

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DES MINES ET GEOLOGIE

Mémoire de Master
Présenté par

Baâziz Mohammed & Rabhi mouloud

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines et Géologie

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Thème

*Valorisation des boues hydroxydes dans domaine des
Céramiques*

Soutenu le 02 / 07 /2015 devant le jury composé de :

| | | |
|----------------------------|-----------------|------------|
| M ^{me} Z. Souici | MCB Univ-Béjaia | Présidente |
| M ^{me} S. Attil | MAA Univ-Béjaia | Examineur |
| M ^{me} N. Bouzidi | MCA Univ-Béjaia | Encadreur |

Année Universitaire : 2014-2015

Remerciements

Nous remercions d'abord le dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour nous avoir permit d'effectuer ce travail, aidé dans tous nos actes.

On désire adresser, un merci tout particulier, à notre promotrice Mme. Bouzidi Nedjima maitre de conférences à l'université de Bejaia ces pertinents et judicieux conseils nos grandement aidé tout au long des différentes étapes inhérentes au processus de recherche et à l'élaboration de ce mémoire.

On remercie vivement l'ensemble des membres du jury, en commençant par Mme Z. Souici, Maitre de conférences classe B de l'université de Bejaia pour avoir accepté de présider le jury de la soutenance. Ainsi que M^{me} S. Attil d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons à remercier tous les enseignants de département mines et géologie honorons à leur tête notre chef de département Mr Maza.

On tien aussi a exprime toute notre gratitude au laboratoire de science de matière de l'université de M' sila de nous avoir reçue.

Le témoigne de nos sincère gratitude va vers tous ceux qui ont participés de prés ou de loin a la réalisation de notre travail.

DEDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL À MES TRÈS CHERS PARENTS, QUI M'ONT TOUJOURS POUSSÉ ET MOTIVÉ DANS MES ÉTUDES, SANS EUX JE N'AURAIS CERTAINEMENT PAS FAIT D'ÉTUDES.

À MES TRÈS CHÈRS PARENTS ET JE LES REMERCIÉS POUR LEUR SACRIFICES.

À TOUTE LA FAMILLE BAAZIZ.

À TOUTE MES AMIE : BALKACEM, MOULOUUD ,SLIMAN,
ABDALKRIM, ABDALA , MOSTAFA ,HAMO .AZIZ

À TOUS LES ÉTUDIANTS DE MINES DE LA PROMOTION 2014-2015.

BAAZIZ MOHAMMED

Je dédie ce Modeste travail à :

☞ *Mes très chers parents*

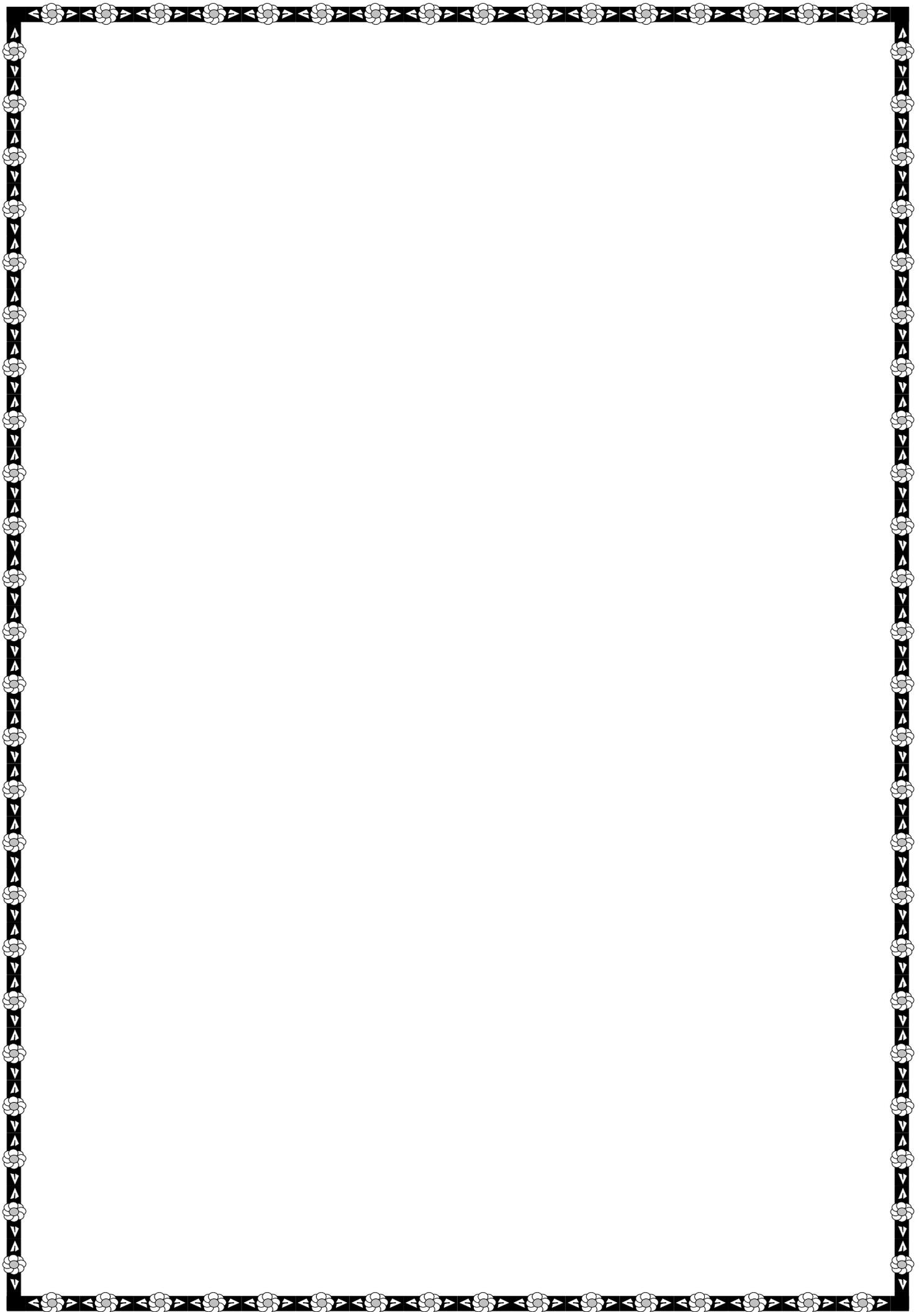
☞ *Mes très chers frères et sœurs surtout mon frère Mohammed pour Bac 2015.*

☞ *Toute La famille Rabhi et Azouzi.*

☞ *Toutes Mes amies.*

☞ *Toutes qui j'aime RABHI MOULOUUD.*

RABHI Mouloud.



Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR TRAITEMENT DE SURFACE ET DES BOUES
HYDROXYDES**

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction : | 1 |
| I.2. Historique : | 1 |
| I.3. Description du secteur : | 1 |
| I.4. les boues d'hydroxydes métalliques : | 5 |
| I.4.1. Devenir des boues : | 6 |
| I.4.2. Voie d'élimination et de valorisation des Boues Hydroxydes Métallique : | 6 |
| I.4.3. Echantillonnage des boues d'hydroxydes métalliques : | 12 |
| I.4.4. Gestion des boues d'hydroxydes métalliques : | 14 |
| I.4.5. Recommandations pour le séchage et le stockage des boues d'hydroxydes métalliques : | 14 |
| I.4.5.1. Propriétés et réactions des boues séchées : | 14 |
| I.4.5.1.1. Propriétés communes aux boues susceptibles de s'échauffer | 14 |
| I.4.5.1.2. Considérations sur les réactions chimiques | 15 |
| I.4.5.2. Mesures pour prévenir les accidents : | 15 |
| I.4.5.2.1 Mesures à prendre lors de la production de boues d'hydroxydes métalliques : | 15 |
| I.4.5.2.2 Mesures à prendre lors du stockage des boues d'hydroxydes métalliques séchées : | 16 |
| I.4.5.2.3 Mesures à prendre par l'éliminateur et par l'exploitant de la décharge : | 16 |
| I.5. Conclusions : | 16 |
| Référence bibliographiques de chapitre I : | 17 |

CHAPITRE II : PRESENTATION D'ENTREPRISE (LA FILIALE SANIAK-SPA)

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction : | 18 |
| II.2. Description de l'unité BCR : | 18 |
| II.2.1. La filiale SANIAK : | 18 |
| II.2.2. Objectifs de la filiale : | 18 |

| | |
|--|----|
| II.2.3. Certification du système : | 19 |
| II.2.4. Certification produit : | 19 |
| II.2.5. Moyens de production : | 19 |
| II.3 . Procédés de fabrication : | 20 |
| II.3.1 Fabrication d'articles de robinetterie : | 20 |
| II.3.2 Traitement de surface : | 20 |
| II.3.2.1. L'atelier de chromage : | 20 |
| II.3.2.1.1. La matière première destinée a chromage (Laiton Zn39Cu51Pb3) : | 20 |
| II.3.2.1.2. structure et composition de l'atelier de chromage : | 21 |
| II.3.3. Zone d'épuration : | 25 |
| II.4. Conclusion | 26 |
| Référence bibliographiques de chapitre II : | 27 |

CHAPITRE III : METHODES ET MATERIELES

| | |
|---|----|
| III .1. Introduction | 28 |
| III. 2. Matériels : | 28 |
| III.3 . Matières premières : | 28 |
| III.3.1. Les Kaolins : | 28 |
| III.3.2 . Les feldspaths : | 28 |
| III.3.3. Le sable : | 29 |
| III.3.4 Rejet : | 29 |
| III.4 . Méthodes de caractérisations | 29 |
| III.4.1. Analyses minéralogique : | 29 |
| III. 4.1.1. Diffractométrie des rayons X (DRX) : | 29 |
| III. 4. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) : | 31 |
| III. 4. 2. 1. Principe : | 31 |
| III. 4. 3. Analyse par spectrométrie à fluorescence X (FX) : | 32 |
| III. 4. 3. 1. Aspect historique : | 32 |
| III. 4. 3. 2 : Principe de la spectrométrie de fluorescence X : | 33 |
| III. 5 Propriétés mécaniques : | 34 |
| III. 5.1. Essais Mécaniques : | 34 |
| III. 5. 1. 1 Essai de compression : | 34 |
| III. 5. 1. 2. Essais Résistance en compression (détermination du module de Young) | 34 |
| III.5.1.2.1. Principe : | 35 |
| III. 6 . Les propriétés chimiques : | 36 |
| III.6.1. L'absorption en eau : | 36 |

| | |
|---|----|
| III.6.2. Durabilités chimiques aux attaques par NaOH et HCl : | 36 |
| III. 7. Conclusion : | 36 |
| Référence bibliographiques de chapitre III : | 37 |
| CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES | |
| IV.1. Introduction : | 38 |
| IV.2. Analyse chimique des matières premières : | 38 |
| IV.2.1. Fluorescence X : | 38 |
| IV.3. Analyse minéralogique des matières premières (DRX): | 38 |
| IV.3.1. Analyse minéralogique de sable : | 38 |
| IV.3.2. Analyse minéralogique de Feldspath : | 40 |
| IV.3.3. Analyse minéralogique du kaolin | 41 |
| IV.4. Caractérisation des boues hydroxydes : | 42 |
| IV.4.1. Calcination des boues hydroxydes : | 42 |
| IV.4.2. Analyse minéralogique des bues hydroxydes : | 42 |
| IV.4.3. Analyse infrarouge des boues hydroxydes avant et après cuisson : | 43 |
| IV.5. Conclusion : | 44 |
| Référence bibliographiques de chapitre IV : | 45 |
| CHAPITRE V : ELABORATION ET PROPRIETES DES CERAMIQUES | |
| V.1. Introduction : | 46 |
| V.2. Elaboration des céramiques : | 46 |
| V.3. Influence de la température de cuisson sur l'aspect physique des pastilles : | 48 |
| V.4. Caractérisation des céramiques élaborées : | 49 |
| V.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) : | 49 |
| V.5. Analyse Spectrométrie infrarouge (IR) : | 51 |
| V.6. Propriété chimique des céramiques : | 53 |
| V.6.1. Absorption en eau : | 53 |
| V.6.2. Durabilité chimique : | 53 |
| V.6.2.1. Durabilité chimique de l'attaque par rapport à la soude NaOH (0,5N) : | 54 |
| V.6.2.2. Durabilité chimique par rapport à l'acide chlorhydrique HCl (1N) : | 54 |
| V.7. Propriété mécanique (Compression et Module d'élasticité) : | 55 |
| V.8. Conclusion : | 56 |
| Référence bibliographique de chapitre V | 57 |

Conclusion générale

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I. 1 : Schéma d'un traitement de surfaces en voie aqueuse. | 2 |
| Figure I. 2 : Schéma d'une chaîne de traitement de surfaces. | 3 |
| Figure 3 : Schéma des prises d'échantillons | 13 |
| Figure II.1 : schéma de fabrication d'un produit. | 20 |
| Figure II.2 : matière première de la filial SANIAK (Laiton Zn39Cu51Pb3). | 21 |
| Figure II.3 : la chaîne de chromage (SANIAK). | 22 |
| Figure II.4 : Schéma de la zone d'épuration. | 25 |
| Figure III 1 : Schéma de principe la diffractométrie. | 30 |
| Figure III 2 : schéma du principe de la spectroscopie IR. | 31 |
| Figure III 3 : Principe de fonctionnement de la fluorescence X. | 33 |
| Figure III 5 : essais de compression. | 34 |
| Figure III. 8 : Difficultés expérimentales affectant les résultats | 35 |
| Figure III.9 : Principe de calcul de module d'young | 35 |
| Figure IV. 1. Diffractogramme DRX de sable | 39 |
| Figure IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X de feldspath..... | 40 |
| Figure IV.3. Diagramme de diffraction des rayons X de kaolin | 41 |
| Figure IV.4. Spectres DRX des boues hydroxydes avant et après cuisson | 42 |
| Figure IV.5. Spectres infrarouges des boues hydroxydes avant cuisson..... | 43 |
| Figure IV.6. Spectres infrarouges des boues hydroxydes après cuisson..... | 43 |
| Figure V.1. Schéma d'élaboration des céramiques. | 47 |
| Figure V.2. DRX des céramiques élaborées à 1100°C..... | 49 |
| Figure V.3. DRX des céramiques élaborées à 1300°C..... | 50 |
| Figure V.4. Spectre infrarouge de C1, C2, C3, C4 a 1300°C..... | 52 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Récapitulatif des différents bains de traitement | 4 |
| Tableau I. 2 : synthèses des filières de traitement des boues | 10 |
| Tableau II.1 : composition de laiton. | 21 |
| Tableau II.2 : Composition des différents bains de chromage. | 23 |
| Tableau IV.1 : Composition chimique des matières premières (sable, feldspath, kaolin) | 38 |
| Tableau IV.2. Les phases identifiées pour de sable à des valeurs d'angle de diffraction différentes. | 39 |
| Tableau IV.3. Les phases identifiées pour le feldspath à des valeurs d'angle de diffraction différentes. | 40 |
| Tableau IV.4. Les phases identifiées pour le kaolin..... | 41 |
| Tableau IV.5. Les phases identifiées pour les boues hydroxydes après cuisson..... | 43 |
| Tableau IV.6. Résultats des analyses des boues hydroxydes avant cuisson par spectrophotométrie IR | 44 |
| Tableau IV.6. Résultats des analyses des boues hydroxydes après cuisson par spectrophotomét | 44 |
| Tableau V.1 : Composition de chaque mélange en rejet, kaolin et sable et feldspath. | 46 |
| Tableau V.2 : Pertes en masses des pastilles céramiques cuites à 1100 et 1300°C | 48 |
| Tableau V.3 : phases identifiées pour les C1, C2, C3 et C4 à 1100°C..... | 49 |
| Tableau V.4. Phases identifiées pour les C1, C2, C3 et C4 à 1300° C | 50 |
| Tableau V.5. Les bandes identifiées par IR du C1, C2, C3, C4 à 1300°C..... | 52 |
| Tableau V.6. Taux d'absorption $\frac{\Delta m}{m}$ (%) à 1100°C et 1300°C..... | 53 |
| Tableau V.7 : Pertes en masses des pastilles céramiques à 1100 et 1300°C..... | 54 |
| Tableau V.8. Pertes en masses des pastilles céramiques à 1100 et 1300°C..... | 54 |
| Tableau V.9. Force de compression (N) et module d'Young (GPa) à 1100°C et 1300°C..... | 55 |

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des rayons X.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

FX : Fluorescence X.

PAF : Perte au feu.

BCR : Boulonnerie, Coutellerie et Robinetterie.

B.T : Bain de traitement.

B.R : Bain de rinçage.

D.M : dépôt métallique.

CSDU : Centre de Stockage pour Déchet Ultime.

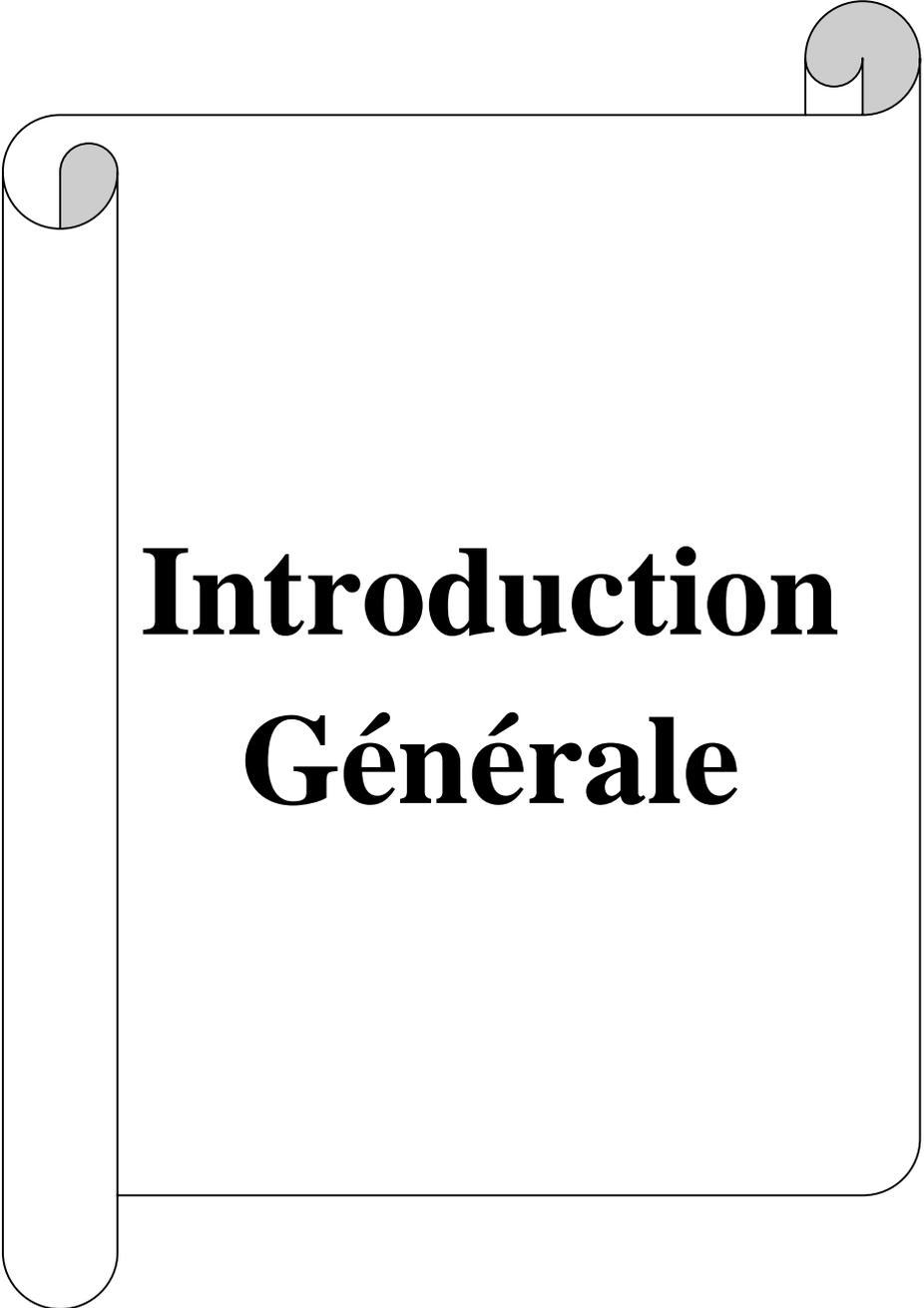
D.N.D : Déchets Non Dangereux.

D.D : Déchets Dangereux.

D.I : Déchets Inertes.

BHM : Boues hydroxydes métalliques.

BHpM : Boues hydroxyde polymétalliques



Introduction Générale

L'unité BCR La filiale SANIAK situé sur le site d'Ain el Kébira Sétif, elle fabrique et commercialise la robinetterie (mélangeurs, mitigeurs, robinetterie de bâtiment et gaz), rejette à la fin de l'opération de chromage de ces derniers un déchet qui contient des quantités en métaux lourds.

Le Chromage de robinetterie est l'une des plus anciennes applications plomberie du dépôt électrolytique. Les dépôts de chrome brillant sont largement utilisés en cuisine ainsi que pour la salle de bain...etc. Grâce à leur conductivité élevée et leurs propriétés mécaniques et chimiques, les couches de chrome sont utilisées sur de nombreux composants de dispositifs électriques et électroniques.

Afin de mieux cerner les problèmes émanant de l'atelier de traitement de surface, à savoir le chromage des pièces en laiton et pour mieux comprendre la nécessité d'une gestion rigoureuse des déchets et plus précisément des boues d'épuration.

Dans notre travail on s'intéresse à un seul type de rejet, celui qui est le plus volumineux, c'est la boue hydroxyde.

A cet effet, l'objectif de notre travail porte sur deux axes :

Le premier axe porte sur les caractérisations physico-chimiques des matières premières.

Le second axe consiste à valoriser ce rejet en essayant d'élaborer des céramiques.

Ce présent travail réalisé sur cinq chapitres :

Après une introduction générale, on présentera dans le premier chapitre généralité sur le traitement de surface et les boues hydroxydes.

