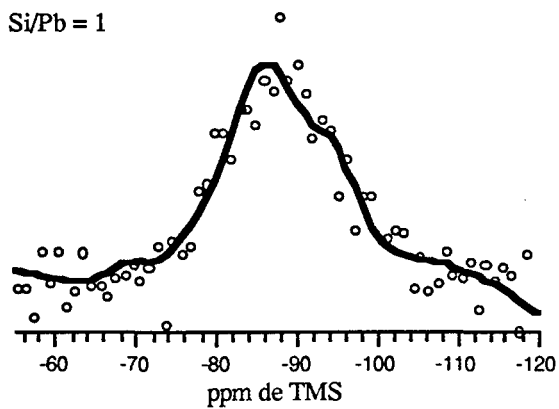
**ANNEXE III.4 : valeurs expérimentales et spectres décomposés en RMN
du silicium des différents solides étudiés**



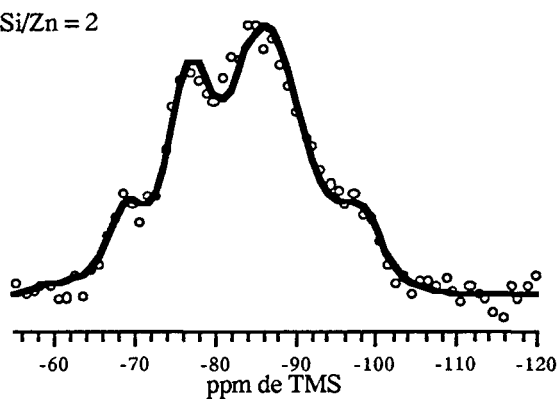
Spectres CP/MAS

CS₂

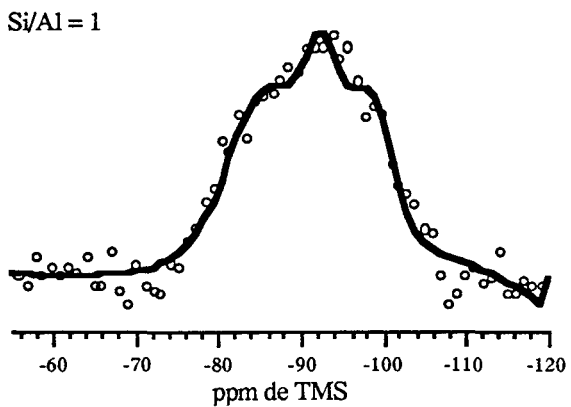
Si/Pb = 1



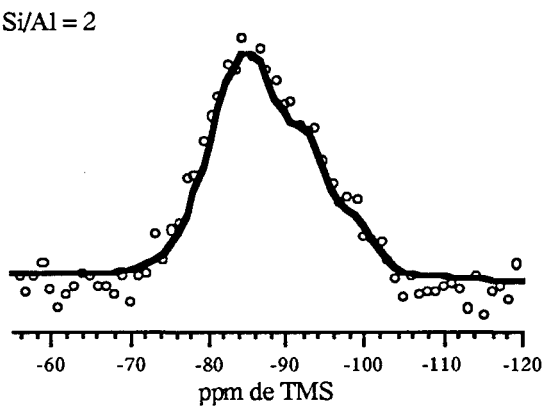
Si/Zn = 2



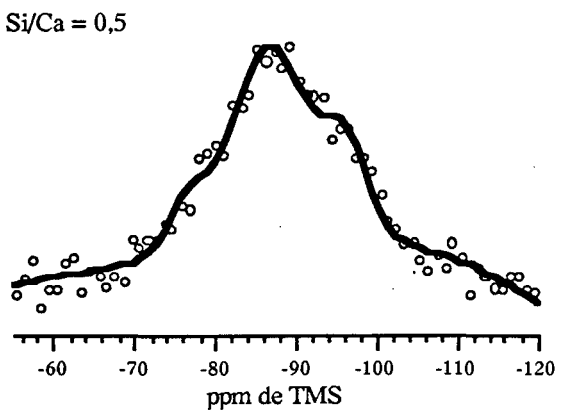
Si/Al = 1



Si/Al = 2



Si/Ca = 0,5



*LISTE DES TABLEAUX, FIGURES,
SYMBOLES ET ABBREVIATIONS*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : répartition (%) des différents traitements des ordures ménagères et des déchets industriels.....	3
Tableau 2.1 : composition chimique moyenne des scories en pourcentage de MS	7
Tableau 2.2 : composition moyenne de fumées d'incinération d'ordures ménagères (OM)	8

Tableau I.1 : sources de métaux dans les effluents industriels et gammes de concentration.....	14
Tableau I.2 : exemples de constantes de solubilité de quelques hydroxydes métalliques, à 25°C, force ionique (I) = 0.....	17
Tableau I.3 : valeurs de pH (25°C, I = 0) correspondant aux solubilités minimales de quelques hydroxydes métalliques	18
Tableau I.4 : principaux élément constituant les cendres volantes issues des centrales thermiques électriques	34
Tableau I.5 : capacités de fixation (en mg de métal par gramme de matière sèche de micro-organismes) de quelques métaux par divers types de micro-organismes	39
Tableau I.6 : récapitulatif des techniques principales utilisées pour l'élimination des métaux dans des eaux industrielles.....	44

Tableau II.1 : composition des produits synthétiques en pourcentage massique (%)	41
Tableau II.2 : concentrations (mg/l) des eaux réelles de lavage de fumées d'incinération (3 sites sont représentés).....	50
Tableau II.3 : composition (en mg/l) des différents effluents synthétiques utilisés pour tester l'efficacité des matériaux synthétiques dans le piégeage des polluants.....	51
Tableau II.4 : détermination des surfaces spécifiques et de la porosité de CB et CS1B purs ou après contact avec du fer (FeCl ₃), à partir des isothermes d'adsorption à l'azote.....	56
Tableau II.5 : limites de détection analytique des différents cations composant les eaux synthétiques.....	58

Tableau III.1 : composition des effluents de type DI-Cl ₅ et OM ₅ et concentrations des différents éléments en mg/l	79
Tableau III.2 : concentrations (g/l) de CS ₂ et rapport r équivalent, nécessaires pour obtenir un pH de 7 ou 10 dans les effluents OM ₅ et DI-Cl ₅	85
Tableau III.3: enthalpies d'immersion et pertes de masse des solides CB et CS1B immergés dans les différentes solutions de type III numérotées de 1 à 4.....	92
Tableau III.4: enthalpies d'hydratation des carbonates et silicates de sodium des matériaux CB et CS1B et enthalpies de dissolution des carbonates et silicates de sodium en présence de calcium (solution (2)) ou en présence de calcium et de zinc (solution (3))	93
Tableau III.5 : valeurs des enthalpies de dissolution du carbonate de sodium en fonction du nombre de molécules d'eau qui lui est associé.....	94
Tableau III.6 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des différents éléments du précipité OM ₅ + CS ₂ , à pH 7 (les quantités sont données en moles).....	97
Tableau III.7 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des différentes zones constituant le précipité OM ₅ + CS ₂ , à pH 10	97
Tableau III.8 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des différentes zones constituant le précipité DI-Cl ₅ + CS ₂ , à pH 7	98
Tableau III.9 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des différentes zones constituant le précipité DI-Cl ₅ + CS ₂ , à pH 10.....	99
Tableau III.10 : déplacement chimique du ²⁹ Si des différentes espèces présentes dans la solution CS ₂	102
Tableau III.11 : contribution (%) des différentes espèces de CS ₂ solide et CS ₂ en solution.....	104
Tableau III.12 : analyses (en moles) par rayons X couplés au MEB des deux type de structure de l'échantillon CS ₂ + <u>Ca</u> précipité à pH 10, avec Si/Ca = 1.....	107
Tableau III.13 : contribution (%) des différentes espèces dans l'échantillon CS ₂ + <u>Ca</u> , pH 10 avec Si/Ca = 0,5 pour les spectres MAS et CP/MAS.	110
Tableau III.14 : contribution (%) des différentes espèces obtenues des spectres MAS et CP/MAS des échantillons Si/Zn = 1 et Si/Zn = 2	116
Tableau III.15 : contributions (%) des espèces des spectres MAS et CP/MAS de l'échantillon CS ₂ + <u>Pb</u> pour Si/Pb = 1.....	120