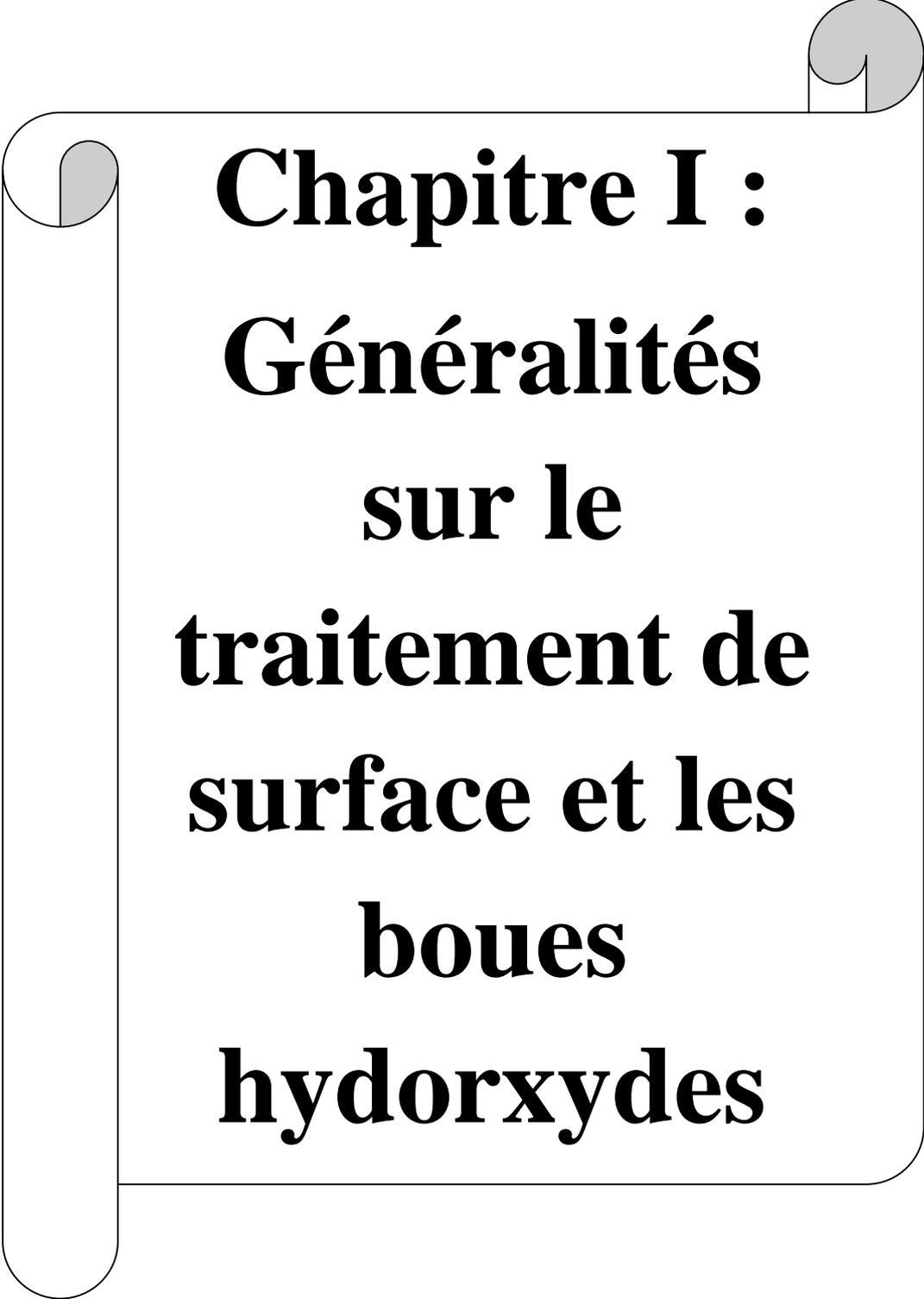
Dans le second chapitre, nous présenterons l'entreprise BCR La filiale SANIAK.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des techniques expérimentales mises en œuvre pour les caractérisations des matériaux cuits et le rejet avant et après cuisson. On présentera la technique de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge, la propriété mécanique (essai de la compression et le module d'élasticité (module de Young)).

Nous présentons dans le quatrième chapitre, les résultats expérimentaux obtenus et leurs analyses de caractérisations physico-chimiques des matières premières.

Dans le cinquième chapitre, on présentera l'élaboration des pastilles céramiques.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the top and bottom edges, framing the text.

Chapitre I :
Généralités
sur le
traitement de
surface et les
boues
hydorxydes

I.1. Introduction :

L'industrie des traitements de surfaces est une grosse génératrice de la pollution par les métaux lourds. Cette pollution présente un grand problème d'environnement et une grande perte des métaux lourds. La réduction de ces problèmes se fait par les techniques de récupération (valorisation) dans les pays développés et par le stockage des boues dans les pays non développés (le cas de l'Algérie).

I.2. Historique :

En 1940, le boom des revêtements métalliques engendre un développement rapide des industries qui utilisent les traitements de surfaces. Tout cela génère des bains et des boues contenant des résidus métalliques. Ces résidus ont été rejetés dans l'environnement sans aucun traitement jusqu'à la catastrophe de Minamata en 1959. Une usine de plastique déversait de grandes quantités de mercure dans la baie de Minamata au Japon. Les poissons absorbent le mercure et les habitants de la région sont contaminés (très forte fièvre, convulsion, psychoses, perte de conscience, coma avant d'atteindre la mort) avec plus de 1000 décès. De cette catastrophe résulte une prise de conscience concernant la pollution par les métaux lourds qui présentent un danger pour l'homme et l'environnement en cas d'élimination inadaptée. A la fin des années 60 la pollution devient un problème politique et social, ce qui oblige les gouvernements des pays développés de poser des lois pour interdire les rejets de boues toxiques et obliger les industries de réduire, traiter ou recycler ces boues (comme la loi américaine F0006). En Algérie, l'industrie de traitements de surfaces est relativement développée. On peut prendre comme exemples : BCR (Ain Kebira, Oued Rhiou, Bordj Menail), Les rejets de ces usines sont soit stockés dans l'usine soit rejetés dans l'environnement sans aucun traitement. [1]

I.3. Description du secteur :

Le traitement de surfaces consiste à conférer à des pièces métalliques, plastiques ou composites de nouvelles caractéristiques de surface permettant de les protéger en modifiant certaines de leurs propriétés physiques ou de les décorer.

Les applications principales de cette activité concernent l'anticorrosion et l'anti-usure, l'aspect, la conductibilité électrique et les caractéristiques de glissement. [1]

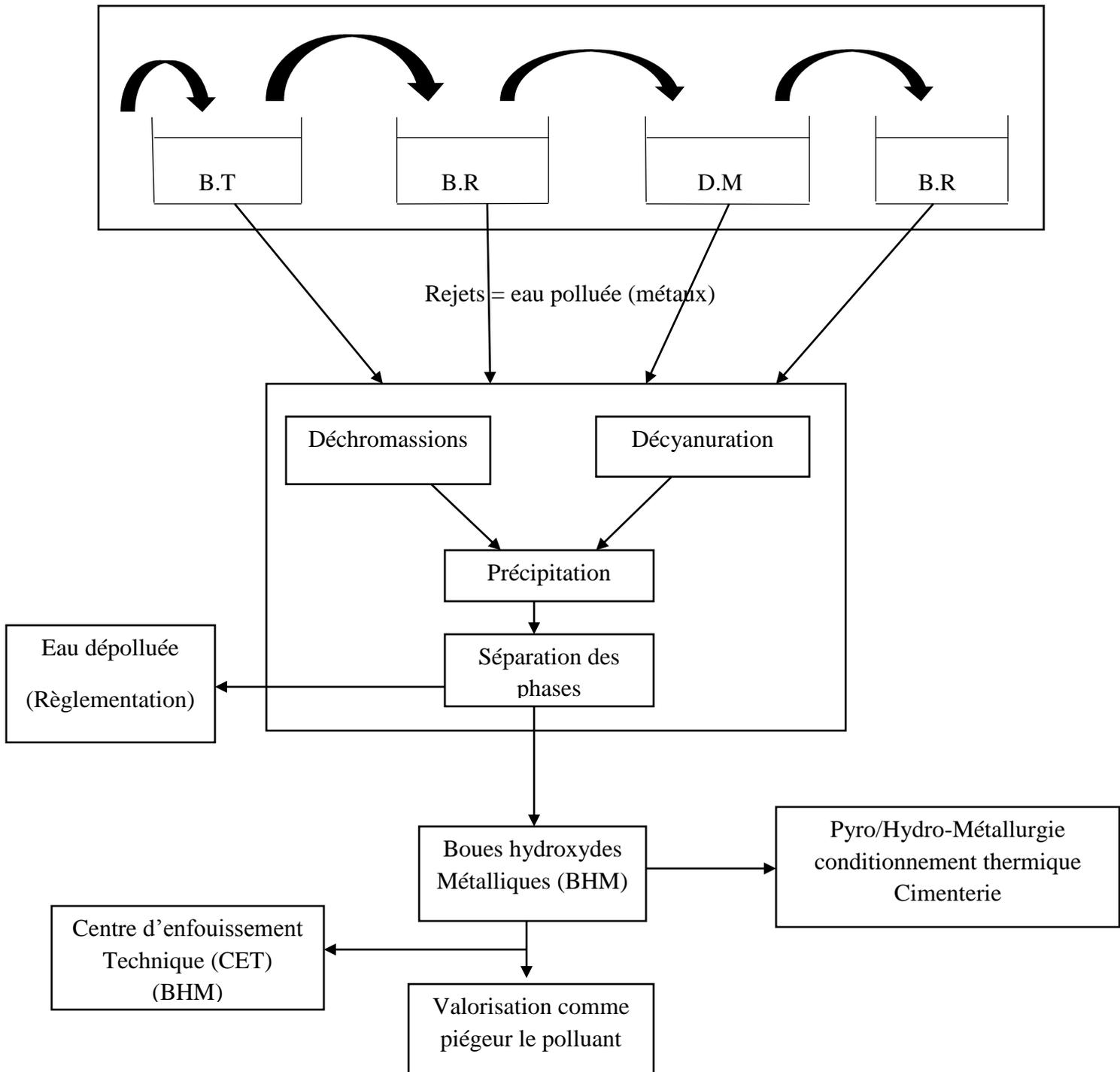


Figure I. 1 : Schéma d'un traitement de surfaces en voie aqueuse. [2]

Les ateliers de traitement de surfaces sont constitués de chaînes composées d'une succession de cuves :

- de rinçage (rinçage statique, courant, cascade,).
- de prétraitement (dégraissage, décapage,...).
- de traitement ou de dépôt métallique (zingage, nickelage, chromage).
- de finition (peinture, vernis).

Les pièces à traiter passent d'un bain à l'autre afin de subir le traitement désiré (figure 2).

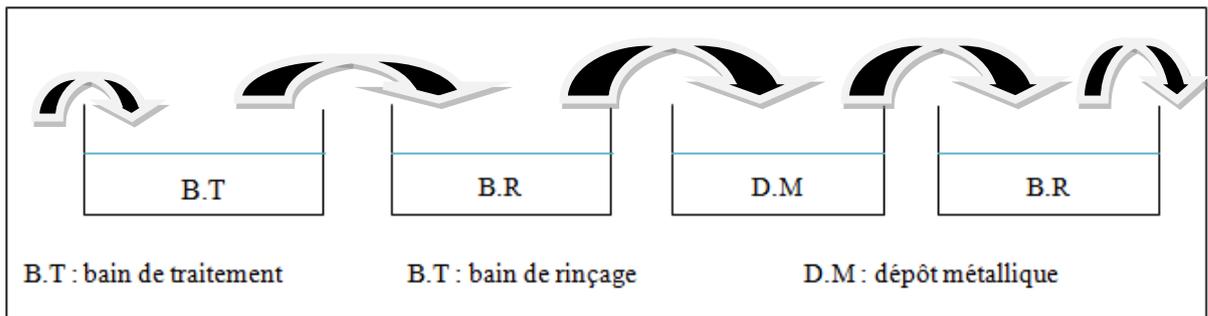


Figure I. 2 : Schéma d'une chaîne de traitement de surfaces. [3]

Pour aboutir au traitement désiré, les pièces passent d'un bain à l'autre et entraînent avec elles un film de solution aqueuse contenant les espèces chimiques contenues dans les bains. [3]

Tableau I.1 : Récapitulatif des différents bains de traitement [4]

| Classes de traitement | Types de Traitement | Propriétés - Descriptions |
|--|--|---|
| Prétraitements et Inter traitements (comprennent toutes Les activités d'enlèvement Chimiques, électrochimiques ou mécanique de la matière) | Dégraissage | Permet de nettoyer la pièce de toutes traces de graisse ou d'huile afin de la préparer au revêtement suivant agit à l'aide de solvants organiques ou aqueux dégraissage |
| | Décapage | Agit par dissolution Chimique de la surface Agit à l'aide de HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , ou HF de la pièce métallique. |
| | Démétallisation | Permet d'éliminer la couche superficielle de métal sur la pièce. Traitement chimique ou électrochimique. |
| | Neutralisation | Permet de stopper la réaction chimique après traitement s'effectue en milieu acide ou basique. |
| Revêtements de Surface | - Argenture - Dorure - Cadmiage - Chromage | Revêtements chimiques par utilisation de solutions métalliques acides ou basiques. Revêtements électrolytiques par réaction de réduction d'un cation métallique. |
| Traitement de Conversion | - Anodisation - Phosphatation - Cémentation - Nitruration | Agit sur la modification Physico-chimique de la couche superficielle de la pièce. Traitements électrolytique, chimique, thermochimique ou thermique |

L'eau usée de l'entreprise est principalement issue de la vidange des bains (traitement ou rinçage) ou du renouvellement en continu des bains de rinçage courant. La pollution de cette eau provient essentiellement de l'entraînement entre chacun de ces bains. [5]

La pollution de l'air (émission atmosphérique) due aux bains chauds dont la température est supérieure à 40 °C, ne faisant pas partie du contexte de cette étude, ne sera pas développée dans la suite du manuscrit, Comme nous le verrons par la suite, la dépollution des effluents toxiques engendre un déchet solide qui se retrouve sous forme des boues d'hydroxydes polymétalliques. [5]

I.4. les boues d'hydroxydes métalliques : [6]

L'épuration chimique des eaux usées de traitement de surface des métaux génère des boues dites " boues d'hydroxydes métalliques ou polymétalliques" contenant dans leur composition des métaux lourds (Nickel, Cuivre, Chrome) dont les concentrations dépassent largement les standards réglementaires. Nous avons travaillé sur les boues d'épuration chimique issues d'une industrie Algérienne (BCR) qui produit des articles en inox et éviers de cuisine. Nous sommes intéressés à son atelier de traitement de surface qui s'occupe à l'argentage des pièces en Inox. Ces boues sont stockées au niveau du site de production et soumises à la taxe d'incitation au stockage des déchets industriels, toxiques et dangereux. Pour répondre à cette préoccupation, nous avons procédé à leur caractérisation physico-chimique, leur teneur en éléments minéraux puis nous avons procédé aux essais d'extraction des éléments majeurs par précipitation sélective des métaux par l'hydroxyde de sodium, dans le but de les réinjecter dans la chaîne de production (valorisation).

Ces traitements, notamment les dépôts de matière, s'effectuent par voie chimique ou électrochimique par immersion des pièces à traiter dans des bains dans lesquels des réactions chimiques et électrochimiques (électrolyses) modifient leur surface. De nombreux traitements améliorent les propriétés surfaciques de pièces métalliques par dépôt d'une fine couche métallique (chrome, zinc, cuivre...). Ces bains, riches en métaux, sont potentiellement toxiques et doivent, lors de leur renouvellement, être traités avant rejet. Le traitement des bains consiste essentiellement en une précipitation en milieux alcalins des métaux sous forme d'hydroxydes, ensuite séparés de la phase liquide par filtration.

Il se déroule généralement en plusieurs étapes : [6]

- Stockages séparés des bains de natures différentes (acides chromiques, basiques cyanurés, acides ou basiques non chromés et non cyanurés).
- **Déchromatation** des acides chromiques : réduction des chromates en Cr(III) par de l'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO₃) ou du sulfate ferreux (FeSO₄).
- **Décyanuration** : des effluents basiques cyanurés : transformation des cyanures en ions cyanates par réaction avec des ions hypochlorites (eau de javel).
- **Neutralisation** : après déchromatation et décyanuration, mélange des bains acides et basiques et ajout de soude ou de lait de chaux pour ajuster le pH à une valeur optimale (dépendante des métaux présents) de précipitation des hydroxydes.

- **Séparation liquide/solide** : filtration par filtre à bandes ou filtre presse. Le gâteau de filtration constitue les « boues d'hydroxydes métalliques ».

Les boues d'hydroxydes métalliques sont des déchets de composition très variable selon la nature des traitements et des pièces traitées. Elles ont néanmoins en commun leur caractère boueux (siccité entre 10 et 50 %) et leur richesse en hydroxydes métalliques.

I.4.1. Le Devenir des boues :[6]

Du fait de leur teneur en métaux lourds, les boues d'hydroxydes métalliques sont considérés comme des déchets dangereux (décret du 18 avril 2002, code déchet : 19 02 05*). Elles doivent donc être enfouies, après stabilisation (arrêté du 18 décembre 1992 modifié le 18 février 1994) dans un Centre de Stockage pour Déchet Ultime (CSDU). Comme pour de nombreux déchets, cette stabilisation se fait souvent par intégration dans un mortier à base de liant hydraulique (ciments, cendres volantes, laitiers de hauts fourneaux...).

I.4.2. Voie d'élimination et de valorisation des Boues Hydroxydes Métallique : [6]

Bien que cette boue soit à caractère confidentiel et n'implique pas l'utilisation d'ammoniac comme moyen de lixiviation, on la mentionne car elle est réalisée pour le traitement des boues générées dans les ateliers de traitement de surface.

Une valorisation du Cr et du Ni est possible par voie pyrométallurgique. La valorisation du Zn des boues d'hydroxydes et des poussières issues du traitement pyrometallurgique est possible par voie hydrométallurgie en milieu basique.

De nombreuses filières existent pour éliminer ou valoriser les boues d'hydroxydes métalliques issues physico-chimique. Les filières les plus communes pour leur valorisation sont les suivantes :

- **La pyrolyse** (ou thermolyse) : est une décomposition thermique des matières organiques et minérales en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène. Cette réaction thermique conduite à 400-500 °C aboutit selon le produit traité à la formation d'un solide carboné, d'une huile ou d'un gaz. Ces sous-produits sont récupérés en sortie de procédé dans le but de les valoriser comme matière combustible. [8]

La pyrolyse des boues d'hydroxydes métalliques du traitement de surfaces conduit à un solide riche en dérivés métalliques pouvant contenir du carbone (provenant de la matière organique). [8]

Il peut être introduit soit dans des fours d'aciérie, de fonderie ou de cimenterie en tant que matières premières de substitution, soit dans une chaudière pour la production de chaleur. Les gaz issus de la pyrolyse peuvent être valorisés par combustion et récupération de chaleur après traitement. Les liquides ainsi obtenus subissent un raffinage par extraction et catalyse avant une valorisation énergétique. [8]

Ces huiles peuvent entrer dans une turbine de combustion ou un moteur diesel. Les caractéristiques validant l'utilisation de la pyrolyse sont :

- La présence d'une phase organique.
- Une teneur en chlore inférieure à 2%.
- Une teneur en CrVI inférieure à 1%.

➤ **Hydrométallurgies** : est une filière constituée d'un ensemble de procédés d'extraction ou de purification des métaux oxygénés. Tous ces procédés sont réalisés en phase aqueuse. Elle est constituée à combiner trois opérations élémentaires (mise en solution, purification, extraction) qui, elles-mêmes, peuvent être réalisées de diverses manières (mise en solution du métal sous l'action d'un acide, d'un oxydant, d'un complexant, d'un gaz sous pression...; précipitation du métal et/ou purification des solutions par cémentation (réaction d'oxydoréduction), électrodéposition, extraction par solvant ou par résine échangeuse d'ions...). La majeure partie des réactions chimiques mises en œuvre en hydrométallurgie (mise en solution, purification) sont des réactions d'oxydoréduction. Ce procédé concerne les boues contenant une grande quantité d'un métal à forte valeur ajoutée (Zn ou Ni avec une composition supérieure ou égale à 15% de la composition métallique totale). [8]

La pyrométallurgie : est un procédé permettant l'élaboration de métal de composition et de pureté donnée, à partir de minerais ou de produits de recyclage. Les différentes opérations de cette filière sont : tout d'abord un prétraitement thermique (calcination et grillage), ensuite le traitement thermique à proprement dit (fusion) et enfin un traitement post thermique (convertissage et affinage). [8]

Cette méthode de valorisation nécessite l'utilisation de fours puissants comme par exemple des hauts fourneaux ou des fours à arc électrique permettant la réalisation de la fusion, de raffinage du métal, etc. Les techniques de pyrométallurgie s'appuient principalement sur la thermodynamique appliquée aux métaux, aux laitiers et aux gaz et sur les sciences de transfert thermique ou de masse des matériaux. Cette technique est appliquée au traitement des piles alcalines dans lesquelles certaines boues hydroxydes métalliques sont ajoutées. Elles doivent être composées au minimum de Cu, Co, Mo et de Ni à 5% ou de Zn à 15%. [8]

Le conditionnement thermique : est la transformation des boues 'hydroxydes métalliques en concentrés métalliques sans présence de fer pour l'industrie métallurgique . Ces concentrés seront utilisés par la suite comme matières premières, sels métalliques et / ou comme granulats pour la fabrication de métaux primaires. Comme dans le cas de l'hydrométallurgie et de la pyrométallurgie, les boues doivent avoir des compositions spécifiques. [8]

En **cimenterie**, l'utilisation de déchets s'effectue dans des conditions particulièrement strictes. Ne sont ainsi utilisés que des déchets sélectionnés pour leur compatibilité avec le procédé cimentier et la qualité des ciments. Le processus de fabrication des ciments permet l'utilisation des boues d'hydroxydes métalliques de deux manières : [8]

- 1) En remplacement partiel des constituants de base (calcaire et argile) : cette valorisation correspond à une valorisation matière. Traditionnellement, l'industrie cimentière emploie 4/5 de calcaire et 1/5 d'argile pour fabriquer du ciment. Les cimentiers utilisent depuis longtemps des sous produits en substitution des matières premières sans modifier la qualité du ciment tels que des résidus solides riches en calcium, silicium, fer ou aluminium.
- 2) En remplacement des combustibles fossiles ; cette valorisation correspond à la valorisation énergétique. Dans ce cas, les boues d'hydroxydes métalliques doivent avoir un pouvoir calorifique inférieur suffisant . Depuis une vingtaine d'années, les cimenteries réduisent leur consommation d'énergie fossile grâce à l'utilisation de déchets sélectionnés, appelés combustibles de substitution.

Finally, **l'incinération** ; consiste à oxyder des déchets dans des fours appropriés. Sous l'action conjuguée de la chaleur et de l'oxygène, l'eau contenue dans les déchets est évaporée et les matières combustibles sont détruites.