Tableau III.16 : contributions (%) des différentes espèces du spectre RMN de l'aluminium pour l'échantillon Si/Al = 1, pH 7	125
Tableau III.17 : contributions (%) des différentes espèces du spectre RMN du silicium CP/MAS des échantillons Si/Al = 1, à pH 7 et Si/Al = 2, à pH 10	126

Tableau IV.1 : surface de décantation et teneurs en solides de quelques suspensions épaissies ..	135
Tableau IV.2 : principales techniques de concentration et séparation solide/liquide : principes et caractéristiques.....	146

Tableau V.1 : caractéristiques principales des polymères utilisés pour le conditionnement des boues avant la décantation.....	149
Tableau V.2 : caractéristiques des boues et des surnageants des solutions de type OM précipitées avec de la chaux, de la soude, du carbonate de sodium ou CS2B à pH 9, sans conditionnement	147
Tableau V.3 : caractéristiques des boues et des surnageants des solutions de type OM précipitées avec de la chaux, de la soude, du carbonate de sodium ou CS2B à pH 9, avec un conditionnement au polymère organique.....	155
Tableau V.4 : caractéristiques des boues et des surnageants des solutions de type DI-Cl précipitées avec de la chaux, de la soude, du carbonate de sodium ou CS2B à pH 9	157
Tableau V.5 : caractéristiques des boues et des surnageants des solutions de type OM précipitées avec de la chaux, de la soude, du carbonate de sodium ou CS2B à pH 9, avec un conditionnement au polymère organique.....	158

Tableau VI.1 : concentrations (g/l) en MES dans le bac d'alimentation et dans les eaux de rétrolavages et facteurs de concentration (FC) pour des séries de 6 et 5 cycles de 80 minutes....	175
Tableau VI.2 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial pour l'effluent OM + CB	177
Tableau VI.3 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS2.....	179

Tableau VI.4 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS2B.....	181
Tableau VI.5 : concentrations (g/l) en MES dans le bac d'alimentation et dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS3B.....	182
Tableau VI.6 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS3B.....	184
Tableau VI.7 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS2B au cours des 3 jours d'essai	189
Tableau VI.8 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent DI-Cl + CS2.....	191
Tableau VI.9 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent OM + CS3.....	194
Tableau VI.10 : concentrations (g/l) en MES dans les eaux de rétrolavages, facteurs de concentration (FC) et pH initial de l'effluent DI-Cl + CS3B	196

Tableau VII.1 : procédés de déshydratation des boues, avantages et contraintes	210
Tableau VII.2 : coûts moyens d'évacuation des boues.....	211

Tableau VIII.1 : siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration de l'effluent OM précipité avec de la soude, de la chaux, des carbonates ou CS2B, avec ou sans conditionnement au polymère	216
Tableau VIII.2 : siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration de l'effluent DI-Cl précipité avec de la soude, de la chaux, des carbonates ou CS2B, avec ou sans conditionnement au polymère	217
Tableau VIII.3 : siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration de l'effluent OM précipité avec CB, CS1B, CS2, CS2B ou CS3	218
Tableau VIII.4 : siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration de l'effluent DI-Cl précipité avec CS2 ou CS3.....	219
Tableau VIII.5: siccités avant et après filtration à 0,5 bar, résistances spécifiques et temps de filtration des boues décantées ou filtrées de l'effluent OM + CS2B	222

Tableau IX.1 : concentrations (mg/l) des éléments contenus dans les effluents de type OM et DI-Cl utilisés pour les tests de lixiviation.....	228
Tableau IX.2 : rapports molaires dans les effluents OM et DI-Cl après précipitation avec le matériau CS2.....	228
Tableau IX.3 : résumé des principales caractéristiques de la procédure de lixiviation sur les solides de type OM et DI-Cl.....	230
Tableau IX.4 : pH, fraction soluble, et concentrations (mg/kg) totales en cations dans les lixiviats des solides issus de la précipitation de l'effluent OM avec les produits CS2, CS3 ou CS2B	232
Tableau IX.5 : concentrations résiduelles en métaux (mg/l) et en calcium dans les effluents OM et DI-Cl après ajout du matériau CS2 à pH 10 (a) et concentrations en métaux (en mg/kg) dans les solides issus de la précipitation (b)	234
Tableau IX.6 : temps nécessaires à la disparition d'1 g des solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 à 37, 48 et 60 °C pour des flux de 0,13 et 100 l/m ² /an.....	238