Les déchets sont ainsi minéralisés. Pour des déchets de composition majoritairement organiques, la principale caractéristique de l'incinération est la réduction du volume (à 90% environ) et de la masse (70% environ) des déchets entrants. Cette technique peut être utilisée pour des boues d'hydroxydes métalliques. [8]

Les centres de stockage de déchets ultimes constituent la principale voie d'élimination des boues d'hydroxydes métalliques (BHM). Les centres de stockage sont classés en 3 catégories, en fonction de la nature des déchets qu'ils accueillent :

- C.S.D.U pour les Déchets Non Dangereux (D.N.D).
- C.S.D.U pour les Déchets Dangereux (D.D).
- C.S.D.U pour les Déchets Inertes (D.I).

Les boues d'hydroxydes métalliques sont concernées par les C.S.D.U pour les Déchets Dangereux. Les centres de stockage spécifiques aux déchets dangereux accueillent les BHM dans des alvéoles étanches permettant une protection des sols contre les lixiviats pollués. Ces lixiviats sont canalisés et traités en station d'épuration. Dans ces centres, les boues subissent des traitements de stabilisation / solidification avant enfouissement permettant de les rendre inertes et d'éviter la production de lixiviats pollués. Différentes techniques de stabilisation et/ou de solidification existent : les procédés à haute température réalisés vers 1200 à 1500 °C, les procédés à basse température réalisés vers 110 à 250 °C et les procédés à froid. La technique la plus couramment utilisée pour la stabilisation est le procédé à froid. Ce procédé utilise des liants hydrauliques. [8]

En présence d'eau, ils forment de nouveaux composés, donnant naissance à un matériau solide. Ces produits ont également une action sur la rétention chimique des polluants : [8]

- Action neutralisante vis-à-vis des acides.
- Rétention par complexations des anions solubles avec les phases alumineuses des liants.
- Rétention par complexations ou précipitation des polluants métalliques avec les phases alumineuses sous forme d'hydroxydes, de sels de fer, de sels de calcium, etc...

Tableau I. 2 : synthèses des filières de traitement des boues [8]

| Filières de traitement des boues d'hydroxydes métallique (BHM) | | | | | | | |
|--|----|----|----|----|----|----|-------------------|
| Contenant | Fe | Al | Ni | Zn | Cu | Cr | Mélange de métaux |
| Cimenterie | × | × | | | | | |
| Conditionnement thermique | | | | × | × | | |
| Pyrométallurgie | | | × | × | × | | |
| Pyrolyse | | | × | × | × | | |
| Hydrométallurgie | | | × | × | | | |
| Incinération | × | × | × | × | × | | |
| C.S.D.U/D.D | × | × | × | × | × | × | × |

Les principaux métaux rejetés par l'industrie des traitements de surfaces sont : le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer et le chrome.

➤ **Nickel** : [8]

Le nickel est classé comme le 23^{ème} plus abondant élément dans la croûte terrestre, avec une concentration d'environ 75 mg/Kg. De très petites quantités se trouvent dans les roches sédimentaires comme le grès ; par contre des grandes quantités se trouvent dans le basalte (160 mg/Kg) et les durites (2000 mg/Kg).

Les principaux minerais de nickel sont : pentlandite $[(Fe, Ni)_9 S_8]$; garniérite $[(Ni, Mg)_6 (OH)_6 (Si_4O_{11}) H_2O]$ et limonite $[(Ni, Fe) O(OH).nH_2O]$.

Le nickel est utilisé dans une grande diversité d'applications grâce à son inoxydabilité, sa grande résistance à un vaste régime de température, son beau poli et ses qualités comme élément d'alliage.

Les principales industries qui utilisent le nickel sont : l'acier inoxydable, les alliages à base de nickel, le nickelage électrolytique, les aciers alliés, les produits de fonderie, les accumulateurs et les alliages à base de cuivre.

➤ **Le cobalt** : [8]

Le cobalt existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 25 mg/Kg. Les principaux minerais qui contiennent ce métal sont : linnaeite (Co_3S_4) , carrollite $(CuCo_2S_4)$, safflorite $(CoAs_2)$, skutterudite $[(Co, Fe) As_3]$ et l'erythrite $[Co_3(AsO_4)_2.8H_2O]$.

Le cobalt est utilisé dans des diverses industries grâce à sa solidité, sa résistance à des hautes températures et à l'oxydation. Parmi les industries utilisatrices : les alliages, la sidérurgie, la pétrochimie. Il peut aussi être utilisé comme un agent de séchage ou un catalyseur dans la polymérisation de glycérides insaturées. La fabrication des alliages consomme plus de 75% de la quantité totale de cobalt.

➤ **Cuivre** : [8]

Le cuivre existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50 mg/Kg. Les principaux minerais du cuivre sont : soit des sulfures, comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu_2S), la chalcopryrite (CuFeS_2) et la bornite (Cu_3FS_3), soit des oxydes, comme la malachite [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], le chrysocolle ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la chalcanthite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Le cuivre est un métal malléable et ductile, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec.

En raison de ses propriétés, le cuivre est utilisé dans des nombreuses industries. Parmi ces industries les plus importantes sont : l'électrotechnique (75% de la production), les matériaux de couverture des bâtiments, le matériel de cuisine, le matériel des laboratoires de chimie ou de pharmacie et la production des alliages.

Les métaux non ferreux les plus utilisés pour former des alliages du cuivre sont : le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel (maillechort), l'aluminium, l'or, le plomb, le cadmium, le chrome, le béryllium et le silicium.

➤ **Zinc** : [8]

Le zinc est classé comme le 24ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration de 70 mg/Kg. Les principaux minerais du zinc sont des sulfures tels que la sphalérite (ZnS cubique) et la wurtzite (ZnS hexagonal), des carbonates ZnCO_3 (smithsonite ou calamine) et des silicates tel que la willémitte (Zn_2SiO_4).

Le zinc est utilisé essentiellement dans la protection du fer et de l'acier (galvanisation) comme revêtement (35% de la consommation globale), les alliages (25%) et dans la production du cuivre (20%).

➤ **Fer** : [8]

Le fer est le quatrième élément dans la croûte terrestre après l'oxygène, le silicium et l'aluminium. Les principaux minerais sont l'hématite ou minerai rouge (Fe_2O_3), la limonite ou minerai brun ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), la magnétite ou minerai magnétique (Fe_2O_4), la sidérite ou minerai spathique (FeCO_3), la pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite ou pyrite magnétique (FeS).

Le fer est principalement utilisé dans la fabrication des fontes et des aciers. Il est allié à différents métaux pour la production d'aciers divers. Il est également utilisé pour augmenter la densité des liquides de forage des puits de pétrole.

➤ **Chrome : [8]**

Le chrome existe dans la croûte terrestre avec une concentration de 100mg/Kg. Les minerais qui contiennent le chrome ont la même formule $(Mg, Fe) O (Cr, Al, Fe) 2O_3$. Plusieurs composés du chrome sont fabriqués à partir de ces minerais.

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie en raison de ses caractéristiques qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Il est utilisé généralement dans : le traitement de surface (chromage électrolytique), l'industrie des aciers inoxydables, la fabrication de produits du bois, la tannerie, la fabrication de catalyseurs, de pigments .etc...

I.4.3.Echantillonnage des boues d'hydroxydes métalliques : [8]

L'intérêt principal d'échantillonner des boues d'hydroxydes métalliques est d'obtenir un produit représentatif de la totalité de boues. Par conséquent, cet échantillon aura des propriétés physiques et chimiques homogènes.

De nombreuses méthodes existent selon la nature chimique de l'échantillon (déchets, sols, boues) ; la méthode d'échantillonnage peut être exploitée :

Cette méthode présente l'inconvénient d'être peu aisée à mettre en place mais permet d'obtenir un échantillon représentatif.

- échantillonnage des sols pollués: les échantillons sont prélevés à la tarière (prélèvement sur la hauteur) en différents points du big-bag. Si des strates sont ressenties dans le big-bag, il est possible, grâce à la tarière, de prélever dans plusieurs strates à la fois (obtention d'un échantillon représentatif).

Le point fort de ces deux méthodes est qu'elles sont relativement simples à mettre en œuvre et elles sont donc intéressantes dans le cas d'une application industrielle. Or, lors de leur production, les boues d'hydroxydes métalliques sont compactées dans des big-bags d'environ $1m^3$. Selon le type de traitement effectué (zincage, chromage, nickelage, etc...), des strates de métaux peuvent être différenciées par leur couleur. La hauteur du big-bag étant de 1m environ, il est aisé de distinguer les strates. De plus l'hétérogénéité de la composition d'un big-bag est semblable à celle de la composition d'un sol.

Il est donc facile de faire le rapprochement avec un sol. La méthode d'échantillonnage retenue est donc la méthode d'échantillonnage des sols pollués (prélèvement à la tarière en différents points du big-bag).

La méthode de réduction associée des échantillons est le quartage permettant d'obtenir un échantillon représentatif de taille réduite du mélange de l'ensemble des échantillons.

Nous avons jugé intéressant de prélever nos échantillons de boues d'hydroxydes métalliques différentes manières afin de comparer et de valider deux méthodes de prélèvement. Deux types de prise ont été choisis :

- La prise d'échantillons en sortie de filtre presse (échantillon entre 1 et 2kg) faite par le technicien de l'industrie du traitement de surfaces (5 prélèvements par décatissage).
- La prise d'échantillons à la tarière dans le big-bag (échantillon de 20 cm x 10 cm de plus de 1kg).

Les prises ont été faites à différentes périodes de l'année et donc sur différents big-bags de stockage. La (figure 3) schématise les points de prélèvement de ces deux types de prise (ponctuel ou tarière).

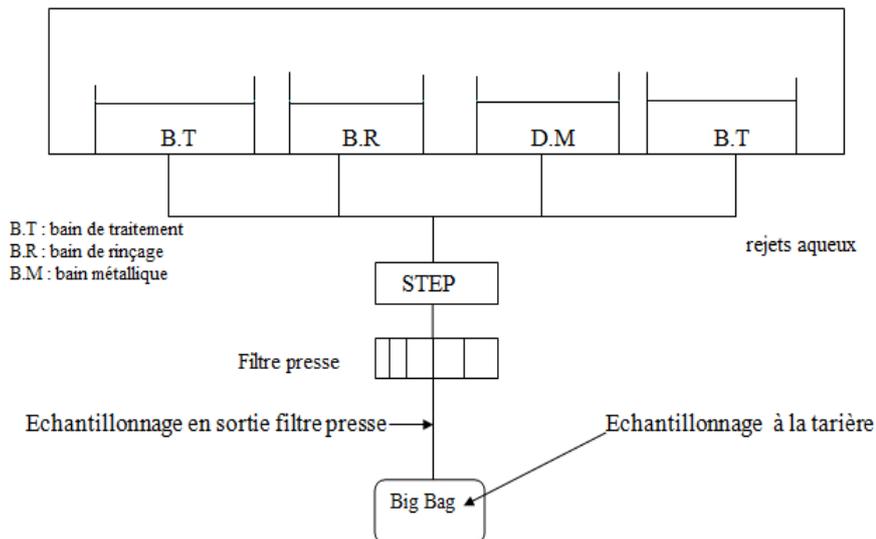


Figure 3 : Schéma des prises d'échantillons [8]

I.4.4. Gestion des boues d'hydroxydes métalliques : [1]

Les boues d'hydroxydes métalliques formés après l'étape de neutralisation sont dirigées vers des centres de stockage au sein des usines sous bains vers des décharges contrôlées (stockage à l'air libre en cas d'absence de ces décharges comme en Algérie). Avant le stockage des boues passent par différentes étapes de traitement physico-chimique. Dans la majorité des cas, ces étapes comprennent :

- Une étape de floculation.
- Une séparation liquide.
- solide (filtration ou centrifugation).
- Une déshydratation des boues (séchage).

Cette gestion présente de nombreux inconvénients, les principaux ont :

- Un stock énorme au sein des usines.
- Pollution de l'environnement (sols, eaux,...) en cas d'absence de décharges contrôlées (stockage à l'air libre).
- Les étapes de traitement (filtration ou centrifugation, séchage,...) sont très difficiles et très coûteuses.
- La perte des grandes quantités de métaux de valeur.

I.4.5. Recommandations pour le séchage et le stockage des boues d'hydroxydes métalliques : [9]

Les boues d'hydroxydes métalliques provenant du traitement des bains industriels et de l'épuration des eaux résiduaires sont généralement séchées avant leur transfert en vue de leur élimination. Divers incidents qui se sont produits ces derniers temps ont montré que ces boues, une fois séchées, peuvent subir un échauffement considérable ; elles risquent même de prendre feu. Des feux qui couvent peuvent provoquer des accidents majeurs.

I.4.5.1. Propriétés et réactions des boues séchées : [9]

I.4.5.1.1. Propriétés communes aux boues susceptibles de s'échauffer

- Presque toutes les boues examinées, même celles qui n'ont pas réagi, présentent un pouvoir calorifique. 40 échantillons ont démontré une valeur située entre 800 et 3'500 kJ/kg.
- Dans de nombreux des cas, les réactions exothermiques ont lieu à environ 200°C - 250 °C. Sur certains échantillons, on a même observé des réactions qui commencent vers les 100 °C.

- Dans tous les cas de boues réagissant spontanément, un agent oxydant a été utilisé pour traiter les eaux résiduaires. Souvent, lesdites boues renferment aussi des boues provenant de l'oxydation au cyanure.
- Toutes les boues qui ont réagi présentaient une teneur d'environ 5% ou plus. La plupart des boues d'hydroxyde contenaient des sulfures métalliques issus de la précipitation des résidus de métaux.
- Toutes les boues qui ont réagi avaient préalablement été séchées et stockées dans de grands récipients (p.ex. des conteneurs ou des big-bags).

I.4.5.1.2.Considérations sur les réactions chimiques

- Ce sont très vraisemblablement les résidus d'agents oxydants comme le H_2O_2 , le $NaOCl$ ou les persulfates qui sont à l'origine des réactions exothermiques.
- Le séchage génère une concentration des résidus d'agents oxydants. En même temps, la conductibilité thermique baisse sensiblement, les sacs et les conteneurs se comportent comme un système adiabatique. La chaleur de réaction entraîne une augmentation constante de la température.
- A température élevée, les sulfures peuvent provoquer une réaction avec l'oxygène de l'air. Dans le cas de boues contenant du sulfure de fer, il peut y avoir antérieurement des réactions d'hydrolyse. Les impuretés organiques provenant des agents auxiliaires (agents mouillants, agents de floculation, etc.) utilisés lors de procédés électrolytiques ou chimiques ou encore lors de l'épuration (précipitation) des eaux résiduaires représentent d'autres sources potentielles d'énergie.
- L'échauffement commence toujours immédiatement après le séchage, mais il peut se produire très lentement et s'étendre sur des semaines ! En mesurant la température à l'intérieur des boues, on parvient à déceler les sources réactives.

I.4.5.2. Mesures pour prévenir les accidents : [9]

I.4.5.2.1 Mesures à prendre lors de la production de boues d'hydroxydes métalliques :

- Veiller à n'avoir qu'un minimum de résidus d'agents oxydants.
- Respecter et, si nécessaire, prolonger les temps de réaction de l'oxydoréduction.
- Doser l'agent oxydant par portions ou en continu.
- Eliminer tous les restes d'agents oxydants, avec un temps de post-réaction suffisant.

I.4.5.2.2 Mesures à prendre lors du stockage des boues d'hydroxydes métalliques séchées :

- a) Noter sur les récipients (sacs ou conteneurs) la date de remplissage
- b) Surveiller le stockage (quarantaine) pendant au moins 8 semaines et effectuer des contrôles périodiques de la température avant de transférer les boues en vue de leur élimination.
- c) Mesurer la température à l'intérieur du récipient.
- d) Stocker les récipients pendant la période de quarantaine de manière à empêcher toute extension d'un feu qui couve à d'autres équipements. Si l'on ne dispose pas d'un dépôt sûr, remettre les boues sans délais à un éliminateur qui se chargera de ce stockage.
- e) Après les 8 semaines de quarantaine et avant de transférer les boues, ajouter sur chaque récipient (en plus de la date de remplissage) la date du transfert et la température des boues.

I.4.5.2.3 Mesures à prendre par l'éliminateur et par l'exploitant de la décharge :

En plus du contrôle usuel au moment de la livraison :

- Mesurer la température intérieure des boues livrées.
- Stocker les boues séparément et les surveiller si la température mesurée au

moment de la livraison est nettement supérieur à la température ambiante.

I.5. Conclusions :

Les boues d'hydroxydes métalliques issues des ateliers de traitement de surface contiennent des métaux de transition et sont considérées comme des déchets ultimes. Leur composition chimique est très variable d'un atelier à l'autre et elles sont composées en général de zinc, chrome, nickel, fer, chaux, sels et eau (>50 %).

Référence bibliographiques de chapitre I :

[1] **Amrane Chahrazed** <Boues résiduelles de l'industrie des traitements de surfaces : Optimisation de la lixiviation sélective et valorisation des métaux> ; Pour obtenir le diplôme de Magister en Chimie : université Elhadj Lakhdar – Batna.

[2] **L. Perrin** ; <Filière alternative de valorisation des Boues d'Hydroxydes polymétalliques (BHpM)> Ecole des Mines de Saint Etienne, centre SITE Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand.

[3] **Laforest V** ; L'entraînement dans les ateliers de traitement de surfaces (Drag-out in métal finish ING industries), Environmental Technologie, 26 pp1173-1180, 2005

[4] **Laforest V** ; Technologies propres : méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surfaces, Thèse d'Ecole des Mines de Saint Etienne, 281p, 1999

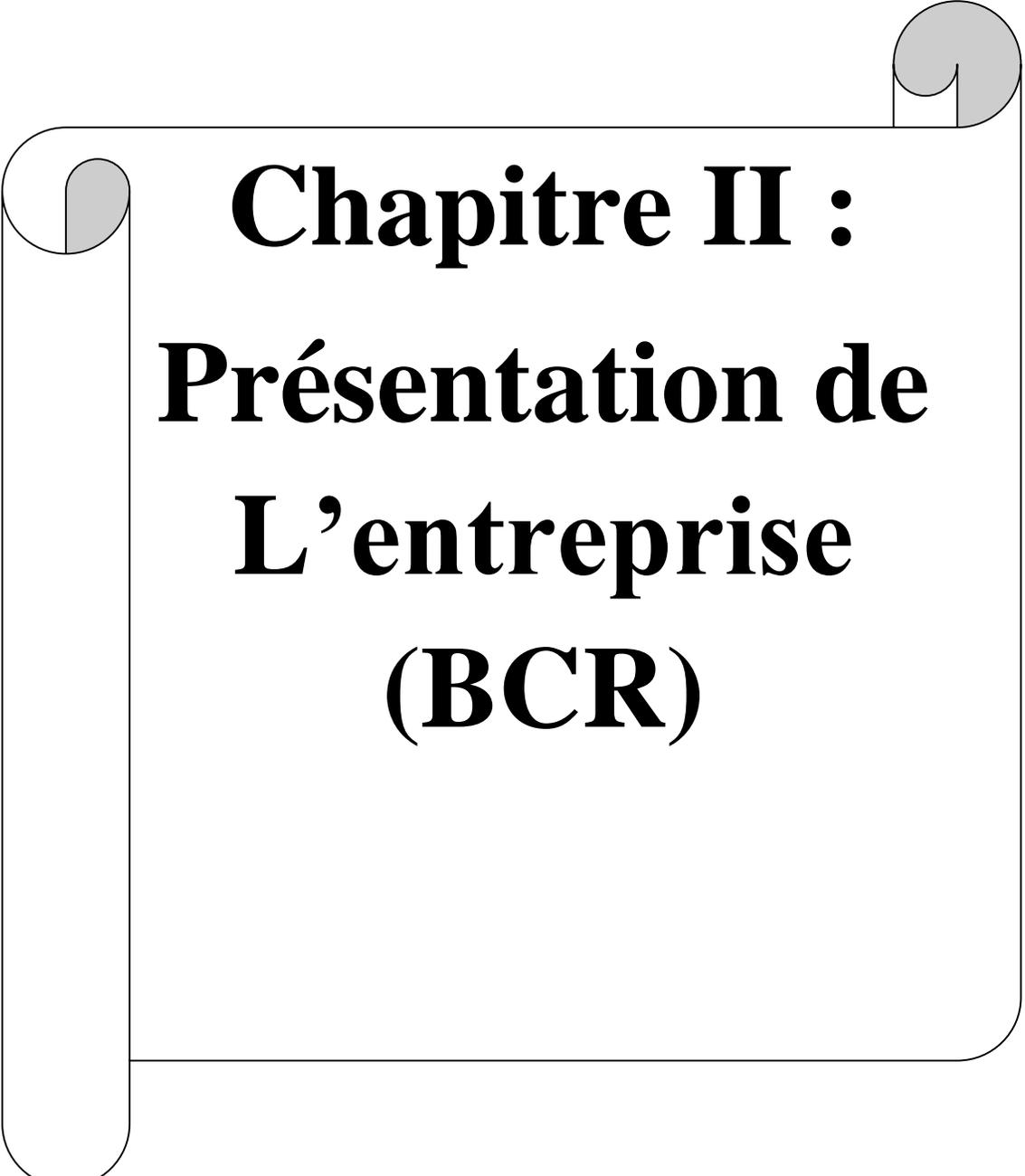
[5] **Breuil J.N** ; Ministère de l'environnement, Cahiers techniques de la direction de la prévention des pollutions n°18, Traitement de surfaces et dépollution à la source, Agence de bassin Loire-Bretagne, 112p, 1985

[6] **Olivier Peyronnad** Thèse < Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques.> pour obtenir le grade de docteur ; Ecole doctorale : Chimie, Procédés, Environnement de Lyon.

[7] **P.E. Charpentier**; "Etude de la valorisation des boues d'hydroxydes issues des stations d'épuration d'ateliers de traitement de surface", Thèse de doctorat confidentielle, INPG, France, 1997.

[8] **Loïc Perrin** : Faisabilité et de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (Crvi) et validation comme MTD. Environmental Sciences. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. French. <NNT : 2009EMSE0045>. <tel-00788091> Pour obtenir le grade de docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne Spécialité : Sciences et Génie de l'Environnement Ecole nationale supérieur des mines Saint-Etienne

[9] **Office fédéral de l'environnement OFEV** ; Division Déchets et matières premières (Texte de la circulaire du 23 septembre 1997)



Chapitre II :
Présentation de
L'entreprise
(BCR)

II.1. Introduction :

L'unité BCR (boulonnerie, coutellerie et robinetterie) d'Ain el Kébira Sétif qui s'occupe de la fabrication des outillages ménagers, rejette à la fin de l'opération de chromage de ces derniers un déchet qui contient des quantités en métaux lourds, ce déchet est stocké dans des sacs en plastique qui sont préservés dans des conteneurs en métal.

Dans le but de proposer un mode de traitement pour que ce déchet soit revalorisé ou stocké d'une façon définitive, nous nous intéresserons dans notre étude :

- ❖ Caractérisation des rejets d'usine ; échantillonnage et vérification des propriétés.
- ❖ Contrôle des boues d'usine ; Boues acides ou basiques, vie chimique des rejets, destruction, neutralisation, extraction des métaux en solution, emploi des méthodes chimiques, physiques et biologiques.

II.2. Description de l'unité BCR :**II.2.1. La filiale SANIAK :**

La filiale SANIAK constitue sur le site d'Ain el Kébira Sétif, elle fabrique et commercialise la robinetterie (mélangeurs, mitigeurs, robinetterie de bâtiment et gaz), elle commercialise également les éviers de cuisine fabriqués par la filiale ORFEE.

- Production et commercialisation des produits de robinetterie.
- Sanitaires haute gamme (Mitigeurs).
- Sanitaires économique (mélangeurs).
- Bâtiments.
- Corps de compteurs d'eau.
- Commercialisation des éviers de cuisine.

Cette filiale commerciale exerce ses activités dans le cadre d'une complémentarité avec les filiales industrielles ; elle agit sur des territoires de vente différents et dessert des clients spécifiques.

II.2.2. Objectifs de la filiale :

L'objectif de SANIAK est de devenir une entreprise dynamique rentable en s'appuyant sur une politique industrielle stabilisée, un réseau commercial performant et un riche capital humain.

Les axes permettant l'atteinte de cet objectif sont :

- Renforcement de la position sur le marché.
- Développement et maîtrise technologique.
- Promotion des compétences.

- Consolidation de la situation économique et financière.
- Amélioration des systèmes de management.

II.2.3. Certification du système :

Certifié ISO9001 : 2000 et ISO 14001 : 2004 certification obtenu le 10/06/2008 et valable jusqu'au 09/06/2011 Organisme de certification AFAC France.

Pour le certificat OHSAS étant encours de maturation.

II.2.4. Certification produit :

Aussi et pour les deux produits robinet d'arrêt ½ et le mélangeur mural la filiale a obtenu la marque TEDJ délivrée par IANOR Algérie

Et cela depuis :

- 17/12/1997 pour robinet d'arrêta ½.
- 06/02/2002 pour le mélangeur mural.

II.2.5. Moyens de production :

L'outil de production de la filiale SANIAK est basé sur les technologies suivantes :

- Fonderie de laiton (gravité et basse pression) : fabrication d'ébauches coulées.
- Matriçage a chaud du laiton : fabrication d'ébauches pressées.
- Fabrication de barres de laiton : recyclage des déchets de laiton.
- Usinage : usinage des ébauches.
- Décolletage : fabrication d'accessoires de robinetterie.
- Finition : meulage, polissage des corps et accessoires de robinetterie.
- Traitement de surface : chromage, dorure et poudrage époxy.
- Montage : contrôle de fonctionnement et emballage des produits.

La capacité de production est de : 1500 tonnes/an (pour équiper 120 000 logements/an)

Superficie des infrastructures :

La superficie du terrain d'assiette est de : 230295 m² la surface construite est de 38595 m².

II.3 Procédés de fabrication :

Ils diffèrent d'un atelier a un autre le type de produit :

II.3.1 Fabrication d'articles de robinetterie :

Elle est réalisée par multiples opérations que sont :

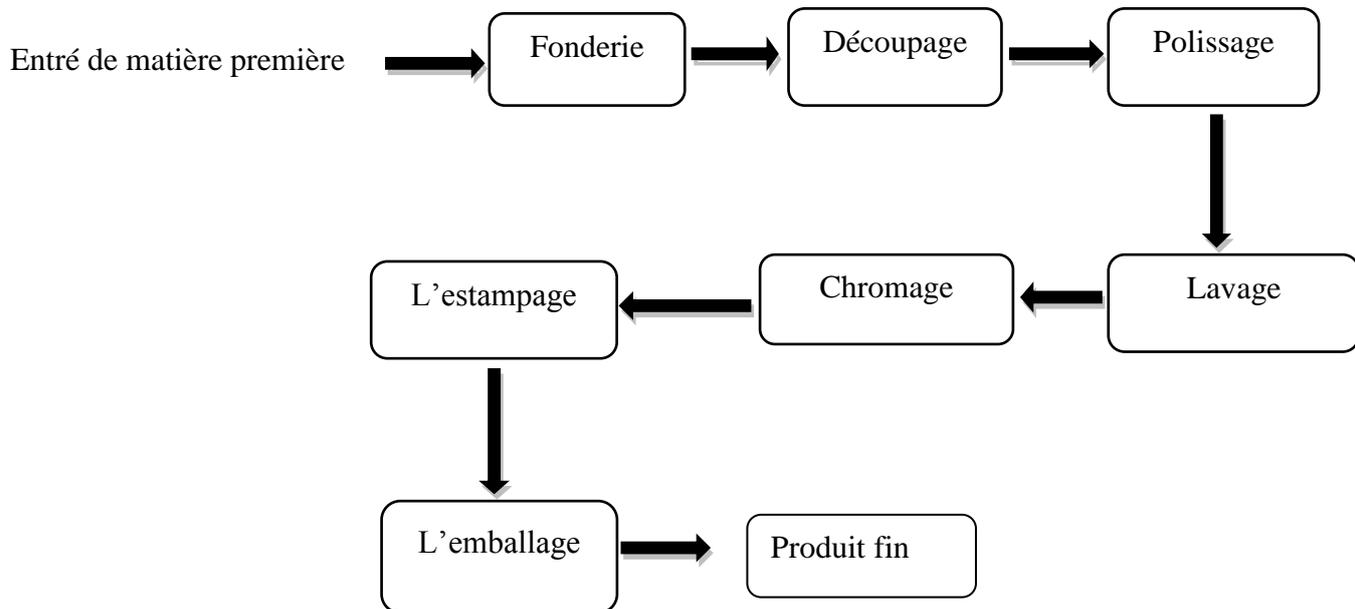


Figure II.1 : schéma de fabrication d'un produit. [1]

II.3.2 Traitement de surface :

C'est un processus technologique permettant de déposer une couche de chrome de 20µm sur la surface des produits de qualité.

II.3.2.1. L'atelier de chromage :

II.3.2.1.1. La matière première destinée a chromage (Laiton Zn39Cu51Pb3) :

Les produits des barres et des profilés d'une très grande qualité, aussi bien en cuivre qu'en laiton. Est allie des propriétés mécaniques élevées, une très grande conductivité électrique et thermique et une excellente résistance anti-corrosion.

Le laiton au plomb est le matériau qui se prête le mieux aux opérations de décolletage.

La composition de la matière première laiton utilisée et présentée sur le tableau II.2.1 ci-dessous :

Tableau II.1 : composition de laiton. [1]

| | | | | | | |
|----|-------|--------|---------|---------|---------|-------|
| | Zn | Cu | Ni | Pb | Fe | Al |
| x> | 34.22 | 63.02 | 0.122 | 0.0596 | 0.134 | 0.325 |
| | As | Sb | Cd | Bi | Mn | Sn |
| x> | 0.018 | 0.0596 | 0.00429 | 0.00345 | 0.00995 | 0.12 |

**Figure II.2** : matière première de la filial SANIAK (Laiton Zn39Cu51Pb3). [1]**II.3.2.1.2. structure et composition de l'atelier de chromage :**

L'installation est constituée essentiellement :

- ✚ D'une chaîne automatique de 26 baignoires, où chaque baignoire correspond à une opération dans le cycle de revêtement.
- ✚ Deux fosses reliées à la station de traitement des eaux pour le stockage temporaire des déchets liquides provenant des baignoires galvaniques.

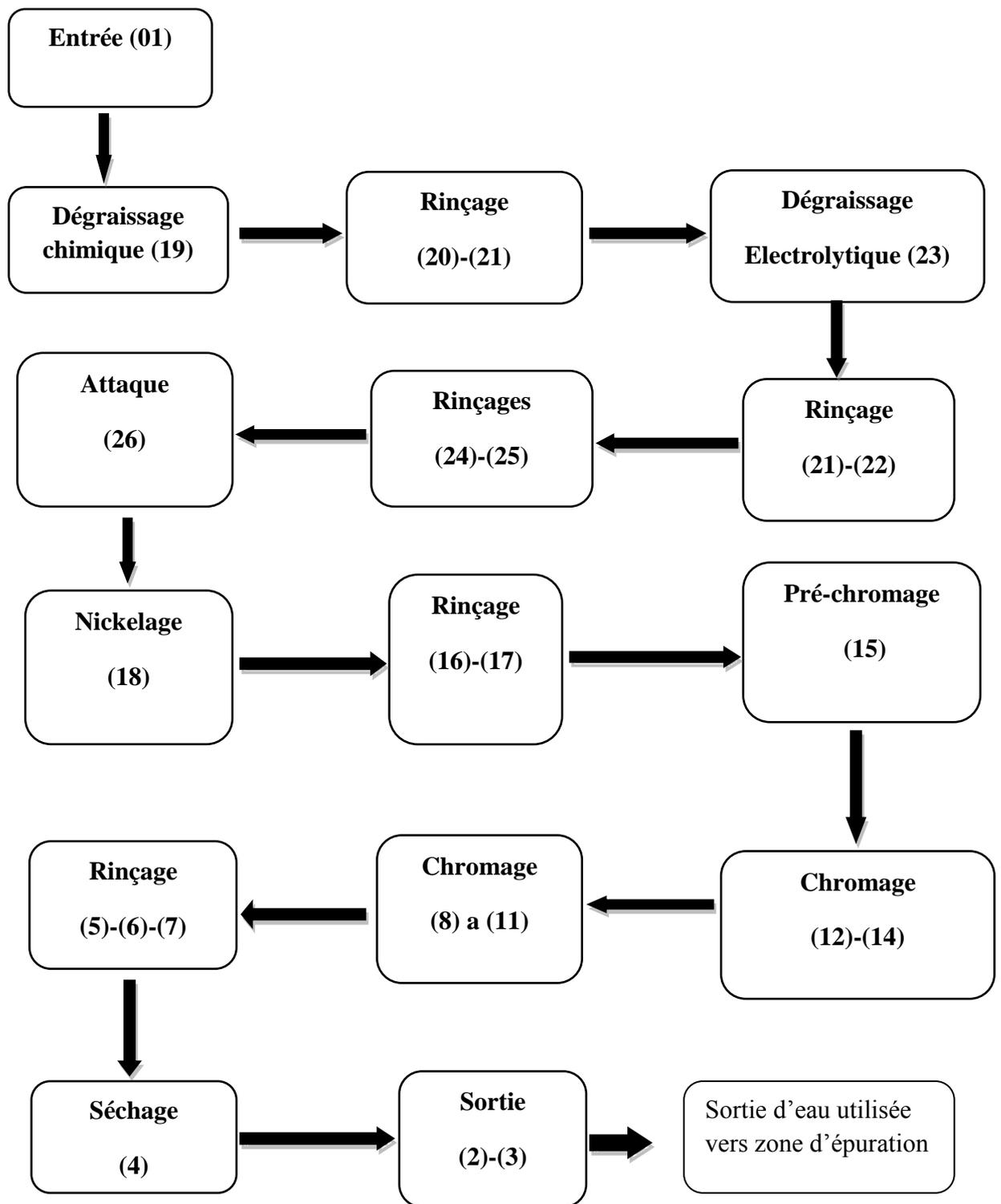


Figure II.3 : la chaine de chromage (SANIAK). [1]

Tableau II.2 : Composition des différents bains de chromage. [1]

| Bain | Description | Paramètres | |
|----------------------------|--|------------|--|
| | | contenance | Concentration |
| Dégraissage chimique | <p>LE PRESOL7030 est un produit alcalin spécialement conçu pour le nettoyage difficile de pièces en acier. Il présente l'avantage d'être utilisé en dégraissage chimique et électrolytique.</p> <p>Le produit est une base minérale exemple de tensio-actif. On y adjoint séparément un détergent, de préférence AB40.</p> | V=1000 L | <p>Le présol 7030= 50g/l (le bain peut travailler à des concentrations de 30 – 70 g/l).</p> <p>AB40 : 5ml/l (le bain peut fonctionner à des concentrations de 3 à 7 ml/l).</p> |
| Dégraissage électrolytique | Idem que le bain de dégraissage chimique. | V= 1000 L | Le présol7030 = 75g/l (le bain peut travailler à des concentrations allant de 50-100 g/l). |
| Bain d'attaque | Le bain d'attaque fournit un traitement de décapage-activation de surface en vue des ultérieures dépositions de nickel et de l'argent. | V=800L | HCl à 16% (33% dilué 1 :1). |
| Bain de nickelage | <p>Le bain de nickelage proportionne aux pièces un flash, (couche < 5μ), support pour les dépositions ultérieures d'argent.</p> <p>La couleur du dépôt est grise brillante.</p> | V=3000L | <p>NiCl₂.6H₂O=237,6g/l.</p> <p>HCl à 37% (d=1,18).Les concentrations ioniques :</p> <p>Ni²⁺ = 60+- 2g/l</p> <p>Cr = 150 +- 5g/l.</p> |
| Préchromage | Il permet de fournir une première couche adhérente de chromage, déposée sur le flash de nickel. | | <p>KCN=80 +- 5g/l</p> <p>Ag⁺ = 3 - 3,25 g/l</p> |

| | | | |
|-------------|--|-----------|---|
| | <p>L'épaisseur du dépôt est mince ($< 1 \mu$) étant donnée la courte durée du traitement.</p> <p>L'aspect des pièces est blanc métallique.</p> | V=1200 L | |
| Chromage | <p>Le bain de chromage SILVIN présente les avantages suivants :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Très grande vitesse de déposition : $1\mu/mn$ a $15 A/dm^2$. 2. Excellente pouvoir de pénétration et de répartition. 3. Grande stabilité. 4. Donne des dépôts très brillants à toutes épaisseurs. 5. Utilisable au bain mort et au tonneau émergé. 6. Donne des dépôts durs et très ductiles. 7. Permet de travailler dans une zone de densité de courant allant de 0.6 à 1.5 A/dm^2 | V=3000 L. | <p>KCN=100 a 110 g/l</p> <p>$Ag^+ = 25-33 g/l$</p> |
| Déschromage | <p>Bain de déschromage est prévu pour éliminer l'argent déposé sur le nickel. il s'agit d'un bain cyanuré travaillant par électrolyse</p> | V=450 L. | <p>KCN=100 g/l</p> <p>$Ag^+ = 25-33 g/l$</p> |

II.3.3.Zone d'épuration :[1].

La saturation des bains de la zone de chromage nécessite de stocker les rejets dans deux fosses, une est destinée au stockage des solutions basiques et l'autre pour les solutions acides.

Le traitement des rejets se fait dans un bac, pour le concentré acide le traitement se fait à l'aide d'une solution NaOH. Par contre pour le concentré basique, s'il y a présence de Cyanure (Cn) nous devons procéder à un traitement préliminaire avec de l'eau de NaClO avant d'ajouter la solution de HCl.

Les solutions traitées passent dans le filtre à pression tout en récupérant d'une sortie le déchet sous forme d'une boue et l'eau d'évacuation d'une autre sortie. La zone d'épuration est schématisée sur la figure suivante :

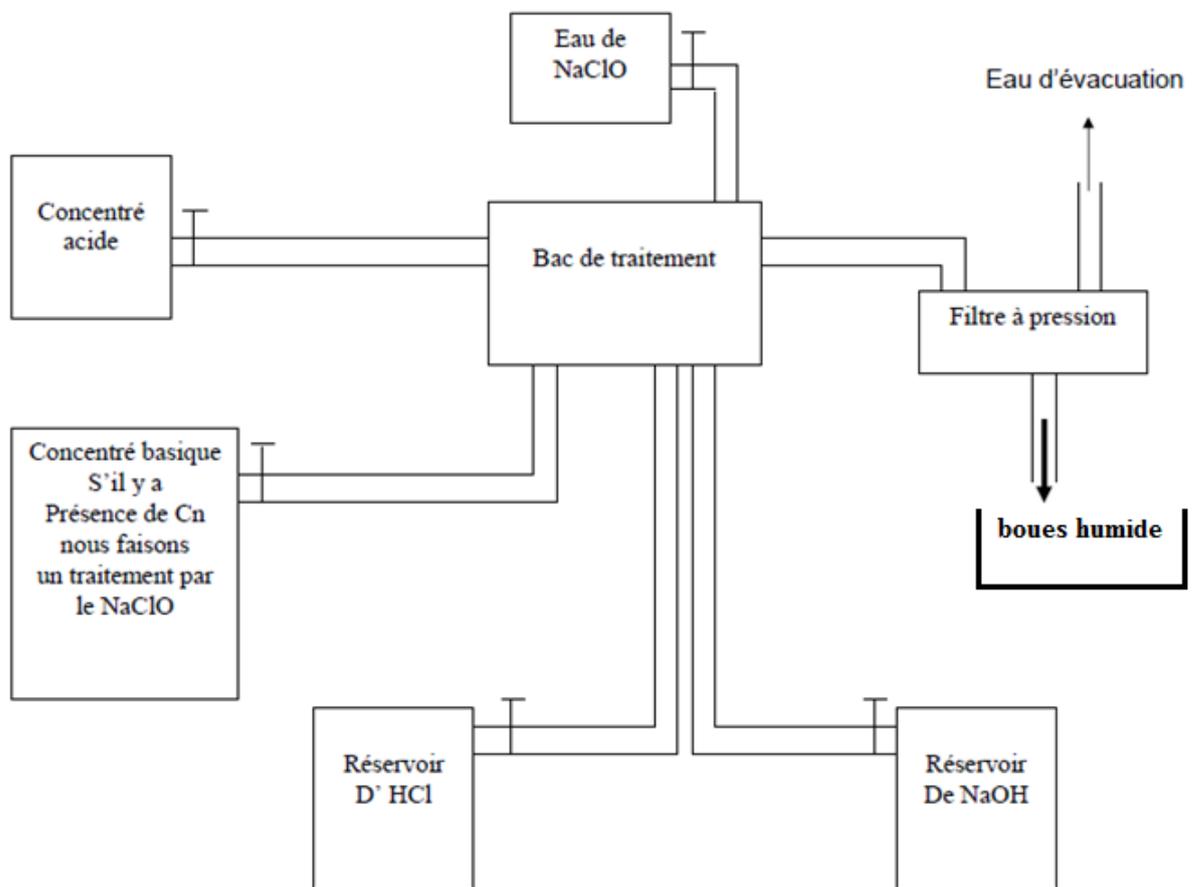


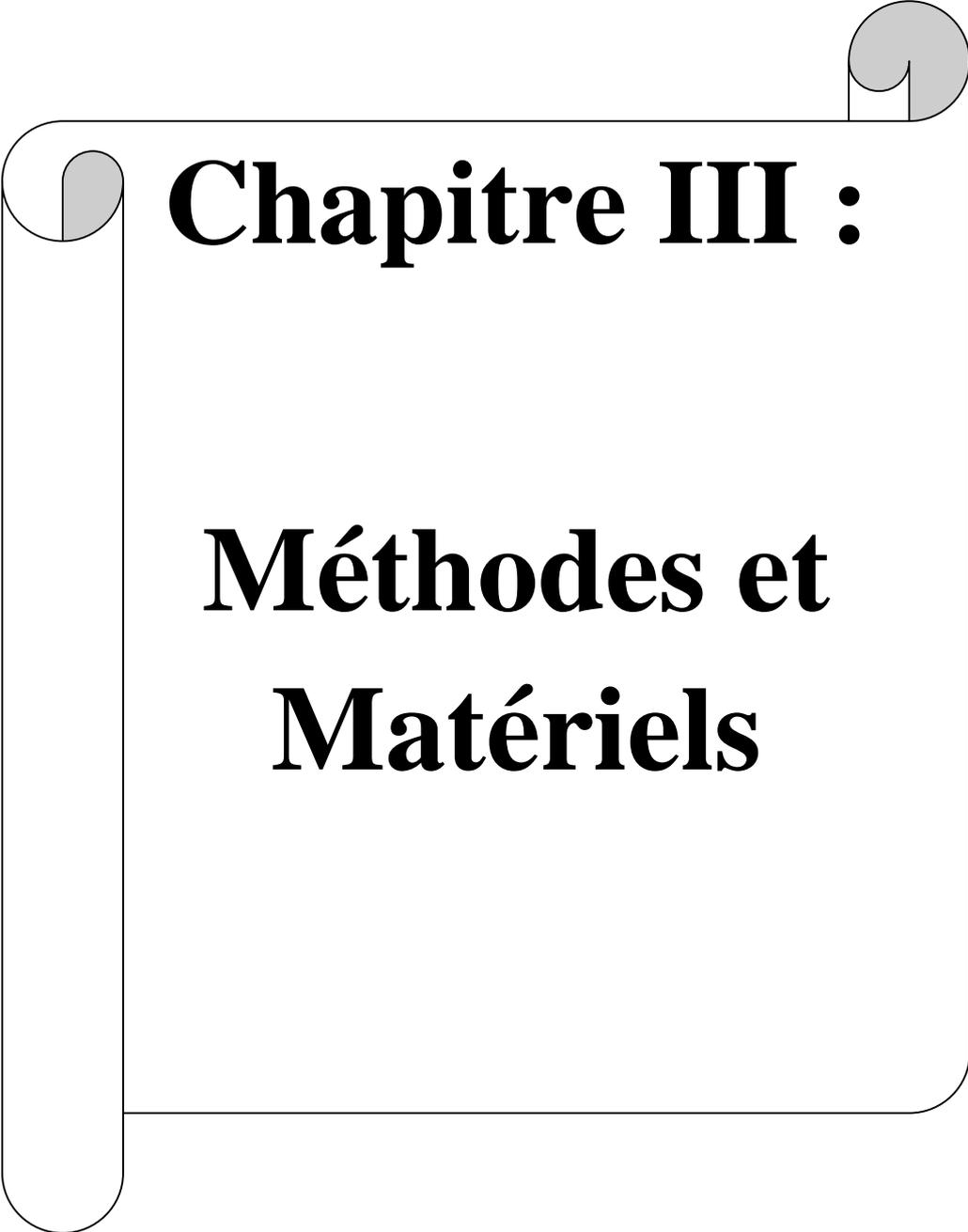
Figure II.4 : Schéma de la zone d'épuration. [1]

II.4. Conclusion

Les déchets de l'unité BCR proviennent essentiellement de la zone de chromage et qui sont traités dans la zone d'épuration. Le déchet récupéré est sous forme d'une boue humide, il est stocké dans des grands sacs en plastique qui sont préservés dans des conteneurs en métal dans une décharge propre à l'unité.