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : exemple de répartition des éléments minéraux dans les produits d'incinération d'ordures ménagères - $\uparrow$: effluents gazeux - $\rightarrow$: cendres d'électrofiltres - $\downarrow$: mâchefers	6
Figure 2.2 : répartition des procédés d'épuration des fumées (en France pour l'année 1993) en pourcentage du tonnage traité.	9
Figure 2.3 : principe simplifié de l'épuration des fumées d'incinération par voie humide.....	11
Figure 3.1 : schéma du traitement actuel des ELFI	11

Figure I.1 : diagramme de solubilité de l'hydroxyde de cadmium, à 25°C, $I = 0$	18
Figure I.2 : diagramme de solubilité du carbonate de cuivre (a) et de plomb (b) pour une $C_T = 10^{-2}$ mol/l	20
Figure I.3 : solubilités théoriques de sulfures métalliques en fonction du pH.....	22
Figure I.4 : solubilité de la silice en fonction du pH, 25°C, $I = 0$	24
Figure I.5 : pourcentage de plomb éliminé en fonction du pH à différentes concentrations en charbon actif en grain HD4000	28
Figure I.6 : nombre de moles de plomb, cuivre, zinc, cobalt ou nickel adsorbées par gramme de goethite ajoutée en fonction du pH pour des concentrations initiales de 20 μ mol/g	31
Figure I.7 : influence du pH sur l'adsorption de différents cations sur SiO_2	32
Figure I.8 : effet des ions Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- sur l'adsorption du cadmium sur la silice.....	33
Figure I.9 : élimination du plomb, du zinc, du nickel ou du cadmium par une mordénite en fonction du pH (concentration en solide = 0,5 g/l et concentration en métal = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l).....	37
Figure I.10 : principe de fonctionnement de l'installation d'électrodialyse	41

Figure II.1 : protocole expérimental de la 2 ^{ème} série d'essai de contact entre CS2 ou CS3 et les deux types d'effluents : OM et DI-Cl.....	54
--	----

Figure II.2 : répartition granulométrique du produit CB mélangé à de l'eau ultrapure	57
Figure II.3 : répartition granulométrique du produit CS1B mélangé à de l'eau ultrapure.....	57
Figure II.4 : répartition granulométrique de l'argile (bentonite) mélangée à de l'eau ultrapure.....	58
Figure II.5 : concentrations résiduelles en cations dans l'eau de type OM après précipitation à la soude à différents pH - (LD : limite de détection en mg/l)	60
Figure II.6 : concentrations résiduelles en cations dans l'eau de type DI-Cl après précipitation à la soude à différents pH - (LD : limite de détection en mg/l)	60
Figure II.7 : concentrations résiduelles en cations dans l'eau de type DI-SO ₄ après précipitation à la soude à différents pH - (LD : limite de détection en mg/l)	62
Figure II.8 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type OM après ajout du matériau CB à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel	62
Figure II.9 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type OM après ajout du matériau CS1B à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel	65
Figure II.10 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-Cl après ajout du matériau CB à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel	65
Figure II.11 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-Cl après ajout du matériau CS1B à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel	67
Figure II.12 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-SO ₄ après ajout du matériau CB à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel	67
Figure II.13 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-SO ₄ après ajout du matériau CS1B à r imposé (m est la masse de matériau correspondante) et pH naturel	69
Figure II.14 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type OM après ajout de CS2 ou OM après ajout de CS3 à pH 9 (m est la masse de matériau ajoutée).....	73
Figure II.15 : concentrations résiduelles en calcium dans l'effluent de type OM après ajout de CS2 ou OM après ajout de CS3 à pH 9 (3), 10 (1) ou à pH 10 en ajoutant d'abord le matériau jusqu'à pH 9 puis de la soude jusqu'à pH 10 (2)	73
Figure II.16 : concentrations résiduelles en cations dans l'effluent de type DI-Cl après ajout de CS2 ou DI-Cl après ajout de CS3 à pH 9 (m est la masse de matériau ajoutée).....	75
Figure II.17 : concentrations résiduelles en calcium dans l'effluent de type OM après ajout de CS2 ou OM après ajout de CS3 à pH 9 (3), 10 (1) ou à pH 10 en ajoutant d'abord le matériau jusqu'à pH 9 puis de la soude jusqu'à pH 10 (2)	75
Figure II.18 : concentrations résiduelles en cations dans les effluents de type DI-Cl et OM après ajout de CS2B à pH 9 (m est la masse de matériau ajoutée) - LD : limite de détection en mg/l.....	77

Figure III.1 : récapitulatif des essais effectués sur les produits CS2 (et ses dérivés), CS1B et CB pour la mise en évidence des mécanismes de piégeage des métaux et du calcium par les agents réactifs de ces matériaux	86
Figure III.2 : concentrations résiduelles en métaux et calcium dans l'effluent de type I ② précipité avec de la soude à pH variable	88
Figure III.3 : concentrations résiduelles en mercure dans les différents effluents de type II, à pH 9, après ajout de soude, de CB ou de CS1B	88
Figure III.4 : concentrations résiduelles en métaux et calcium dans les eaux de type OM et DI-Cl après ajout du matériau CS2B-S (m en g/l) à pH 9.....	92
Figure III.5 : concentrations résiduelles en métaux et calcium pour les effluents de type OM ₅ et DI-Cl ₅ après ajout de CS2 à pH 7 et 10.....	92
Figure III.6 : spectre du ²⁹ Si en RMN liquide dans l'échantillon CS2 en solution, à pH 12.....	101
Figure III.7 : spectre MAS et CP/MAS du ²⁹ Si en RMN du solide de l'échantillon CS2.....	102
Figure III.8 : décomposition du spectre ²⁹ Si MAS en trois gaussiennes.....	105
Figure III.9 : gammes de déplacements chimiques du ²⁹ Si pour des tétraèdres ayant divers degrés de polymérisation.....	105
Figure III.10 : concentration (mg/l) en calcium dans les effluents de type Ca après différents type de précipitation, à pH 10 avec Si/Ca = 0,5 ou 1	105
Figure III.11 : diagramme de diffraction X de l'échantillon CS2 + <u>Ca</u> précipité à pH 10, avec Si/Ca = 0,5	108
Figure III.12 : spectres RMN MAS (a) et CP/MAS (b) de l'échantillon CS2 + <u>Ca</u> , à pH 10 et Si/Ca = 0,5	110
Figure III.13 : concentrations (mg/L) résiduelles en zinc à pH 10 pour Si/Zn = 1 et Si/Zn = 2, selon différents protocoles.....	113
Figure III.14 : diagramme de diffraction de l'échantillon CS2 + <u>Zn</u> à pH = 10 avec Si/Zn = 1.....	113
Figures III.15 : spectres RMN MAS (a) et CP/MAS (b) du silicium de l'échantillon CS2 + <u>Zn</u> à pH 10 avec Si/Zn = 1.....	114
Figures III.16 : spectres RMN MAS et CP/MAS du silicium de l'échantillon CS2 + <u>Zn</u> à pH 10 avec Si/Zn = 2.....	114

Figure III.17 : diagramme de solubilité du zinc en présence de carbonates ($C_T = 10^{-2}$ mol/l correspondant aux nombre de moles de carbonates libérées par CS2)	116
Figure III.17 bis : schéma de la réaction possible entre le zinc et les silicates solubles du matériau CS2.....	116bis
Figure III.18 : concentrations (mg/l) résiduelles en plomb à pH 10, dans les différentes conditions de précipitation et pour deux rapports Si/Pb.....	119
Figure III.19 : diagramme de diffraction X du précipité CS2 + <u>Pb</u> à pH 10, pour un rapport Si/Pb = 1.....	120
Figure III.20 : spectres RMN MAS et CP/MAS du silicium pour l'échantillon CS2 + <u>Pb</u> à pH 10 et pour Si/Pb = 1	120
Figure III.21 : concentrations (mg/l) résiduelles en aluminium à pH 10, dans les différentes conditions de précipitation et pour deux rapports Si/Al	122
Figure III.22 : spectres RMN MAS et CP/MAS de l'échantillon Si + <u>Al</u> précipité à pH 7, avec Si/Al = 1	123
Figure III.23 : spectres RMN MAS et CP/MAS de l'échantillon Si + <u>Al</u> précipité à pH 10, avec Si/Al = 2	123
Figure III.24 (a et b) : spectres RMN MAS et CP/MAS de l'aluminium pour les échantillons Si/Al = 1, pH 7 (a) et Si/Al = 2, pH 10 (b)	124
Figure III.25 : gammes de déplacement chimique des différentes espèces aluminosilicatées Q_i (nAl), i étant le nombre d'oxygènes liés (à Si ou Al) et n le nombre de substitution Si par Al....	126