Référence bibliographique de chapitre II

[1] **Document interne à l'entreprise**, 2011.laboratoire de la chimie, documentation SANIAK du groupe BCR de Ain Kebira.

A decorative scroll graphic with a black outline and grey shading on the rolled-up ends. The scroll is oriented vertically, with the top edge at the top of the page and the bottom edge at the bottom. The text is centered within the scroll's body.

Chapitre III :

Méthodes et Matériels

III.1. Introduction :

Après avoir préparé l'échantillon de céramique à base des boues hydroxydes, il faut utiliser des matériels et des méthodes d'analyses pour déterminer la composition en minéraux du céramique, pour atteindre cet objectif une série de méthode de caractérisation sont faites, telles que : DRX, FX, IR.

III. 2.Matériels :[1]

Ce qui suit représente le matériel utilisé pour effectuer la caractérisation et la valorisation de nos minéraux.

- a) **Balance analytique** : De marque KERN PCB, avec une précision de 0.001g et de masse maximale de 1000g.
- b) **Broyage** :C'est une méthode qui consiste à réduire les tailles des grains de la matière première à une granulométrie assez fines pour atteindre les dimensions de l'ordre de micromètres afin de favoriser la mise en solution lors de l'analyse chimique. Cette opération est réalisée grâce à un mortier.
- c) **Presse hydrolytique** : le pressage a été réalisé sous pression de 2 tonne.
- d) **Etuve** : utilisé pour le séchage à 100°C pendant 24h, de marque MEMMERT
- e) **Four** : un four de types LN CECOFORMA 1200°C est utilisé pour la cuisson des pastilles.

III.3. Matières premières :[2]

Dans le cadre de l'élaboration de céramiques à base de la boue hydroxyde de BCR, des compositions sont préparés à partir des matières suivantes :

III.3.1.Les Kaolins :

Les sont constitués de kaolinite ($2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), extraits d'une roche granitique composée d'autres minéraux tels que le quartz, mica et feldspaths. Les kaolins sont réservés aux produits comme la porcelaine vu qu'ils sont plus purs que la plupart des argiles kaolinitiques.

III.3.2 .Les feldspaths :

Les Principaux feldspaths utilisés sont :

Orthoses: $6\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ K}_2\text{O}$

Albite: $6\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ Na}_2$

Anorthite : $6\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ CaO}$

Les feldspaths sont des donneurs de K, Na et Ca qui diminuent la réfractaire de la composition céramique. Ils sont en général utilisés comme des fondants.

Les donneurs de Ca, Mg et Na sont la craie (Ca CO_3), la magnésite (MgCO_3) et la dolomie ($\text{Ca Mg (CO}_3)_2$), la wallastonite (Ca SiO_3), le talc ($\text{Mg}_3 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_2$) et la néphéline ($\text{Na}_2 (\text{Al}_2\text{Si}_2) \text{O}_8$).

III.3.3. Le sable :

Un sable est avant tout un granulat provenant de la destruction naturelle des roches, il est très souvent utilisé dans la construction et entrant dans la composition des matières premières.

On distingue :

- Sable quartzeux.
- Sable feldspathique.
- Sable calcaire.
- Sable dolomitique

Mais il est souvent associé au minéraux argileux, dans les roches sédimentaires, en proportions variables.

III.3.4. Rejet : [3]

Le rejet utilisé la boue hydroxyde de L'épuration chimique des eaux usées de traitement de surface des métaux génère des boues dites " boues d'hydroxydes métalliques ou polymétalliques" contenant dans leur composition des métaux lourds (Nickel, Cuivre, Chrome).

III.4. Méthodes de caractérisations :

Pour pouvoir effectuer une caractérisation de nos échantillons solide, un ensemble d'analyse a été réalisés. Chacune nous renseigne sur des caractéristiques particulières au cours de l'élaboration.

III.4.1. Analyses minéralogique : [3]

Diverses méthodes analytiques permettent l'étude de la minéralogie d'une matrice solide. Elles sont généralement basées sur l'observation de la réponse du matériau soumis à une sollicitation particulière (rayons X, bombardement électronique, augmentation de température...). Dans cette partie, quelques-unes des méthodes peuvent être utilisées pour l'étude des déchets ou des ciments (déchets stabilisés/solidifiés) sont succinctement présentées.

III. 4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases plus ou moins cristallisées présentes dans une matrice solide. Lors de sa rencontre avec un réseau cristallin, un faisceau de rayons X est dévié (diffraction) selon un angle θ dépendant de la distance inter-

Réticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et de la longueur d'onde λ du faisceau incident (loi de Bragg).

$$n \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Cette étude se fait en bombardant le solide de rayons X avec un angle d'incidence θ variable (cf. Figure III 1). Le détecteur (symétrique au tube à rayons X) recevra le faisceau diffracté par une famille de plan cristallin si θ vérifie la loi de Bragg. Chaque phase cristallisée possède une signature (diagramme de diffraction) propre à sa structure cristalline (angles de diffraction propre à chaque famille de plan). La comparaison entre les signatures de phases pures et les diffractogrammes d'un solide permet alors l'identification des phases présentes dans ce solide.

Certains logiciels de traitement des données de DRX proposent, hormis une identification des phases présentes à l'aide d'une base de données, leur quantification. La méthode de Rietveld, par exemple, quantifie la teneur des différentes phases par simulation du diagramme de diffraction : ajustement des teneurs de chaque phase pour représenter au mieux le diagramme de diffraction réel.

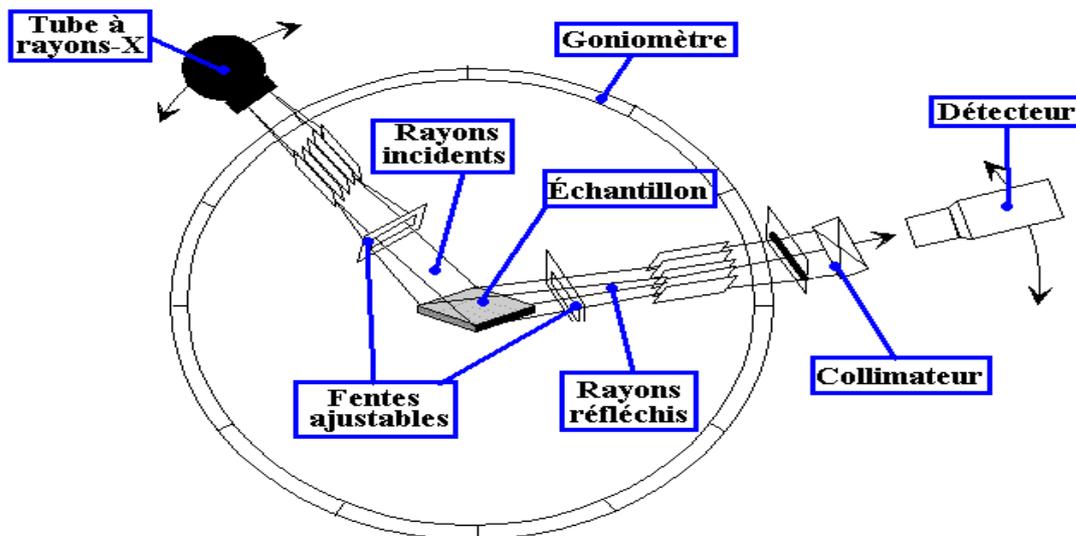


Figure III 1 : Schéma de principe la diffraction des rayons X. [3]

La présence de phases amorphes dans le matériau se traduit par une déformation du bruit de fond sur le diagramme de diffraction : pic large et diffus.

L'identification par DRX est donc limitée aux phases bien cristallisées et majoritaires dans la matrice. Néanmoins, dans certains cas, la déformation du bruit de fond peut être exploitée en vue de l'identification de phases partiellement cristallisées.[3]

III. 4. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) :

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse non destructive pour l'échantillon, basée sur l'étude d'absorption par l'échantillon, ainsi une méthode d'analyse quantitative et à la fois qualitative. C'est une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système à étudier. [4]

III. 4. 2. 1. Principe :

Les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoire, si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence de vibrations proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau, incident. Il ya alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibration d'élongation ou de déformation). [5]

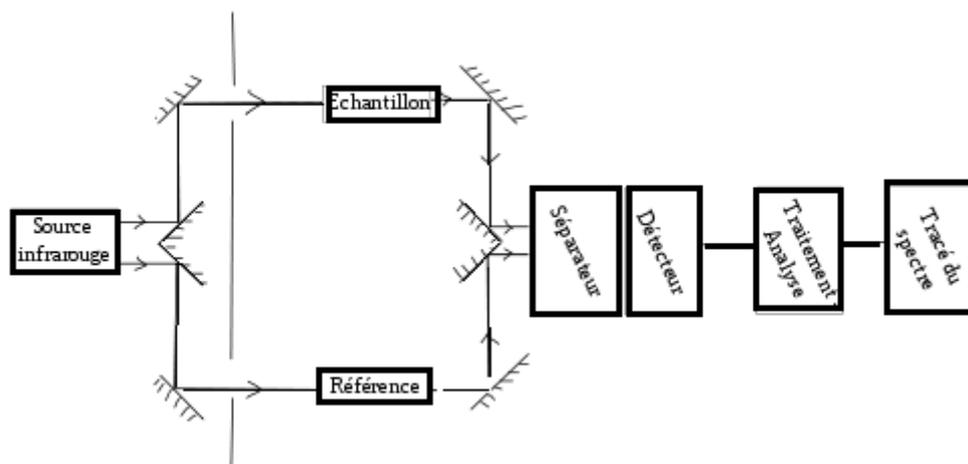


Figure III 2 : Schéma du principe de la spectroscopie IR. [5]

Dans un spectromètre infrarouge (il existe des montages spéciaux dépendants des activités poursuivies), un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le composé dans lequel l'échantillon a été dissous. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé.

L'utilisation d'une référence permet :

- d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données. Ces fluctuations ont des origines diverses, comme le vieillissement.
- d'éviter la prise en compte des effets de solvant (la référence est habituellement le solvant pur correspondant à celui dans lequel l'échantillon est dissous).

III. 4. 3. Analyse par spectrométrie à fluorescence X (FX) : [6]

La fluorescence est un phénomène d'émission qui s'observe lorsque des atomes ou des molécules reviennent à leur état fondamental, après une excitation par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. Ces atomes ou ces molécules libèrent donc l'excès d'énergie sous forme de photons. On appelle fluorescence X la méthode d'analyse basée sur le phénomène de fluorescence due à l'absorption des rayons X.

III. 4. 3. 1. Aspect historique :

Les rayons X ont été découverts à la fin de 1895 par le physicien Allemand Wilhelm C. Röntgen qui l'interprète comme étant une vibration longitudinale de l'éther. En 1901, Von Laue établit la nature véritable de ces rayons : C'est une lumière de très courte longueur d'onde. En 1913, en Angleterre, les frères Bragg ont utilisé les rayons X monochromatiques pour la diffraction sur les plans de cristaux. Ils considèrent que cette diffraction correspond à une réflexion sur certains niveaux dans le cristal et introduisent leur fameuse équation :

$$2d \times \sin(\theta) = n \lambda.$$

A la même période H.G.J. MOSLEY étudie l'ensemble des spectres de rayons X des éléments du calcium et du zinc et montre que le spectre des rayons X d'une substance permet de déterminer sa composition chimique complète. A partir de là la fluorescence X commençait à s'appliquer dans l'analyse chimique mais cette application sera courante que dans les années 50.

III. 4. 3. 2 : Principe de la spectrométrie de fluorescence X :

La spectrométrie de fluorescence X est une émission de rayons X, elle caractérise les éléments atomiques qui composent l'échantillon. L'énergie des photons X est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. Lorsqu'un photon X rencontre un atome, il a donc une probabilité d'éjecter un électron de cœur par effet photoélectrique, l'atome est alors dans un état excité. La désexcitation se fait par une transition électronique : Un électron d'un niveau plus élevé descend pour occuper la case quantique vide (place laissée vacante par l'électron éjecté). Cette transition électronique provoque l'émission d'un photon X. En analysant le spectre de rayons X émis par la matière, on peut en déduire la composition élémentaire de l'échantillon (concentrations massiques) et à partir d'étalonnage, il

est possible de déterminer l'épaisseur de revêtements, La technique d'analyse comprend deux parties :

-Une source d'excitation : provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de L'objet

-Un détecteur est un analyseur de rayonnement : identifie les raies composant le spectre.

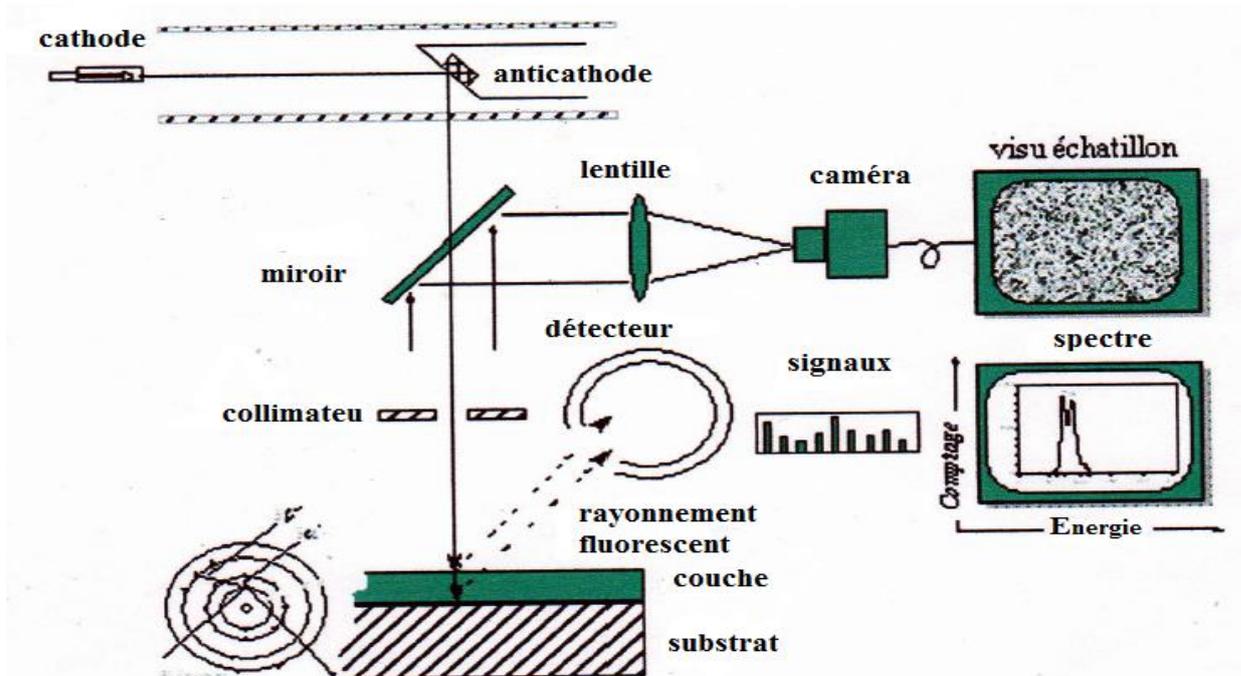


Figure III 3 : Principe de fonctionnement de la fluorescence X. [7]

III. 5 Propriétés mécaniques : [1]

Elles concernent la déformation d'un matériau soumis à une force.

- La résistance : caractérise la contrainte maximale que peut supporter un matériau avant de se rompre
- La dureté : résistance d'un matériau à la pénétration
- La ductilité : capacité du matériau à se déformer de manière irréversible avant de rompre
- La rigidité : fonction de l'intensité des liaisons entre atomes ou molécules (module d'Young)
- La ténacité : capacité d'un matériau à emmagasiner de l'énergie avant sa rupture

III. 5.1. Essais Mécaniques :

III. 5. 1. 1 Essai de compression :

Utilisé pour déterminer les contraintes de rupture des matériaux fragiles (béton, céramique...).

Éprouvette cylindrique soumise à deux forces axiales opposées ;

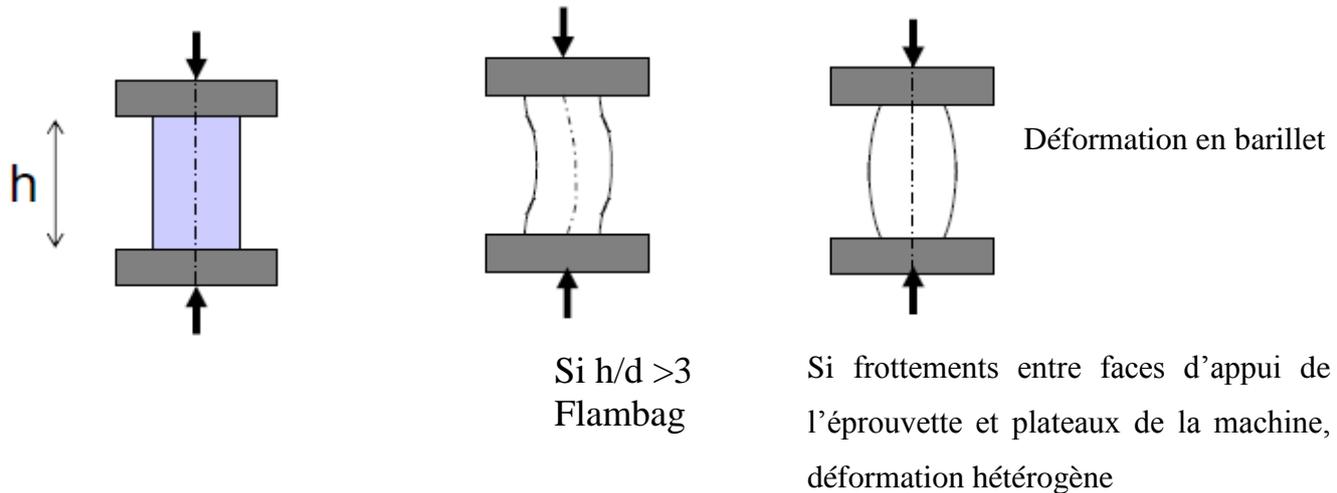


Figure III 5 : Essais de compression. [1]

III. 5. 1. 2. Détermination du module de Young [1]

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide. L'acier, l'iridium, le diamant, sont des matériaux très rigides, l'aluminium et le plomb le sont moins, les matières plastiques et organiques sont généralement peu rigides.

III.5.1.2.1. Principe : [1]

Avant de commencer l'essai nous devons suivre avec précaution les étapes de montage de la pastille de céramique.

D'abord, nous plaçons la pastille sur une plaque en acier, en suite en effectuons le réglage de la coaxiale entre le piston et le chapeau de la pastille. Les erreurs qui peuvent être enregistrées lors de l'essai sont :

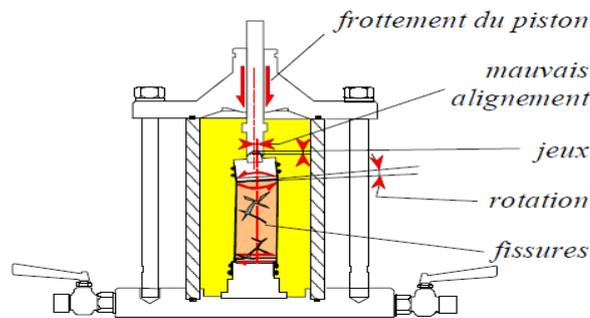


Figure III. 8 : Difficultés expérimentales affectant les résultats [1].

Calcul du module de Young :

$$\bar{\sigma}_{\max} = F_{\max} / S_0 \dots \text{ [GPa] , avec } S_0 = \pi D^2 / 4$$

F = force appliquée [N],

S_0 = section sur laquelle la contrainte est appliquée [m²]

$$\epsilon = \Delta l / l_0 * 100 \dots \dots \dots \text{ [%]}$$

l_0 = Longueur initiale de l'éprouvette [m]

Δl = allongement absolu (m)

On trace le graphe $\bar{\sigma} = f(\epsilon)$ la tangente représente le module de Young en [GPa]

$$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa} \text{ (ce qui est équivalent au Pa/mm}^2\text{)}.$$

Les différents calculs sont représentés sur la figure suivante :

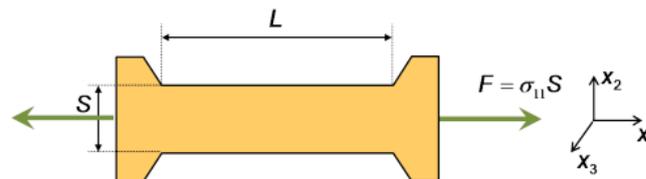


Figure III.9 : Principe de calcul de module d'young [1]

L'appareil utilisé est une machine de compression, traction, flexion, de type IBERTEST 200KN au niveau de laboratoire génie civil de l'université de Tizi Ouzou.

III. 6. Les propriétés chimiques : [1]

C'est une opération qui nous renseigne sur la durabilité chimique de nos échantillons de ce fait les céramiques élaboré à base du rejet de la BCR été soumis à un ensemble d'attaque comme suit :

III.6.1.L'absorption en eau : On prend nos échantillons de pastilles on les met dans des béchers remplis d'eau distillée pendant 2 heures. On mesure la masse de l'échantillon avant et après l'essai pour qu'on puisse à la fin déterminer le Δm : variation de la masse.

III.6.2.Durabilités chimiques aux attaques par NaOH et HCl : On met les pastilles dans des béchers remplis de NaOH et HCl pendant 2 heures, on les lave avec de l'eau distillé, puis séché. La variation Δm de masse est enregistrée afin de déterminer le pourcentage de la perte en masse.