Figure IV.1 : schéma de la décantation en piston	133
Figure IV.2 : courbe de Kynch et vitesse de décantation	134
Figure IV.3 : la filtration frontale et la filtration tangentielle.....	136
Figure IV.4 : module de filtration.....	137
Figure IV.5 : principe des deux types de centrifugation	141
Figure IV.6 : stabilité d'une suspension colloïdale	143

Figure V.1 : déroulement des essais de comparaison entre CS2B et les autres réactifs	151
Figure V.2 : concentrations (mg/l) résiduelles en métaux dans l'effluent de type OM après une précipitation avec CS2B, de la soude, du carbonate de sodium ou du lait de chaux et concentrations en réactifs ajoutées pour atteindre un pH de 9.....	154
Figure V.3 : concentrations (mg/l) résiduelles en métaux dans l'effluent de type DI-Cl après une précipitation avec CS2B, de la soude, du carbonate de sodium ou du lait de chaux et concentrations en réactifs ajoutées pour atteindre un pH de 9.....	157

Figure VI.1 : schéma de la membrane céramique utilisée pour les essais de filtration.....	161
Figure VI.2 : schéma de l'unité de filtration.....	163
Figure VI.3 : schéma de principe de mesures des répartitions granulométriques des solutions de Fe, Al et Ca précipitées avec CB ou CS1B.....	166
Figure VI.4 : répartitions granulométriques du produit CS1B dans des solutions de chlorures de fer, chlorures d'aluminium et chlorures de calcium [(o) courbe expérimentale ; (—) famille 1 ; (---) famille 2 ; (—) somme des gaussiennes]	170
Figure VI.5 : évolution des paramètres de filtration de l'argile en fonction du temps pour deux séries de 5 et 6 cycles de 80 minutes séparées par un lavage chimique (LC) [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]......	173
Figure VI.6 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CB en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]	177
Figure VI.7 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS2 en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]......	179
Figure VI.8 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS2B en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]......	181
Figure VI.9 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS3 en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]......	182
Figure VI.10 : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS3B en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p]......	184

Figure VI.11 (a et b) : évolution des paramètres de filtration de la solution OM + CS2B en fonction du temps ; [(---) ΔP (a) et PTM (b); (—) Q_p (a) et L_p (b)] -LC : lavage chimique.....	187
Figure VI.12 : évolution des paramètres de filtration de la solution DI-Cl + CS2 en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p] ; LC : lavage chimique.....	192
Figure VI.13 : évolution des paramètres de filtration de la solution DI-Cl + CS3 en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p].....	194
Figure VI.14 : évolution des paramètres de filtration de la solution DI-Cl + CS3B en fonction du temps [(---) ΔP et PTM; (—) Q_p et L_p].....	196

Figure VII.1 : schéma de principe d'un filtre presse	203
Figure VII.2 : schéma d'un filtre à bandes presseuses.....	204
Figure VII.3 : coupe schématique d'une décanteuse en continu	205

Figure VIII.1 : schéma du dispositif de mesure de la résistance spécifique.....	214
---	-----

Figure IX.1 : schéma du filtre dans lequel est placé le solide	230
Figure IX.2 : schéma du réacteur de lixiviation.....	231
Figure IX.3 : schéma du montage du test de lixiviation en continu.....	231
Figure IX.4 : pourcentages massiques de calcium, de zinc, de plomb et d'aluminium relargués par le solide OM + CS2 au bout de 4 (à 25 °C) ou 5 jours (à 37, 48 et 60 °C).....	236
Figure IX.5 : pourcentages massiques de calcium, de zinc, de plomb et d'aluminium relargués par le solide DI-Cl + CS2 au bout de 4 (à 25 °C) ou 5 jours (à 37, 48 et 60 °C)	236
Figure IX.6 : pourcentage massique de silicium relargués par les solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2 au bout de 4 (à 25 °C) ou 5 jours (à 37, 48 et 60 °C).....	238
Figure IX.7 : évolution du pH des lixiviats des solides OM + CS2 (—O—) et	