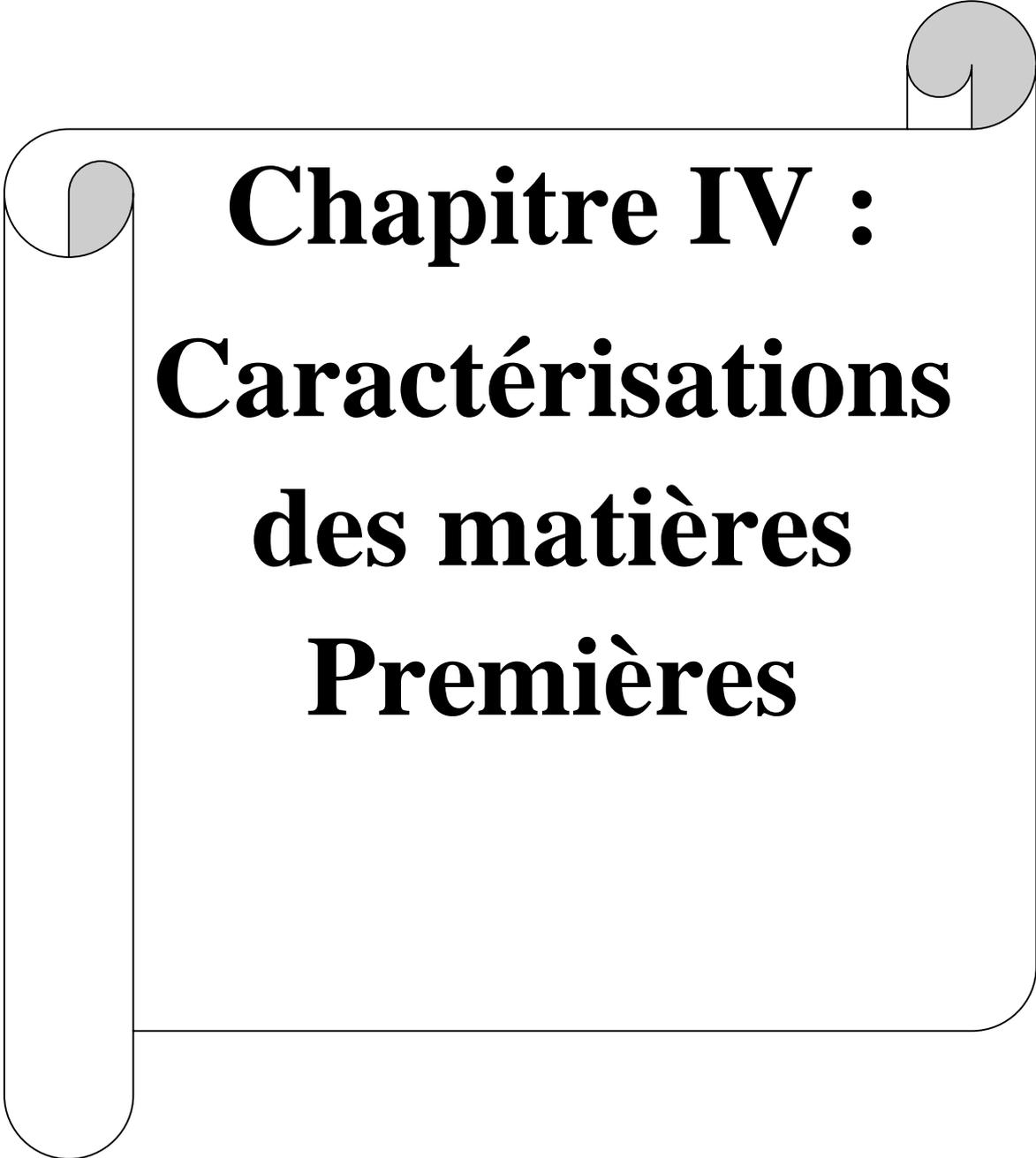
III. 7. Conclusion :

Les matériels utilisés présentés dans ce chapitre ont pour but de :

- Déterminer la composition minéralogique des matériaux cristallisés par diffraction à rayons X (DRX).
- Déterminer l'absorption des rayonnements électromagnétiques par l'échantillon par infrarouge IR.
- Obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide par spectrométrie à fluorescence X.
- Déterminer les propriétés mécaniques des pastilles de céramique par (essai de compression et essai du module d'Young).
- En tenant à la fin à préciser l'importance des attaques acido-basiques des céramiques élaborées qui nous renseignent sur la durabilité chimique de nos échantillons.

Référence bibliographiques de chapitre III :

- [1] **Khellal silya et Messara Celia** « caractérisation et valorisation du rejet de marne issu d'exploitation de fer d'El-Ouenza » Mémoire master en mine et géologie option VRM, Univ-béjaia 2013-2014.
- [2] **Bouaissaoui Kenza** < Etude d'une céramique porcelaine destinée à l'habillage des couronnes Céramo-métalliques en odontologie> Mémoire master en chimie des matériaux, Univ-Béjaia 2012-2013.
- [3] **Olivier Peyronnad** Thèse < Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques.> pour obtenir le grade de docteur ; Ecole doctorale : Chimie, Procédés, Environnement de Lyon.
- [4] **FAERBER.j**, «Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique, IPCMS», Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg. (2004).
- [5] **ROUSSAC.F, ROUSSAC.A, CRUCHE.D**, « Analyse chimique, méthode et techniques instrumentales moderne», Edition DUNOD, (2004).
- [6] **Amrane Chahrazed**<Boues résiduelles de l'industrie des traitements de surfaces : Optimisation de la lixiviation sélective et valorisation des métaux> ; Pour obtenir le diplôme de Magister en Chimie : université El hadj Lakhdar –Batna.
- [7] **AZIMLS**, « flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Île-de-France». Thèse de doctorat, l'école Nationale des ponts et chaussées, France, (2004).

A decorative graphic of a scroll with a black outline and a grey shadow, framing the text. The scroll is partially unrolled at the top and bottom.

Chapitre IV :
Caractérisations
des matières
Premières

IV.1. Introduction :

Avant tout procédé de valorisation des boues hydroxydes, et de la réutilisation dans le cycle de production, il faut toujours passer par le stade de caractérisations afin de connaître ses caractérisations physico-chimiques.

L'objectif de ce chapitre est de faire une étude générale des matières premières (sable, feldspath, kaolin) afin de proposer une méthode de valorisation dans le domaine des céramiques.

IV.2. Analyse chimique des matières premières :**IV.2.1. Fluorescence X :****Tableau IV.1 :** Composition chimique des matières premières (sable, feldspath, kaolin)

| Composés Echantillon | Pourcentage en masse (%) | | | | | | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | PAF |
| Sable | 97,9 | 1,40 | 0,085 | 0,28 | 0,025 | 0,17 | 0,10 | 0,24 |
| Feldspath | 68.71 | 16.34 | 0.22 | 0.56 | 0.06 | 2.90 | 10.72 | 0.43 |
| Kaolin | 54.02 | 24.11 | 1.15 | 0.21 | 0.54 | 0.42 | 6.04 | 12.37 |

Les résultats de la fluorescence X, exprimés en pourcentage massiques sont regroupées dans le tableau (IV.1) pour les composés majeurs des échantillons, on trouve préalablement le quartz (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et K₂O sauf sable, les autres composés sont présents avec des teneurs faibles à savoir : Na₂O, l'oxydes de calcium (CaO), l'hématite (Fe₂O₃) et MgO .

Nous remarquons aussi que la perte au feu est faible, sauf kaolin à 12.37% ceci est dû au départ de l'eau d'hydratation et de constitution, des matières volatiles ainsi que les sulfates.

IV.3. Analyse minéralogique des matières premières (DRX) :**IV.3.1. Analyse minéralogique de sable :**

La figure IV.1 représente les diffractogrammes d'échantillon de sable, l'analyse de ces diffractogrammes permet de mettre en évidence que les signatures minéralogiques d'échantillons de sable sont différentes.

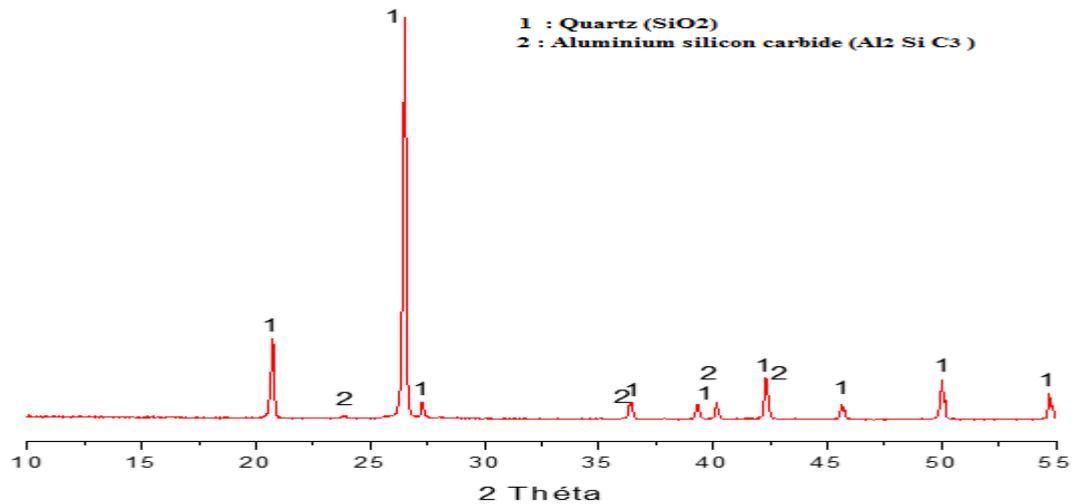


Figure IV. 1. Diffractogramme DRX de sable

Tableau IV.2. Les phases identifiées pour de sable à des valeurs d'angle de diffraction différentes.

| Indice | Les phases | Nom de phase | Angle $2\theta^\circ$ |
|--------|---------------------------|----------------------------|--|
| 1 | SiO_2 | Quartz | 20.59 ; 26.56 ; 27.34 ; 36.15 ; 39.13 ; 42.27 ; 45.72 ; 50.28 ; 54.68. |
| 2 | Al_8SiC_7 | Aluminium Silicone Carbide | 18.39 ; 23.79 ; 36.30 ; 39.13 ; 42.27 ; 55.31 |

Le spectrogramme obtenu lors de cette caractérisation minéralogique montre la présence de plusieurs phases contenant les éléments chimiques tels que le quartz à des pics des diffractions $2\theta^\circ$: 20.59 ; 26.56 ; 27.34 ; 36.15 ; 39.13 ; 42.27 ; 45.72 ; 50.28 ; 54.68 ; et aluminium silicone carbide à des pic des diffractions $2\theta^\circ$: 18.39 ; 23.79 ; 36.30 ; 39.13 ; 42.27 ; 55.31.

IV.3.2. Analyse minéralogique de Feldspath :

Analyse minéralogique de feldspath est représentée dans la figure IV.2.

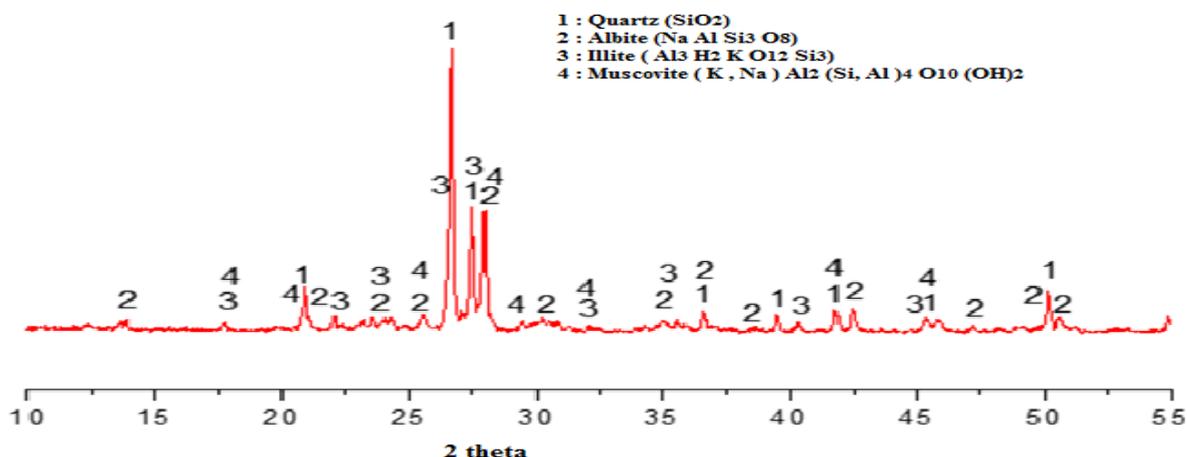


Figure IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X de feldspath

Tableau IV.3. Les phases identifiées pour le feldspath à des valeurs d’angle de diffraction différentes.

| Indice | Les Phase | Nom de la Phase | Angles 2θ° |
|--------|--|-----------------|--|
| 1 | SiO ₂ | Quartz | 20.94; 26.56; 27.81;36.45; 39.28; 40.07; 42.42 ; 45.72; 50.12; 54.84. |
| 2 | NaAlSi ₃ O ₈ | Albite | 13.67 ; 21.84 ; 24.20 ; 25.14 ; 27.81 ; 30.17 ; 34.88 ; 35.98 ; 38.65 ; 42.58 ; 48.08 ; 49.97 ; 51.07 ; 54.84. |
| 3 | Al ₃ H ₂ KO ₁₂ Si ₃ | Illite | 8.96 ; 17.44 ; 22.63 ; 23.89 ; 26.71 ; 27.66 ; 31.90. |
| 4 | (K, Na)Al ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | Muscovite | 8.96 ;17.76 ;20.74 ;24.36 ;25.30 ;27.97 ;29.38 ;32.06 34.88 ; 40.23 ; 42.42 ; 45.25. |

L’interprétation des spectrogrammes DRX révèle la présence des majeurs à savoir le quartz à des pic des diffractions 2θ° : 20.94 ; 26.56 ; 27.81 ; 36.45 ; 39.28 ; 40.07 ; 42.42 ; 45.75 ; 50.12 ; 45.84 ; 57.19. Et la présence d’albite à des diffractions 2θ° :13.67 ; 21.84 ; 24.20 ; 25.14 ; 27.81 ; 30.17 ; 34.88 ; 35.98 ; 38.65 ; 42.58 ; 48.08 ; 49.97 ; 51.07 ; 54.84. Ainsi la présence Illite à des diffractions 2θ° :8.96 ; 17.44 ; 22.63 ; 23.89 ; 26.71 ; 27.66 ; 31.90.

Dans la muscovite il est obtenu à des pic des diffractions $2\theta^\circ$: 8.96 ; 17.76 ; 20.74 ; 24.36 ; 25.30 ; 27.97 ; 29.38 ; 32.06.

IV.3.3. Analyse minéralogique du kaolin :

La figure IV.3 représente les diffractogrammes d'échantillon de kaolin.

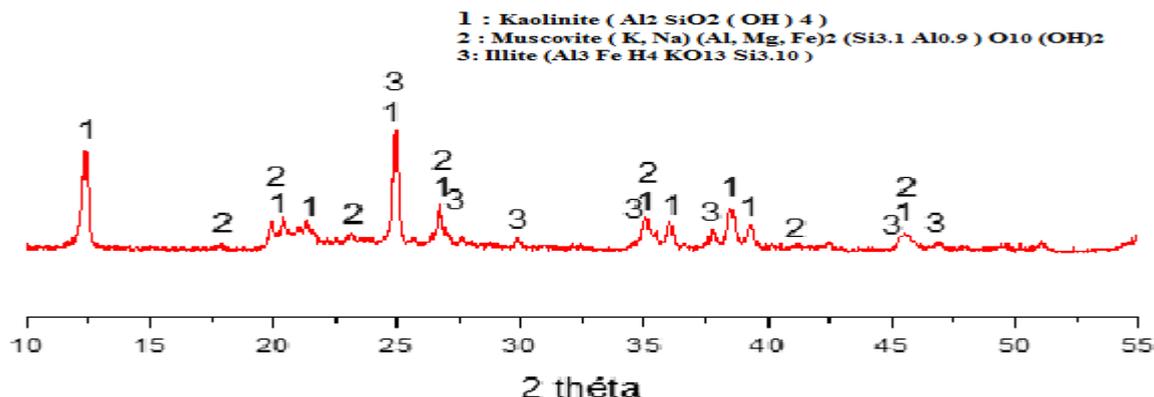


Figure IV.3.Diagramme de diffraction des rayons X de kaolin

Tableau IV.4. Les phases identifiées pour le kaolin.

| Indice | Les Phase | Nom de la Phase | Angles $2\theta^\circ$ |
|--------|---|-----------------|---|
| 1 | Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄ | Kaolinite | 22.26; 19.96; 24.99; 26.69; 34.88; 36.14; 38.34; 39.44; 45.57 . |
| 2 | AL _{2.9} H ₂ KO ₁₂ Si _{3.10} | Muscovite | 8.96; 17.76; 19.80; 22.94; 26.56; 34.88: 41.01; 45.25. |
| 3 | Al ₂ Fe ₂ H ₄ KO ₁₃ Si ₃ | Illite | 8.49 ; 25.46 ; 26.71 ; 29.07 ; 34.88 ; 37.87 ; 45.41 ; 46.82. |

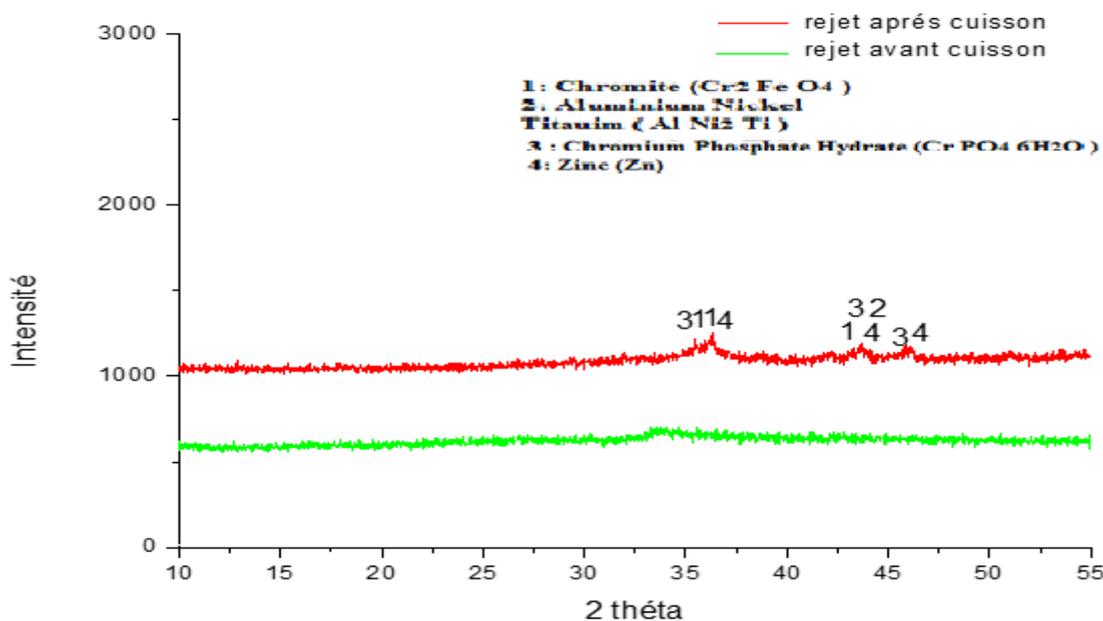
Le diffractogramme à rayon X représenté par la figure IV.3 mis en évidence la Présence des principaux minéraux majeurs dans le kaolin à savoir : le kaolinite (Al₂SiO₅(OH)₄) , le muscovite (AL_{2.9}H₂KO₁₂Si_{3.10}) et illite (Al₂Fe₂H₄KO₁₃Si₃) .

IV.4. Caractérisation des boues hydroxydes :

IV.4.1. Calcination des boues hydroxydes :

La calcination est une technique de préparation d'échantillon utilisée en chimie analytique qui permet de prendre en compte ce phénomène. Elle consiste à chauffer l'échantillon à haute température (500 à 1000°C) sous air ou sous atmosphère neutre pour provoquer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence. Notre échantillon des boues hydroxydes a été calciné à 600°C, afin de faire vaporiser l'eau et de carboniser les matières organiques qui peuvent être présentes dans l'échantillon, car la présence de ses matières peut provoquer des réactions indésirables lors de l'élaboration des céramiques.

IV.4.2. Analyse minéralogique des boues hydroxydes :



L'analyse minéralogique des hydroxydes avant et après cuisson est représentée dans les figures ci-dessous.

Figure IV.4. Spectres DRX des boues hydroxydes avant et après cuisson

Tableau IV.5. Les phases identifiées pour les boues hydroxydes après cuisson.

| Indice | Les Phase | Nom de la Phase | Angles 2θ° |
|--------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1 | Cr ₂ FeO ₄ | Chromite | 35.98 ; 36.92 ; 43.36 |
| 2 | Al Ni ₂ Ti | Aluminum Nickel Titanium | 43.52 |
| 3 | Cr PO ₄ 6H ₂ O | Chromium Phosphate Hydrate | 36.13 – 43.36 – 45.87 |
| 4 | Zn | Zinc | 36.28 – 43.71 – 46.02 |

D'après le diagramme de diffraction des rayons X, nous remarquons que la principale phase minéralogique est la chromite à des pics des diffractions $2\theta^\circ$: 35.98 ; 36.92 ; 43.36. Ainsi la présence aluminium nickel Itanium à de diffraction $2\theta^\circ$: 43.52, Zinc a été identifiée à 36.28 ; 43.71 ; 46.02 et chromium phosphate hydrate aux diffractions $2\theta^\circ$: 36.13 ; 43.36 ; 45.87.

IV.4.3. Analyse infrarouge des boues hydroxydes avant et après cuisson :

Les résultats obtenus sont illustrés sur les deux figures et tableaux suivant :

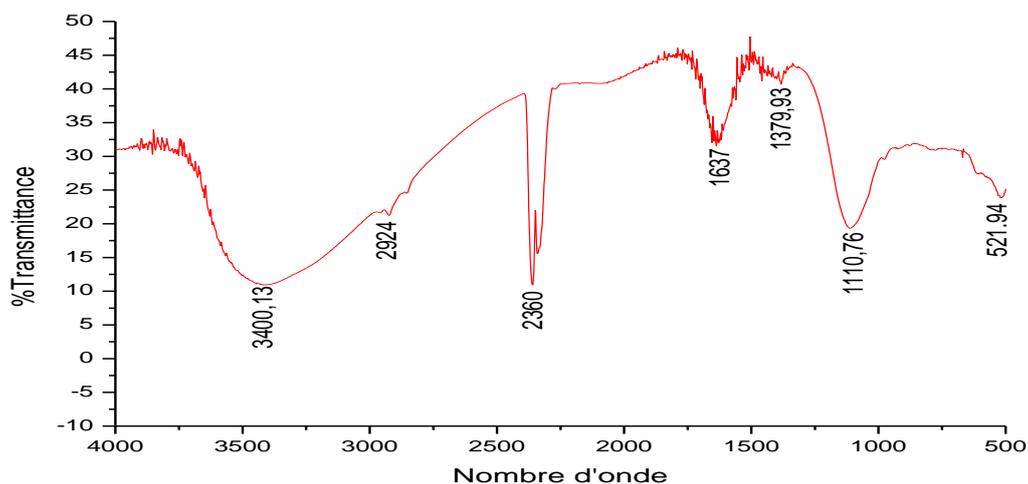


Figure IV.5. Spectres infrarouges des boues hydroxydes avant cuisson

Tableau IV.6. Résultats des analyses des boues hydroxydes avant cuisson par spectrophotométrie IR

| Fonction | Bande d'absorption cm^{-1} | Remarque |
|---------------|-------------------------------------|---|
| O-H | 3400.13 | Vibration d'élongation d'une bonde moyenne (O-H) [1] |
| C-H | 2924 | Vibration d'élongation d'une bonde faible (C-H) [1] |
| CO_2 | 2360 | Vibration déformation d'une bonde moyenne (CO_2) [1] |
| Fe-O | 1637 | Vibration déformation d'une bonde moyenne (Fe-O) [1] |
| C-H | 1379.93 | Vibration déformation d'une bonde faible (C-H) [2] |
| Si-O | 1110.76 | Vibration déformation d'une bonde moyenne (Si-O) [2] |
| Si-O-Al | 521.94 | Vibration déformation d'une bonde faible (Si-O-Al) [2] |

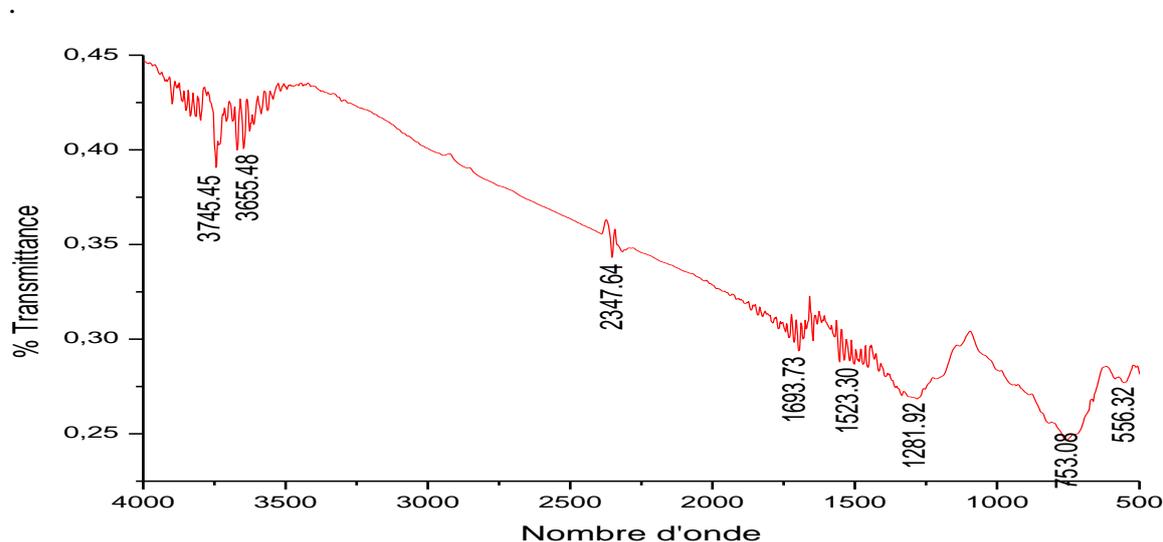


Figure IV.6. Spectres infrarouges des boues hydroxydes après cuisson

Tableau IV.6. Résultats des analyses des boues hydroxydes après cuisson par spectrophotométrie IR

| Fonction | Bande d'absorption cm^{-1} | Remarque |
|----------|-------------------------------------|--|
| 3745.45 | Al-OH | Vibration d'élongation d'une bonde moyenne (Al-OH) [2] |
| 3655.48 | O-H | Vibration d'élongation d'une bonde moyenne (O-H) [1] |
| 2347.64 | CO ₂ | Vibration déformation d'une bonde faible (CO ₂) [1] |
| 1693.73 | Fe-O | Vibration déformation d'une bonde faible (Fe-O) [1] |
| 1523.30 | C-H | Vibration déformation d'une bonde faible (C-H) [1] |
| 1281.92 | Si-O | Vibration déformation d'une bonde moyenne (Si-O) [2] |
| 753.08 | CH ₂ | Vibration déformation d'une bonde moyenne (CH ₂) [1] |
| 556.32 | Si-O-Al | Vibration déformation d'une bonde faible (Si-O-Al) [2] |

IV.5.Conclusion :

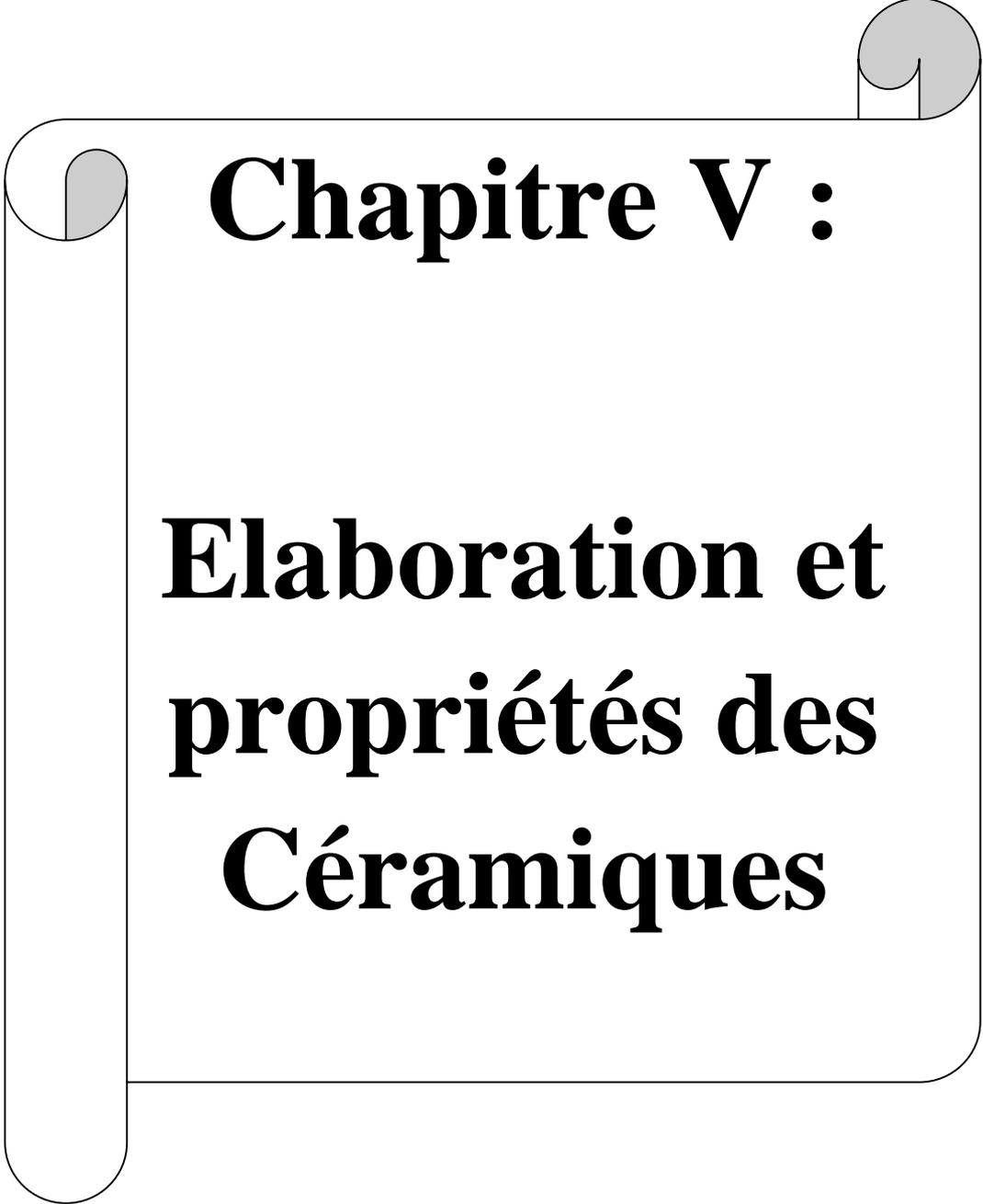
Au terme de cette partie relative à la caractérisation des matières premières, il ressort que :

- L'analyse par la fluorescence X à montrer que les composés majeurs des matières premières (Sable, Kaolin, Feldspath), sont le quartz (SiO₂), l'alumine (Al₂O₂) et K₂O. La teneur est faible de l'oxyde de fer (Fe₂O₃), CaO, MgO et de Na₂O.
- D'après l'analyse DRX sur les formulations, à montrer que la composition minéralogique des matières premières (sable, kaolin, Feldspath) est principalement composés le quartz, albite, illite, muscovite .Nous avons remarqué aussi la disparition de certaines phases comme Aluminium dans sable e ainsi que la chromite, chromium et zinc dans boues hydroxydes.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge des boues hydroxydes mis en évidence la présence de la différent bande d'absorption (Al-OH , O-H , Fe-O , Si-O-Al).

Référence bibliographique de chapitre IV

[1] **Lachi A/hmed** <<caractérisation physico-chimique des déchets industriels stabilisés / solidifiés par des liants hydrauliques –pats à ciment>> mémoire en master en génie des procédés option génie chimique ,Univ-Béjaia 2011/2012.

[2] **Khellal silya et Messara Celia** « caractérisation et valorisation du rejet de marne issu d'exploitation de fer d'El-Ouenza » Mémoire master en mine et géologie option VRM,Univ-Béjaia 2013-2014.

A decorative scroll graphic with a black outline and grey shading on the rolled-up ends. The text is centered within the scroll.

Chapitre V :

Elaboration et propriétés des Céramiques

V.1. Introduction :

En tenant compte des résultats de la caractérisation des matières premières la boue hydroxyde de L'unité BCR (boulonnerie, coutellerie et robinetterie) d'Ain el Kébira Sétif, on peut élaborer des céramiques à base de celle-ci, en ajoutant de le kaolin et de la sable siliceux (SiO_2) et de feldspath.

V.2. Elaboration des céramiques :

Une série de mélange a été préparée avec différentes compositions. Ces compositions sont constituées du rejet (boue hydroxyde), le kaolin et de la sable siliceux (SiO_2) et de feldspath à des concentrations déférentes.

Les mélanges sont présentés selon le tableau suivant :

Tableau V.1 : Composition de chaque mélange en rejet, kaolin et sable et feldspath.

| Echantillons | Masse du rejet(g) | Masse de la Kaolin (g) | Masse du sable (SiO_2) (g) | Masse du feldspath (g) |
|----------------|----------------------|---------------------------|--|---------------------------|
| C ₁ | 0 | 25 | 12.5 | 7.5 |
| C ₂ | 2.5 | 25 | 12.5 | 5 |
| C ₃ | 5 | 25 | 12.5 | 2.5 |
| C ₄ | 7.5 | 25 | 12.5 | 0 |

Le schéma suivant montre les principales étapes pour l'élaboration de ces céramiques cuites à différentes températures (1100,1300°C), élaborées à partir des Compositions C1, C2, C3 et C4.

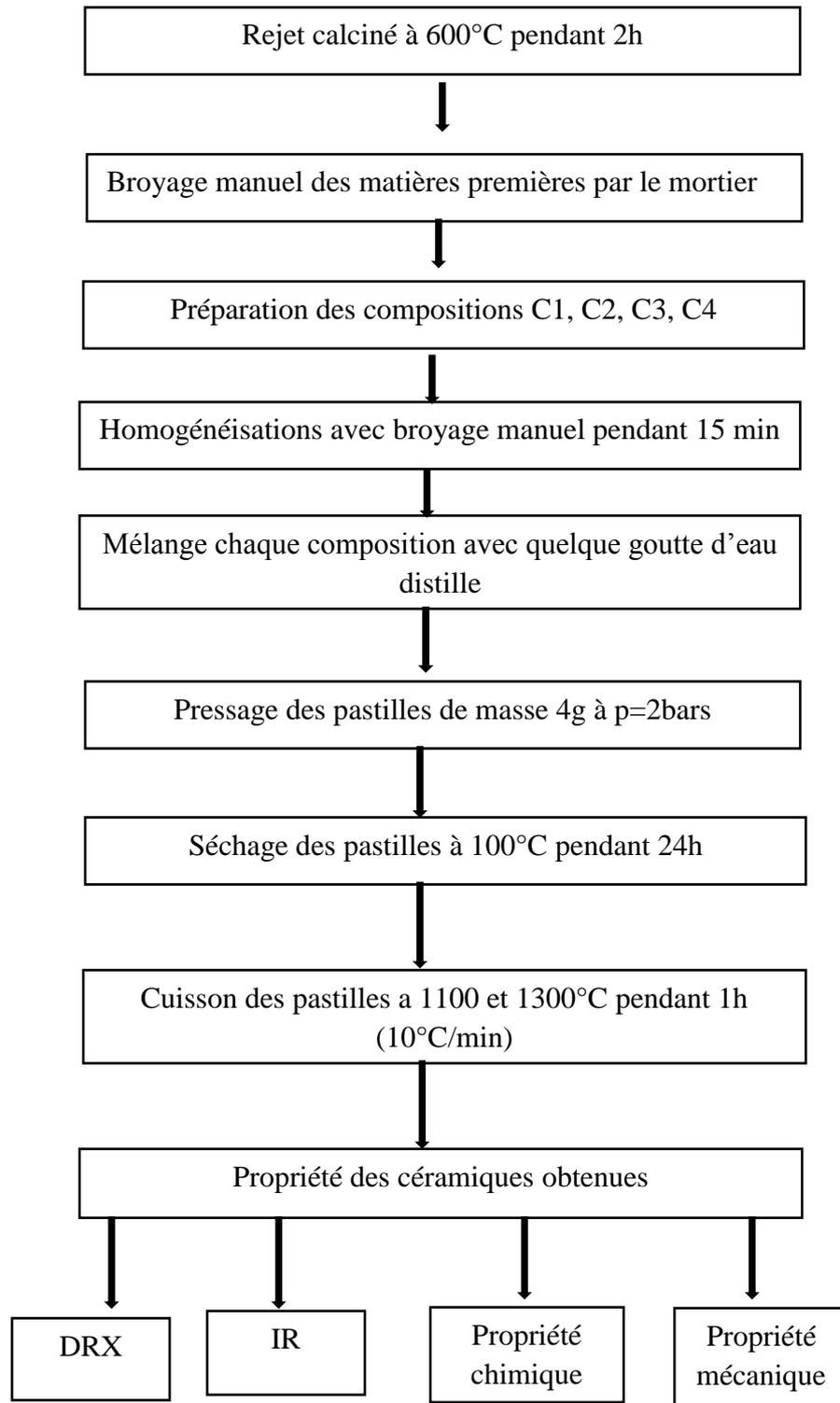


Figure V.1. Schéma d'élaboration des céramiques.

Les photos des céramiques élaborées cuites à 1100 et 1300°C sont représentées sur les figures ci-dessous :

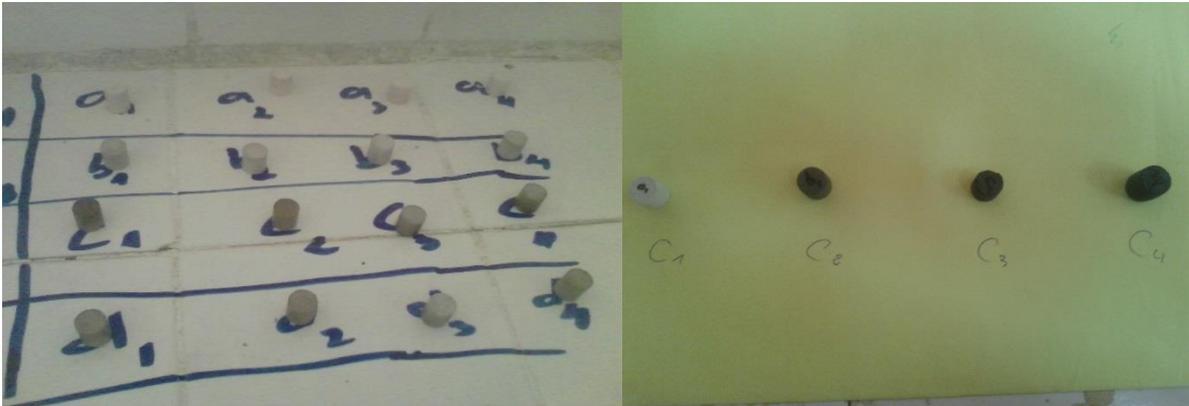


Photo V.1 .pastilles cuites à 1100°C.

Photo V.2.Pastilles cuites à 1300°C.

V.3.Influence de la température de cuisson sur l'aspect physique des pastilles :

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'aspect physique des céramiques élaborés, les pastilles préparées sont mesurées avant et après cuisson, on notera ainsi les écarts de masse.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau ci-dessous :

Tableau V.2 : Pertes en masses des pastilles céramiques cuites à 1100 et 1300°C

| Echantillons Composition | Pastilles cuites à 1100°C | Pastilles cuites à 1300°C |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Moyen $\frac{\Delta m}{m}$ (%) | Moyen $\frac{\Delta m}{m}$ (%) |
| C ₁ | 5.45 | 6.55 |
| C ₂ | 6.02 | 7.35 |
| C ₃ | 7.25 | 7.49 |
| C ₄ | 7.85 | 8.02 |

Tel que :

Δm : La variation de la perte en masse ;

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le pourcentage de la perte en masse des pastilles augmente de C₁ jusqu'aux C₄ alors que cette perte en poids reste presque la même pour les différents pastilles cuites à 1100 et 1300°C.

Cela est expliqué par l'évaporation de l'eau de constitution, décompositions des minéraux tels que les carbonates. Les pertes en poids révèlent que les pastilles C4 préparées à 7,5g de boue hydroxyde calciné cuites à 1100 et 1300°C présentent une grande perte en masse.

V.4. Caractérisation des céramiques élaborées :

V.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Les résultats des diffractions des rayons X concernant notre série de composition frittée à 1100°C et 1300°C sont illustrés sur les figures suivantes :

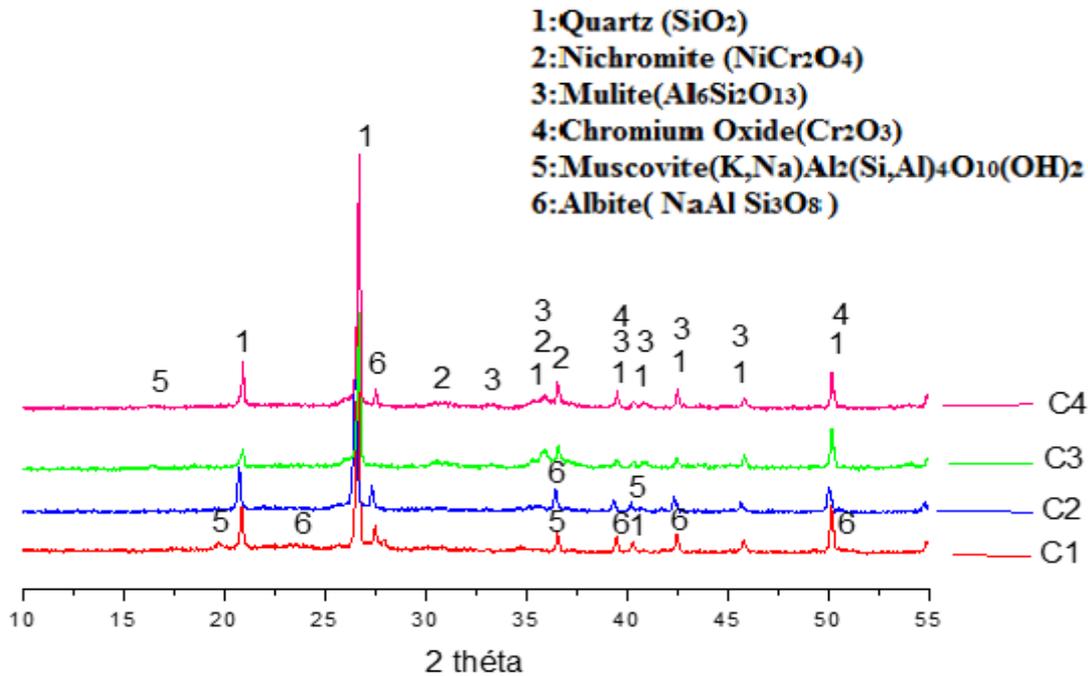


Figure V.2. DRX des céramiques élaborées à 1100°C

Tableau V.3 : phases identifiées pour les C1, C2, C3 et C4 à 1100°C.

| Indice | Les phases | Nome de la phase | Angles $2 \Theta^\circ$ |
|--------|---|------------------|--|
| 1 | SiO_2 | Quartz | 20.92, 26.69, 36.53, 39.51, 40.88, 42.52 45.81, 50.15 |
| 2 | $\text{Ni Cr}_2 \text{O}_4$ | Nichromite | 30.45, 35.90, 36.53 |
| 3 | $\text{Al}_6 \text{Si}_2 \text{O}_{13}$ | Mulite | 16.43, 33.17, 39.51, 40.88, 42.52, 45.81 |
| 4 | $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ | Chromium oxyde | 39.51, 50.15, 54.89 |
| 5 | $(\text{K},\text{Na}) \text{Al}_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ | Muscovite | 17.67, 19.69, 36.60, 40.28, 54.89 |
| 6 | $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ | Albite | 23.68, 27.93, 36.53, 39.48, 42.64, 50.15 |

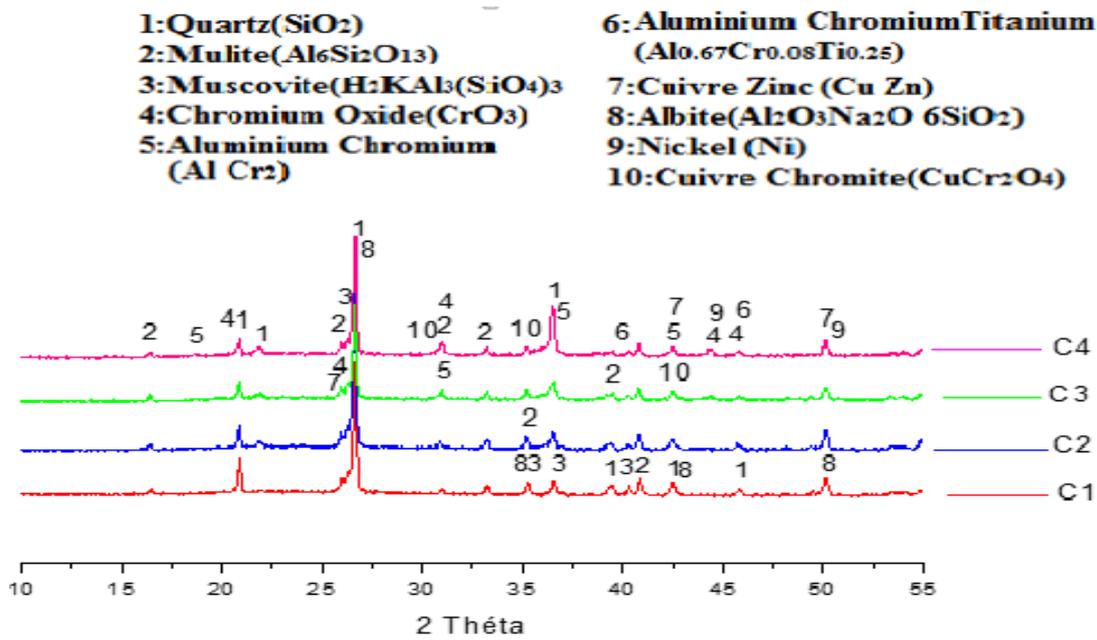


Figure V.3. DRX des céramiques élaborées à 1300°C

Tableau V.4. Phases identifiées pour les C1, C2, C3 et C4 à 1300° C.

| Indice | Les phases | Nom de la phase | Angle 2 θ° |
|--------|--|--------------------------------|---|
| 1 | Si O ₂ | Quartz | 20.88, 21.93, 36.57, 39.45, 42.46, 45.80, 54.83 |
| 2 | Al ₆ Si ₂ O ₁₃ | Mulite | 16.4, 25.99, 30.98, 33.23, 35.25, 39.45, 40.89, 42.46, 54.27, 57.48, 60.67, 63.88°. |
| 3 | H ₂ K Al ₃ (SiO ₄) ₃ | Muscovite | 26.67, 35.25, 36.57, 40.85, 42.46. |
| 4 | Cr O ₃ | Chromium Oxide | 20.87, 25.96, 30.97, 44.37, 45.77. |
| 5 | Al Cr ₂ | Aluminium Chromium | 18.72, 30.97, 36.54, 42.51, 44.37, 54.87. |
| 6 | Al _{0.67} Cr _{0.08} Ti _{0.25} | Aluminium Chromium Titanium | 39.45, 45.77. |
| 7 | Cu Zn | Cuivre Zinc | 25.97, 41.78, 50.18 |

| | | | |
|----|---------------------|--------------------|------------------------------------|
| 8 | $Al_2O_3NaO_6SiO_2$ | Albite | 26.66, 35.21, 36.54, 42.51, 50.15. |
| 9 | Ni | Nickel | 44.37. |
| 10 | $Cu Cr_2 O_4$ | Cuivre Chromite | 30.97-35.21-42.51. |

Discussion des résultats :

Le tableau V.3 et V.4 Synthétise les données obtenues par DRX sur les compositions de céramique élaborée. Les analyse minéralogiques ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs phases cristallines distinctes, principalement le Quartz, la Mulite, la Muscovite et présence des phases contenant des métaux lourds tel que nickel, le chrome, le cuivre.