DI-Cl + CS2 (—■—) en fonction du temps et à 25, 37, 48 et 60 °C.....	239
Figure IX.8 : évolution au cours du temps des concentrations en calcium, zinc, plomb, aluminium et silicium dans le lixiviat du solide OM + CS2 à 25 °C (—x—), 37 °C (—Δ—), 48 °C (—□—) et 60°C (—O—) - LD = limite de détection en log [C(mol/l)].....	241
Figure IX.9 : évolution au cours du temps des concentrations en calcium, zinc, plomb, aluminium et silicium dans le lixiviat du solide DI-Cl + CS2 à 25 °C (—x—), 37 °C (—Δ—), 48 °C (—□—) et 60°C (—O—) - LD = limite de détection en log [C(mol/l)].....	242
Figure IX.10 : courbes schématiques des deux principaux comportements rencontrés lors de la lixiviation des solides OM + CS2 et DI-Cl + CS2.....	240

Figure 1 : schéma global de la chaîne de traitement INCIPRO.....	252
--	-----

LISTE DES ABREVIATIONS

C :	concentration
CET :	centre d'enfouissement technique
CS _B :	nom générique des matériaux synthétiques : carbonates, silicates (i = Rm), bentonite
C _i :	concentration d'alimentation
C _p :	concentration du perméat
C _r :	concentration du rétentat
C _T :	concentration en carbone total
δ :	déplacement chimique
Dc :	décolmateur
DI-Cl :	effluent correspondant à l'incinération de déchets industriels chargés en chlorures
DI-SO ₄ :	effluent correspondant à l'incinération de déchets industriels chargés en sulfates
ΔH _{im} :	chaleur (enthalpie) d'immersion
ΔH ^h :	enthalpie d'hydratation
ΔH ^d :	enthalpie de dissolution
ΔP :	perte de charge de la membrane
E :	énergie totale
E _a :	énergie d'activation
E _A :	énergie des forces de Van Der Waals
E _B :	énergie électrostatique
E _s :	barrière énergétique
FC _r :	de concentration réel (concentration en MES dans le rétrolavage / concentration en MES dans le bac d'alimentation)
FC _{th} :	facteur de concentration théorique (= volume de perméat produit au cours d'un cycle / volume mort)
h :	hauteur de la limite solide/liquide pendant la décantation
I :	force ionique
K _a :	constante de dissociation
K _s :	constante de solubilité
LC :	lavage chimique
LD :	limite de détection analytique
L _p :	perméabilité de la membrane
Me ²⁺ :	symbole désignant un cation bivalent
MES :	matières en suspension

MS :	matières sèches
n :	nombre de moles
OM :	effluent correspondant à l'incinération d'ordures ménagères
P :	pression
Pci :	pouvoir calorifique inférieur
Pe :	pression en entrée de module
Pp :	pression en sortie de module
PTM :	pression transmembranaire
Qc :	débit de circulation
Q ⁱ :	tétraèdre SiO ₄ lié à i autre tétraèdre (0 < i < 4)
Qp :	débit du perméat
r :	rapport entre le nombre de moles de silice plus le nombre de moles de carbonates et le nombre de moles de cations de l'effluent considéré hormis le fer et l'aluminium
r' :	rapport entre le nombre de moles de silice plus le nombre de moles de carbonates et le nombre de moles de cations de l'effluent considéré
r _{0,5} :	résistance spécifique à 0,5 bar
r _{spé} :	résistance spécifique
r' _{spé} :	$2^S \times r_{0,5}$
R :	constante thermodynamique
r' :	rapport entre le nombre de moles de silice plus le nombre de moles de carbonates et le nombre de moles de cations de l'effluent considéré y compris le fer et l'aluminium
s :	facteur de compressibilité
RL ₁ et ₂ :	rétroravage de type 1 et 2
Rm :	SiO ₂ /Na ₂ O (rapport molaire)
T :	température ambiante
TMT15 :	trimercapto-s-triazine
V ₁ :	vanne du bac de lavage
V ₂ :	vanne du bac d'alimentation
V _D :	vanne du décolmateur
Vf :	vanne filtrat
Vm :	volume de gaz adsorbé à la monocouche
Vr :	vanne rétentat