V.5. Analyse Spectrométrie infrarouge (IR) :

L’analyse par spectrométrie IR révèle différentes bondes de vibration de déformation et d’élongation des pastilles de céramique élaborée. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures et le tableau suivant :

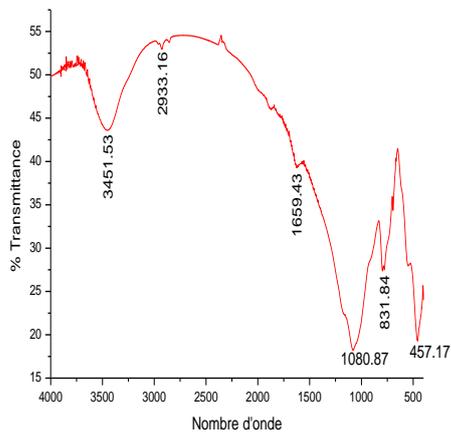


Figure : IR composition N°01

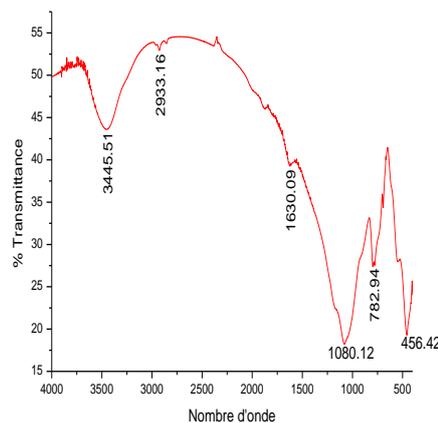


Figure : IR composition N°02

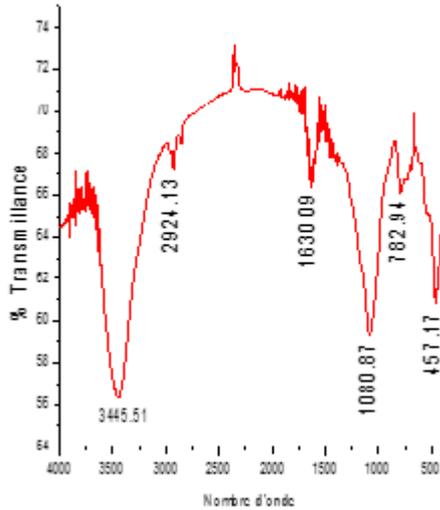


Figure : IR composition N°03

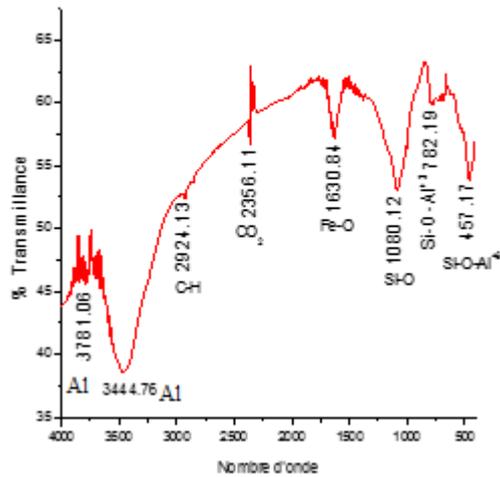


Figure : IR composition N°04

Figure V.4. Spectre infrarouge de C1, C2, C3, C4 a 1300°C.

Tableau V.5. Les bonds identifiées par IR du C1, C2, C3, C4 a 1300°C.

| Fonction | Position d'onde (Cm ⁻¹) | Remarque |
|-----------------------|-------------------------------------|--|
| O-AL | 3781.06 | Vibration de l'élongation d'une bonde faible (O-AL) [1] |
| | 3444.76 | Vibration de l'élongation d'une bonde moyenne de (O-H) [1] |
| C-H | 2924.13 | Vibration de l'élongation d'une bonde faible (C-H) [1] |
| CO ₂ | 2356.11 | Vibration de déformation d'une bonde faible (CO ₂) [1] |
| Fe-O | 1630.84 | Vibration de déformation d'une bonde moyenne de (Fe-O) [2] |
| Si-O | 1080.12 | Vibration de l'élongation d'une bonde moyenne de (Si-O) [2] |
| Si-O-Al ⁺³ | 782.19 | Vibration de déformation d'une bonde moyenne de (Si-O-Al ⁺³) et (Si-O-Al ⁺⁶) [2] |
| Si-O-Al | 457.17 | |

V.6. Propriété chimique des céramiques :

V.6.1. Absorption en eau :

Cet essai permet de déterminer le taux absorbé après immersion des pastilles céramiques dans l'eau distillée, pendant une durée de deux heures (2h).

Les résultats des variations des masses des pastilles cuites à 1100°C et 1300°C sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.6. Taux d'absorption $\frac{\Delta m}{m}$ (%) à 1100 °C et 1300 °C.

| Taux d'absorption Composition | Taux d'absorption $\frac{\Delta m}{m}$ (%) à 1100 °C | Taux d'absorption $\frac{\Delta m}{m}$ (%) à 1300 °C |
|----------------------------------|---|---|
| Composition N° 1 | 10.54 | 1.41 |
| Composition N° 2 | 14.07 | 1.37 |
| Composition N° 3 | 11.24 | 1.68 |
| Composition N° 4 | 11.42 | 2.47 |

Nous remarquons que les pastilles cuites à 1100°C présente un taux d'absorption en eau plus grand que celles cuites à 1300°C, ce qui est normale car les pores sont fermés par la présence de la phase vitreuse.

Le plus grand taux d'absorption en eau est attribué à la pastille C2 cuite à 1100°C, qui est de 14,07%, et pour les pastilles cuites à 1300°C, le plus grand taux d'absorption en eau est attribué à la composition C4 qui est de 2.47%.

V.6.2. Durabilité chimique :

La résistance à l'attaque chimique des pièces de céramiques cuites autrement dit la durabilité chimique face aux acides et aux bases est l'une des facteurs importants puisque c'est contre ces agressions chimiques qu'un matériau est classé de bonne qualité ou non.

V.6.2.1. Durabilité chimique de l'attaque par rapport à la soude NaOH (0,5N) :

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V.7 : Pertes en masses des pastilles céramiques à 1100 et 1300°C

| | Attaque NaOH à 1100 °C | Attaque NaOH à 1300 °C |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Moyen $\frac{\Delta m}{m}$ (%) | Moyen $\frac{\Delta m}{m}$ (%) |
| Composition N° 1 | 12.02 | 2.08 |
| Composition N° 2 | 13.80 | 2.99 |
| Composition N° 3 | 11.62 | 3.08 |
| Composition N° 4 | 10.43 | 4.55 |

Dans le milieu basique de NaOH (0,5N), on remarque que les taux d'absorption en NaOH des céramiques cuites à 1300°C présentent une résistance chimique très importante avec une perte en masse plus petite que celles cuites à 1100°C.

V.6.2.2. Durabilité chimique par rapport à l'acide chlorhydrique HCl (1N) :

Cet essai permet de déterminer le taux de perte en masse après immersion des pastilles céramiques dans HCl, pendant une durée de deux heures (2h).

La variation de masse des pastilles cuites à 1100 et 1300°C sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.8. Pertes en masses des pastilles céramiques à 1100 et 1300°C.

| | Attaque HCl à 1100 °C | Attaque HCl à 1300 °C |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Moyen $\frac{\Delta m}{m}$ (%) | Moyen $\frac{\Delta m}{m}$ (%) |
| Composition N° 1 | 28.25 | 1.85 |
| Composition N° 2 | 14.02 | 1.38 |
| Composition N° 3 | 11.06 | 2.17 |
| Composition N° 4 | 13.38 | 4.42 |

D'après les résultats obtenus, on remarque que dans le milieu acide HCl les céramiques cuites à 1300°C présentent une résistance importante avec une perte en masse plus petite que celles cuites à 1100°C.

V.7. Propriété mécanique (Compression et Module d'élasticité) :

Les essais mécaniques sont effectués sur les 8 pastilles qui sont préparés selon la méthode citée dans ce chapitre après élaboration.

- Les données de la machine :
 - Précharge = 5N
 - Vitesse d'essai = 1mm/min

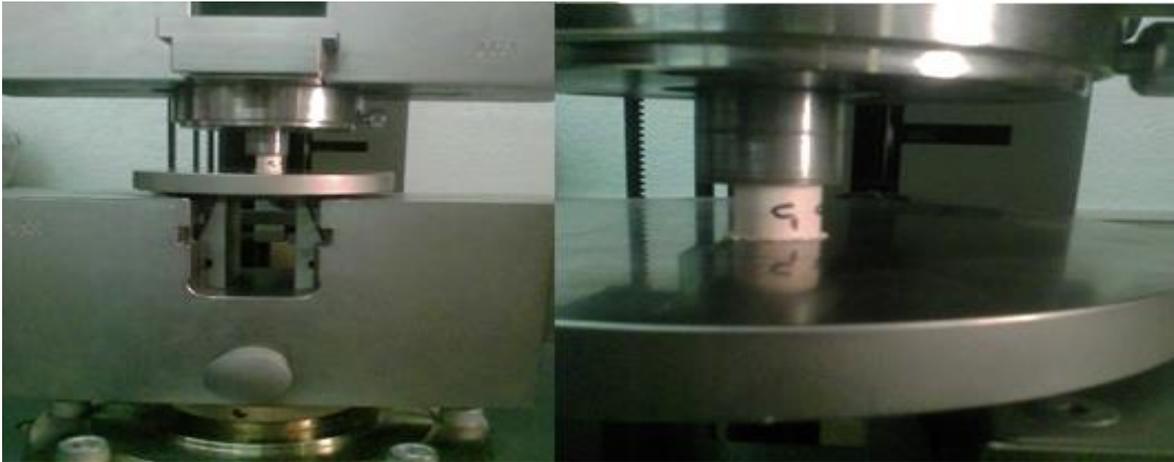


Photo V.1. La force de compression (N) et module d'Young sur les pastilles.

Tableau V.9. Force de compression (N) et module d'Young (GPa) à 1100 °C et 1300 °C

| | Force de compression (N) et module d'Young (GPa) à 1100 °C | | Force de compression (N) et module d'Young (GPa) à 1300 °C | |
|-------------------------|--|----------------|--|----------------|
| | $F_{max}(N)$ | $E_{mod}(GPa)$ | $F_{max}(N)$ | $E_{mod}(GPa)$ |
| Composition N° 1 | 2330 | 0.0171 | 12900 | 0.0109 |
| Composition N° 2 | 5050 | 0.00589 | 7280 | 0.000746 |
| Composition N° 3 | 4200 | 0.00856 | 3850 | 0.0232 |
| Composition N° 4 | 2680 | 0.0204 | 2310 | 0.00438 |

Nous remarquons que les modules d'young sont très faibles par rapport aux céramiques ordinaires qui sont de l'ordre de 10 à 30 GPa.

Cependant au fur et à mesure qu'on ajoute le rejet, les cer-matériaux deviennent

De plus en plus faible.

En ce qui concerne les forces de flexion, Nous remarquons que celles-ci augmentent à 1300 °C. Par ailleurs elles restent faibles au fur et à mesure que l'on ajoute le rejet.

V.8. Conclusion :

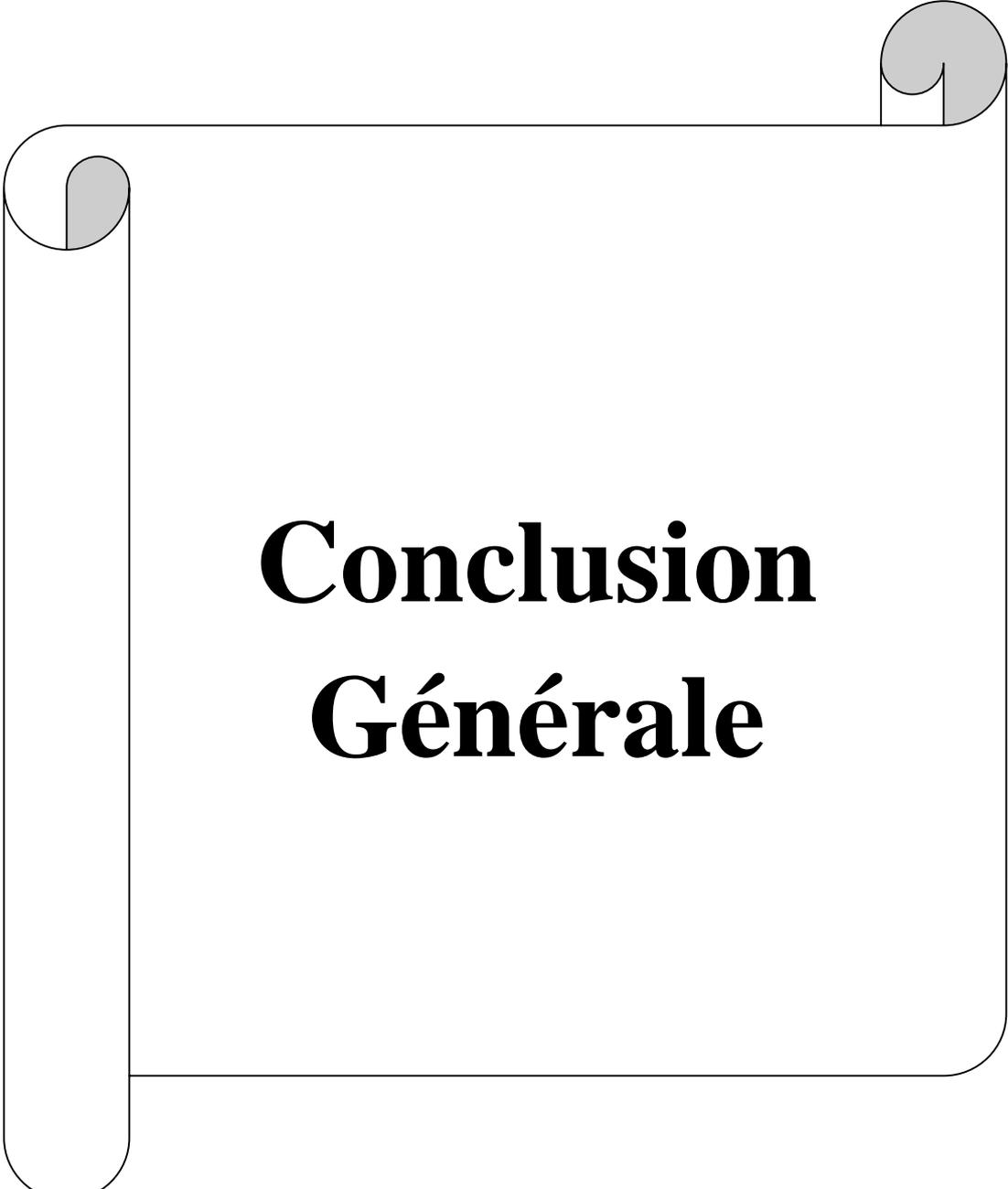
D'après les résultats de propriété des différents pastilles cuites à 1100°C et 1300°C on conclut que :

- La diffraction des rayons X montre : la présence des plusieurs phases cristallines distinctes, principalement le Quartz, la Mulite, la Muscovite et présence des phases contenant des métaux lourds tel que nickel, le chrome, le cuivre.
- L'analyse par spectroscopie IR montre la présence des vibrations de l'élongation de la bande faible et moyenne de (O-AL) et une bande correspond simultanément aux vibrations d'élongation du groupement (CH). Un pic correspond aux liaisons de (CO₂) une bande de faible intensité. Et une bande attribuée à (Fe-O). Un pic correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons (Si-O). Une bande attribuée aux vibrations de déformation de la liaison (Si-O-Al⁺³) et (Si-O-Al⁺⁶).
- L'absorption en eau montre que les pastilles cuites à 1100°C présente un taux d'absorption en eau plus grand que celles cuites à 1300°C
- L'attaque acide et base montre que les céramiques cuites à 1300°C présentent une résistance importante avec une perte en masse plus petite que celles cuites à 1100°C des HCl (1N) et NaOH (0,5N).

Référence bibliographique de chapitre V

[1] **Lachi A/hmed** <<caractérisation physico-chimique des déchets industriels stabilisés / solidifiés par des liants hydrauliques –pats à ciment>> mémoire en master en génie des procédés option génie chimique ,Univ-Béjaia 2011/2012.

[2] **Khellalsilya et Messara Celia** « caractérisation et valorisation du rejet de marne issu d'exploitation de fer d'El-Ouenza » Mémoire master en mine et géologie option VRM,Univ-Béjaia 2013-2014.



Conclusion Générale

Au cours de cette étude consacrée à la valorisation des boues hydroxydes de L'unité BCR (boulonnerie, coutellerie et robinetterie) d'Ain el Kébira Sétif dans le domaine céramique, les résultats de caractérisation de boue hydroxyde et des matières premières ainsi que l'élaboration et propriétés des céramiques nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

L'analyse par la fluorescence X a montré que les composés majeurs des matières premières (Sable, Kaolin, Feldspath), sont le quartz (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et K_2O . La teneur est faible de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), CaO , MgO et de Na_2O .

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que la composition minéralogique des matières premières (sable, kaolin, Feldspath) est principalement composée le quartz, albite, illite, muscovite. Nous avons remarqué aussi la disparition de certaines phases comme Aluminium dans sable et ainsi que la chromite, chromium et zinc dans boues hydroxydes.

L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis d'observer principalement les mêmes bandes enregistrées dans le cas de rejet naturel et après cuisson à 600°C mis en évidence la présence de la bande d'absorption (Al-OH , O-H , Fe-O , Si-O-Al).

L'analyse par la diffraction des rayons X des différentes compositions (C_1 , C_2 , C_3 , C_4) cuites à 1100°C et 1300°C ont montré que la présence des plusieurs phases cristallines distinctes, principalement le Quartz, la Mulite, la Muscovite et présence des phases contenant des métaux lourds tel que nickel, le chrome, le cuivre.

L'analyse par spectroscopie IR montre la présence des vibrations de l'élongation de la bande faible et moyenne de (O-AL) et une bande correspond simultanément aux vibrations d'élongation du groupement (CH). Un pic correspond aux liaisons de (CO_2) une bande de faible intensité, Et une bande attribuée à (Fe-O). Un pic correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons (Si-O). Une bande attribuée aux vibrations de déformation de la liaison (Si-O-Al^{+3}) et (Si-O-Al^{+6}).

L'absorption en eau montre que les pastilles cuites à 1100°C présente un taux d'absorption en eau plus grand que celles cuites à 1300°C

L'attaque acide et base montre que les céramiques cuites à 1300°C présentent une résistance importante avec une perte en masse plus petite que celles cuites à 1100°C des HCl (1N) et NaOH (0,5N).

Les propriétés mécaniques obtenues, on constate que les modules d'Young sont très faibles par rapport aux céramiques ordinaires qui sont de l'ordre de 10 à 30 GPa.

En ce qui concerne les forces de flexion, Nous remarquons que celles-ci augmentent à 1300°C .

Résumé

L'objectif de cette étude est de caractériser et de valoriser des boues hydroxydes de traitement de surface (BCR) la filiale SANIAK constitue sur le site d'Ain el Kébira Sétif, Cette boue représente à la fin de l'opération de chromage de ces derniers un déchet qui contient des quantités en métaux lourds. Sa principale composition est (chrome, nickel, fer, cobalt, cuivre et zinc). Pour élaborer les céramiques. Des analyses physico-chimiques de caractérisation d'une part sur les boues hydroxydes et matières premières (DRX, FTIR, FX) et d'autre part sur la céramique élaborée ont été faite. Les résultats des céramiques obtenues à partir de la marne, cuites à 1100 et 1300 °C permet d'aboutir à un matériau céramique dont les propriétés chimiques (la durabilité vis-à-vis des acides et bases), mécanique (le module d'Young) nous révèlent des résultats satisfaisants laissant apparaitre la valorisation de ce rejet dans le domaine des céramiques traditionnelles.

Mots clés : L'unité BCR, boues hydroxydes, valorisation, céramique, propriété mécanique, durabilité chimique.