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur STONE William, Professeur, Universit de Louvain la Neuve (Belgique),
Monsieur APTEL Philippe, Directeur de Recherches CNRS, Université de
Toulouse.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle FRAVAL Sylvie

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Mise au point d'une filière de traitement des eaux de lavage de
fumées d'incinération."**

en vue de l'obtention du titre de :

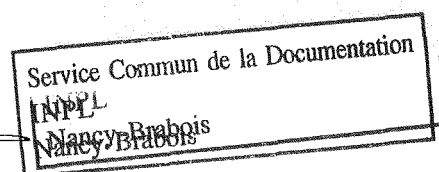
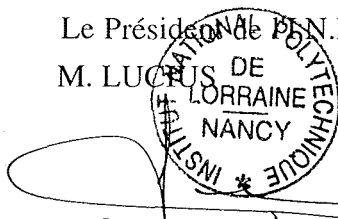
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GEOSCIENCES"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre le, **10 Octobre 1996**

Le Président de l'IN.P.L.,
M. LUCIUS



RESUME

Le but de ce travail était de mettre au point un procédé de traitement des eaux de lavage de fumées d'incinération d'ordures ménagères ou de déchets industriels. Les conditions de mise en oeuvre de nouveaux matériaux de synthèse destinés à séparer les métaux contenus dans ces effluents ont été déterminées dans un premier temps par des essais sur des eaux synthétiques. La caractérisation des phases solides et liquides issues de l'étape de séparation, par des méthodes analytiques comme l'adsorption atomique, l'ICP ainsi que les techniques de RMN du silicium et de l'aluminium, a permis de préciser les mécanismes de piégeage de plusieurs éléments polluants (Pb, Zn, Ca, Al) par les carbonates et les silicates de sodium qui constituent les deux principaux agents réactifs de ces matériaux. Les silicates solubles réagissent avec les cations pour former des silicates amorphes. Par contre, la silice n'est jamais précipitée.

L'utilisation d'une membrane de microfiltration comme technique de séparation solide/liquide, pour concentrer les précipités issus de l'ajout de matériaux synthétiques dans les effluents étudiés, s'est avérée performante dans la mesure où les boues obtenues sont plus concentrées qu'après une décantation (technique utilisée dans la filière actuelle de traitement) et où le filtrat répond aux normes de rejet en milieu naturel.

La déshydratation de ces boues concentrées conduit à un déchet pâteux dont le potentiel polluant et la stabilité ont été estimés grâce à deux tests de lixiviation. Ces essais montrent que les phases solides, caractérisées dans la première partie de l'étude, sont engagées dans des réactions de dissolution et de reprécipitation simultanées.

Un procédé innovant, performant et simplifié par rapport au traitement actuel des eaux de lavage de fumées d'incinération a donc été mis au point à l'issue de cette étude.

ABSTRACT

The aim of this work was to define a treatment process of flue gas cleaning wastewater from household refuses or industrial wastes incineration. Different synthetic wastewaters were used to determine the optimal heavy metal removal conditions using sodium carbonate and silicate as the two reactive agents in a new synthetic material.

The solid and liquid phases characterized by fine analytical methods allowed to precise the removal mechanisms of several pollutants. In the solid phase, the soluble silicates reacted with diverse cations to form amorphous silicates however no silica were found.

Microfiltration membrane was used as a solid/liquid separation technique. After treatment, the solid phase presented higher concentrations than traditional sedimentation techniques, communly used in this field. The filtrate physical-chemical characteristics complied with all quality standards for discharge in the environment.

The sludges dewatering process lead to a pasty waste. Its pollutant potential and stability were estimated by using two leaching tests. The data showed that the different solid phases were involved in dissolution and precipitation mechanisms.

This study has highlighted a new flue gas cleaning wastewater chain that is more efficient and easier of usage than the present industrial process.